

**Proceedings of
the Third International Conference
on the Peaceful Uses of Atomic Energy**

**Held in Geneva
31 August–9 September 1964**

**Volume 11
Nuclear Fuels – II. Types and Economics**

MULTILINGUAL EDITION
ÉDITION MULTILINGUE
МНОГОЯЗЫЧНОЕ ИЗДАНИЕ
EDICIÓN PLURILINGÜE



UNITED NATIONS
New York
1965

EXPLANATORY NOTE

The Proceedings of the Third International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy comprise a single, multilingual publication of sixteen volumes. This form was prescribed by the General Assembly of the United Nations in approving the Conference budget.

Papers accepted for consideration at the Conference are accordingly printed herein only in the original language of submission, each being followed by its abstract in the other three languages of the Conference.*

The budgetary arrangements for the Conference required also that Governments provide abstracts and papers in two of the Conference languages. One of the three abstracts following each paper is, therefore, in a translation provided by the Government concerned. The abstracts were translated into the other two languages either by the Division of Language Services, International Atomic Energy Agency (IAEA) in Vienna, or, with its assistance, through the intermediary of the national atomic energy authorities in London, Paris, Moscow and Madrid.

The Foreword by the Secretary-General of the United Nations, the Preface by the Director General of IAEA, and this Explanatory Note, together with the records of discussion at each of the six scientific general sessions and thirty-six technical sessions of the Conference, are published in all four languages. All other material, which is largely of a formal nature and is confined to Volumes 1 and 16, is published in the language of submission or delivery, followed in the case of French, Russian and Spanish originals by the English translation.

Governments whose national tongue is not one of the four Conference languages were consulted as to their preference for the language in which their papers should appear in these Proceedings.

The Table of Contents in each volume gives the titles of papers in the original language, or language of choice, followed in the case of French, Russian and Spanish titles by the English translation.

Starting from the 992 abstracts submitted by Governments, specialized agencies and IAEA, the Scientific Secretariat, working under the guidance of the United Nations Scientific Advisory Committee, finally chose 747 papers for inclusion in the Programme of the Conference; of these, 358 were

selected for oral presentation at the 42 working sessions.

In arranging the programme, the Scientific Secretariat aimed at achieving a balanced schedule, providing for the oral presentation of as many papers as possible at each session while still leaving adequate time for discussion of the material presented. Two afternoons were left entirely free, to enable informal groups to discuss matters arising out of discussions at the formal sessions of the Conference. No records were taken of such informal meetings.

Wherever possible, the author, or authors, of papers were consulted during the Conference by members of the Scientific Secretariat, who acted as secretaries of session, or by the team of editors made available for the purpose by IAEA,** to ensure maximum accuracy.

The records of discussion at the various sessions, based on notes taken in the meetings by IAEA records officers,** and checked where necessary against the sound recordings made of all sessions, were prepared by the Division of Language Services of IAEA in English, and subsequently translated into French, Russian and Spanish through the intermediary of the atomic energy authorities in the three countries concerned (see third paragraph of the present note).

The editing of the English, French and Spanish papers was carried out at the United Nations Office at Geneva under United Nations supervision by a team of editors, whose services, also, were made available by the atomic energy authorities of their respective countries, with some help from outside consultants. The editing of the Russian papers was done in Moscow in similar circumstances. The following served as editors: Mr. A. de Calmès, Dr. C. E. Granados, Mr. D. H. Hill, Mr. V. F. Kalinin, Cand. Tech. Sc., Dr. R. Lapage, Mr. E. T. Marles, Dr. J. D. C. Mole, Mr. C. Ségot, Mr. J. J. Stobbs, Mr. C. R. Symons and Mr. J. Williamson.

The task of printing this large collection of scientific information has been shared by printers in Belgium, Canada, France, Switzerland, the Union of Soviet Socialist Republics and the United Kingdom.

Full titles of the sixteen volumes of these Proceedings, together with the sessions covered by each volume, are as follows:

* The languages of the Conference were English, French, Russian and Spanish.

** The names of the scientific secretaries, editors and records officers will be found in the list of the Conference Secretariat in Annex 1, Volume 1, of this series.

Volume No.		Sessions included
1	Progress in Atomic Energy.....	A, B, 1.6, C, H
2	Reactor Physics	3.1
3	Reactor Studies and Performance	3.2, 3.3
4	Reactor Control	3.4, 3.5
5	Nuclear Reactors — I. Gas-cooled and Water-cooled Reactors	1.1, 1.2, 1.3
6	Nuclear Reactors — II. Fast Reactors and Advanced Concepts.....	1.4, 1.5, 1.7
7	Research and Testing Reactors.....	D, 1.9, 1.8
8	Reactor Engineering and Equipment	1.10, 1.11, 3.7
9	Reactor Materials	2.8, 2.9, 2.4
10	Nuclear Fuels — I. Fabrication and Reprocessing	2.3, 2.6, 2.7
11	Nuclear Fuels — II. Types and Economics	2.5, 2.1, 2.2
12	Nuclear Fuels — III. Raw Materials	2.11, 2.12, 2.10
13	Nuclear Safety	3.9, 3.8 3.6
14	Environmental Aspects of Atomic Energy and Waste Management	3.10, 3.11
15	Special Aspects of Nuclear Energy and Isotope Applications	E, 4.1, F, G, 4.2
16	List of Papers and Indexes	

NOTE EXPLICATIVE

Les Actes de la troisième Conférence internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques sont publiés ici sous la forme d'une édition unique, multilingue, en seize volumes. Cette présentation a été décidée par l'Assemblée générale lorsqu'elle a approuvé le budget de la Conférence.

En conséquence, les mémoires qui ont été acceptés pour la Conférence sont reproduits ici dans la langue originale dans laquelle ils ont été soumis et sont suivis d'un résumé dans les trois autres langues de la Conférence *.

Aux termes des dispositions budgétaires prises en vue de la Conférence, les gouvernements devaient fournir les résumés et les mémoires dans deux des langues de la Conférence. Ainsi, sur les trois résumés qui suivent chaque mémoire, un est une traduction fournie par le gouvernement intéressé. La traduction des résumés dans les deux autres langues a été faite soit par la Division des services linguistiques de l'Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA), à Vienne, soit avec son concours, par les soins des organismes nationaux compétents en matière d'énergie atomique à Londres, Paris, Moscou et Madrid.

L'avant-propos du Secrétaire général de l'Organisation des Nations Unies, la préface du Directeur général de l'AIEA et la présente note explicative, ainsi que les comptes rendus de chacune des six séances scientifiques générales et des trente-six séances techniques de la Conférence, sont publiés dans les quatre langues. Tous les autres textes, qui pour la plupart sont d'un caractère non technique et figurent dans les volumes 1 et 16, sont publiés dans la langue dans laquelle ils ont été présentés par écrit ou oralement et sont suivis, lorsque cette langue est l'espagnol, le français ou le russe, d'une traduction en anglais.

Les gouvernements des pays dont la langue officielle n'est pas l'une des quatre langues utilisées à la Conférence ont été consultés pour savoir dans quelle langue ils préféreraient voir paraître leurs mémoires.

La table des matières de chaque volume donne les titres des mémoires dans la langue originale ou dans la langue choisie; ces indications sont suivies, pour les titres en espagnol, en français et en russe, de la traduction en anglais.

Sur les 992 résumés présentés par les gouvernements, les institutions spécialisées et l'AIEA, le

* Les langues de la Conférence étaient l'anglais, l'espagnol, le français et le russe.

Secrétariat scientifique, travaillant sous la direction du Comité consultatif scientifique des Nations Unies, en a finalement retenu 747 pour les inscrire au programme de la Conférence; sur ce nombre, 358 ont été présentés oralement aux 42 séances de travail.

En établissant le programme de la Conférence, le Secrétariat scientifique a cherché à réaliser un équilibre: il s'est efforcé de ménager un temps suffisant pour la présentation du plus grand nombre possible de mémoires tout en laissant du temps pour leur discussion. Deux après-midi avaient été laissés entièrement libres afin de permettre aux participants d'organiser des réunions non officielles et de discuter en petits groupes des questions qui se posaient à la suite des séances officielles de la Conférence. Ces réunions n'ont pas fait l'objet de comptes rendus.

Toutes les fois que cela a été possible, l'auteur ou les auteurs des mémoires ont été consultés pendant la Conférence par les membres du Secrétariat scientifique, qui ont assuré le secrétariat des séances, ou par l'équipe d'«éditeurs» que l'AIEA ** avait mis à cet effet à la disposition de la Conférence, afin d'assurer l'exactitude la plus grande.

Les comptes rendus des discussions aux réunions, établis d'après les notes prises en séance par les rédacteurs de comptes rendus de l'AIEA** et comparés toutes les fois qu'il le fallait avec les enregistrements sonores, ont été rédigés en anglais par la Division des services linguistiques de l'AIEA, puis traduits en espagnol, en français et en russe par les soins des organismes compétents en matière d'énergie atomique des trois pays intéressés (voir le troisième alinéa de la présente note).

Les mémoires rédigés en anglais, en espagnol et en français ont été mis au point pour l'impression à l'Office européen des Nations Unies à Genève, sous le contrôle de l'ONU, par une équipe de rédacteurs mis à la disposition de la Conférence par les organismes compétents en matière d'énergie atomiques des pays intéressés, avec l'aide de quelques consultants extérieurs. La mise au point définitive des mémoires rédigés en russe a été faite à Moscou dans les mêmes conditions. Voici les noms des rédacteurs qui ont assuré la mise au point des mémoires: M. A. de Calmès, M. C. E. Granados,

** On trouvera les noms des secrétaires scientifiques, des «éditeurs» et des rédacteurs de comptes rendus dans la liste des membres du secrétariat de la Conférence à l'annexe 1 du volume 1.

M. D. H. Hill, M. V. F. Kalinin, M^{lle} R. Lapage, M. E. T. Marles, M^{lle} J. D. C. Mole, M. C. Ségot, M. J. J. Stobbs, M. C. R. Symons et M. J. Williamson.

Des entreprises de Belgique, du Canada, de France, du Royaume-Uni, de Suisse et de l'Union

des Républiques socialistes soviétiques se sont partagé la tâche que représentait l'impression de cette masse importante de documents scientifiques.

Les titres complets des seize volumes des Actes de la Conférence, ainsi que les numéros des séances sur lesquelles porte chaque volume, figurent ci-après:

<i>Numéro du volume</i>		<i>Séances</i>
1	Progrès accomplis dans le domaine atomique	A, B, 1.6, C, H
2	Physique des réacteurs	3.1
3	Etude des réseaux et performance des réacteurs	3.2, 3.3
4	Contrôle des réacteurs.....	3.4, 3.5
5	Réacteurs nucléaires — I. Réacteurs refroidis par un gaz et réacteurs refroidis à l'eau	1.1, 1.2, 1.3
6	Réacteurs nucléaires — II. Réacteurs à neutrons rapides et réacteurs d'avant-garde	1.4, 1.5, 1.7
7	Réacteurs de recherche et réacteurs d'essai de matériaux.....	D, 1.9, 1.8
8	Technologie et équipement des réacteurs	1.10, 1.11, 3.7
9	Matériaux pour réacteurs	2.8, 2.9, 2.4
10	Combustibles nucléaires — I. Fabrication et retraitement	2.3, 2.6, 2.7
11	Combustibles nucléaires — II. Caractéristiques et aspects économiques	2.5, 2.1, 2.2
12	Combustibles nucléaires — III. Matières premières	2.11, 2.12, 2.10
13	Sûreté nucléaire	3.9, 3.8, 3.6
14	Influence sur le milieu de l'emploi de l'énergie nucléaire. Traitement et élimination des déchets	3.10, 3.11
15	Aspects particuliers de l'énergie nucléaire et applications des radioéléments..	E, 4.1, F, G, 4.2
16	Liste des mémoires et index	

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Труды третьей Международной конференции по использованию атомной энергии в мирных целях представляют собой единое многоязычное издание из шестнадцати томов. Такая форма была предусмотрена Генеральной Ассамблеей Организации Объединенных Наций при одобрении ею бюджета Конференции.

Принятые к рассмотрению Конференцией доклады соответственно опубликованы здесь лишь на языке оригинала; при этом каждый доклад сопровождается аннотацией на других трех языках Конференции*.

Бюджетные постановления в отношении проведения Конференции также предусматривали, что правительства представят аннотации и доклады на двух языках Конференции. Поэтому одна из трех аннотаций, сопровождающих каждый доклад, является переводом, представленным соответствующим правительством. Аннотации были переведены на другие два языка либо Отделом переводов Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) в Вене, либо с его помощью при сотрудничестве национальных органов, ведающих вопросами атомной энергии, в Лондоне, Париже, Москве и Мадриде.

Введение и предисловие Генерального Секретаря Организации Объединенных Наций и Генерального директора МАГАТЭ, соответственно, и настоящая пояснительная записка, наряду с протоколами каждого из шести научных пленарных заседаний и тридцати шести секционных заседаний Конференции, публикуются на всех четырех языках. Все другие материалы, которые по своему характеру в основном относятся к числу официальных и содержатся в томах 1 и 16, публикуются на языке оригинала; и когда речь идет о французских, русских и испанских оригиналах, то к ним приложен английский перевод.

С правительствами стран, язык которых не относится к числу четырех языков Конференции, были проведены консультации по поводу того, на каком языке было бы желательно, по их мнению, опубликовать в на-

стоящих трудах представленные ими доклады.

В содержании каждого тома указаны заглавия докладов на языке оригинала либо на другом избранном языке, и в том случае, когда речь идет о французских, русских и испанских заглавиях, их сопровождает английский перевод.

Из 992 аннотаций, представленных правительствами, специализированными учреждениями, а также МАГАТЭ, Ученый секретариат, работая под руководством Научного консультативного комитета Организации Объединенных Наций, в итоге отобрал 747 докладов для включения их в программу Конференции; из них 358 были отобраны для представления в устной форме на 42 рабочих заседаниях.

При составлении программы Ученый секретариат ставил целью добиться сбалансированного расписания, которое дало бы возможность представить в устной форме максимальное количество докладов на каждом заседании при обеспечении достаточного времени для проведения дискуссии по поводу представленного материала. В двух случаях имеющееся во второй половине дня время оставили нераспределенным, с тем чтобы дать возможность неофициальным группам обсудить вопросы, возникшие в ходе дискуссии на официальных заседаниях Конференции. На таких неофициальных заседаниях протоколы не составлялись.

По мере возможности, с автором или авторами докладов консультировались в ходе Конференции члены Ученого секретариата, которые выполняли функции секретарей заседаний, либо такие консультации проводились группой редакторов, которые были выделены МАГАТЭ** для этой цели, с тем чтобы обеспечить максимальную точность.

Протоколы дискуссии на различных заседаниях, составленные на основе записей, сделанных в ходе заседаний протоколитами МАГАТЭ, и проверенные, по мере необходимости, путем сравнения со звуковой записью, которая велась на всех заседаниях,

* Языками Конференции являлись: английский, французский, русский и испанский.

** Фамилии ученых секретарей, редакторов и протоколитов приведены в перечне сотрудников секретариата Конференции в приложении 1-ом к тому 1-му настоящей серии.

были подготовлены Отделом переводов МАГАТЭ на английском языке и впоследствии переведены на французский, русский и испанский языки при сотрудничестве национальных органов, ведающих вопросами атомной энергии, в трех заинтересованных странах (смотри третий абзац пояснительной записки).

Работа по редактированию документов на английском, французском и испанском языках была проведена в Европейском отделении Организации Объединенных Наций, в Женеве, под руководством Организации Объединенных Наций группой редакторов, услуги которых были также предоставлены по линии органов, ведающих вопросами атомной энергии в соответствующих странах, с использованием в некоторой степени помощи приглашенных со стороны консуль-

тантов. Русские документы редактировались в Москве в таких же условиях. Нижеследующие лица осуществляли работу в качестве редакторов: д-р К. Э. Гранадос, кандидат технических наук В. Ф. Калинин, г-н А. де Кальмэс, д-р Р. Лепейдж, г-н Э. Т. Марлз, д-р Дж. Д. К. Моул, г-н Ч. Р. Саймонс, г-н Дж. Дж. Стобз, г-н Ш. Сэго, г-н Дж. Уильямсон, г-н Д. Х. Хилл.

В выполнении задачи по печатанию этой обширной научной информации принимали участие типографии в Бельгии, Канаде, Соединенном Королевстве, Союзе Советских Социалистических Республик, Франции и Швейцарии.

Ниже приводятся полные заглавия шестнадцати томов настоящих Трудов, а также указывается, какие сессии охватываются каждым томом:

Номер Тома		Заседания, включенные в том
1	Прогресс в работах по атомной энергии	А, В, 1.6, С, Н
2	Физика реакторов	3.1
3	Изучение реакторов и их характеристики	3.2, 3.3
4	Регулирование реакторов	3.4, 3.5
5	Ядерные реакторы — I. Реакторы с водяным и газовым охлаждением	1.1, 1.2, 1.3
6	Ядерные реакторы — II. Реакторы на быстрых нейтронах и усовершенствованные реакторы	1.4, 1.5, 1.7
7	Исследовательские и испытательные реакторы	D, 1.9, 1.8
8	Технология и оборудование реакторов	1.10, 1.11, 3.7
9	Реакторные материалы	2.8, 2.9, 2.4
10	Ядерное топливо — I. Изготовление и переработка	2.3, 2.6, 2.7
11	Ядерное топливо — II. Типы и экономика	2.5, 2.1, 2.2
12	Ядерное топливо — III. Сырьевые материалы	2.11, 2.12, 2.10
13	Ядерная безопасность	3.9, 3.8, 3.6
14	Исследование окружающей среды и удаление радиоактивных отходов	3.10, 3.11
15	Специальные аспекты применения ядерной энергии и изотопов	E, 4.1, F, G, 4.2
16	Список докладов и указатели	

NOTA EXPLICATIVA

Las Actas de la tercera Conferencia Internacional sobre la Utilización de la Energía Atómica con Fines Pacíficos están constituidas por una publicación única y plurilingüe compuesta de dieciséis volúmenes, en conformidad con lo dispuesto por la Asamblea General de las Naciones Unidas al aprobar el presupuesto de la Conferencia.

Por consiguiente, las memorias aceptadas para ser examinadas en la Conferencia sólo figuran impresas en el idioma original en que se presentaron, y cada una de ellas va seguida de un resumen de la misma en los otros tres idiomas de la Conferencia*.

En los arreglos presupuestarios para la Conferencia se dispuso también que los gobiernos tenían asimismo que presentar resúmenes y memorias en dos de los idiomas de la Conferencia. En consecuencia, uno de los tres resúmenes que siguen a cada memoria es una traducción facilitada por el gobierno interesado. Los resúmenes fueron traducidos a los otros dos idiomas, ya por la División de Idiomas del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) de Viena, o, con su asistencia, por conducto de las autoridades nacionales de energía atómica de Londres, París, Moscú y Madrid.

La introducción del Secretario General de las Naciones Unidas, el prefacio del Director General del OIEA y la presente nota explicativa, junto con las actas de los debates celebrados en cada una de las seis sesiones científicas generales y las treinta y seis sesiones técnicas de la Conferencia, se publican en los cuatro idiomas. El resto del material, que reviste en su mayoría un carácter oficial y está contenido exclusivamente en los volúmenes 1 y 16, se publica en el idioma en que fue presentado o entregado; seguido para los originales en español, francés y ruso, de la traducción en inglés.

Se consultó a los gobiernos cuyo idioma nacional no es uno de los cuatro idiomas de la Conferencia para saber en cuál de ellos preferían que se publicaran sus memorias en estas Actas.

El índice de cada volumen contiene los títulos de las memorias en el idioma original, o en el idioma elegido, seguidos, cuando se trata de títulos en español, francés y ruso, de la traducción en inglés.

De los 992 resúmenes presentados por gobiernos, organismos especializados y el OIEA, la Secretaría Científica, bajo la dirección del Comité Científico Consultivo de las Naciones Unidas, escogió por último 747 memorias que debían ser incluidas en

el programa de la Conferencia; de éstas, 358 fueron seleccionadas para ser presentadas oralmente en las 42 sesiones de trabajo.

Al preparar el programa de actividades, la Secretaría Científica trató de conseguir un justo equilibrio, y así se previó la presentación oral del mayor número posible de memorias en cada sesión, pero dejando todavía tiempo suficiente para examinar la información presentada. Se dejaron dos tardes totalmente libres, a fin de que los grupos oficiosos pudieran examinar las cuestiones que surgieran en las sesiones oficiales de la Conferencia. No se levantó acta de tales reuniones.

Siempre que fue posible, el autor, o los autores, de las memorias fueron consultados en el curso de la Conferencia por miembros de la Secretaría Científica, que actuaron de secretarios de sesión, o por un grupo de editores facilitado a dicho efecto por el OIEA**, a fin de asegurar la máxima exactitud.

Las actas de los debates celebrados en las diversas sesiones, basadas en notas tomadas en las reuniones por redactores de actas del OIEA**, y verificadas siempre que fue necesario mediante las grabaciones efectuadas en todas las sesiones, fueron preparadas por la División de Idiomas del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) en inglés, y traducidas después al español, el francés y el ruso por conducto de las autoridades de energía atómica de los tres países interesados (véase el tercer párrafo de la presente nota).

La preparación para la publicación del texto de los documentos en español, francés e inglés se efectuó en la Oficina de Ginebra de las Naciones Unidas, bajo la fiscalización de las Naciones Unidas, por un equipo de editores cuyos servicios fueron también proporcionados por las autoridades de energía atómica de sus respectivos países, con alguna ayuda de consultores del exterior. La preparación para la publicación de los documentos en ruso se efectuó en Moscú en circunstancias análogas. Actuaron de editores las personas siguientes: Sr. A. de Calmès, Dr. C. E. Granados, Sr. D. H. Hill, Sr. V. F. Kalinin, Dra. R. Lapage, Sr. E. T. Marles, Dra. J. D. C. Mole, Sr. C. Ségot, Sr. J. J. Stobbs, Sr. C. R. Symons y Sr. J. Williamson.

En la impresión de esta gran recopilación de información científica han participado impresores de Bélgica, el Canadá, Francia, el Reino Unido,

* Los idiomas de la Conferencia fueron el español, el francés, el inglés y el ruso.

** Los nombres de los secretarios científicos, editores y redactores de actas figuran en la lista de la Secretaría de la Conferencia, en el anexo 1, volumen 1, de esta serie.

Suiza y la Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas.
Los títulos completos de los dieciséis volúmenes

de estas Actas, junto con las sesiones comprendidas
en cada volumen, son los siguientes:

Número del volumen		Sesiones
1	Progresos realizados en el dominio atómico	A, B, 1.6, C, H
2	Física de los reactores.....	3.1
3	Estudios sobre reticulados. Funcionamiento de reactores	3.2, 3.3
4	Control de los reactores.....	3.4, 3.5
5	Reactores nucleares — I. Reactores refrigerados por gas y por agua.....	1.1, 1.2, 1.3
6	Reactores nucleares — II. Reactores rápidos y conceptos más avanzados.....	1.4, 1.5, 1.7
7	Reactores de investigación y de ensayo	D, 1.9, 1.8
8	Tecnología y equipo de los reactores	1.10, 1.11, 3.7
9	Materiales de los reactores	2.8, 2.9, 2.4
10	Combustibles nucleares — I. Fabricación y tratamiento	2.3, 2.6, 2.7
11	Combustibles nucleares — II. Características y estudios económicos.....	2.5, 2.1, 2.2
12	Combustibles nucleares — III. Primeras materias	2.11, 2.12, 2.10
13	Seguridad nuclear	3.9, 3.8, 3.6
14	Influencia del empleo de la energía nuclear sobre el ambiente. Evacuación de residuos	3.10, 3.11
15	Aspectos especiales de la energía nuclear y empleo de los radioelementos....	E, 4.1, F, G, 4.2
16	Lista de documentos e índices	

TABLE OF CONTENTS

Volume 11

			Page
Session 2.5: Economics of the fuel cycle			
P/57	Boussard <i>et al.</i>	La fabrication en France des éléments combustibles..... <i>The manufacture of fuel elements in France</i>	3
P/64	Sousselier	Coût de transport des combustibles irradiés et coût d'entretien d'une usine de traitement chimique des combustibles irradiés <i>Irradiated fuel transport and maintenance costs in chemical reprocessing plants</i>	13
P/98	Thiriet <i>et al.</i>	Perspectives à long terme des coûts de traitement de l'uranium naturel irradié; tailles et localisations optimales des usines.... <i>Long term developments in the cost of processing irradiated natural uranium and their bearing on optimum size and siting of plants</i>	21
P/99	Gibrat	Facteurs essentiels d'une économie nucléaire balancée (réacteurs thermiques et surgénérateurs)	28
		<i>Essential factors in a balanced nuclear economy; thermal versus breeder reactors</i>	
P/159	Franklin <i>et al.</i>	Fuel cycle costs for a large nuclear power programme.....	34
P/246	Eschbach	Plutonium value analysis	47
P/247	Vallance	Fuel cycle economics of uranium-fueled thermal reactors.....	56
P/248	Link <i>et al.</i>	Fuel cycle economics of fast reactors	67
P/417	Zettergren, Pershagen ...	Fuel cycle physics and economics for heavy-water reactors	77
P/570	Scuricini <i>et al.</i>	Fuel cycle costs in nuclear power stations	86
Record of session 2.5			92
Compte rendu de la séance 2.5			96
Протокол заседания 2.5			101
Acta de la sesión 2.5			107
Session 2.1: Metallic and various fuels			
<i>Metallic fuels</i>			
<i>(a) Fabrication problems</i>			
P/61	Nollet, Sarrat	Études des procédés de transformation des composés d'uranium à fort enrichissement isotopique. Conception et réalisation d'un atelier de traitement	115
		<i>Research on processes for the conversion of uranium compounds with high isotopic enrichment; design and construction of a treatment plant</i>	
P/336	Меерсон <i>et al.</i>	Металлокерамический уран	124
		<i>Uranium prepared by powder metallurgy techniques</i>	
P/526	Kraus.....	Diffusion bonding of uranium and magnesium by means of inter- mediate layers	131

		Page
	(b) Properties	
P/333	Бочвар <i>et al.</i> Самодиффузия в α - и β -фазах урана	140
	<i>Bochvar et al.</i> <i>Self-diffusion in α- and β-uranium</i>	
P/337	Бадаева <i>et al.</i> Структура и свойства тройных сплавов с торием	149
	<i>Badaeva et al.</i> <i>Structure and properties of ternary alloys including thorium</i>	
P/338a	Агранович <i>et al.</i> Теория набухания делящихся материалов	162
	<i>Agranovich et al.</i> <i>Theory of the swelling of fissionable materials</i>	
P/475	Petzow, Steeb Phase equilibria between intermetallic compounds in uranium alloys.....	169
P/506	Bar-Or <i>et al.</i> Uranium alloys	177
P/701	Djurić <i>et al.</i> Metallurgical properties of some uranium alloys	183
P/864	Bastelli <i>et al.</i> Fundamental metallurgical studies for the improvement of metallic uranium fuel elements	190
	(c) Irradiation behaviour	
P/62	Adda <i>et al.</i> Comportement de l'uranium sous irradiation	199
 <i>Behaviour of uranium under irradiation</i>	
P/97	Englander <i>et al.</i> Effets de l'irradiation neutronique sur divers combustibles de la filière graphite-gaz	208
 <i>The effect of neutron irradiation on certain fuels used in gas-graphite type reactors</i>	
P/145	Barnes <i>et al.</i> The irradiation behaviour of uranium and uranium alloy fuels	218
P/239	Kittel <i>et al.</i> Irradiation behavior of metallic fuels	227
P/735	Colabianchi <i>et al.</i> Irradiation experiments of uranium-rich alloys	237
	(d) Miscellaneous	
P/702	Brčić <i>et al.</i> On the uranium-hydrazine system	245
P/820	Ramamoorthy, Ganguly. Determination of the ratio of ^{235}U to ^{238}U in uranium samples	251
	Fluid fuels	
P/241	Grimes <i>et al.</i> Irradiation behaviour of fluid fuels	256
P/635	Went The aqueous homogeneous suspension reactor project	266
	Record of session 2.1	274
	Compte rendu de la séance 2.1	277
	Протокол заседания 2.1	281
	Acta de la sesión 2.1	285
	Session 2.2: Ceramic fuels	
	General	
P/59	Accary, Delmas Développements récents dans le domaine des combustibles réfractaires	293
 <i>Recent developments in refractory fuels</i>	
P/154	Russell <i>et al.</i> Monocarbides as reactor fuels	300

		Page
P/236	Evans <i>et al.</i>	Uranium-plutonium ceramic fuels 310
P/530	Jakes, Landspersky	Development of ceramic nuclear fuel in Czechoslovakia 321
P/543	Smith	The development of beryllia-based fuels for HTGC reactor systems 329
P/700	Jovanović <i>et al.</i>	Ceramic fuel obtained from metallic grade UO ₂ powder 341
P/751	Fareeduddin <i>et al.</i>	Fabrication of uranium oxide fuel elements at Trombay 345
 <i>Physico-chemical studies</i>		
P/444	Nagels <i>et al.</i>	Preparation and physical properties of UO ₂ single crystals 353
P/472	Felix <i>et al.</i>	Rare gas release from solids with special attention to nuclear fuel materials 363
P/703	Pravdić <i>et al.</i>	Uranium dioxide production. A survey of electrochemical reduction and precipitation from carbonate solutions 370
P/749	Karkhanavala <i>et al.</i>	Study of the high temperature behaviour of uranium oxides and of the kinetics and mechanism of formation of urania-thoria solid solutions 377
P/750	Moorthy <i>et al.</i>	Relation between the origin, powder characteristics and sintering treatment on the densification and microstructures of compacts of urania and thoria 386
 <i>Fabrication and performance</i>		
P/17	Robertson <i>et al.</i>	UO ₂ performance – The importance of temperature distribution 395
P/19	Lewis <i>et al.</i>	Fission-gas behaviour in UO ₂ fuel 405
P/152	Martin <i>et al.</i>	Preliminary development of dispersed fuels in the UKAEA 416
P/233	Naymark, Spalaris	Oxide fuel fabrication and performance 425
P/234	Pearlman, Dickerson	Carbide fuel fabrication and performance 438
P/634	Hermans, Slooten	Preparation of UO ₂ and ThO ₂ powders in the subsieve range . . . 450
P/832	Himmelstein <i>et al.</i>	Fabrication of fused UO ₂ , UC feed material and cast UC rods 458
 <i>Irradiation behaviour</i>		
P/155	Roberts <i>et al.</i>	The behaviour of UO ₂ and of (U, Pu)O ₂ fuel materials under irradiation 464
P/240	Pashos <i>et al.</i>	Irradiation behavior of ceramic fuels 472
P/338	Голянов, Правдюк	Поведение ядерного горючего под облучением. (Исследование тонких слоев облученной двуокиси урана) 485
	<i>Golyanov, Pravdyuk</i>	<i>Behaviour of nuclear fuel under irradiation – Study of thin layers of irradiated uranium dioxide</i>
P/338b	Правдюк <i>et al.</i>	Поведение ядерного топлива под облучением 496
	<i>Pravdyuk et al.</i>	<i>Behaviour of nuclear fuels under irradiation</i>
P/398	Bildstein <i>et al.</i>	Irradiation behaviour of coated fuel particles 503
P/469	Schwarzwälder <i>et al.</i>	Examination of in-pile burn-out damage to a boiling water reactor fuel rod 511
P/726	Schölvinnck <i>et al.</i>	The Norwegian-Netherlands fuel irradiation experiment 520
P/843	Takahashi <i>et al.</i>	Development of rod and tubular swaged UO ₂ fuel elements and their irradiation behaviour 530

<i>Special types of fuels</i>		<i>Page</i>
P/235	Dayton <i>et al.</i> Ceramic-coated particle nuclear fuels	538
P/554	Barbesino <i>et al.</i> UO ₂ fuel elements shaped as small spheres	547
P/555	Cogliati <i>et al.</i> The preparation of dense particles of thorium and uranium oxides	552
Record of session 2.2		559
Compte rendu de la séance 2.2		564
Протокол заседания 2.2		570
Acta de la sesión 2.2		577

Session 2.5

ECONOMICS OF THE FUEL CYCLE

LIST OF PAPERS

		<i>Page</i>
P/57	La fabrication en France des éléments combustiblesR. Boussard <i>et al.</i> <i>The manufacture of fuel elements in France</i>	3
P/64	Coût de transport des combustibles irradiés et coût d'entretien d'une usine de traitement chimique des combustibles irradiésY. Sousselier <i>Irradiated fuel transport and maintenance costs in chemical reprocessing plants</i>	13
P/98	Perspectives à long terme des coûts de traitement de l'uranium naturel irradié; tailles et localisations opti- males des usinesL. Thiriet <i>et al.</i> <i>Long term developments in the cost of processing irradiated natural uranium and their bearing on optimum size and siting of plants</i>	21
P/99	Facteurs essentiels d'une économie nucléaire balancée (réacteurs thermiques et surgénérateurs)R. Gibrat <i>Essential factors in a balanced nuclear economy; thermal versus breeder reactors</i>	28
P/159	Fuel cycle costs for a large nuclear power programmeN. L. Franklin <i>et al.</i>	34
P/246	Plutonium value analysisE. A. Eschbach	47
P/247	Fuel cycle economics of uranium-fueled thermal reactors.....J. M. Vallance	56
P/248	Fuel cycle economics of fast reactors.....L. E. Link <i>et al.</i>	67
P/417	Fuel cycle physics and economics for heavy-water reactorsL. Zettergren, B. Pershagen	77
P/570	Fuel cycle costs in nuclear power stationsG. B. Scuricini <i>et al.</i>	86

La fabrication en France des éléments combustibles

par R. Boussard*, J. Nadal** et A. Pellen***

FABRICATION DES ÉLÉMENTS COMBUSTIBLES AVANCÉS POUR LES RÉACTEURS DE L'ÉLECTRICITÉ DE FRANCE

Le stade industriel de la fabrication des éléments combustibles pour réacteurs de la filière U naturel graphite-gaz a été vraiment abordé en 1957, avec celle des cartouches destinées à alimenter nos installations G2-G3 de Marcoule. Depuis lors, en plus des très importants tonnages d'éléments combustibles pour ces deux réacteurs, nous avons fabriqué pour les réacteurs de Chinon au titre de la première charge et du renouvellement du combustible :

25 000 cartouches pour EDF1, soit environ 200 t;
30 000 cartouches pour EDF2, soit environ 300 t.

Nous entreprenons maintenant la fabrication des cartouches de la première charge de combustible pour EDF3. Il faut souligner la diversité de ces fabrications puisque l'on est passé: *a*) du barreau plein de diamètre 31 mm en uranium faiblement allié avec gaine filée à ailettes longitudinales pour G2 et G3; *b*) au tube 35-14 en U-Mo 0,5%, toujours avec gaine filée à ailettes longitudinales pour EDF1; *c*) au tube 40-18 en U-Mo 1,1% avec gaine usinée à chevrons hélicoïdaux, pour EDF2; *d*) enfin au tube 43-23 en U-Mo 1,1% avec gaine usinée à chevrons rectilignes, pour EDF3.

Rappelons que si, pour EDF1, les cartouches reposent directement les unes sur les autres, dans les canaux du réacteur, elles sont, pour EDF2 et EDF3, placées dans des chemises de graphite dans lesquelles elles sont centrées, par des pièces indépendantes dans le cas actuel d'EDF2, directement par 4 grandes ailettes longitudinales dans celui d'EDF3.

PRÉSENTATION DE L'INDUSTRIE FRANÇAISE EN MATIÈRE DE FABRICATION D'ÉLÉMENTS COMBUSTIBLES

Élaboration du métal

L'élaboration des lingots d'uranium qui est propriété du CEA est assurée à partir des concentrés fournis par les exploitations minières de France et d'outre-mer (entreprises soit publiques, soit privées) par deux usines: celle du Bouchet, appartenant au CEA, d'une

capacité de 800 t/an; celle de Malvesi, appartenant à la Société de raffinage de l'uranium, d'une capacité de 1 500 t/an.

Mise en forme et gainage des éléments combustibles

Ces opérations sont effectuées par deux sociétés privées, suivant les spécifications fournies par le CEA et sous son contrôle technique. Ce sont: la Société industrielle de combustible nucléaire, dont l'usine d'Annecy, d'une capacité voisine de 1 000 t/an de produits finis, a fourni à ce jour plus de 3 500 t de cartouches diverses; et la Compagnie pour l'étude et la réalisation de combustible atomique, dont l'usine de Romans, en fonctionnement depuis 1962, vient de voir porter sa capacité annuelle à 500 t.

Ces deux sociétés disposent l'une et l'autre d'un atelier pilote (à Veurey pour la SICN, en cours d'installation à Romans pour la CERCA) pour la mise au point et l'amélioration des procédés de fabrication industrielle ainsi que pour la fabrication des prototypes.

Fabrication des gaines

L'élaboration des alliages de magnésium, essentiellement Mg-Zr, se fait à l'usine de Montreuil-Belfroy de la Société Tréfinmétaux, à partir de lingots de magnésium fournis au CEA par la Société générale du magnésium, et de lingots de zirconium-magnésium produits pour le CEA par la Société des aciéries d'Ugine.

Le filage, en vue d'obtenir soit directement des gaines, soit des ébauches, est effectué par trois sociétés: Tréfinmétaux, la Société métallurgique de Gerzat, Cuivre et Alliage.

L'usinage des ébauches pour obtenir les gaines des éléments combustibles pour EDF2 et EDF3 est fait par trois sociétés: Tréfinmétaux, Messier, Forges de Bologne.

La fabrication des chemises de graphite

Les chemises de graphite de qualité spéciale, élaborées par la Société Péchiney dans son usine de Chedde, sont ensuite usinées soit à l'atelier spécialisé du CEA à Marcoule, soit par la Société Mouza à Courbevoie.

ASPECTS TECHNIQUES DE LA FABRICATION

Après ce rapide coup d'œil porté sur notre industrie, nous allons examiner les aspects techniques de la

* Commissariat à l'énergie atomique. Avec la collaboration de B. Boudouresques.

** Société industrielle de combustible nucléaire.

*** C^{ie} pour l'étude et la réalisation de combustible atomique.

fabrication, ne nous attardant quelque peu que sur les points nous apparaissant les plus intéressants.

Mise en forme des barreaux combustibles

Le combustible pour les réacteurs EDF se présente sous forme d'un tube de 55 cm de longueur environ, en alliage d'uranium à 0,5 ou 1,1% de molybdène, fermé à ses deux extrémités par une pastille soudée de même composition. L'on ne reviendra pas ici sur les justifications du choix de l'alliage et de la géométrie, ces sujets étant traités dans un autre mémoire, présenté à la Conférence*.

La mise en forme comprend les opérations suivantes: coulée sous vide, traitement thermique pour l'alliage à 1,1% de Mo, usinage des tubes et pastilles, soudage des pastilles, usinage de finition et étuvage.

La coulée

Elle est effectuée par gravité dans des fours de fusion sous vide sur lesquels nous n'insisterons pas, sauf pour indiquer que des améliorations importantes leur ont été apportées pour, d'une part, conserver leurs performances de dégazage du bain de fusion, malgré l'augmentation des charges, d'autre part adopter la coulée en « moules chauds » pour les raisons indiquées plus loin. Il faut également signaler la suppression de la galette résiduelle du distributeur, ce qui a le double avantage de faciliter le démoulage et de réduire certaines tensions qui apparaissent dans les tubes au cours de leur refroidissement.

Pour l'avenir, nos efforts s'exercent dans deux directions: augmentation des charges pour les porter de 250-300 kg à 450-600 kg dans un premier stade, puis peut-être ultérieurement jusqu'à 1 000 kg, d'une part, meilleur contrôle des températures de préchauffage des moules, d'autre part.

La principale difficulté rencontrée dans la coulée des tubes est l'obtention d'un métal sain, exempt de retassures et de soufflures pouvant affecter leur tenue en pile, l'épaisseur de paroi n'étant que de 10 mm. Il a fallu recourir à un préchauffage convenable des moules de graphite où sont coulés les tubes, ce qui permet une solidification dirigée progressant de bas en haut par plans parallèles. Il en résulte une augmentation du gradient vertical de température et un ralentissement de la vitesse de solidification dans tout le moule.

La solidification particulièrement lente en tête des tubes a pour effet d'y accroître considérablement la taille du grain gamma, contrairement à ce qui se passe en pied où la solidification demeure rapide. Ceci, dans le cas de l'alliage à 1,1% de molybdène, a pour conséquence d'accroître, non seulement la taille du grain gamma, mais aussi celle du grain alpha qui présente de plus une morphologie anguleuse à contours rectilignes.

* Salesse M., Stohr J. A et Jeanpierre G., *Développements récents des éléments combustibles français de la filière uranium naturel-graphite-gaz carbonique*. Voir les présents Actes, P/60, vol. 10.

Aussi, pour pallier ces inconvénients et obtenir une microstructure à grains fins parfaitement homogène sur toute la longueur du tube, avons-nous été amenés à effectuer un traitement thermique de refroidissement contrôlé.

Le traitement thermique de refroidissement contrôlé

Les conditions de ce traitement (fig. 1) sont fonction de la taille du grain gamma d'origine, qui, dépendant des conditions de solidification, varie sur la longueur du tube, et suivant la géométrie et le nombre des éléments coulés simultanément. Les conditions les plus favorables pour obtenir une microstructure à grains alpha fins, correspondent à un refroidissement à vitesse linéaire de l'ordre de 15 à 50 °C/min. dans l'intervalle de température 800-550 °C. Une vitesse trop faible conduit à la croissance du grain bêta dans le domaine (bêta + gamma) tandis qu'une vitesse trop élevée favorise la germination sympathique, surtout lorsque le grain gamma est de grandes dimensions, et amène des hétérogénéités. La conciliation de ces deux exigences devient particulièrement difficile lorsque le grain gamma d'origine est très grossier.

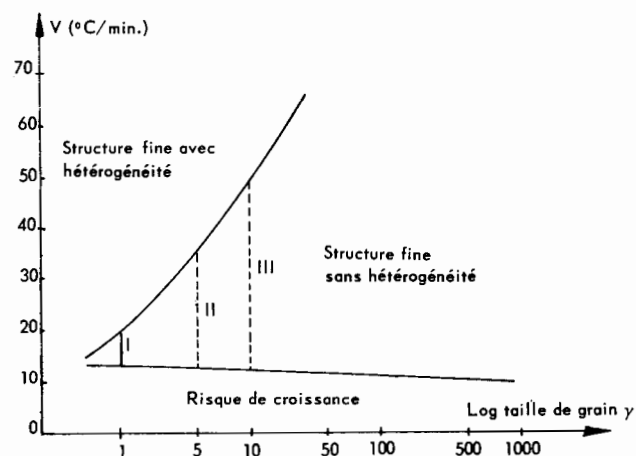


Figure 1. Détermination des vitesses de refroidissement en fonction de la taille du grain γ pour obtenir une structure fine et homogène

I: si $\gamma \geq 10$ grains/mm² — $10 < V < 50$ °C/min.

II: si $\gamma \geq 5$ grains/mm² — $12 < V < 35$ °C/min.

III: si $\gamma \geq 1$ grain/mm² — $15 < V < 20$ °C/min.

Deux méthodes sont utilisées pour effectuer ce traitement: *i*) chauffage en bains de sels et refroidissement contrôlé dans une enceinte calorifugée: les lots de tubes, préalablement portés à 800 °C, sont placés dans une enceinte où la vitesse de refroidissement est de l'ordre de 20 à 60 °C/min; *ii*) chauffage individuel des tubes par induction et refroidissement contrôlé par variation de la puissance dissipée; cette méthode très souple permet d'obtenir la vitesse de refroidissement désirée une fois déterminée, la programmation de puissance fonction de la géométrie du tube à traiter.

On cherche actuellement à s'affranchir de certaines sujétions inhérentes à ces deux procédés, en mettant

au point le refroidissement contrôlé des tubes dans le montage même du four de coulée.

Usinage

L'usinage des tubes et pastilles impliquant des opérations beaucoup plus délicates et nombreuses que dans le cas de barreaux, on a été amené à les automatiser au maximum. Après dénoyautage, le tube subit un premier usinage des gorges d'ancrage centrales et de ses extrémités, tandis que les pastilles, tirées de barreaux pleins, sont usinées avec leurs bossages, en prenant soin de ménager une surépaisseur convenable. Après soudage des pastilles, les tubes sont repris pour l'usinage des gorges d'ancrage d'extrémités et mis à longueur définitive. Grâce à l'emploi de machines à cycles automatiques, ces opérations se font dans d'excellentes conditions.

Soudage

Pour éviter qu'en cas de rupture de la gaine CO_2 ne pénètre à l'intérieur de l'élément combustible, la fermeture étanche des tubes d'uranium allié est réalisée par des pastilles du même alliage soudées par résistance sur bossages. On utilise pour cela une presse à souder dont la puissance est de l'ordre de 1 000 kVA.

La mise au point du cycle automatique de soudage a été délicate; il fallait modifier le moins possible la structure du métal des extrémités, tout en obtenant une soudure suffisamment résistante et régulière. On ne peut malheureusement pas supprimer une hétérogénéité de structure provenant des différences de vitesse de refroidissement entre les diverses zones affectées par l'opération.

Étuvage

Après usinage final et décapage par sablage, les barreaux subissent un traitement de détensionnement et de dégazage sous vide de la surface du métal, ceci afin de permettre lors du gainage un meilleur contact entre gaine et uranium.

Cette opération a lieu à 550 °C sous vide de 10^{-5} torr.

Contrôles de fabrication

Les contrôles sont effectués à chaque stade de l'élaboration.

a) *Contrôle des teneurs en éléments d'addition et en impuretés*

Le contrôle est effectué sur un tube par coulée, soit environ un tube sur 20 pour le molybdène. La répartition en est très satisfaisante, l'écart maximal atteignant 0,04%. Les dosages d'impuretés portent sur les teneurs en carbone, fer et aluminium.

b) *Contrôle gammagraphique*

La mise en évidence des défauts de fonderie s'effectue par gammagraphie. On évalue sur les clichés la dimension, le nombre et la répartition des défauts. Les critères tiennent compte de la concentration et de l'importance des cavités.

c) *Contrôle de la microstructure*

Le contrôle de la microstructure se fait par comparaison avec des structures types, grâce à des microphotographies effectuées en lumière polarisée. Les échantillons sont prélevés en tête d'un barreau, à raison d'un prélèvement par coulée pour l'alliage à 0,5% de molybdène, à raison d'un prélèvement par lot de traitement de refroidissement contrôlé pour l'alliage à 1,1%.

d) *Contrôle d'aspect et contrôles dimensionnels*

Signalons trois contrôles spécifiques des tubes: vérification de l'épaisseur de paroi et de l'épaisseur de pastille, par ultra-sons, de la qualité de la soudure de la pastille, par examen destructif.

La fabrication des gaines

Matériau

Le matériau presque exclusivement utilisé jusqu'ici est l'alliage Mg-Zr dont les teneurs en zirconium sont comprises entre 0,45 et 0,7%, les teneurs en autres impuretés étant limitées à des taux très faibles. Il est élaboré en fonderie à partir des lingots de magnésium électrolytique et de lingots d'alliage de zirconium-magnésium à 60 ou 80% de Zr.

Élaboration des gaines

Les billettes d'alliage ainsi obtenues sont filées, soit pour obtenir directement la gaine pour l'élément combustible EDF1, soit pour obtenir une ébauche cylindrique pouvant, ou non, déjà comporter des ailettes de centrage pour les éléments combustibles EDF2 et EDF3.

Dans ce dernier cas, on procède alors à l'usinage sur des machines automatiques à fraises multiples, permettant de grands rendements.

Contrôles

Les contrôles sont exécutés aux différents stades de la fabrication.

— *Contrôle du matériau*; en plus des contrôles des matériaux bruts effectués pour chaque coulée, contrôle des teneurs en zirconium et en impuretés et particulièrement en chlorures, contrôle de la compacité par le S.

— *Contrôle du métal filé*; pour le lot obtenu à partir d'une même coulée, examen métallographique d'échantillons.

— *Contrôle de la gaine terminée*; contrôle d'aspect après brillantage et contrôle dimensionnel par polycontrôle permettant de vérifier simultanément une dizaine de cotes.

Gainage

La gaine et les différents accessoires reçus, et éventuellement contrôlés à nouveau pour le compte du CEA dans les usines de gainage, y subissent leur usinage définitif. La gaine est nettoyée et étuvée, avant que l'on ne procède à la soudure du premier bouchon puis au remplissage par le barreau d'uranium et enfin à la soudure du deuxième bouchon.

Ces opérations de soudage effectuées à l'arc sous atmosphère d'argon sont exécutées suivant un cycle automatique qui permet d'obtenir toute garantie sur la qualité des soudures. On procède alors à l'opération de gainage.

Opération de gainage

Cette opération a pour but d'assurer, dans les conditions futures de fonctionnement de l'élément combustible une liaison aussi parfaite que possible entre gaine et barreau. Un prégainage hydraulique effectué à la température ambiante sous des pressions de 1 000 à 2 000 kg/cm² supprime le jeu initial entre barreau et gaine et déforme celle-ci afin de lui faire épouser le contour apparent du barreau. En effet, dans celui-ci ont été usinées des gorges destinées à l'encrage de la gaine, dont le nombre, la répartition et les dimensions résultent d'études théoriques et de nombreux essais.

Le gainage thermo-pneumatique qui suit a un double but: a) achever, par déformation plastique de la gaine, le contact à fond de gorges de celle-ci et du barreau; b) créer des contraintes de traction dans la gaine pour éviter tout risque de décollement lors de la mise en pile de l'élément combustible, compte tenu des coefficients de dilatation différents du magnésium.

Ce gainage est effectué aux environs de 400 °C sous des pressions de l'ordre de 200 kg/cm². Le cycle étant programmé, l'opération est faite par lots qui sont forcément assez réduits, le volume disponible des équipements de gainage étant limité par suite de fortes pressions nécessaires.

Contrôles

Ceux-ci portent sur les soudures, dont on vérifie la qualité par prélèvement systématique et l'étanchéité par la méthode du ressuage d'hélium. Également, après avoir contrôlé par examen aux rayons X qu'il n'y a pas de décollement entre gaine et barreau, on apprécie l'état de surface de la gaine après nettoyage chimique.

La fabrication des chemises de graphite supports des éléments combustibles

a) Les chemises en graphite sont élaborées pour répondre aux exigences imposées de pureté nucléaire et de résistance mécanique. Cette fabrication demeure toutefois très voisine de celle des barres de graphite pour modérateur.

b) L'usinage est fait sur des chaînes particulières permettant de fortes cadences de production, malgré sa complexité et sa précision. Dans les ateliers d'usinage, on procède également au montage de la selle support de l'élément combustible et, dans le cas d'EDF2, à la mise en place des centreurs dans la chemise.

c) En plus des contrôles habituellement effectués sur les pièces de graphite entrant dans l'empilement des réacteurs nucléaires, on effectue certaines vérifications supplémentaires tenant compte de la fragilité relative des chemises et de leurs conditions d'emploi.

ASPECTS ÉCONOMIQUES DE LA FABRICATION INDUSTRIELLE

La politique choisie pour le développement des réacteurs de la filière a impliqué jusqu'ici l'étude et la réalisation, pour chaque nouvelle unité, d'un nouveau élément combustible. C'est ainsi que quatre types de cartouches G2, EDF1, EDF2, EDF3 sont actuellement fabriqués, sans parler des cartouches G1.

Cette pluralité des fabrications a, en particulier, pour conséquence d'augmenter de façon assez sensible la charge d'investissements des industriels et se répercute sur nos prix de revient, malgré le souci de concevoir des équipements polyvalents permettant au maximum les adaptations à plusieurs d'entre elles.

Les investissements

Étant donné que, même pour des éléments a priori compliqués, comme ceux destinés à EDF2 et EDF3, la part du prix de revient incombant à la gaine, à la chemise et aux pièces de graphite, ne représente que la moitié de celle incombant à la fabrication du barreau combustible et à son gainage, seuls seront examinés en détail les investissements relatifs à ces postes.

Ceux-ci peuvent être divisés en quatre catégories principales:

a) Les bâtiments (usine, laboratoires de contrôle de fabrication, atelier d'entretien, magasins) représentant approximativement 25 à 30% de l'investissement total;

b) Les installations générales (voirie, alimentation et traitement des fluides, etc.) représentant de 15 à 20%;

c) Les équipements standards valables pour toutes les productions et reconvertibles (machines outils, engins de manutention, etc.) représentant environ 25%.

d) Les équipements spécialement adaptés à chaque mode de fabrication et constituant les chaînes de production de série représentant de 25 à 35%.

La pénalisation que nous inflige notre diversité de production provient de ce dernier poste dont l'importance se trouve sensiblement doublée; elle peut donc être très approximativement évaluée à 15%.

L'effort portera donc sur les points suivants:

i) Simplification au maximum du mode de fabrication (élargissement des tolérances, suppression de certains postes de production, etc.). Chaque modification fera l'objet d'essais préalables hors pile et de tests sous irradiation à une échelle statistique dans le réacteur lui-même.

ii) Normalisation des combustibles en recherchant un élément du type EDF3 pour les réacteurs EDF2, EDF3 et EDF4.

Structure du prix de revient de l'élément combustible

Actuellement, les parts incombant aux différentes opérations de fabrication des divers éléments combustibles correspondent aux données du tableau 1. La part prépondérante demeure dans tous les cas celle du prix de l'uranium naturel métal, prix qui relève maintenant pour les concentrés d'un marché

Tableau 1. Décomposition du prix de revient des cartouches

	G2-G3 (barreaux \varnothing 31 mm) %	EDF1 (tubes 35-14) %	EDF2 (tubes 40-18) %	EDF3 (tubes 43-23) %
Uranium neuf (Lingots)	72	58	56	54
Mise en œuvre uranium	6	7	6	7
Gaines et bouchons	4	7	4	5
Pastilles alumine	—	1	—	—
Centreurs	—	—	2	—
Chemises graphite	—	—	8	8
Fabrication et contrôle	18	27	24	26

mondial et que le Commissariat s'efforce de réduire tant par l'amélioration des techniques d'élaboration que par la normalisation des tailles de lingots, qui dépend de la capacité de nos fours de coulée. Une part non négligeable provient des déchets d'usinage que nous cherchons à recycler directement dans nos usines au titre de complément de la charge de fusion.

On n'insistera pas sur la quote-part des gaines qui est faible et qui ne pourra guère être réduite que par l'augmentation des quantités fabriquées. On remarque qu'elle ne varie d'ailleurs pas sensiblement malgré la complexité croissante des profils.

En ce qui concerne la chemise, un abaissement du prix pourra être obtenu lorsque l'expérience acquise permettra de nous satisfaire d'une qualité de graphite plus simple à élaborer et pour lequel les tolérances dimensionnelles pourront être moins sévères.

Fabrication et contrôle

La décomposition de cette part en trois postes principaux — fonderie, usinage, gainage — est donnée dans le tableau 2. Le poste fusion est le plus important, suivi par celui du gainage. Comme indiqué précédemment, le poste usinage demeure raisonnable grâce à l'automatisation poussée des opérations.

Tableau 2. Décomposition du prix de fabrication des cartouches

Opérations	G2-G3 (barreaux) %	EDF1 (tubes) %	EDF2 (tubes) %
Fonderie	45	43	48,5
Usinage U et Mg	19,5	22	18,5
Gainage	35,5	35	33

CONCLUSION

Recherchant des performances de plus en plus élevées des éléments combustibles des réacteurs de puissance, le CEA s'est attaché également à ne pas obérer le rendement obtenu par un coût de fabrication trop élevé.

La plus-value des éléments avancés type EDF3 (tubes d'alliage d'uranium — gaines chevrons — chemises de graphite) par rapport à un élément classique (barreaux d'uranium légèrement allié, gaines à ailettes longitudinales) doit s'amenuiser et le prix de revient des éléments combustibles doit diminuer sensiblement dans les années à venir.

Les voies possibles sont celles de la standardisation permettant de mettre en œuvre les chaînes de production à grand rendement et celles de la simplification du mode de fabrication. Nous pensons réduire ainsi, dans le prix de revient du kWh, la part du combustible, estimée actuellement à 30% environ, qui nous paraît trop élevée.

* * *

FABRICATION DES ÉLÉMENTS COMBUSTIBLES À BASE D'URANIUM ENRICHÉ GAINÉS D'ALUMINIUM DESTINÉS AUX RÉACTEURS EXPÉRIMENTAUX DE TYPE PISCINE

Les éléments plaques pour piles piscines ont été commandés jusqu'en 1962 aux États-Unis.

La fabrication de ces éléments a été entreprise en France en 1963, avec celle des plaques destinées aux réacteurs SILOÉ et PÉGASE; le stade industriel est abordé en 1964, l'élaboration complète à partir de UF₆ approvisionné aux États-Unis ne devant intervenir qu'en 1965.

Rappelons que l'élément SILOÉ, comprenant 18 plaques planes combustibles, est utilisé pour les réacteurs TRITON, MINERVE, MÉLUSINE, CABRI, SILOÉ et sa maquette SILOETTE, alors que l'élément PÉGASE, comprenant 19 plaques planes combustibles et 2 plaques d'aluminium boré, est utilisé dans le réacteur PÉGASE et sa maquette PEGGY.

Les caractéristiques de ces divers éléments combustibles figurent plus en détail dans diverses communications*.

Les différents problèmes posés par ces fabrications ont été abordés suivant le processus ci-dessous.

Première phase; Assemblage des plaques combustibles fabriquées aux États-Unis;

Deuxième phase; Fabrication des plaques combustibles à partir de noyaux d'uranium-aluminium approvisionnés aux États-Unis;

Troisième phase; Fabrication complète des éléments combustibles à partir d'uranium métal qui débutera en janvier 1965. À cette date, plus de 8 000 plaques auront été laminées et plus de 500 éléments assemblés par la CERCA.

* Dewez, Fabrication industrielle des éléments combustibles plaques pour réacteurs expérimentaux.

Tableau 3. Mode de fabrication des éléments laminés

Fabrication des demi-produits	Schéma de fusion	Contrôles
U et Al	Pesée - Fusion LINGOT U-Al	Contrôle chimique U-Al
	Laminage du lingot U-Al PLAQUE U-Al	
	Découpage des noyaux Dégraissage NOYAUX	Mesure de la teneur en ^{235}U
Usinage des cadres et couvercles dégraissage COUVERCLES CADRES	Encadrement Assemblage du sandwich Laminage à chaud	Contrôle du collage - soufflures
	Laminage à froid Planage Repérage du coeur par radioscopie Décapage dégraissage PLAQUE COMBUSTIBLE	Contrôles dimensionnels Radio- graphie { homogénéité du coeur; inclusions; dimensions du coeur Pollution de surface Etat de surface Contrôle destruction épaisseur de gaine
Usinage des plaques de rive Décapage dégraissage PLAQUES DE RIVE	Assemblage des plaques SECTION COMBUSTIBLE	
Usinage des embouts EMBOUTS	Montage des embouts Finition dégraissage ÉLÉMENT COMBUSTIBLE	Contrôle dimensionnel Pollution de surface Inspection finale
	Emballage Stockage	

PRÉSENTATION DE L'INDUSTRIE FRANÇAISE EN MATIÈRE DE FABRICATION D'ÉLÉMENTS COMBUSTIBLES EN URANIUM ENRICHIS POUR RÉACTEURS DE RECHERCHE

Transformation de UF_6 en uranium métal

La transformation de l' UF_6 en uranium métal doit débiter durant l'été 1964 à l'atelier CEA d'uranium enrichi de Cadarache. Cet atelier est conçu pour transformer UF_6 de tout enrichissement en UO_2 ou en uranium métal. Cet atelier pourra également traiter tous les déchets d'uranium enrichi (93%) non récupérables par fusion. La capacité de cet atelier est actuellement de 1 000 kg/an.

Fabrication des plaques combustibles et leur assemblage

Ces opérations sont effectuées par la CERCA. Le mode de fabrication appartient à cette société et lui permet de satisfaire aux caractéristiques finales de l'élément définies et contrôlées par le CEA.

En 1963 et 1964 la CERCA a pu produire 8 000 plaques dans son atelier spécial de Bonneuil-sur-Marne d'une capacité de 6 000 plaques/an. Le programme 1965, qui prévoit la fabrication complète des éléments à partir de l'uranium métal fourni par le CEA, sera réalisé dans un nouvel atelier en construction à Romans dont la capacité annuelle de production pourra être ultérieurement portée à plus de 20 000 plaques.

Fabrication des aluminiums et des pièces particulières

L'élaboration des aluminiums spéciaux est réalisée par les Sociétés Cegedur et Tréfinmétaux à partir de lingots fournis par la Société Péchiney.

Tréfinmétaux, dans son atelier de Montreuil-Belfroy, élabore, de plus, l'alliage d'aluminium boré qui sera utilisé pour la fabrication des plaques d'assemblage de l'élément combustible OSIRIS. Certaines fabrications particulières telles que plaques d'acier boré obtenues par frittage ou plaques triplexes « aluminium-aluminium boré » sont réalisées par Métafram dans son usine de Beauchamp.

ASPECTS TECHNIQUES DE LA FABRICATION

Technique de fabrication

Les différents aspects techniques sont décrits dans la communication citée. Le tableau 3 présente un schéma simplifié du mode de fabrication et des contrôles exercés.

Contrôles

Le CEA se réserve de contrôler par sondage la qualité de fabrication, pour les matériaux, avec l'aide du Service de contrôle analytique de Grenoble, et, pour l'ensemble des spécifications, avec celle du Département de métallurgie.

Contrôle des plaques

Les contrôles effectués en cours de fabrication sont les suivants:

a) Contrôle chimique de l'alliage U-Al réalisé sur des prélèvements effectués en différents points du lingot;

b) Mesure de la teneur en ^{235}U de chaque noyau par mesure de densité;

c) Contrôle du collage « cœur-gaine »; la fermeture du sandwich étant réalisée uniquement par laminage à chaud, il n'a pas été nécessaire de recourir pour cela aux ultra-sons, un contrôle des soufflures après un recuit important permettant de déceler des défauts de collage inférieurs au mm^2 .

Les autres contrôles, qui sont effectués sur les plaques terminées, prêtes pour l'assemblage, sont les suivants:

- a) Contrôle dimensionnel de la plaque;
- b) Contrôle dimensionnel du cœur effectué sur radiographie;
- c) Contrôle de l'homogénéité et des inclusions dans le cœur effectué par radiographie;
- d) Contrôle de la pollution de surface par comptage alpha;
- e) Contrôle des états de surface; une très grande attention est portée à ce poste de contrôle, aucune piqure de profondeur supérieure à 76 microns n'étant acceptée;
- f) des contrôles destructifs sont aussi effectués sur un certain nombre de plaques pour vérifier les épaisseurs de gainage.

Contrôle des éléments laminés

Ces contrôles sont essentiellement dimensionnels, une grande attention étant toutefois encore portée aux contrôles d'état de surface des plaques latérales extrêmes.

L'assemblage des plaques, qui est réalisé par sertissage, est contrôlé régulièrement en procédant à des essais d'arrachement sur des sections d'éléments inertes spécialement fabriquées dans les mêmes conditions. Des essais hydrauliques sont aussi réalisés en début de fabrication sur des maquette inertes.

ASPECTS ÉCONOMIQUES DE LA FABRICATION

Le CEA a essayé de normaliser au maximum les types d'éléments combustibles laminés utilisés dans ses réacteurs de recherche pour en permettre la fabrication industrielle. C'est ainsi que l'élément du type SILOÉ, utilisé dans sept réacteurs, est fabriqué à la cadence de 150 éléments/an (soit 2 600 plaques), tandis que l'élément du type PÉGASE est fabriqué à la cadence de 100 éléments/an (soit 2 500 plaques).

L'année 1965 verra la fabrication du premier jeu OSIRIS, et près de 6 000 plaques de ce type seront fabriquées dans les années suivantes (tableau 4).

La décomposition du prix de revient se présente de la manière suivante:

Coût de l'uranium. Les charges comprennent la transformation de UF_6 en U métal. La location de l'uranium pendant la fabrication et le retraitement des déchets représentent environ 28% du prix de l'élément.

Amortissement des installations. Les mêmes équipements sont utilisés pour toutes les fabrications, d'où une part amortissement relativement peu élevée, de l'ordre de 22%.

Tableau 4. Éléments laminés U-Al utilisés dans les réacteurs du CEA

Réacteurs et sites	Puissance (MW)	Composition moyenne d'un jeu (Standards = S, Contrôles = C)	Consommation annuelle		Éléments standard			Éléments de contrôle		
			Élém.	Plaques	Plaques combustibles	Plaques diverses	Charge ²³⁵ U (g)	Plaques combustibles	Plaques diverses	Charge ²³⁵ U (g)
TRITON, Fontenay-aux-Roses ..	2	} 24 S, 4 C	156	2 570	18	—	196	10	2 en Al	109
MINERVE, Fontenay-aux-Roses.	0,1									
CABRI, Cadarache	pics									
MÉLUSINE, Grenoble	2	} 25 S, 5 C	12	130	11	2 en Al	242	—	—	—
SILOÉ, Grenoble	15									
SILOETTE, Grenoble	0,1	} 21 S, 4 C	100	1 840	19	2 en Al boré	350	15	2 en Al	234
ULYSSE, Saclay	0,1									
PÉGASE, Cadarache	30									
PEGGY, Cadarache	0,1	} 29 S, 6 C	245	5 770	24	—	314	20	—	205
OSIRIS, Saclay	50									
ISIS, Saclay	0,1									

Fabrication et contrôle. Les frais de fabrication et de contrôle représentent environ 50% du coût final de l'élément, mais une part importante du prix résulte des spécifications d'état de surface très sévères imposées par le CEA. Il est très vraisemblable que dans les années à venir, par suite des excellents résultats obtenus en piles, ces normes pourront être allégées.

BIBLIOGRAPHIE

- Bernard, J., Boudouresques, B., Alfillé, L. et Klersy, R., *Magnésium, aluminium et alliages: emploi comme matériaux de structure*, Actes de la deuxième Conférence internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques, P/1166, vol. 3, Nations Unies (1958).
- Stohr, J. A., Englander, M. et Gauthron, M., *Éléments combustibles des piles à gaz sous pression*, Actes de la deuxième Conférence internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques, P/1157, vol. 4, Nations Unies (1958).
- Lehmann, J., *Étude des processus de transformation dans les alliages UMO*, Thèse de doctorat, Université de Paris (1958).

Lehmann, J., *Processus de transformation dans alliage UMO à faible teneur en Mo*, Journal of Nuclear Materials, vol. 2, n° 2 (juin 1960).

Milliat, *Étude expérimentale des gaines à ailettes du type chevrons* Symposium Londres, 10 novembre 1960.

Stohr, J. A., *Les éléments combustibles des réacteurs modérés au graphite refroidis au CO₂ sous pression*, Atom Praxis (mai 1961).

Boussard, R. et Jeanpierre, M., *Les éléments combustibles français de la filière U naturel-graphite-CO₂*, AIEA, Vienne (juin 1963).

Boussard, R. et Dambrine, M., *Quelques aspects des réacteurs de puissance*, Nuclear Congress, New York, (juin 1962).

Boussard, R., Jeanpierre, M. et Monteil, M., *Le cycle du combustible en France pour la filière des réacteurs de la filière U naturel-graphite-gaz*, Symposium on fuel cycles for power reactors, Baden-Baden, (9-14 septembre 1963).

SICN: Saulnier, CERCA: Doumerc, *La production industrielle des éléments combustibles en France*; CERCA: Dewez, *La fabrication industrielle des éléments combustibles plaques pour réacteurs expérimentaux* (non publié), Conférence de Madrid, (octobre 1963), Quinzaine nucléaire française à Madrid.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/57 France

The manufacture of fuel elements in France

By R. Boussard et al.

The paper deals successively with the industrial production of fuel elements for power reactors of the natural-uranium-graphite-gas type, and more especially for the power stations of Électricité de France (EDF), and with that of fuel elements containing enriched uranium designed for research reactors of the swimming-pool type.

Dealing with advanced fuel elements for the EDF reactors, the authors, after recalling the characteristics of the fuel elements now being manufactured for the Marcoule and Chinon reactors, describe the various steps leading up to the industrial production of a new type of fuel element, as concerns both the can, and

in certain cases the graphite sleeve, and the fuel itself.

So far as the production of the fuel is concerned, the authors describe the various operations, stressing the novel features of production and equipment, such as:

- Casting in hot moulds;
- Heat treatment of uranium alloys containing 1% by weight of molybdenum;
- Welding of the pellets for closing the uranium tubes;
- Canning; and
- Details of the control exercised at each stage.

In the matter of can production, it is explained why and how the extruded can came to be replaced by a machined can; some details of the equipment used and the checks carried out are also given, together with a brief account of the way in which the sleeves are manufactured and machined.

After reviewing the state of the nuclear fuel industry in France in mid-1964, the authors stress the economic aspects of fuel-element production. They demonstrate the relatively high incidence of capital costs on the cost price of the fuel itself and examine the various components. They analyse the cost of producing a complete fuel element on the basis of current data.

The first part of the paper ends with an exposition of the particular points on which further efforts should be concentrated with a view to reducing the cost of an operation which, although tricky, is now well worked out, and with a review of the development of this new branch of industry.

Turning to the manufacture of fuel elements for swimming-pool type reactors, the authors describe how the problem of the industrial production of rolled fuel elements has been solved in France, and give an account of the three steps involved:

- (a) Assembly of the plates (made in the USA);
- (b) Rolling of the cores (also made in the USA) to produce plates; and
- (c) Fabrication of the U-Al alloy and production of the cores.

They briefly survey the main features of the different fuel elements currently in production, describing also the various manufacturing processes, including details of the equipment used; stress is laid on the extent of the checks carried out at each stage.

Lastly, the authors discuss the future development of this type of production, taking into account improvements planned or foreseeable.

A/57 Франция

Производство тепловыделяющих элементов во Франции

R. Буссар *et al.*

Авторы последовательно излагают свои взгляды на промышленное производство тепловыделяющих элементов для энергетических уран-графитовых реакторов с газовым охлаждением, в частности для атомных электростанций объединения «Электрисите де Франс», а также на производство тепловыделяющих элементов с обогащенным ураном, предназначенных для экспериментальных реакторов погружного типа.

Усовершенствованные тепловыделяющие элементы для реакторов типа EDF

После краткого описания характеристик тепловыделяющих элементов для реакторов в Маркуле и Шиноне, изготавливаемых в настоящее время в промышленном масштабе, авторы выделяют различные этапы, которые были пройдены до стадии промышленного изготовления нового элемента, как в отношении покрытия и графитовой оболочки, так и в отношении самого топлива.

По вопросу изготовления топлива авторы описывают различные операции, обращая особое внимание на оригинальные методы производства и оборудования, такие, как: отливка в горячие формы, термическая обработка сплавов урана с 1% молибдена, сварка таблеток, для герметизации трубок, покрытие защитной оболочкой, контроль на различных стадиях производства.

Касаясь производства оболочек, авторы указывают, почему и каким образом перешли от оболочек, изготавливаемых выдавливанием, к оболочкам, получаемым механической обработкой. Приводятся некоторые характеристики оборудования и методы контроля, а также детали производства и обработки графитовых оболочек.

Рассказав, что собой представляет промышленность тепловыделяющих элементов в середине 1964 года во Франции, авторы обращают внимание на экономические аспекты производства тепловыделяющих элементов. Они отмечают влияние капитальных затрат на себестоимость топлива и исследуют различные потери топлива, затем делают анализ себестоимости тепловыделяющего элемента.

В заключение авторы отмечают, на какие моменты необходимо направить усилия, чтобы снизить стоимость довольно сложного, но уже хорошо освоенного производства, и определяют развитие этой новой отрасли промышленности.

Промышленное производство тепловыделяющих элементов для погружных реакторов

Авторы отмечают, как изучалась во Франции проблема промышленного производства тепловыделяющих элементов, изготавливаемых методом прокатки, и описывают три пройденных этапа: сборка пластин, изготавливаемых в США, прокатка изготавливаемых в США отливок для получения пластин, обработка уран-алюминиевого сплава и производство сердечников.

Вкратце перечисляются характеристики различных тепловыделяющих элементов, изготавливаемых в настоящее время. Затем описываются различные этапы разработки, оборудование, причем особо отмечается значение контроля, осуществляемого на каждой стадии производства.

В заключение рассматривается будущее развитие этого метода производства с учетом предусматриваемых усовершенствований.

A/57 Francia

La fabricación en Francia de elementos combustibles

por R. Boussard *et al.*

Los autores tratan sucesivamente de la fabricación industrial de elementos combustibles para reactores

de potencia del sistema uranio natural-grafito-gas y en especial para las centrales de Électricité de France y de la fabricación de elementos combustibles a base de uranio enriquecido, destinados a los reactores experimentales del tipo « piscina ».

Elementos combustibles avanzados para los reactores de Électricité de France

Después de un breve examen de las características de los elementos combustibles que actualmente se fabrican en escala industrial para los reactores de Marcoule y de Chinon, los autores señalan las distintas etapas seguidas para alcanzar la fase de fabricación industrial de un elemento combustible nuevo, tanto en lo que concierne a la vaina y eventualmente a la camisa de grafito, como al propio combustible.

En cuanto a la fabricación del combustible, describen las distintas operaciones e insisten en las innovaciones que aparecen tanto en los métodos de fabricación como en la instrumentación, tales como: i) colada en molde caliente, ii) tratamiento térmico de las aleaciones U-Mo 1%, iii) soldadura de los tapones de cierre de los tubos, iv) envainado y v) control en las distintas fases.

Por lo que respecta a la fabricación de vainas, indican por qué y cómo se ha pasado de la vaina extruída a la vaina mecanizada, mencionando algunas características del dispositivo utilizado así como de los controles efectuados. Dan igualmente algunas indicaciones sobre la fabricación y el mecanizado de las camisas.

Después de recordar cómo se presentaba en Francia la industria de los combustibles nucleares en 1964, los autores insisten sobre los aspectos económicos

de la fabricación de elementos combustibles. Señalan la importancia relativa de las inversiones sobre el coste de fabricación del combustible propiamente dicho, examinando seguidamente las distintas pérdidas. Realizan un análisis del coste de fabricación del elemento combustible completo, deduciendo los datos actuales.

Para concluir, los autores indican los puntos particulares sobre los que debe recaer la acción futura para disminuir el coste de una fabricación muy delicada, pero actualmente a punto, y examinan las posibilidades que brinda el desarrollo de esta nueva rama industrial.

Fabricación industrial de elementos combustibles para reactores de tipo piscina

Los autores indican cómo ha sido abordado en Francia el problema de la fabricación industrial de elementos combustibles realizada por laminado y describen las tres fases por las que se ha pasado: montaje de placas fabricadas en los Estados Unidos, laminado de núcleos fabricados en los Estados Unidos para obtener las placas, y elaboración de la aleación U-Al y fabricación de núcleos.

Recuerdan brevemente las características de los diferentes elementos combustibles que se fabrican actualmente. Describen seguidamente las diferentes fases de elaboración dando indicaciones sobre el herramental empleado e insistiendo en la importancia de los controles efectuados en cada fase.

Para concluir examinan el desarrollo futuro de este tipo de fabricación, teniendo en cuenta las mejoras previstas o previsibles.

Coût de transport des combustibles irradiés et coût d'entretien d'une usine de traitement chimique des combustibles irradiés*

par Y. Sousselier**

Partie importante du coût du kWh, le coût du cycle de combustibles a fait l'objet de nombreuses études. On sait que le poste traitement des combustibles irradiés constitue une part importante de ce coût. Or, la plupart du temps, l'estimation de ce poste est faite à partir d'un certain nombre d'hypothèses sans que chacun des composants soit analysé et discuté en détail. L'on pourrait penser que ceci ne s'applique qu'aux projets de réacteurs et que pour les réacteurs en marche on dispose de données précises. Mais, en fait, jusqu'à présent, le traitement des combustibles irradiés de ces réacteurs n'a pas encore été effectué ou commence seulement à l'être. Aussi la plupart des chiffres publiés sont basés sur les tarifs qui correspondent à des conditions de traitement dans des usines hypothétiques ou dans des usines en projet sans que la sanction de l'expérience ait pu les confirmer.

Il nous est apparu que le résultat d'une expérience industrielle d'une part et des études plus poussées d'autre part nous permettraient de préciser deux éléments du coût du retraitement: le coût de l'entretien de l'usine et le coût de transport des combustibles irradiés.

COÛT DE TRANSPORT

De nombreux chiffres ont été publiés à ce sujet qui correspondent à des valeurs très différentes. Le petit nombre de transports ayant été effectués, l'incertitude qui règne sur les usines où sera effectué le retraitement et dans beaucoup de cas sur les cadences, les imprécisions actuelles des règlements de transport conduisent généralement à baser les études relatives au coût du transport sur des hypothèses un peu arbitraires et incomplètes; c'est ce qui explique les larges variations que l'on trouve dans ces coûts.

Nous avons eu en France à étudier quelques cas pratiques, ce qui nous a amené à préciser un certain nombre de facteurs importants.

Rapport charge utile/poids total d'un château

La plus grande partie du poids d'un château est due à la protection. Or, l'épaisseur de la protection

varie très peu avec le nombre d'éléments chargés. Il en résulte que le rapport charge utile/poids total est d'autant meilleur que le poids total est plus élevé et que l'arrangement interne des combustibles est plus compact. Ainsi, on aura, en général, intérêt à adopter le château ayant le poids maximum compatible avec les autres impératifs les plus restrictifs qui peuvent être soit des impératifs de transport ou manutention soit des impératifs de sécurité dus à la charge en éléments combustibles tels que criticité, dégagement de chaleur, etc.

Investissement

Là aussi la tendance générale est que le prix à la tonne de château diminue en fonction du poids du container. Cependant, cela peut n'être plus vrai quelquefois. Par exemple, quand la charge en éléments combustibles conduit à des dégagements de chaleur importants et à des aménagements spéciaux contre les risques de criticité. Dans ce cas, en effet, d'une part des usinages précis doivent être exécutés sur la coque interne du château et sur les paniers contenant les éléments combustibles en vue d'améliorer les échanges thermiques et, d'autre part, des matériaux spéciaux contenant des poisons pour neutrons doivent être employés pour la fabrication des paniers. Or, usinages et matériaux spéciaux sont très chers et peuvent conduire finalement à un prix à la tonne supérieur à celui d'un château moins lourd contenant moins d'éléments combustibles, mais le gain total par kilogramme d'éléments combustibles peut rester très intéressant.

Un facteur important à considérer est la possibilité de standardisation de château. Il n'y a pour un réacteur donné que quelques transports à effectuer annuellement. Il s'ensuit une mauvaise utilisation des châteaux, aggravée par l'augmentation de la capacité dont on vient de parler et aggravée aussi par la nécessité où se trouvent les exploitants de pouvoir disposer de châteaux de réserve en cas d'incidents. Or, dans un grand nombre de cas, la standardisation des châteaux est possible; un exemple qui vient de suite à l'esprit est celui des réacteurs d'essai utilisant des combustibles aluminium-uranium à 90% du type MTR. Mais, dans certains cas, plus d'un réacteur de puissance utilisant des combustibles de type voisin pourront également n'utiliser qu'un type standardisé de châ-

* Avec la collaboration de M. Idée,** R. Martinet,** J. Couture,** J. Rémy** et A. Aupetit (Société Transnucléaire).

** Commissariat à l'énergie atomique.

teau. Ceci peut s'appliquer à des cas très divers; c'est ainsi que le château dont il sera question plus loin pour le transport des éléments du réacteur PÉGASE peut servir à transporter les éléments du réacteur EL3.

Bien que cette standardisation ne conduise pas au château optimum dans chaque cas, elle peut réduire la part investissement dans des proportions très intéressantes.

Transport proprement dit

Il existe une limite de tonnage séparant des cas bien différents. C'est la limite du « transport exceptionnel » routier au sens banal du terme. Cette limite est de 30 à 35 t, suivant les pays, pour le poids total roulant, et correspond donc à un poids de château de l'ordre de 20 à 22 t. En-dessous de cette limite, on peut utiliser du matériel de transport courant sous réserve, néanmoins, de certains aménagements et renforcements pour charge concentrée et pour amarrages. Il est évident que l'on a intérêt à se rapprocher le plus possible de la limite du poids de 20 à 22 t. Les coûts de transport d'un château de 10 t ou d'un château de 20 t sur un itinéraire donné sont pratiquement les mêmes.

Pour les trajets maritimes, par contre, et étant donné la structure des prix de fret, cette conclusion n'est pas valable et le prix est pratiquement proportionnel au tonnage transporté.

Pour les trajets ferroviaires, la structure des prix est compliquée, mais le transport d'un château de 20 t reste plus intéressant proportionnellement que celui d'un château de 10 t.

Au total et dans tous les cas on a donc intérêt à transporter des châteaux atteignant la limite de 20 à 22 t. Au-dessus de cette limite, la question est beaucoup plus compliquée, car il faut utiliser ou bien un matériel construit spécialement, ou bien un matériel existant ayant subi des aménagements importants.

Frais généraux — Assurances

Les frais généraux, malgré leur dénomination, comprennent cependant une partie proportionnelle au nombre de transports. En conséquence, toute augmentation de la capacité — et donc du poids — des containers, en diminuant le nombre de transports, diminue l'incidence des frais généraux.

En ce qui concerne les assurances et plus particulièrement l'assurance des risques nucléaires, la structure actuelle des primes est telle que dans la zone des activités envisagées par transport (quelques centaines de milliers à quelques millions de curies) le doublement de la charge correspond à une augmentation de prime de l'ordre de 6%. Là encore l'intérêt est donc pour la charge maximum.

Les éléments que l'on vient de préciser sont intervenus au premier chef dans l'étude des deux châteaux de transport très différents.

Transport des éléments combustibles des réacteurs de recherche de type MTR

Un premier château de transport avait été étudié en 1962 pour le transport des éléments combustibles

des réacteurs MÉLUSINE et TRITON. Il s'agit de deux piles de recherches type piscine de faible puissance (2 MW); la consommation d'éléments combustibles par an était très faible (une quarantaine d'éléments au total). Aussi s'était-on orienté vers un château de faible capacité, ce qui simplifiait les problèmes d'évacuation de chaleur, de criticité et permettait aussi d'utiliser les moyens de levage existant pour une des deux piles qui étaient limités à 11 t. Le château auquel on était arrivé avait les caractéristiques suivantes: d'un poids total de 9 t (10,5 t si l'on inclut les dispositifs d'arrimage), il comportait une protection en plomb de 23,5 cm et était constitué par un cylindre de 990 cm de diamètre et 1,627 mètre de haut. Il permettait le transport de neuf éléments de type MTR, l'évacuation de chaleur était effectuée par convection naturelle. Le prix d'un tel château se montait à 100 000 francs, prix comprenant l'ensemble des études. Les coûts de transport avec un tel château avaient été évalués à 280 \$/kg d'alliage pour le transport entre les réacteurs et l'usine d'Idaho ou à 8 \$/g d'uranium 235. Les chiffres correspondants étaient 152 \$/kg d'alliage pour le transport à Dounreay et 4,2 \$/g d'uranium 235 initialement contenu. Il est à noter que le poste assurance se montait respectivement à 10 et 18% des coûts précédents.

Il est évident que les coûts précédents étaient extrêmement élevés. Aussi avons-nous étudié un château de transport de capacité unitaire supérieure qui permette une réduction sensible de ces coûts et qui était indispensable pour le transport des éléments du réacteur SILOË et PÉGASE dont les puissances, respectivement 10 et 30 MW, entraînaient une nette augmentation du nombre d'éléments à transporter annuellement.

Étant donné les destinations de retraitement prévues (Idaho Falls, Dounreay) comportant des trajets terrestres et un trajet maritime, la fréquence peu élevée des rotations, la limitation des moyens normaux de manutention sur les sites, certaines limitations techniques telles que dégagement de chaleur des combustibles à transporter, nous nous trouvons de toute évidence au voisinage de la limite de poids de 20 t pour le container.

Nous avons donc décidé de ne pas dépasser ces 20 t (22 t avec le système d'amarrage) afin de rester en-deçà de la limite du « transport exceptionnel » telle que nous l'avons défini ci-dessus. On avait évidemment intérêt de loger dans un tel château la charge maximale possible d'éléments combustibles.

Nous sommes arrivés ainsi à un château du type « sec » sans refroidissement auxiliaire et pouvant contenir de 25 à 32 éléments combustibles MTR suivant la puissance résiduelle des éléments et la teneur en ²³⁵U. La puissance interne qui peut être évacuée sans dépasser les limites de température externes et internes réglementaires est comprise entre 8 et 10 kW.

Ce château est constitué par un cylindre de 1,540 m de diamètre et 1,690 m de haut, son poids est de 18 t, il comprend une protection de plomb de 22,5 cm. La figure 1 donne un schéma général de ce château.

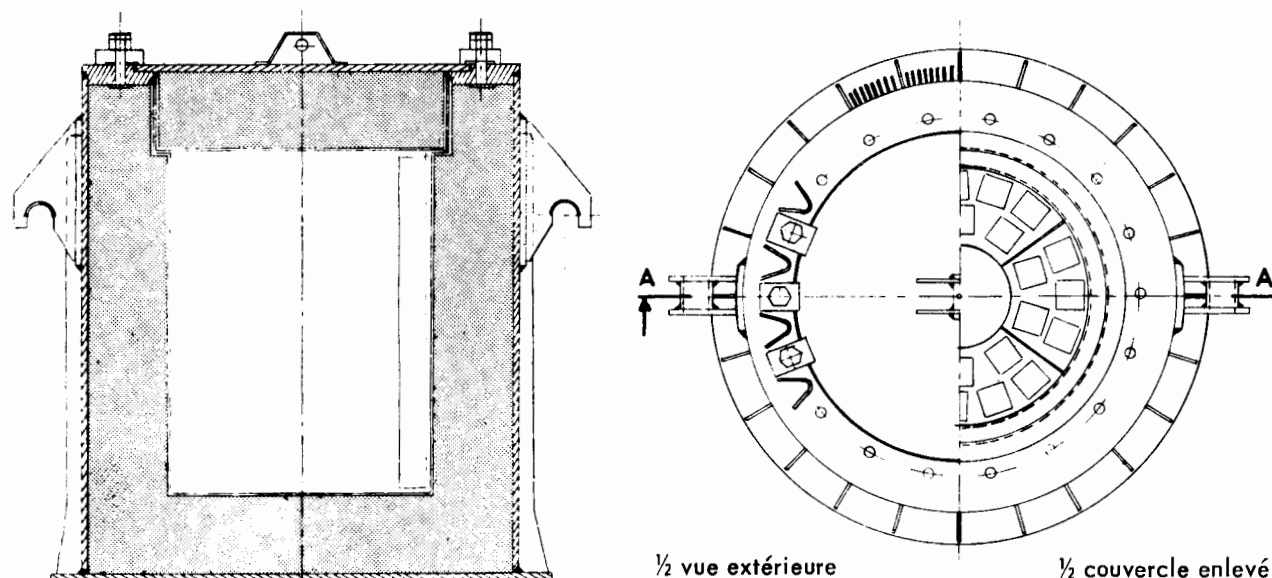


Figure 1. Chateau de transport pour éléments MTR. Élévation (à gauche) et vue de dessus (à droite)

Caractéristiques: Poids, 18 t; Nombre d'éléments MTR, 25; Protection, 240 mm de plomb; Puissance thermique interne ≈ 7 kW; Fluide de refroidissement, air

Son prix s'établit à environ 225 000 francs, en incluant toujours les études.

Les coûts de transport auxquels on aboutit avec ce chateau s'établissent à 100 \$/kg d'alliage, soit 2,1 \$/g d'uranium 235 initial pour le transport à Idaho et 66 \$/kg d'alliage, soit 1,12 \$/g pour le transport à Dounreay.

Ces chiffres montrent clairement l'intérêt de l'augmentation de capacité d'un chateau de transport.

Éléments combustibles des réacteurs EDF2 et EDF3

Le problème posé est le transport des éléments combustibles irradiés des réacteurs EDF2 et EDF3 de Chinon à l'usine de retraitement de La Hague distante de 350 km. L'élément combustible se compose d'une cartouche comprenant un barreau creux d'uranium naturel gainé de magnésium et d'une chemise en graphite. Le poids de chaque barreau d'uranium est de 10 kg environ; quant à l'élément combustible complet, il pèse environ 16 kg.

A leur sortie de pile, les éléments de combustibles irradiés sont placés deux par deux dans des containers cylindriques étanches en acier remplis de CO_2 , d'une longueur de 1,24 m et d'un diamètre de 0,150 m; c'est dans ces containers qu'ils sont stockés en piscine, groupés par six sur des plateaux métalliques, pour une période de désactivation de quatre mois. L'étude consistait à définir les caractéristiques d'un chateau susceptibles de transporter ces plateaux. Comme on l'a vu précédemment, il était intéressant d'envisager un chateau de la capacité la plus grande possible.

Dès l'abord, une limitation apparaissait, du fait que ni le centre de Chinon ni l'usine de La Hague ne disposaient d'embranchements reliés à la voie ferrée. La solution qui semblait s'imposer pour éviter des ruptures de charge et des frais de manutention coûteux

était de réaliser un transport uniquement routier. Le poids total de l'ensemble roulant (tracteur, semi-remorque et chateau) est alors limité à 35 t, qui est la limite supérieure imposée par le code de la route français.

Cette solution conduisait à adopter un chateau d'un poids maximum en charge de 22,5 t. Un tel chateau n'était susceptible de transporter que 40 éléments combustibles, soit au total 400 kg d'uranium par expédition. Ses dimensions auraient été de $1,840 \times 1,380 \times 1,224$ m pour une épaisseur de protection de plomb de 20 cm.

Le faible tonnage qu'était susceptible de transporter un tel chateau aurait entraîné les conséquences suivantes:

i) un total d'environ 600 expéditions par an aurait été nécessaire pour transporter la totalité des combustibles irradiés envisagés; il aurait donc été nécessaire de prévoir deux expéditions par jour ouvrable;

ii) la durée des rotations était d'environ 3 j. Compte tenu de la nécessité de disposer d'un nombre suffisant d'ensembles de secours pour dépannage en cas d'incidents mécaniques, radioactifs, etc., il aurait fallu prévoir la construction d'une quinzaine d'ensembles routiers et de chateaux.

Le prix d'un ensemble (chateau plus semi-remorque) étant d'environ 300 000 francs, le total des investissements à prévoir se serait élevé à 4 500 000 francs.

Le coût d'une rotation se serait élevé à 7 550 francs, chiffre se décomposant comme suit:

Transport proprement dit	2 800 francs
Amortissement du matériel (compté sur 5 ans)	1 500 francs
Assurance des risques nucléaires	3 450 francs

En définitive, le coût du transport se serait établi à 18,85 F/kg d'uranium irradié transporté.

Les chiffres précédents nous ont conduit à étudier une autre solution, qui est celle d'un transport mixte rail-route. En effet, si les deux centres entre lesquels devait s'effectuer le transport ne disposaient pas d'embranchement ferré, les transports routiers d'extrémité n'intéressaient que de faibles distances (4 km côté Chinon, 21 km côté La Hague). Il était tout à fait possible d'envisager le transport au moyen d'ensemble routier d'un poids total roulant de 75 à 80 t, les deux parcours routiers étant couverts par une autorisation de transport exceptionnel permanente qui peut être accordée pour des trajets aussi courts et ne comportant pas de traversée d'agglomération. Quant au transport par fer, ses seules limitations concernent le gabarit et ne sont pas gênantes en l'occurrence.

L'amélioration du coefficient de charge poids d'uranium/poids du château qui entraîne la diminution du coût du transport lui-même et du coût de l'investissement rapporté au tonnage utile transporté, comme on l'a vu, entraînait à rechercher l'ensemble de plus grande capacité possible, comme le montre la figure 2; cependant, on était limité par certaines caractéristiques des piscines de stockage existantes, notamment celle de La Hague. On était limité aussi par les limites de charge admissible pour les ponts de manutention sur les deux sites. On a donc été amené à se limiter à un château d'un poids total en charge de 55 t. Ce château est schématisé sur la figure 3. De dimensions hors-tout de $2,40 \times 2,10 \times 2,30$ m, il comporte comme protection contre les radiations une épaisseur en plomb de 20 cm. Il peut recevoir deux piles de neuf plateaux comportant chacun six containers, soit au total 216 éléments combustibles ou 2 160 kg d'uranium; la chaleur dégagée

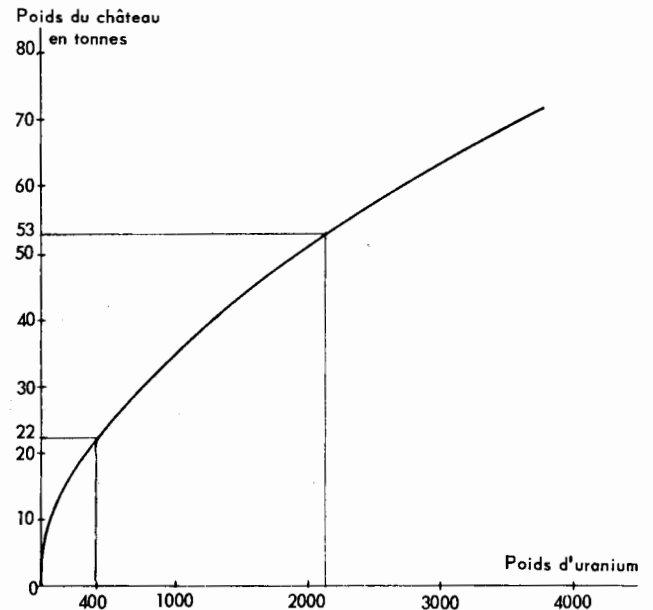


Figure 2. Poids d'uranium transporté en fonction du poids du château

par cet uranium après le temps de refroidissement prévu de 4 mois se monte à 38 W par élément, soit environ 8 kW. Le refroidissement sera assuré par convection naturelle. La température maximale des gaines restera inférieure à 350 °C.

Sur le plan économique, l'adoption d'un tel château se traduit par les conséquences suivantes:

a) le nombre total de rotations à prévoir n'est plus que de 110 rotations par an, soit environ 2 expéditions par semaine au lieu de 2 expéditions par jour;

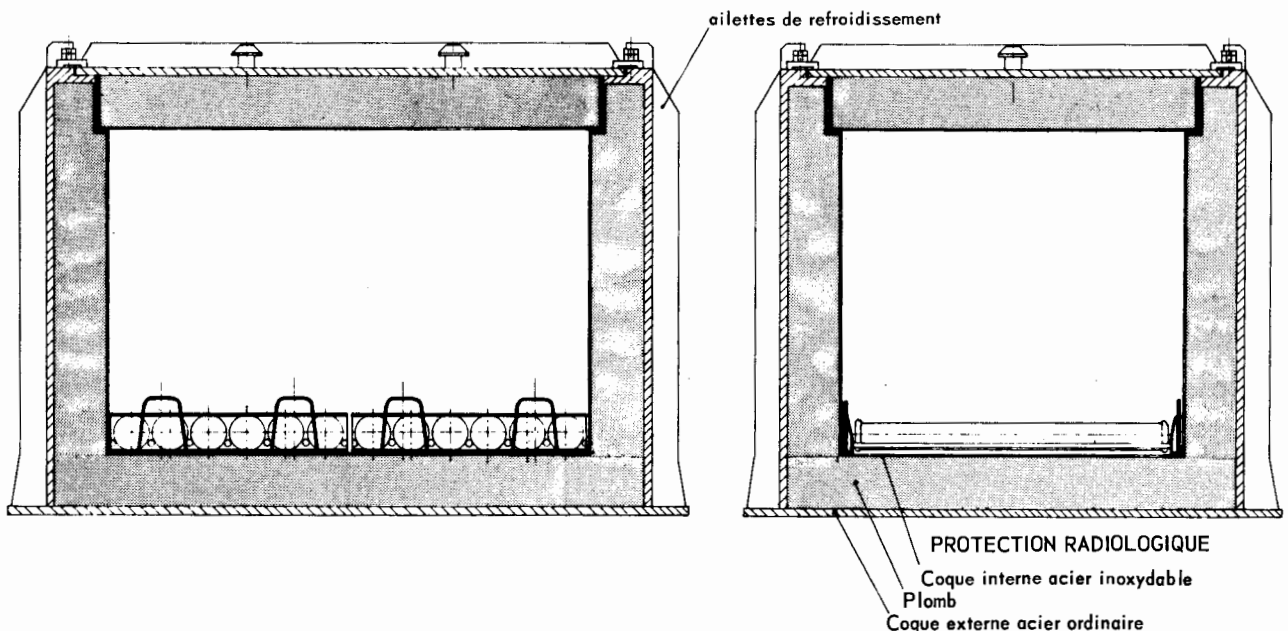


Figure 3. Château de transport pour éléments combustibles irradiés EDF2 et EDF3

Caractéristiques: 2 piles de 9 plateaux; 6 containers par plateau; 2 cartouches par container (soit 216 cartouches); Poids d'uranium transporté, 2 160 kg; Poids du château chargé, 55 t.

Tableau 1. Coût de l'entretien exprimé en pourcentage du total des investissements correspondants

Entretien	Dissolution	Extraction	Purification	Métallurgie	Total
Mécanique	2	4,6	3,4	4,1	4
Électricité	0,4	0,3	0,6	0,9	0,4
Contrôle	0,4	2	0,7	0,3	1,5
Total	2,8	6,9	4,7	5,3	5,9

b) la durée d'une rotation par wagon isolé est de 3 jours, il est donc nécessaire de prévoir la construction de 6 châteaux. Il faut, par ailleurs, pouvoir disposer de 4 tracteurs et 4 remorques (2 ensembles à Chinon et 2 ensembles à La Hague). Il faut enfin tenir compte de l'aménagement du matériel ferroviaire existant, des engins de manutention dont la construction doit être envisagée dans les deux gares d'extrémité. On arrive à un total d'investissement à prévoir de 4 700 000 francs. Le prix du château lui-même est de 500 000 francs.

Le coût d'une rotation s'établit à 24 300 francs. Ce coût se décompose ainsi :

Transport partie fer	5 735 francs
Transport partie route	2 280 francs
Amortissement sur 5 ans du matériel	8 540 francs
Assurance des risques nucléaires ..	7 750 francs

Le coût du transport ressort à 11,25 F/kg d'uranium transporté.

On voit que cette solution permet une forte économie du coût du transport qui passe de 18,85 à 11,25 francs, une très forte augmentation du tonnage transporté et une très grande diminution du nombre annuel de transports.

Par contre, on ne diminue pratiquement pas les investissements, ce qui vient du fait que le prix unitaire des châteaux est sensiblement plus élevé et que les sujétions dues aux ruptures de charge entraînent une assez lourde conséquence sur le plan investissement.

Mais le bilan reste évidemment fortement positif tant sur le plan économique que sur le plan sécurité. Un dernier argument en faveur de cette solution provient des conditions atmosphériques souvent défavorables dans la région de La Hague (pluie et brouillard) et qui rendent préférable une diminution du nombre et de la longueur des transports routiers.

COÛT D'ENTRETIEN D'UNE USINE DE RETRAITEMENT

Dans une usine de retraitement du type à entretien direct, le poste du coût de fonctionnement le plus difficile à évaluer a priori est sans conteste l'entretien. On a parfois tendance à considérer une telle usine sans entretien courant, les opérations d'entretien ne s'effectuant qu'exceptionnellement et après de longues et difficiles opérations de décontamination; ce qui est le cas pour l'appareillage situé en zone active. Cet appareillage ne comporte pas, en général, de partie méca-

nique, l'entretien qu'on a à y faire est exceptionnel et serait très délicat à effectuer, du moins dans la partie haute activité, c'est-à-dire dissolution - cycle d'extraction et concentration de produits de fission.

Cependant, en fait, l'entretien d'une usine de retraitement se présente d'une façon très similaire à celle d'une usine chimique conventionnelle. L'expérience de six années de fonctionnement d'une usine de retraitement du type à entretien direct fonctionnant suivant un procédé analogue au Purex nous a permis de constater cette analogie et d'évaluer le coût d'entretien de l'usine.

Cette évaluation a été faite en pourcentage des investissements. Cette méthode courante dans l'industrie chimique est celle qui permet le plus d'effectuer des comparaisons d'une usine à l'autre comme de faire des prévisions pour des usines nouvelles.

L'entretien a été subdivisé en trois postes: entretien mécanique, entretien électrique, entretien du matériel de contrôle et de régulation. L'entretien mécanique comporte l'entretien de toute la partie mécanique, de la chaudronnerie, des tuyauteries; nous y avons joint l'entretien du génie civil. L'entretien électrique est celui de l'ensemble de l'appareillage électrique à l'exception de celui entrant dans la régulation qui fait l'objet du troisième poste avec tout l'ensemble des tableaux de commandes, transmetteurs, appareils de contrôle.

Le tableau 1 donne les coûts d'entretien répartis suivant ces trois postes et répartis également suivant les sections principales du procédé dissolution-extraction-purification-métallurgie. La section dissolution comporte le pelage, la dissolution et le traitement des gaz, mais non le dégainage mécanique qui n'est pas compris dans cette étude. La section extraction englobe le premier cycle d'extraction, le second cycle de purification d'uranium, la concentration uranium et plutonium intercycle et la concentration des produits de fission et la préparation des liquides inactifs. Quant à la section purification, elle recouvre la purification finale des solutions de plutonium jusqu'à la précipitation de l'oxalate tandis que la section métallurgie recouvre toutes les opérations d'élaboration du plutonium métal depuis la calcination de l'oxalate.

Pour chaque poste et à l'intérieur de chaque section, le coût de l'entretien est exprimé en pourcentage du total des investissements de la section correspondante. On doit souligner que sont exclues de ces coûts les opérations annexes telles que décontamination finale des appareils, mise en cimetière actif du matériel contaminé. Il n'a pas été tenu compte des coûts de

Tableau 2. Coût de l'entretien mécanique exprimé en pourcentage des investissements

Entretien	Dissolution	Extraction	Purification	Métallurgie	Total
Entretien courant	0,6	0,7	1,9	1,3	0,8
Petit entretien	0,1	0,7	0,9	1,6	0,7
Gros entretien	1,3	3,2	0,6	1,2	2,5
Total	2	4,6	3,4	4,1	4

Tableau 3. Coût de l'entretien contrôle exprimé en pourcentage des investissements

Entretien	Dissolution	Extraction	Purification	Métallurgie	Total
Entretien courant	0,3	1,6	0,6	0,2	1,2
Gros entretien	0,1	0,4	0,1	0,1	0,3
Total	0,4	2	0,7	0,3	1,5

supervision ni des charges pour frais généraux de centre. Par contre, toutes les autres charges sont comprises: main d'œuvre, y compris les charges sociales, matériels taxes comprises, etc.

Le tableau 1 montre que le coût d'entretien annuel représente 5,9% des investissements des ateliers d'exploitation. Ces dépenses se répartissent approximativement en 80% de frais de main-d'œuvre et 20% de fourniture de matériel.

Ce coût d'entretien est tout à fait comparable à celui d'une usine chimique classique. Dans l'ouvrage « Rentabilité d'un procédé chimique », Arris et Boulitrop estiment à 6 ou 7% des investissements totaux l'entretien annuel d'une usine ayant de 4 à 6 ans de marche, ce qui est le cas considéré.

La majeure partie de l'entretien concerne l'entretien mécanique; le tableau 2 montre la répartition de cet entretien entre l'entretien courant effectué par des équipes en service continu (graissage, changement de joints, changement de garniture de presse-étoupe, etc.), le petit entretien effectué par des équipes spécialisées, le plus souvent pendant les marches de l'usine, et le gros entretien correspondant à des changements d'une certaine importance (révision ou remplacement d'un appareil déterminé), opérations prévues à l'avance et s'effectuant généralement à l'arrêt de l'usine. Une grande partie est exécutée par des entreprises extérieures, ce qui permet d'avoir un service d'entretien plus réduit.

On voit que le pourcentage des dépenses de gros entretien est plus élevé dans les sections haute activité (dissolution-extraction) que dans les autres. Ce fait n'est pas dû uniquement à un entretien plus onéreux dans la partie la plus active de l'usine, mais à ce que la plus grande partie de l'appareillage ne peut être révisée en cours de marche et fait l'objet d'un programme de gros entretien exécuté pendant l'arrêt.

L'entretien électrique ne correspond qu'à un total très faible, par contre l'entretien contrôle n'est pas négligeable. Le tableau 3 donne la répartition des coûts pour ce poste; on n'a pas dissocié entretien courant et petit entretien plus difficile à distinguer dans ce poste.

Ainsi qu'on l'a souligné plus haut, la presque totalité

de l'entretien est un entretien normal précédé évidemment de certaines opérations de décontamination, mais non d'opérations spéciales. Quand il s'agit d'opérations qui sont à effectuer dans la zone la plus active de l'usine, on peut être amené à effectuer des opérations spéciales longues et coûteuses de décontamination, de construction de bouclier en plomb ou du matériel spécial d'intervention.

Nous avons eu à effectuer une telle opération dans l'atelier de concentration de produits de fission à la suite d'une remontée d'une solution de forte activité spécifique dans des tuyauteries de vide. Le coût de l'opération totale, y compris la décontamination, s'est élevé à moins de 4% des investissements de l'atelier considéré; ce chiffre comporte le coût des opérations de remise en état des peintures, maçonneries, etc. La décontamination proprement dite peut être estimée à 10% de ce coût. Il faut cependant souligner que le traitement des effluents radioactifs provenant de cette opération n'a pas été pris en ligne de compte.

Une autre opération d'entretien caractéristique d'une usine radioactive est celle du remplacement des vannes opercules des cuves de dissolution discontinue. Ce système d'obturation doit faire l'objet d'un remplacement périodique; le coût d'une telle opération est inférieur à 0,4% des investissements de l'atelier correspondant. Ce coût se répartit environ entre 30% pour la main-d'œuvre et 70% pour le matériel.

On peut conclure en disant que l'entretien d'une usine de traitement de combustibles irradiés est assez comparable à celui d'une usine chimique conventionnelle; le coût s'établit à environ 6% de la valeur totale des investissements de l'usine.

Il faut d'ailleurs remarquer qu'une partie importante de cet entretien (qui peut être d'environ les 2/3) est effectuée à titre préventif, ce qui correspond au souci d'éviter tout risque d'incident. C'est évidemment là une caractéristique importante de l'entretien d'une usine de retraitement: il est en définitive moins coûteux d'effectuer à titre préventif un entretien et des remplacements de matériel important plutôt que d'avoir des incidents qui se traduiront par un coût unitaire important comme l'a montré l'exemple ci-dessus.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/64 France

A/64 Франция

Irradiated fuel transport and maintenance costs in chemical reprocessing plants

By Y. Sousselier

Numerous studies have been made of the cost of a fuel cycle, but many of them are based on an *a priori* approach and are therefore to be treated with reserve. Thus, in the sector concerned with the treatment of irradiated fuels, two important cost components have but rarely been based on practical experience: the cost of transporting the fuels, and the maintenance costs of the reprocessing plant.

Investigations into transport costs are generally based on calculations that themselves depend on somewhat arbitrary data. In the paper, studies carried out in France on the transport of irradiated uranium between the reactors of Électricité de France (EDF) at Chinon and the retreatment plant at La Hague, and that of irradiated uranium from French research reactors to foreign retreatment plants, are reported. They show that by a suitable choice of containers and due attention to despatching procedures it is possible to reduce costs very considerably, either by combining rail and road transport or by increasing the capacity of the containers. An example is given of a container for swimming-pool pile elements which can move a complete core at a time, with highly beneficial effects on costs.

Studies on the maintenance costs of reprocessing plants are rarer still, although in direct maintenance plants they account for an appreciable fraction of the total cost of treatment. An attempt is made, on the basis of operational experience, to arrive at some idea of these costs. Only maintenance proper is considered, excluding ancillary operations such as the final decontamination of apparatus, the burial of contaminated material and radioprotection measures. Maintenance is divided into three sectors: mechanical maintenance; maintenance of electrical equipment; and maintenance of control and adjustment gear. In each case a distinction is made between manpower and supplies. In order to facilitate comparisons with other plants, an attempt is made to express maintenance costs as a percentage of the investment in each sector.

The intermittent nature of maintenance in a plant of this type is emphasized, this being due in particular to the inaccessibility of most of the equipment during operation.

Finally, some conclusions are drawn on the possible level of maintenance costs, and the steps that might be taken to reduce them in plants of the future.

Стоимость транспортировки облученного топлива и стоимость содержания завода химической переработки облученного топлива

И. Суселье

Стоимость топливного цикла является предметом многочисленных исследований, однако многие из них основываются на выводах *a priori* и, следовательно, нуждаются в доказательствах. Так, например, в отношении переработки облученного топлива важные составные элементы стоимости лишь в редких случаях определялись исходя из практического опыта. Это относится и к транспортным расходам, связанным с перевозками топлива, и к стоимости содержания завода по переработке топлива.

Исследования стоимости транспортировки облученного топлива основываются, как правило, на расчетах, сделанных по произвольным данным. Проведенные во Франции исследования стоимости транспортировки облученного урана от реакторов EDF в Шиноне до завода по переработке, находящегося в Ла-Аг, а также урана, облученного в исследовательских реакторах, до заводов по переработке, находящихся за границей, показывают, что можно было бы создать такие типы контейнеров и средств, которые позволили бы намного сократить транспортные расходы. Этого можно было бы добиться как путем комбинированных перевозок авто- и железнодорожным транспортом, так и путем увеличения полезной площади контейнеров. В качестве примера приводится транспортный контейнер для твэлов погружных реакторов, в котором можно перевозить целиком активную зону реактора, что значительно сокращает транспортные расходы.

Еще меньше исследований по определению стоимости содержания заводов по регенерации топлива, хотя на таких заводах это составляет значительную часть стоимости регенерационного цикла. По работе одного завода пытались определить стоимость его содержания. Были исключены все дополнительные операции, такие как, окончательная дезактивация оборудования, захоронение радиоактивных отходов, мероприятия по радиационной защите. Расходы на содержание завода были разделены на три категории: содержание машин, содержание электрооборудования и содержание контрольно-измерительной аппаратуры. В каждой из этих категорий отдельно рассматривались расходы на оплату рабочей силы и на содержание оборудования. Для сравнения с другими заводами попытались определить эти расходы в процент-

ном отношении к капиталовложениям по каждой из перечисленных категорий.

Изучение показало непостоянный характер расходов, связанных с содержанием заводов такого типа, который в основном объясняется недоступностью к большинству машин во время их работы.

И, наконец, исходя из этого изучения пытались сделать некоторые выводы в отношении того, что может составлять расходы на содержание заводов и как можно их уменьшить для будущих заводов.

A/64 Francia

Costes del transporte de los combustibles irradiados y costes de mantenimiento de una fábrica de tratamiento químico de los combustibles irradiados

por Y. Sousselier

El coste del ciclo de los combustibles ha constituido el objeto de muchos estudios, si bien algunos de ellos se han basado en estudios apriorísticos y han de ser enjuiciados, por tanto, con ciertas reservas. Así en la partida referente al tratamiento de los combustibles irradiados, existen elementos importantes del coste que no han sido precisados sino ocasionalmente como consecuencia de experiencias prácticas: el coste del transporte de los propios combustibles y el de mantenimiento de la fábrica.

Los estudios referentes al coste del transporte se basan generalmente en cálculos realizados a partir de datos un tanto arbitrarios. Se exponen los realizados en Francia para el transporte del uranio irradiado entre los reactores EDF de Chinon y la fábrica de tratamiento de La Hague y del uranio irradiado en los reactores experimentales hasta las fábricas de tratamiento extranjeras, mostrando cómo ha sido posible llegar a tipos de castillos de transporte y modalidades de envío que permiten disminuir los

costes en proporciones muy importantes. Esto ha sido posible bien por combinación de transportes por ferrocarril y por carretera o bien incrementando las capacidades unitarias de los castillos de transporte, mencionándose un castillo de transporte para los elementos de los reactores de tipo piscina, capaz de transportar de una vez el núcleo completo de un reactor, lo que implica una reducción sustancial del coste.

Los estudios que se refieren a los costes de mantenimiento de las fábricas de tratamiento son aún más escasos; ahora bien, en las fábricas de mantenimiento directo estos costes constituyen una fracción no despreciable del coste del tratamiento. Con la experiencia adquirida con el funcionamiento de una fábrica, se ha intentado determinar a cuanto podría ascender este coste. El estudio se ha limitado a la consideración del mantenimiento propiamente dicho, con excepción de ciertas operaciones que lleva anejas, tales como la descontaminación final de los aparatos y la colocación del material contaminado en un cementerio activo, operaciones ambas, de radioprotección propiamente dicha. El mantenimiento se ha desglosado en tres capítulos: mantenimiento mecánico, mantenimiento del instrumental eléctrico y mantenimiento de los aparatos de control y regulación. En cada uno de estos capítulos se ha hecho distinción entre los apartados correspondientes a la mano de obra y al material. Con objeto de poder hacer comparaciones con otras fábricas, se ha tratado de expresar los gastos de mantenimiento en tantos por ciento de las inversiones correspondientes a cada uno de los capítulos considerados.

Se ha puesto de manifiesto el carácter discontinuo que presenta el mantenimiento en una fábrica de este tipo, aspecto éste que se debe fundamentalmente a la inaccesibilidad de la mayoría de los aparatos durante el funcionamiento de la misma.

Finalmente, se ha intentado sacar algunas conclusiones de este estudio referentes a los posibles costos de mantenimiento y a los medios a adoptar conducentes a una disminución de los mismos en fábricas futuras.

Perspectives à long terme des coûts de traitement de l'uranium naturel irradié; tailles et localisations optimales des usines

par L. Thiriet*, C. Oger** et P. de Vaumas**

On sait que les filières françaises ne nécessitent pas du point de vue économique le traitement des combustibles irradiés. Il est néanmoins utile d'étudier l'économie du traitement de ces combustibles, en vue des futurs réacteurs surrégénérateurs qui ne seront viables que dans la mesure où le coût d'extraction du plutonium sera suffisamment faible.

Il importe donc d'examiner attentivement, par une étude aussi précise que possible, ce coût d'extraction qui pèsera d'un poids certain sur les décisions qui devront être prises quant à la date de mise en service des réacteurs à neutrons rapides utilisant le plutonium.

L'importance des programmes d'usines d'élaboration et de retraitement des combustibles nucléaires aura des répercussions sensibles sur les coûts de l'énergie atomique. Leur optimisation est donc particulièrement souhaitable.

La présente communication est consacrée à l'étude d'un de ces programmes optimaux: celui des usines de traitement de l'uranium naturel irradié, associées à des centrales nucléaires à uranium naturel-graphite-CO₂. Elle comprendra l'étude des perspectives à long terme des coûts de traitement de l'uranium naturel irradié, celle des tailles et des localisations optimales des usines nécessaires, et enfin un aperçu des possibilités de généralisation de la méthode utilisée, notamment à un ensemble de plusieurs programmes de centrales nucléaires.

PERSPECTIVES À LONG TERME DES COÛTS DE TRAITEMENT DE L'URANIUM NATUREL IRRADIÉ

Considérations générales

Pour examiner les coûts possibles à long terme de traitement de l'uranium naturel irradié, il est nécessaire d'élaborer une méthode d'analyse des structures économiques des projets ou réalisations existantes et de prévision de l'influence de la taille des usines futures sur ces structures, donc sur leur coût. Nous évoquons successivement la méthode utilisée et les résultats obtenus.

La méthode d'analyse et de prévision utilisée

Résumons rapidement cette méthode, inspirée de celles de Lang et de Bach couramment pratiquées

* Commissariat à l'énergie atomique.

** Saint-Gobain Nucléaire.

dans l'industrie chimique et qui a été présentée plus en détail en septembre 1963 [1].

Les usines de traitement des combustibles irradiés, comme d'ailleurs la plupart des installations industrielles, ne sont pas constituées d'un seul atelier de production, fabriquant un produit unique (et des services généraux correspondants), mais d'une suite de fabrications ou traitements intermédiaires, chacun d'eux relatif à une fonction définie, et le plus souvent unitaire.

Les coûts d'investissement sont analysés, tant au niveau de chaque atelier de production qu'à celui de l'usine complète, par catégories de travaux et de services.

On distingue le matériel principal, non monté, des ateliers de production (dont le coût est désigné par P , c'est-à-dire notamment dissolveurs, mélangeurs-décanteurs, évaporateurs, filtres, etc.). Ce matériel principal est une caractéristique essentielle du type de procédé utilisé et du flux de production, donc de la taille de l'usine ou de l'atelier considéré. Les autres postes du coût direct des ateliers de production peuvent être indexés sur P . Ce sont: le montage du matériel principal; les terrassements et le gros œuvre; le second œuvre et l'équipement classique de bâtiment; la maçonnerie (y compris les charpentes); la tuyauterie-robotique; les installations électriques; le contrôle régulation; les protections biologiques; l'équipement spécial nucléaire (prises d'échantillon, boîtes à gants).

Les coûts des services généraux, structurés de la même manière, et les coûts indirects (frais d'architecte industriel, frais de démarrage, intérêts intercalaires, aléas) se rapportent aux investissements et peuvent également être indexés sur la valeur P du matériel principal des ateliers de production.

Enfin, on examine séparément les frais d'aménagement du site, de traitement des effluents et des stockages, qui ne sont pas liés seulement à la capacité de production (donc à P).

Les coûts d'exploitation (hors amortissements) sont analysés en deux types de nature économique essentiellement différente:

1. Les frais proportionnels, qui dépendent directement du flux de production de l'usine (les réactifs et ce que l'on nomme souvent les utilités, c'est-à-dire la vapeur, l'énergie, l'eau, l'air comprimé);

2. Les frais fixes, qui comprennent: a) la main-d'œuvre et les frais généraux s'y rattachant directement, pour lesquels les dépenses en fonction de la taille varient selon le type d'exploitation, d'entretien et de sécurité choisis; b) ce qui dépend de l'investissement (l'entretien, les assurances). Ces dépenses peuvent être considérées comme proportionnelles aux investissements.

Cette analyse est faite également comme pour les coûts d'investissements soit au niveau de chaque atelier de production, soit à celui de l'usine complète.

La méthode permet, en examinant les structures des coûts d'usines de tailles différentes, d'étudier l'influence économique de la taille.

Il peut être commode de caractériser cette influence par une expression simplifiée du type suivant:

$$\frac{C_2}{C_1} = \left(\frac{t_2}{t_1}\right)^\alpha$$

C_1 et C_2 représentant les éléments de coûts relatifs aux tailles t_1 et t_2 (exprimés en tonnes d'uranium naturel irradié traité par jour).

D'après les résultats obtenus et nos estimations, les exposants pourraient être les suivants:

- $\alpha = 0,4$ si C_1 et C_2 représentent les coûts d'investissement;
- $\alpha = 0,3$ si C_1 et C_2 représentent les dépenses annuelles liées à la main-d'œuvre;
- $\alpha = 0,4$ si C_1 et C_2 représentent les frais annuels d'exploitation fixes, proportionnels aux investissements;
- $\alpha = 1$ si C_1 et C_2 représentent les frais annuels d'exploitation proportionnels à la production.

Estimation des coûts de traitement de l'uranium naturel irradié en France selon la taille des usines

Il s'agit ici d'usines à objectifs purement civils dont les décisions de construction pourraient être prises dans les années qui viennent.

Les chiffres évoqués représentent des coûts en tendance. Les résultats obtenus sont les suivants*:

Taille de l'usine	1 t/j	2 t/j	3 t/j	10 t/j	20 t/j
Investissements (10^6 F)	145	190	225	360	475
Frais d'exploitation (10^6 F/an)	10	15	19	38	61
Coût de traitement F/kg U ^a	85	57	45	25	18
(en \$/kg U)	17	11	9	5	3,5

* En admettant un taux d'amortissement de 10% par an, correspondant sensiblement à un amortissement en 15 ans et un taux d'intérêt de 7% par an.

COÛTS DE TRANSPORT DE L'URANIUM NATUREL IRRADIÉ

L'estimation prévisionnelle des coûts de traitement de l'uranium naturel irradié selon la taille des usines ne suffit pas à elle seule à fournir les éléments de coûts nécessaires à la détermination de la taille et de

* Voir aussi fig. 1.

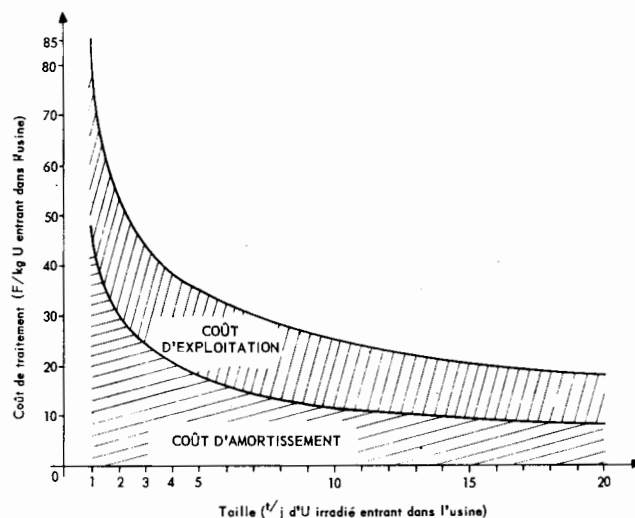


Figure 1. Coût de traitement de l'uranium naturel irradié en fonction de la taille des usines

la localisation des usines à mettre en service pour satisfaire des besoins variables dans le temps. Il faut tenir compte des coûts de transport des combustibles irradiés des lieux de production aux sites des usines de traitement.

La structure de ce coût est analysée dans la communication de Y. Sousselier à la présente Conférence [2] et nous nous limitons à en rappeler les résultats.

Selon cette étude, les coûts de transport actuels de l'uranium naturel irradié sont de l'ordre de 32 francs par tonne d'uranium et par kilomètre.

Il faut souligner que ce chiffre s'entend pour des transports très simples, de courte durée, impliquant un minimum de manutentions. L'expérience montre que les prix peuvent varier assez vite lorsqu'on s'écarte de ces conditions.

TAILLES ET LOCALISATIONS OPTIMALES DES USINES DE TRAITEMENT DE L'URANIUM NATUREL IRRADIÉ ASSOCIÉES À UN PROGRAMME DONNÉ DE CENTRALES NUCLÉAIRES

Exposé du problème

Le problème posé est le suivant: étant donné, d'une part, un programme de centrales nucléaires fixé dans le temps et dans l'espace, c'est-à-dire selon une cadence et une répartition géographique déterminées, et d'autre part les coûts de traitement et de transport des combustibles irradiés que nous venons d'indiquer, quel est le programme optimal d'usines de traitement associées à ces centrales, c'est-à-dire quelles sont les tailles et les localisations les meilleures de ces usines ainsi que la cadence la plus économique de leur mise en service (voir fig. 2)?

On remarquera que la fixation du programme de centrales nucléaires détermine les quantités d'uranium irradié à traiter. Nous avons choisi, à titre d'exemple, le programme suivant de production d'électricité (correspondant à une hypothèse pessimiste de développement de l'énergie nucléaire):

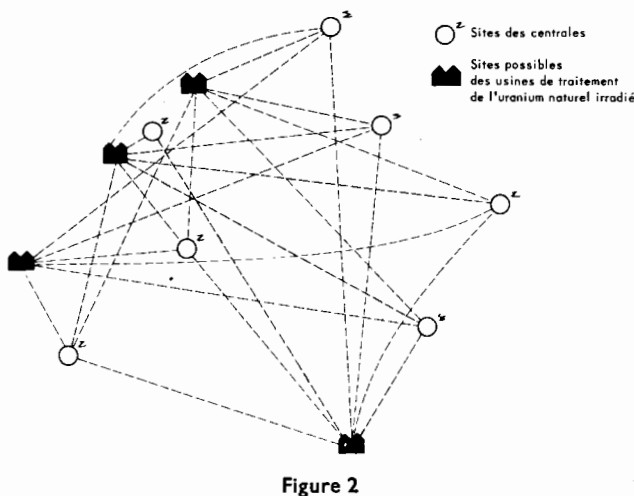


Figure 2

Années	Puissances nucléaires installées en MW(e)
1965	400
1970	1 400
1975	3 000
1980	7 000
1985	16 000
1990	25 000
1995	31 000

De plus, les localisations possibles d'usines de traitement ne sont pas quelconques et dépendent essentiellement de diverses conditions, principalement géographiques et météorologiques: l'étude systématique montre généralement que, dans un pays de dimension moyenne, le nombre des sites envisageables est assez limité. Dans l'exemple illustré ici, nous n'avons retenu que quatre sites, désignés par les lettres A, B, C, D, comme présentant les conditions voulues, ce qui a permis de limiter raisonnablement les calculs.

La méthode séquentielle d'optimisation des programmes d'usines

La méthode d'optimisation utilisée, empruntée aux travaux du mathématicien R. Bellman, est celle de la « programmation dynamique » ou séquentielle [3]. Nous nous bornerons à rappeler son principe de base, dit d'« optimalité », voisin de celui de Fermat en optique géométrique, et selon lequel une politique optimale se décompose en sous-politiques optimales. C'est ainsi que, si on considère n phases successives de décisions possibles, l'optimum à la phase n peut être obtenu par l'exploration systématique des optimums successifs aux phases 1, 2, ... $n-1$.

Pour un programme correspondant à un horizon fixé, il existe une quantité donnée d'uranium naturel irradié à affecter à un certain nombre de sites: A, B, C, D. On ne considère tout d'abord que deux de ces sites, A et B, et on recherche l'affectation optimale de cet uranium irradié et les tailles d'usines correspondantes.

Si on considère, par exemple, le début du programme, le calcul s'effectue de la manière suivante.

L'année 1 du programme, une seule usine peut être envisagée en A ou en B pour satisfaire les besoins. On évalue les dépenses correspondantes (coûts d'investissement, d'exploitation de cette usine et de transport des combustibles) jusqu'à la fin du programme (l'horizon H) en tenant compte du renouvellement éventuel de l'usine si H est situé au-delà de sa durée de vie supposée. Ces dépenses sont actualisées et cumulées l'année 0.

Si on considère maintenant la quantité à retraiter l'année 2, deux solutions sont possibles: a) on conserve l'usine construite l'année 1 en A ou en B à laquelle on ajoute une usine supplémentaire l'année 2 en A ou en B; b) on décide de construire dès l'année 1 en A ou en B une usine plus grosse, donc plus économique, mais qui ne fonctionnera la première année qu'à capacité réduite.

On compare les coûts de l'une et de l'autre solution, évalués comme précédemment, et on retient l'optimum.

Pour l'année 3 et les suivantes, on continue le même processus. On introduit ensuite successivement les sites C et D pour obtenir la solution globale.

L'utilisation de calculatrices permet évidemment de déterminer un optimum rigoureux. Mais compte tenu des incertitudes liées aux prévisions à long terme qui donnent un caractère illusoire à un tel optimum, on a préféré utiliser cette méthode qui fournit pas à pas les conséquences économiques des choix effectués et permet de définir des solutions avec un certain pragmatisme, sans trop s'écarter des optimums théoriques.

Quelques résultats obtenus

Nous avons été amenés à construire un modèle, un mécanisme permettant de déterminer la politique et les sous-politiques optimales dans un contexte technique et économique donné, ainsi que la sensibilité de l'optimum aux hypothèses adoptées.

Le programme d'énergie nucléaire installée est celui indiqué précédemment. Quatre sites possibles (A, B, C, D) d'usines de traitement ont été retenus. Les hypothèses économiques sont les suivantes:

Horizon: 30 ans;

Durée de vie des usines: 15 ans;

Taux d'actualisation: 7%;

Coût de transport: 32 F/t-km.

La solution trouvée est:

Années	1965-1979	1980-1995
Taille des usines (en t/j d'uranium)	4	17 ^a
Localisation	A	A

^a Des chiffres tels que 17 t/j et 26 t/j, qui dépassent largement les capacités habituellement évoquées, sont parfaitement concevables sur le plan technique, compte tenu des programmes futurs et de la rareté des sites. Il faut se préparer à de telles capacités.

On peut remarquer la stabilité des résultats obtenus vis-à-vis de certaines variations des paramètres économiques du problème.

Si le coût de transport s'abaissait aux alentours de 20 F/t-km ou si le taux d'actualisation était porté de 7 à 10%, ou si l'horizon était de 40 ans au lieu de

30 ans, cette solution demeurerait inchangée: mais dans cette dernière éventualité, une usine de 26 t/j devrait être mise en service à partir de 1996.

Compte tenu de la faiblesse relative des coûts de transport par rapport aux coûts de traitement, il s'avère qu'il est préférable de construire *une seule usine* de taille suffisante pour satisfaire la demande pendant toute sa durée de vie, et qu'une seule usine, mais de taille plus importante, devra prendre la relève sur le même site à la fin de la vie de la première.

Il faut particulièrement souligner la stabilité de la politique optimale à court ou à moyen terme à la variation de l'horizon.

Les résultats restent néanmoins sensibles à l'accroissement des coûts de transport et la durée de vie des usines.

Nous venons de voir que, dans les cas précédents, la politique optimale à court et à moyen terme est relativement indépendante de certaines variations des paramètres économiques étudiés.

Cette stabilité est beaucoup moins grande vis-à-vis de l'accroissement du coût de transport et de la variation de la durée de vie des installations.

Il convient de souligner que, si le coût de transport était plus élevé par suite de frais importants de manutention d'ailleurs très difficiles à préciser actuellement, la politique optimale serait fortement perturbée; c'est ainsi que pour des frais de transport de l'ordre de 50 F/t-km*, il s'avère qu'une seconde usine doit être construite sur le site B, avant la fin de la vie de la première, localisée en A.

La politique optimale à court et à moyen terme est très sensible à la durée de vie supposée des usines. Si cette durée de vie était de 25 ans au lieu de 15 ans, la solution optimale consisterait à construire une usine de 14 t/j en A de 1965 à 1989, puis de 17 t/j, toujours en A, de 1989 à 1995.

Si on désire stocker l'uranium naturel irradié et le traiter seulement en 1980 (date possible de démarrage accéléré des réacteurs à neutrons rapides), le modèle permet de trouver la solution la plus économique. Le stockage pendant 15 ans doit en effet être prévu en A (minimisation des frais de transport). L'usine à prévoir l'année 15 sera également située en A. Sa taille dépendra seulement de la quantité d'uranium naturel irradié à traiter la dernière année de sa durée de vie supposée. Le stock d'uranium accumulé pourra être absorbé sans difficulté étant donné le mauvais facteur de charge de l'usine dans les premières années de son fonctionnement.

En conclusion, pour le programme d'énergie nucléaire installée étudié, et avec les hypothèses retenues, le site A est toujours à retenir, et la taille optimale de l'unique usine à construire ne dépend pratiquement que de l'hypothèse faite, on pourrait presque dire le pari effectué, sur la durée de vie de cette usine.

* Le coût de 32 F/t-km que nous avons évoqué précédemment correspond à 2 \$/kg U pour un parcours très simple en France. Les chiffres habituellement cités pour les transports en Europe font état de 5 à 6 \$/kg U, pour des distances un peu supérieures et impliquant surtout des manutentions plus compliquées.

EXTENSIONS POSSIBLES DE LA MÉTHODE UTILISÉE

Nous avons étudié les localisations, les tailles et les cadences de mise en service optimales des usines de traitement de l'uranium naturel irradié associées à un programme de centrales nucléaires donné. Nous avons situé la sensibilité de l'optimum obtenu à certaines des hypothèses adoptées (coût de transport, choix de l'horizon, taux d'actualisation). L'influence sur la séquence d'usines optimale de son année de démarrage et des divers programmes possibles d'énergie nucléaire installée peut être appréciée d'une manière analogue.

La méthode élaborée s'analyse essentiellement comme un mécanisme général de détermination de l'optimum dans des conditions techniques et économiques fixées. Elle permet, en outre, d'évaluer les pertes économiques résultant du choix pour des raisons autres qu'économiques d'une politique non optimale.

L'exemple d'application retenu (le traitement de l'uranium naturel irradié) supposait une demande en plutonium à satisfaire strictement chaque année ou, ce qui revient au même, des quantités d'uranium naturel irradié à traiter effectivement chaque année. Cette hypothèse est celle de l'existence d'un système complémentaire de centrales à neutrons thermiques productrices d'uranium irradié, donc de plutonium et de centrales à neutrons rapides productrices et consommatrices de plutonium, mais essentiellement consommatrices dans les premières décades de leur développement (compte tenu de l'importance des premières charges en plutonium nécessaires à l'extension de ces programmes de centrales). Ce système est supposé autarcique du point de vue du plutonium, aucun apport extérieur de ce métal n'étant envisagé.

L'étude des usines de traitement des combustibles irradiés au plutonium provenant des réacteurs sur-régénérateurs, associées à ces programmes de réacteurs doit être, elle aussi, justiciable de la même approche. Par contre, le retraitement des éléments combustibles des réacteurs de recherches (du type MTR) peut être envisagé d'une manière plus souple. Ces combustibles peuvent en effet être stockés, la récupération de l'uranium 235 contenu différée, l'uranium enrichi nécessaire aux réacteurs de recherches étant disponible sur le marché extérieur que constituent les possibilités commerciales américaines. Ce modèle économique se rapprochera alors du cas le plus général où un ensemble nouveau de production peut s'insérer dans le cadre d'une économie de marché.

Dans le problème que nous avons étudié et dans les exemples que nous venons d'évoquer, les quantités annuelles de combustibles irradiés à traiter sont supposées données; le système d'usines associées a pour fonction de restituer chaque année les matières fissiles contenues dans ces combustibles. Cette fonction peut éventuellement être remplie en faisant appel à des approvisionnements extérieurs (éléments à uranium enrichi) et en modifiant la cadence de mise en service des usines.

Mais, dans tous les cas, les quantités de combustibles irradiés à traiter sont supposées fixées chaque année. Cette hypothèse a la signification économique suivante: on détermine séparément les programmes optimaux de centrales nucléaires à neutrons thermiques et rapides (compte tenu des disponibilités en plutonium des premières et des besoins des secondes) et ceux des usines de traitement de l'uranium naturel irradié produisant le plutonium.

Ces évaluations séparées peuvent conduire à des pertes économiques qu'une optimisation globale éviterait. Cette dernière en effet doit faire apparaître les conséquences d'un retard éventuel dans le traitement de l'uranium irradié, donc dans la disponibilité en plutonium, susceptible de porter atteinte au développement des centrales utilisant ce dernier combustible, ou au contraire les conséquences d'une utilisation non optimale des usines de traitement.

Les localisations et les tailles des usines de traitement des combustibles irradiés associées à des programmes séparés de centrales nucléaires peuvent de plus être combinées au mieux en tenant compte de l'intégration possible sur les mêmes sites et de la polyvalence éventuelle de ces usines.

Il est alors possible de déterminer des optimums globaux de programmes de centrales et d'usines conduisant à des gains économiques par rapport aux optimums séparés.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier M^{lle} F. Robin, stagiaire universitaire au Commissariat à l'énergie atomique, dont la collaboration a été particulièrement précieuse pour mener à bien la partie mathématique de cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

1. Thiriet, L., Jouannaud, C., Couture, J., Duboz, J., et Oger, C., *Coûts d'investissements et d'exploitation des usines de retraitement de l'uranium naturel irradié*, Société européenne d'énergie atomique, Colloque élargi « Cycles de combustibles pour les réacteurs de puissance », Baden-Baden, 9-14 septembre 1963.
2. Sousselier, Y., Allès, M., Idée, M., Martinet, R., Capet, M., et Aupetit, A., *Coût de transport des combustibles irradiés et coût d'entretien d'une usine de traitement chimique des combustibles irradiés*. Voir les présents Actes, P/64, vol. 11.
3. Bellman, R. E., *Dynamic Programming*, Princeton University Press (1957); Bellman, R. E., et Dreyfus, S. E., *Applied Dynamic Programming*, *ibid.* (1962).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/98 France

Long term developments in the cost of processing irradiated natural uranium and their bearing on optimum size and siting of plants

By L. Thiriet et al.

The aim of this paper is to help solve the problem of the choice of optimum sizes and sites for spent nuclear fuel processing plants associated with atomic power plant programmes already implemented.

First, the structure of the capital and operating costs of plants for processing irradiated natural uranium is studied, together with the influence of plant size on costs and cost structures. Transport costs from reactor site to treatment plant must be added to the processing costs. Any attempt to achieve a minimum cost for the total production of a country or group of countries must therefore take into account both the size and the location of the plants. The foreseeable transport charges and their structure (freight, insurance, and container cost and depreciation) for spent natural uranium are given.

Secondly, the optimum size and locations of plants are determined for a variety of annual spent fuel reprocessing programmes. The sensitivity of the results to the basic assumptions regarding processing

costs, transport charges, the year in which the plant programme is inaugurated, and the length of the treatment period considered is also tested. This rather complex problem, of a combinative nature, is solved by dynamic programming methods; and it is shown that these methods can also be applied to the problem of selecting the optimum sizes and locations of processing plants for MTR type fuel elements, associated with research-reactor programmes, as well as to future plutonium fuel-element processing plants associated with breeders.

Thirdly, the case where yearly extraction of the plutonium contained in the irradiated natural uranium is not compulsory, so that some stockpiling of the fuel is acceptable for a few years, permitting delayed processing, is examined. The load factor of such treatment plants is greatly improved by comparison with that of plants where the plutonium requirement has to be strictly met every year.

Allowing for the cost of stockpiling the spent natural uranium, an optimum rhythm of operation and optimum sizes for spent fuel processing plants are arrived at which differ from those given in the second part of the paper.

The indirect effect of these retreatment programmes on the availability of plutonium, and therefore on the possibility of embarking upon plutonium-burning reactor programmes, must be given special weight.

A/98 Франция

Долгосрочные прогнозы стоимости переработки облученного природного урана

Л. Тирье *et al.*

Цель настоящего сообщения — внести вклад в решение проблемы выбора оптимальных размеров и размещения заводов для переработки облученного ядерного топлива, связанных с программой производства электроэнергии.

В первой части рассматриваются капитальные затраты и эксплуатационные расходы на заводах по переработке облученного природного урана, влияние размеров заводов на стоимость и издержки производства. К стоимости переработки облученного природного урана добавляется стоимость транспортировки облученного топлива от места его производства до заводов для переработки.

Поиски минимальной стоимости производства одной страной или группой стран включают размер и размещение заводов. Указывается расчетная стоимость транспортировки облученного природного урана и из чего она складывается (транспорт, страхование, стоимость и амортизация контейнеров).

Во второй части определяются оптимальные размеры и размещение заводов по переработке топлива (для различных количеств облученного топлива, которые будут перерабатываться ежегодно) и зависимость их от основных гипотез, касающихся стоимости переработки, стоимости транспортировки, года начала программы заводов. Довольно сложная проблема, охватывающая несколько факторов, разрешается путем применения методов динамического программирования. Авторы показывают, что эти методы можно применить также к проблеме выбора оптимальных размеров и размещения заводов по переработке тепловыделяющих элементов типа используемых в реакторе МТР, связанных с программами исследовательских реакторов, а также к будущим заводам по переработке плутониевых тепловыделяющих элементов из реакторов-размножителей.

В третьей части рассматривается случай, когда не предполагают ежегодно извлекать плутоний, содержащийся в облученном природном уране, и когда можно допустить хранение тепловыделяющих элементов в течение нескольких лет; это несколько меняет технологию переработки. Коэффициент загрузки на таких заводах значительно лучше по сравнению с коэффициентом загрузки на заводах, где потребность в плутонии строго удовлетворяется каждый год.

Учитывая стоимость хранения облученного природного урана, авторы показывают, что существуют оптимальные размеры заводов по переработке облученного топлива, отличающиеся

от оптимальных размеров, описанных во второй части.

В частности, следует учитывать косвенное влияние этих программ переработки на запасы плутония, а следовательно, на возможности осуществления программ по реакторам, использующим плутоний.

A/98 Francia

Perspectivas a largo plazo de los costes de tratamiento del uranio natural irradiado; tamaño y emplazamiento óptimos de las fábricas

por L. Thiriet *et al.*

El objeto de esta memoria es el de contribuir a la resolución del problema de la elección del tamaño y del emplazamiento óptimos de las fábricas de tratamiento de los combustibles nucleares irradiados, que plantean los programas de potencia eléctrica instalada.

En la primera parte se estudia el desglose de los gastos de primer establecimiento y de explotación de las fábricas de tratamiento de uranio natural irradiado, la influencia del tamaño de las fábricas sobre dichos costes y su desglose. Al coste del tratamiento del uranio natural irradiado hay que añadir el coste del transporte del combustible irradiado desde el lugar de producción a la fábrica de tratamiento.

La determinación del coste mínimo para la producción de un país o de un conjunto de países, hace intervenir, a la vez, el tamaño y el emplazamiento de las fábricas. Se indican los costes de transporte previsible para el uranio natural irradiado y el desglose de estos costes (transportes, seguros, coste y amortización de los recipientes).

En la segunda parte y para diferentes programas anuales de tratamiento de combustible irradiado, se determina el tamaño y el emplazamiento óptimos de las fábricas de tratamiento y cómo dependen estos resultados de las hipótesis de partida referentes al coste del tratamiento, al coste del transporte, al año de iniciación del programa de construcción de las fábricas y a la capacidad elegida. El problema de naturaleza combinatoria, bastante complejo, se resuelve por aplicación de los métodos de la programación dinámica. Se demuestra que los métodos son igualmente aplicables al problema de la elección del tamaño y del emplazamiento óptimos de las fábricas de tratamiento de elementos del tipo MTR, correspondientes a los programas de reactores de investigación, así como a las futuras fábricas de tratamiento de elementos de plutonio de los reactores reproductores.

En la tercera parte se estudia el caso de que no se imponga a la fábrica la necesidad de extraer, cada año, el plutonio contenido en el uranio natural irradiado y que se pueda admitir cierto almacenamiento de combustible durante algunos años, lo que da lugar a un tratamiento diferido. El factor de carga de tales fábricas mejora mucho en comparación con el de las fábricas que

deben satisfacer estrictamente, cada año, la demanda de plutonio.

Se demuestra, teniendo en cuenta los costes de almacenamiento del uranio natural irradiado, que existe un número y un tamaño de las fábricas de tratamiento de combustibles irradiados óptimos,

diferentes del caso considerado en la segunda parte.

Particularmente debe tenerse en cuenta el efecto indirecto de estos programas de tratamiento sobre la disponibilidad de plutonio y, por lo tanto, sobre las posibilidades de realización de los programas de reactores que utilicen este plutonio.

Facteurs essentiels d'une économie nucléaire balancée (réacteurs thermiques et surgénérateurs)

par R. Gibrat*

Le rapport de l'Atomic Energy Commission des États-Unis au président Kennedy en date du 20 novembre 1962 (*Civilian Nuclear Power*) a créé dans le monde entier un mouvement très important de réflexions et de discussions autour du très long terme de l'économie nucléaire.

Des articles précurseurs très rares comme celui de la référence [1] de notre bibliographie n'avaient pas à leur parution attiré l'attention, mais sont maintenant étudiés avec soin. Des articles nouveaux se font chaque jour de plus en plus nombreux [2, 3, 4]. Pour notre part, nous avons tenté dans plusieurs articles (références [6, 8, 12]) d'aller aussi loin que possible dans l'analyse du futur. Mais ce n'est que progressivement que nous avons perçu le rôle essentiel pour le développement des réacteurs surgénérateurs des trois facteurs: pertes de matières fissiles, immobilisation dans les inventaires, délais de retraitement et de fabrication.

Le rapport établit les équations correspondant à ces problèmes, fixe leur dépendance en fonction du taux de croissance de l'économie nucléaire totale et calcule les taux de pénétration des surgénérateurs pour des valeurs raisonnables des divers paramètres.

ANALYSE SIMPLIFIÉE

Il nous faut d'abord analyser soigneusement le processus d'une économie balancée c'est-à-dire comprenant uniquement un type de convertisseur et un type de surgénérateur. Notons à l'instant t : $N(t)$, $T(t)$ et $F(t)$ les puissances installées nucléaires totales, en convertisseurs, en surgénérateurs, en MW(e).

Trois paramètres vont, dans cette analyse simplifiée, caractériser les données physiques de l'économie nucléaire balancée.

1. Production de plutonium fissile *nette* d'un convertisseur en kg par MW(e) et par an..... C_1
2. Production de plutonium fissile *nette* d'un surgénérateur, en kg par MW(e) c'est-à-dire après reconstitution des éléments fissiles brûlés dans le réacteur C_2
3. Charge initiale en plutonium fissile d'un surgénérateur en kg par MW(e), y compris inventaires divers S

L'équation exprimant qu'il n'y a ni formation, ni utilisation de stock est:

$$S \frac{dF(t)}{dt} = C_1 T(t) + C_2 F(t) \quad (1)$$

Il est habituel [8, 12], d'étudier le cas où $N(t)$ varie exponentiellement suivant une formule telle que $N(t) = N(0)e^{\lambda t}$.

Ce modèle exponentiel est très général, λ lentement variable équivaut à remplacer les courbes de croissance par la suite de certaines de leurs tangentes, $N(t)$ étant exprimé en coordonnées logarithmiques. L'équation (2) donne immédiatement une des solutions correspondant au problème après avoir éliminé $T(t)$ [12].

$$\frac{F}{N_0} = p_0 (e^{\lambda t} - e^{-\beta t}) + F_0 e^{-\beta t} \quad (2)$$

avec:

$$p_0 = \frac{C_1}{C_1 - C_2 + \lambda S} \text{ et } \beta = \frac{C_1 - C_2}{S}$$

p_0 représente la part limite des surgénérateurs, F_0 est la valeur à l'instant zéro de la puissance installée en surgénérateurs.

La discussion des conditions de validité de cette proportion limite est assez délicate [8].

Nous y avons démontré, pour une situation technique caractérisée par les paramètres C_1 , C_2 , S et une situation économique définie par λ , qu'il existe, suivant les valeurs des paramètres, soit une économie pure de surgénérateurs produisant un excès de plutonium ou utilisant du plutonium extérieur, soit une économie balancée de *durée limitée* débouchant au bout d'un temps plus ou moins long sur une économie où tous les réacteurs nouveaux sont des surgénérateurs, soit enfin une économie balancée comprenant indéfiniment les deux types.

Une autre conséquence de l'équation d'équilibre du plutonium dans une économie balancée est intéressante: *les surgénérateurs ont d'autant plus de difficultés à prendre une part dans le nucléaire que le taux de croissance du nucléaire total est plus élevé.*

Le temps t_0 nécessaire pour atteindre pratiquement cette limite décroît très vite quand λ croît, aussi pour atteindre 95% de la limite pour $F_0 = 0$ on a:

$$t_0 = \frac{3S}{C_1 - C_2 + \lambda S} \quad (3)$$

INTRODUCTION D'UN DÉLAI γ

En fait, il faut un certain délai γ entre la mise en route d'un réacteur rapide ou non et le moment où

* Directeur général d'INDATOM (Groupement pour l'industrie atomique, Paris).

on peut disposer d'éléments de combustibles contenant le plutonium récupéré [5].

L'équation d'équilibre devient:

$$S \frac{dF(t+\gamma)}{dt} = C_1 N(t) - (C_1 - C_2) F(t) \quad (1bis)$$

puisque le déchargement d'un réacteur en t donne des éléments de combustibles utilisables pour la charge initiale à l'instant $(t + \gamma)$.

La limite p_0 devient [8, 12]:

$$p_1 = \frac{C_1}{C_1 - C_2 + \lambda e^{\lambda\gamma} S} \quad (2bis)$$

L'influence du retard γ se traduit par la transformation de λ en $\lambda e^{\lambda\gamma}$ ce qui diminue très sensiblement pour les grands taux de croissance les valeurs de p .

Pour avoir le nouveau temps d'attente, il faut remplacer dans (3) $(C_1 - C_2)$ par la quantité $S\mu$ tel que:

$$S\mu e^{-\mu\gamma} = C_1 - C_2$$

Pour $\lambda = 0,21$ un peu inférieur au décuplement en 10 ans prévu par EURATOM, le taux de pénétration limite est pour les valeurs nouvelles des coefficients la moitié seulement du taux calculé sans délais. Le rôle du délai est donc fondamental.

INTRODUCTION DES DIVERS DÉLAIS ET PERTES

γ est insuffisant; en effet:

a) à l'instant de mise en service d'un réacteur rapide il faut une charge initiale R par unité de puissance (nous écrivons ici R et non S comme ci-dessus pour bien marquer que R ne comprend pas le plutonium immobilisé en dehors du réacteur).

b) Le déchargement des éléments combustibles irradiés ne commence pas à la mise en route du réacteur, il faut une certaine durée d'irradiation et surtout l'équilibre neutronique du réacteur ne s'obtient qu'après un long délai. Quand l'équilibre est atteint le réacteur rapide consomme par unité de temps $\frac{R}{a}$, a

étant la durée moyenne de séjour de la charge, et produit par unité de temps $C_2 + \frac{R}{a}$, C_2 étant comme

ci-dessus la production nette. Une loi compliquée devrait caractériser la période avant l'équilibre où la charge est mal utilisée, mais on peut raisonnablement représenter dans l'état actuel de nos connaissances la marche d'un réacteur en supposant que pendant un temps δ on ne le décharge pas mais qu'ensuite le déchargement reste constant égal à $C_2 + \frac{R}{a}$. Nous admettons donc implicitement que le chargement et déchargement sont continus et que la durée de vie des réacteurs est infinie (pas d'obsolescence).

c) Il existe aussi un délai entre le moment du déchargement des combustibles irradiés et le moment où le plutonium correspondant reviendra dans un réacteur sous forme d'éléments neufs.

d) A chaque recyclage, il y a des pertes de matières fissiles. La référence [10] contient sur ce sujet des renseignements précieux proposant trois hypothèses

que nous appellerons ici faible, moyenne et forte (pertes totales par cycle respectivement 2,7, 5,0 et 15,0% valables en fait quel que soit le taux de combustion).

Pour un taux de combustion de 5% (42 500 MWj/t), la perte par cycle est égale à l'utilisation dans l'hypothèse moyenne et trois fois plus forte dans l'hypothèse forte. Les références américaines [4, 5] considèrent comme normal d'atteindre pour les premiers surgénérateurs industriels à chaque cycle une utilisation égale à la moitié des pertes, ils sont ainsi pour 1980 à mi-chemin des hypothèses moyenne et forte.

Nous introduisons donc au lieu de γ quatre nouveaux paramètres a , durée de séjour, δ délai avant déchargement, ϵ durée de traitement et k coefficient de pertes. Il est facile d'écrire l'équation remplaçant (1) ou (1bis). Nous admettons par simplicité les mêmes valeurs de a , δ et γ pour les réacteurs thermiques.

Entre les instants t et $t + dt$ il nous faut assurer d'une part la charge initiale d'une puissance dF en rapides, d'autre part le rechargement continu de tous les rapides ayant été mis en service au moins depuis un temps δ soit $F(t - \delta)$.

Le plutonium de ces charges proviendra du déchargement exécuté un temps ϵ avant c'est-à-dire des réacteurs mis en marche $\epsilon + \delta$ avant, mais il faudra affecter ces quantités du coefficient $1 - k$ pour tenir compte des pertes. La nouvelle équation d'équilibre de plutonium devient:

$$R \left[\frac{dF(t)}{dt} + \frac{F(t - \delta)}{a} \right] = (1 - k) \left[C_1 T(t - \delta - \epsilon) + \left(C_2 + \frac{R}{a} \right) F(t - \delta - \epsilon) \right] \quad (1ter)$$

Cette équation n'est évidemment valable que pour $t > \delta + \epsilon$, c'est-à-dire à partir du moment où on a commencé à disposer d'éléments de combustibles neufs provenant d'éléments irradiés préalablement. Il est facile d'écrire les équations valables pour t compris entre δ et $\delta + \epsilon$ et t compris entre 0 et δ . Le calcul des stocks nécessaires est facile, nous ne le ferons pas ici.

Un nouveau terme apparaît donc $\frac{R}{a} F(t - \delta)$; il a sa contre-partie dans l'apparition de $(1 - k) \frac{R}{a} F(t - \delta - \epsilon)$ au deuxième membre.

La nouvelle valeur limite du taux de pénétration est:

$$p = \frac{C_1}{C_1 - C_2 + R \left[(\lambda e^{\lambda\delta} + \frac{1}{a}) \frac{e^{\lambda\epsilon}}{1 - k} - \frac{1}{a} \right]} \quad (2ter)$$

L'équation donnant le temps d'attente t_0 est toujours l'équation (4) où $C_1 - C_2$ est remplie par $S\mu$ tel que:

$$\left(\mu e^{-\mu\delta} - \frac{1}{a} \right) e^{-\mu\epsilon} = (1 - k) \left(\frac{C_1 - C_2}{R} - \frac{1}{a} \right) \quad (4bis)$$

L'étude des différents régimes possibles se fait comme dans [12] introduisant des diagrammes semblables sur lesquels nous n'insisterons pas, l'équation

$\lambda(1-p) + \mu(F_0 - p) = 0$ jouant toujours le rôle essentiel.

EXEMPLES NUMÉRIQUES

Les divers auteurs paraissent d'accord sur un délai ϵ d'une année. Le choix d'une valeur pour δ est plus délicat, car sa signification n'est pas évidente, nous avons admis ici, faute de mieux, une demi-durée de séjour soit $\frac{a}{2}$. Pour k , nous ne garderons sur les trois cas définis plus haut, que les deux extrêmes ($k = 2,7$ ou 15%).

Nous ferons les calculs ici pour les deux types de surgénérateurs envisagés en France, A et B [10, 11], le premier avec un taux de combustion de 5% , le deuxième de 10% , ceci afin d'avoir un large éventail dans les durées de séjour a (tableau 1).

Tableau 1. Paramètres des surgénérateurs français

	Années			C^2	R	S
	a	δ	ϵ			
A	1,45	0,725	1	0,28	2,85	4,80
B	4,10	2,05	1	0,42	2,82	3,50

Nous introduirons aussi $S = R \frac{a + \epsilon}{a}$ investissement total en plutonium dans l'analyse simplifiée [10].

Nous utilisons de plus ici comme exemple de convertisseur le type graphite-gaz envisagé par EURATOM en 1963 soit $C_1 = 0,47$.

Nos calculs porteront donc pour chaque type de réacteur A ou B sur trois hypothèses, une analyse simplifiée sans pertes où on tient compte des divers délais par la substitution de S à R (calculs précédents) et deux autres où on utilise R mais où on tient compte explicitement des divers délais et des pertes (calculs ci-dessus avec $2,7$ ou 15%). Nous appellerons ces trois hypothèses s , f et F , signifiant simplifié, pertes faibles et pertes fortes. Pour chaque cas, nous prendrons diverses valeurs pour λ ; le tableau 2 donne les valeurs des taux limites de pénétration p (formules 2).

Tableau 2. Exemples de taux de pénétration pour divers taux de pertes

Taux limites de pénétration	Réacteur A			Réacteur B		
	s	f	F	s	f	F
$\lambda = 0,00$	2,48	1,68	0,90	2,4	7,0	2,75
0,07	0,89	0,72	0,48	1,88	1,23	0,89
0,14	0,55	0,44	0,32	0,89	0,59	0,47
0,21	0,39	0,29	0,22	0,62	0,35	0,28
0,28	0,30	0,21	0,12	0,47	0,22	0,18

Les chiffres en italiques (supérieurs à l'unité) ne traduisent pas des pourcentages, mais signifient que les surgénérateurs subsistent seuls après un certain temps.

Adoptons un instant le taux de croissance $0,21$ un peu inférieur à celui prévu par EURATOM ou cer-

tains Américains (ils comptent sur un décuplement en dix ans de la puissance nucléaire), on verra en comparant Af à BF que l'amélioration apportée par le passage du type A au type B est à peu près compensée par la dégradation due au passage d'un taux faible de pertes à un taux fort. La comparaison des chiffres relatifs à A et B montre bien la meilleure qualité nucléaire de B.

Le taux de croissance λ de l'économie dans laquelle se trouvent plongés les réacteurs rapides exerce évidemment, quelles que soient les hypothèses, une influence dominante.

Un moyen peut-être plus frappant encore pour mettre en évidence cette influence est de calculer le *taux de régénération*, c'est-à-dire le taux de croissance λ_1 que permet une économie formée uniquement de surgénérateurs.

La valeur λ_1 est la racine de l'équation.

$$\left(\lambda e^{\lambda\delta} + \frac{1}{a}\right) \frac{e^{\lambda\epsilon}}{1-k} - \frac{1}{a} = \frac{C_2}{R}$$

C'est d'ailleurs l'équation caractéristique de l'équation différentielle aux différences qui domine notre problème.

Le taux de régénération du réacteur B ($14,9\%$), quand on utilise la charge initiale R sans délai ni perte, est remarquable, mais quand on en tient compte il descend à $8,6$ ou $5,9\%$ suivant que les pertes sont faibles ou fortes. Même à pertes faibles, le type A a un taux de régénération presque désespérant: $1,9\%$.

INFLUENCE DES DIVERS FACTEURS

Vaut-il mieux, pour une certaine somme totale dépensée en recherches, se concentrer sur l'amélioration des pertes ou sur la diminution du délai entre déchargement et chargement ou encore doit-on insister sur la réduction de la période de transition conduisant après un démarrage à un équilibre neutronique, etc.? Quelle proportion de dépenses, en d'autres mots, accorder aux diverses recherches?

Notre analyse utilise d'abord pour le surgénérateur cinq facteurs $\frac{C_2}{R}$, a , δ , ϵ , k puis un coefficient de croissance λ caractérisant le degré de faveur que porte à l'énergie nucléaire le milieu économique, enfin, le paramètre $\frac{C_1}{R}$ caractérisant le convertisseur.

Entre ces sept facteurs, il existera pour un but donné 21 coefficients d'équivalence dépendant de six d'entre eux. Nous nous donnerons comme but, à titre d'exemple parmi beaucoup d'autres, celui d'obtenir un rapport limite de pénétration donné p , l'équation liant les paramètres est donc (p étant ici constant):

$$\left(\lambda e^{\lambda\delta} + \frac{1}{a}\right) \frac{e^{\lambda\epsilon}}{1-k} - \left(\frac{1}{a} + \frac{C_2}{R}\right) = \frac{C_1(1-p)}{pR} \quad (4)$$

On en déduit les six dérivées partielles, par exemple, de C_2 par rapport aux autres paramètres.

Nous avons fait nos calculs numériques sur le cas le plus favorable des hypothèses précédentes, à savoir

Tableau 3. Coefficient d'influence des divers paramètres

λ	$\frac{\delta C_2}{\delta a}$	$\frac{\delta C_2}{\delta \delta}$	$\frac{\delta C_2}{\delta \epsilon}$	$\frac{\delta C_2}{\delta k}$	$\frac{\delta C_2}{\delta \lambda}$	$\left(\frac{\delta C_2}{\delta a}\right)_{a, \delta}$
0,086	-0,019	0,028	0,095	1,16	5,6	-0,095
0,14	-0,030	0,117	0,202	1,51	7,3	+0,028
0,21	-0,045	0,245	0,426	2,15	10,0	+0,077
0,28	-0,060	0,540	0,790	2,97	13,6	+0,210

le type B à faibles pertes (Bf). Le tableau 3 donne d'abord les valeurs des cinq autres dérivées de C_2 , mais on remarquera une dernière colonne intitulée $\left(\frac{\delta C_2}{\delta a}\right)_{a, \delta}$ en effet, nous avons admis au paragraphe précédent $\delta = \frac{a}{2}$ et si on admet que toute variation de a se répercute sur δ , δ cesse d'être un paramètre indépendant.

Nous avons pris pour le coefficient de croissance λ dans nos tableaux, d'abord la plus petite valeur possible, c'est-à-dire la valeur donnant le taux de régénération (ici, 8,6%), puis trois valeurs λ croissant régulièrement.

Une augmentation de δ , ϵ , k , λ demande, pour être compensée, une amélioration du coefficient de surgénération C_2 ; par contre, un allongement de la durée de séjour a , si elle n'entraîne pas une augmentation de la durée de mise en équilibre δ , peut compenser un abaissement de C_2 , si par contre la loi $\delta = \frac{a}{2}$ était vérifiée, le résultat global sauf pour le taux de régénération serait défavorable. Si λ augmente, le taux de pénétration p reste constant si C_2 croît de façon correspondante. Le tableau 4 précise tout cela.

Tableau 4. Augmentation de a , δ , ϵ (en années), de k (en % de pertes), de λ (en %) équivalente à une amélioration de 10% du coefficient de surgénération

Valeur de base de λ	a	δ	ϵ	k (%)	Variation de λ (%)
0,086	2,2	-1,5	-0,4	-3,6	-7,5
0,14	1,4	-0,4	-0,2	-2,8	-5,7
0,21	0,9	-0,2	-0,1	-2,0	-4,2
0,28	0,7	-0,1	-0,04	-1,4	-3,1

Donc pour ce cas précis, faire varier la production nette de plutonium d'un surgénérateur de 10% équivaut, si on veut garder constant le taux de pénétration d'un surgénérateur dans une économie nucléaire de croissance donnée:

à augmenter la durée de séjour de la charge de onze mois;

ou à diminuer la durée de mise en équilibre neutronique de deux mois;

ou à diminuer la durée de retraitement, de fabrication, etc., d'un mois;

ou à diminuer le pourcentage des pertes par cycle de 2%;

ou à chercher le même taux de pénétration pour un taux de croissance plus bas de 4,2%.

IMMOBILISATIONS DE PLUTONIUM DANS LES DIVERS CIRCUITS

La grande valeur au gramme (10 dollars) du plutonium [12] immobilisé dans le cycle tout entier attire l'attention sur la détermination exacte des quantités correspondantes.

On trouve aisément dans le cas général pour le stock total $M(t)$ la formule suivante:

$$M(t) = R \left[F(t + \epsilon) + \frac{1}{a} \int_{t-\epsilon}^t F(t + \epsilon - \delta) dt \right]$$

Utilisant la solution limite asymptotique pour F , $p N_0 e^{\lambda t}$, la valeur limite m du stock par unité de puissance sera:

$$m = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{M(t)}{F(t)} = R \left[e^{\lambda \epsilon} + \frac{e^{\lambda(\epsilon - \delta)} - e^{-\lambda \delta}}{a \lambda} \right] \quad (6)$$

Pour le cas du type B de réacteur, les valeurs de $\frac{m}{R}$ varient avec λ , tableau 5.

Tableau 5. Inventaire total par unité de puissance

λ	0,00	0,086	0,14	0,21	0,28
$\frac{m}{R}$	1,24	1,33	1,36	1,41	1,48

Le fait d'immerger une économie de rapides dans une économie balancée de croissance λ augmente donc, par rapport à l'analyse simplifiée, l'immobilisation hors pile dans des proportions non négligeables; pour $\lambda = 0,21$, l'immobilisation hors pile dans ce cas très favorable passe de 24% de la charge en pile à 41%.

CONCLUSION

L'introduction des divers délais (durée de séjour dans la pile, temps de mise en équilibre, durée de traitement et de fabrication des combustibles irradiés) et des pertes modifie fondamentalement, pour une économie balancée formée de réacteurs convertisseurs et surgénérateurs, les taux de pénétration des réacteurs surgénérateurs que l'on peut attendre et les immobilisations totales de plutonium, les divers résultats dépendant fortement du taux de croissance λ de l'économie nucléaire dans laquelle les réacteurs surgénérateurs se trouveront demain immergés.

Par l'introduction des coefficients d'équivalence, un organisme de répartition de crédits pourra doser son effort suivant les différentes directions de recherches.

BIBLIOGRAPHIE

- Andriot et Gaussens, *Programmes de centrales à réacteurs thermiques et à réacteurs rapides, Économies de combustibles, Programmes de stockage, Prix du plutonium*, Conférence de recherche opérationnelle, Aix-en-Provence, septembre 1960.
- A Report to the President*, Civilian Nuclear Power USAEC (20 novembre 1962).

3. Colan, S., *et al.*, *Uranium Utilisation Pattern based on Sodium-cooled Reactors*, Atomic Industrial Forum (séance novembre 1962).
4. Hummel *et al.*, *Using Plutonium in Fast Reactors*, *Nucleonics*, Vol. 21, No. 1 (janvier 1963).
5. Zebroski *et al.*, *Plutonium Cycle Values*, American Nuclear Society Meeting, Richland, 4 septembre 1963.
6. Gibrat, R., *L'année 2050 doit-elle, en énergie nucléaire, déterminer 1963?* *Énergie nucléaire* (éditorial), janvier-février 1963.
7. Kronberger, H., *Le rôle du plutonium dans le programme nucléaire de production électrique en Grande-Bretagne*, conférence à Bruxelles, 21 février 1963.
8. Gibrat, R., *Faut-il sacrifier au futur, le présent et l'avenir proche de l'énergie nucléaire*, *Revue française de l'énergie* (juin 1963).
9. Gaussens, J., *Calcul des immobilisations financières des cycles de combustibles*, Rapport CEA 2325 (juin 1963).
10. Grison, E., Gaussens, J., Leduc, J., *Le cycle du combustible dans les réacteurs à neutrons rapides*, Colloque de la Société européenne de l'énergie atomique, Baden-Baden, septembre 1963.
11. Busser, J., Kania, A., Meyer-Heine, A., Vendryes, G., Zaleski, C. P., *L'utilisation du plutonium dans les réacteurs à neutrons thermiques et dans les réacteurs à neutrons rapides*, même colloque.
12. Gibrat, R., *L'économie énergétique nucléaire à long terme*, *Énergie nucléaire* (octobre, novembre, décembre 1963).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/99 France

Essential factors in a balanced nuclear economy: thermal versus breeder reactors

By R. Gibrat

The report rendered by the United States Atomic Energy Commission to President Kennedy on 20 November 1962 stimulated lively thought and discussion in all parts of the world on long-term nuclear economy. There is general agreement today that this will take the form of thermal and breeder reactors, at least for a long time to come. Meanwhile, earlier papers, such as that of Androit and Gaussens, read at the operational research conference held at Aix-en-Provence, France, in September 1960, attracted no attention at the time. They are now being carefully studied.

The author of the present paper himself attempted, in a number of studies carried out in 1963, to carry analysis of the future as far as possible, demonstrating, for example, the vital fact that the faster the growth of the over-all nuclear programme, the more difficult it will be for breeder reactors to play a part in it. Only gradually, however, did he come to realize the fundamental influence of the following three factors on the development of a balanced nuclear economy: (i) length of time required for treatment and manufacture; (ii) loss of fissile materials in the cycle; and (iii) hold-up in inventories.

The present paper develops the equations describing these problems, establishes their dependence on the growth rate of the over-all nuclear economy, and calculates the extent to which breeders will enter into (penetrate) the over-all economy for reasonable values of the various parameters.

It was possible to demonstrate from these calculations, for one specific case, that to vary the net plutonium production of a breeder by 10% is equivalent, if the extent to which a breeder penetrates a given nuclear economy is to be kept constant, to:

(a) Increasing by eleven months the time the charge remains in the pile; or

(b) Decreasing the neutron equilibration period by two months; or

(c) Decreasing the time taken for treatment, manufacture, etc., by one month; or

(d) Decreasing the percentage of losses per cycle by 2%; or

(e) Maintaining the same degree of penetration for a 4.2% lower growth rate.

An institution responsible for distributing research funds could thus review their allocation to various fields in the light of the formulae presented in this paper.

A/99 Франция

Факторы, влияющие на сбалансированную экономику ядерной энергетики (реакторы на тепловых нейтронах и реакторы-размножители)

Р. Жи́бра

Доклад Комиссии по атомной энергии США президенту Кеннеди от 20 ноября 1962 г. вызвал во всем мире дискуссии об экономической перспективности ядерной энергетики. В настоящее время многие полагают, что в будущем экономика будет основана на реакторах на тепловых нейтронах и на реакторах-размножителях. Однако ранее были опубликованы статьи, например статья Андрио и Госсена, появившаяся в связи с Конференцией по эксплуатационным исследованиям в Экс-ан-Провансе (сентябрь 1960 года), в которых выражалась иная точка зрения. Но в то время они не привлекли внимания. Сейчас их тщательно изучают.

Во Франции сделана попытка в ряде работ, проводившихся в течение 1963 года, по возможности подробнее проанализировать будущее ядерной энергетики и обнаружили, в частности, то важное обстоятельство, что при внедрении реакторов-размножителей встретятся трудности, которые будут тем больше, чем выше

степень развития ядерной энергетики. Здесь следует лишь отметить, что в создании сбалансированной экономики ядерной энергетики существенную роль играют следующие три фактора: продолжительность обработки и производства, потери делящихся материалов в цикле, хранение в готовом виде.

В докладе приводится уравнение, связывающее эти факторы, определяется их зависимость от степени развития всей ядерной энергетики и рассчитываются темпы внедрения реакторо-размножителей в экономику для ряда рациональных значений различных параметров.

В результате проведения этих расчетов на отдельном конкретном примере удалось показать, что изменение на 10% производства (нетто) плутония на реакторе-размножителе эквивалентно (при сохранении постоянных темпов внедрения реакторо-размножителей в экономику):

- a) увеличению на одиннадцать месяцев времени нахождения загрузки в реакторе;
- b) сокращению на два месяца периода нейтронного равновесия;
- c) сокращению на месяц периода регенерации, изготовления и пр.;
- d) уменьшению на 2% потерь в цикле;
- e) тем же темпам внедрения, но степени роста, меньшей на 4,2%.

Организации, ведающие средствами на проведение исследований, могли бы с учетом приведенных в докладе формул распределить свои усилия по различным направлениям.

A/99 Francia

Factores esenciales de una economía nuclear equilibrada (reactores térmicos y reproductores)

por R. Gibrat

El informe presentado el 20 de noviembre de 1962 por la Comisión de Energía Atómica de los Estados Unidos al Presidente Kennedy ha suscitado en el mundo entero una ola de reflexiones y debates acerca del futuro de la economía nuclear. El consenso más general es que se basará en los reactores térmicos y en los reproductores, por lo menos durante un plazo prolongado. A todo esto, anteriormente se habían publicado artículos que cabe calificar de

precursores, tales como el comunicado por los señores Andriot y Gaussens a la Conferencia de estudios operacionales celebrada en Aix-en-Provence, en septiembre de 1960, y que entonces no había llamado mayormente la atención. Ahora, en cambio, se los estudia cuidadosamente.

Los autores, por su parte, en varios trabajos preparados en el curso del año 1963, trataron de llevar lo más adelante posible las previsiones, poniendo de manifiesto el hecho esencial de que será tanto más difícil que los reactores reproductores se incorporen a la producción de energía nuclear cuanto más rápido sea el índice de crecimiento de la potencia nucleoelectrónica total instalada. Sin embargo, sólo fueron comprendidos gradualmente el papel esencial que desempeñan en el desarrollo de una economía equilibrada los tres factores siguientes: los tiempos de regeneración y de elaboración; las pérdidas de sustancias fisibles en el ciclo; los capitales inmovilizados en las existencias de combustibles.

En la memoria se establecen las ecuaciones que resumen estos problemas, se determina sus relaciones de dependencia con el índice de crecimiento de la economía nuclear total y se calcula el índice de incorporación de los reactores reproductores a dicha economía, para valores razonables de los diversos parámetros.

Gracias a tales cálculos, los autores han podido demostrar, en un caso particular bien definido, que hacer variar en un 10% la producción neta de plutonio de un reactor reproductor equivale, si se quiere que permanezca constante el índice de incorporación de un reactor reproductor a una economía nuclear determinada:

- a) a prolongar por once meses la permanencia de la carga en el reactor;
- b) o a abreviar en dos meses el plazo de establecimiento del equilibrio neutrónico;
- c) o a abreviar en un mes la duración del ciclo de regeneración, de elaboración, etc.;
- d) o a reducir en 2% el total de pérdidas por ciclo;
- e) o a tratar de obtener el mismo índice de incorporación con un índice de crecimiento menor en un 4,2%.

De esta manera, un organismo de adjudicación de créditos para investigaciones podría, gracias a las fórmulas presentadas en esta memoria, graduar sus esfuerzos de acuerdo con las respectivas direcciones.

Fuel cycle costs for a large nuclear power programme

By N. L. Franklin,* C. Allday,* J. L. Gillams** and D. G. Avery*

PART I: FUEL CYCLE COSTS FOR MAGNOX, AGR AND SGHW REACTORS

The last of the Magnox reactors of the present UK nuclear power programme should be in operation in 1969, and after that date up to 1 500 t of fuel will be replaced and reprocessed each year. The facilities for fuel manufacture have been commissioned during the last few years and, with the completion in spring 1964 of a new reprocessing plant at Windscale, the initial capital investment in the Magnox reactor fuel cycle in the United Kingdom is almost complete.

It now seems clear that the next phase of the UK nuclear power programme will involve a substantial installation of *advanced* thermal reactors to go on power between 1970 and 1980. It will be assumed that, in the early part of this programme, most, if not all, of these reactors will be of the AGR type [1] and will use enriched uranium dioxide in stainless steel cans. The higher thermal efficiency and rating of the AGR lead to lower capital requirements than the Magnox stations. A prototype AGR has operated successfully at Windscale since the end of 1962 [2], and has reached powers substantially above its designed output of 100 MW(th).

The UKAEA is also constructing a 100 MW(e) prototype Steam-Generating Heavy-Water reactor (SGHW), a system selected because it appeared under UK conditions to offer the best economic prospects of all water systems [3]. This type of reactor could be represented in the UK nuclear power programme in the later 1970s at the time at which plutonium-burning *fast* reactors are also expected to have been developed.

Whatever the pattern of the UK nuclear power programme in the 1970s, two or perhaps three types of *thermal* reactor can be expected in the UK power system. The cost, or more exactly the variable component of the cost of the fuel cycle to the station operator, will be of importance in determining their "order of merit" for operation and hence the annual operating hours of the stations and their requirements for fuel cycle services. This paper discusses the make-up of the fuel cycle costs for Magnox, AGR and SGHW stations, and indicates the improvements which can result from fuel management techniques and better fuel design or endurance. Possible variations in the main components of the cost are discussed

in detail, particularly in relation to enrichment prices, and these variations together with an analysis of future design trends are used to make predictions of long term fuel cycle costs. Plutonium production in the UK will amount to 3 t/yr and upwards during the 1970s. This material may be reserved for *fast* reactor use if the prospects of this system appear attractive at the time, and indeed much development effort is being devoted to this reactors system in the UK on that assumption, but studies to date indicate that plutonium burning is also technically feasible in the AGR and SGHW systems [4,5]. This part of the paper concludes with a discussion of the use of plutonium in these thermal reactors.

It is misleading to discuss fuel cycle costs in terms of single reactors or even reactor systems considered in isolation. Part II of this paper examines the influence upon the cost of the nuclear fuel cycle of factors such as the scale of the production plant involved, the percentage utilisation of such plants, their flexibility and the economic structure of their operating costs.

FUEL CYCLE COSTING METHODS

Fuel cycle costs are usually computed in the UK either as a component of the generating cost, averaged and discounted over the station lifetime for use in investments studies, or to determine the average variable component of this cost so as to place a station in the "order of merit" for operation. Little interest is taken in precise calculations of annual fuel cycle expenditure because of the arbitrary valuation for partially burnt fuel which is required and because, in the UK, there is no fiscal or other reason for making such estimates. The fuel costs arise from the replacement of burnt fuel, and interest charges on fuel held up in the various sectors of the in-pile and out-of-pile cycle. It is possible to calculate the components of the cycle cost as they arise and to discount them to a present worth total [6,7], but the difference due to such precise methods is at most only a few per cent of the fuel cycle costs under the conditions assumed in this paper and is therefore within present uncertainties.

The fuel cycle costs in this paper are therefore calculated on a simple capitalisation and replacement basis. The two components are made up as follows:

* UK Atomic Energy Authority, Production Group, Risley.

** UK Atomic Energy Authority, London Office.

(a) The fuel inventory charges, computed by amortising over the life of the reactor the difference between the investment in the initial fuel charge and the present value of the rejected final charge. These charges are spread equally over each year's output of electricity. The initial investment includes both fissile material and fabrication costs, and the valuation of the final charge takes account of the fissile material content and the costs of recovering this material in a useful form.

(b) Replacement fuel charges, calculated by assuming that all heat is produced under equilibrium conditions. The charges comprise the cost of the uranium burnt, credit for discharged plutonium and the fabrication, reprocessing and transport costs associated with the replacement fuel including any interest on fissile material stocks.

In Table 1, the fuel cycle costs are also shown in terms of the cost of uranium, the charge for fuel fabrication, the charge for reprocessing and the credit for recovered plutonium.

Table 1. Illustrative breakdown of short-term fuel cycle costs
(in pence per unit sent out, d./u. s. o.)

	Standard Magnox	Early AGR
Inventory charge.	0.037	0.040
Replacement charge:		
(a) Net uranium minus plutonium credit	0.014	0.062
(b) Processing	0.067	0.064
Total (rounded)	0.12	0.17
Fabrication cost	0.063	0.066
Net uranium cost	0.069	0.097
Reprocessing cost	0.023	0.016
Plutonium credit	-0.037	-0.013
Total (rounded)	0.12	0.17

NOTES

- 85% load factor; 7½% per annum interest; 25-year amortisation.
- Natural uranium ore at \$7 per lb.
- Enriched uranium supplied, and credited, at cost based on present US price scale offset at low enrichments by optimum blending with \$7 ore.
- Plutonium (thermally fissile isotopes) credited at £2½ per g (≡ £2 per g, all isotopes for Magnox 3 000 MWd/t plutonium).
- Magnox equilibrium burn-up 4 000 MWd/t (channel average).
- AGR burn-up 12 000 MWd/t (channel average); the effect of higher AGR burn-ups is illustrated in Tables 2, 3 and 5.
- Processing and reprocessing costs as under heading "Processing and reprocessing costs".
- Thermal efficiency: Magnox - 0.30; AGR - 0.40.

The UK types of thermal reactors are designed for on-load refuelling on a continuous cycle. If refuelling begins immediately at the equilibrium rate, the initial charge produces a smaller heat output than fuel irradiated in the equilibrium cycle [8]. In practice, delayed discharge, radial interchange or other fuel management techniques applied during the approach

to equilibrium can improve the utilisation of the first charge. In addition, the cost penalty associated with the lost heat output can be minimised by adjusting its enrichment. The above method of calculation does not therefore accurately reflect the heat production from the first charge, but the discrepancy is small when averaged over the reactor lifetime.

The comparative significance of the main components of the fuel cycle cost are illustrated in Table 1. In each case these costs depend appreciably on the scale of the manufacturing operations, and it has been assumed that 5 000 MW(e) from each type of reactor are involved. The comparison indicates that the principal difference between standard Magnox and early AGR fuel cycle costs lies in the charges for uranium burn-up and the credit for plutonium.

It is evident from Table 1 that a main component of the fuel cycle cost arises from the net cost of the uranium. This depends on three factors which are discussed below:

- The cost of natural and enriched uranium (the economics of uranium-235 enrichment operations are discussed further in Part II of this paper);
- Fuel element design and levels of enrichment;
- Fuel performance and fuel management.

Fabrication and reprocessing costs are discussed below, from both short-term and long-term viewpoints.

The cost of natural and enriched uranium

At the levels of enrichment required by an AGR, the cost of the enriched uranium is approximately equally divided between the costs of the natural material and of the separative work, when produced from an efficient diffusion plant. The market price for uranium concentrate is currently in the range \$3 to \$5 per lb U₃O₈, but such prices are unlikely to persist during an appreciable part of the lifetime of reactors now under construction or contemplated. In the 1970s and 1980s, and depending upon the success of prospecting for low-cost reserves, the price of U₃O₈ in concentrate may rise from \$5 to \$7 per lb and possibly as high as \$10 for a time. Fuel cycle estimates in the United Kingdom are currently based on the assumption that the figure of \$7 is an appropriate average for reactors commissioned in the 1970s.

The present US price scale for enriched uranium is based upon a concentrate price of \$8 per lb U₃O₈ and upon separative work costs of about £11 per kg. We have assumed that, notwithstanding possible further cut-backs in production, this price scale will continue. For use in fuel cycle cost estimates in the United Kingdom, account must be taken of the additional stockholding and transport costs associated with purchase of enriched uranium from the United States as compared with domestic manufacture. The resulting additional costs are estimated to be 4½% of the list price plus £500 per tonne for transport. The reactor fuel cycle costs in this paper are based upon the "augmented" US scale, blended where this

is advantageous with natural uranium at \$7 per lb U_3O_8 , although it is expected that the enriched uranium will in fact be supplied from the domestic diffusion plant (see Part II of this paper).

The uranium component of the fuel cycle cost

The factor of direct importance in fuel cycle costs is not so much the cost of enriched uranium as the net cost of uranium as illustrated in Table 1. To calculate this, it is necessary to have a scale of values for the uranium rejected from the fuel cycle. In large-scale fuel cycle operations involving different types of reactor the valuation of this material will be set by the most economic method of re-use. For example, if significant quantities of material are available in the concentration range 0.6-0.8% uranium-235, they may be utilised by blending to natural enrichment as a feed to the Magnox fuel cycle and can be priced accordingly. If, however, the materials in question can

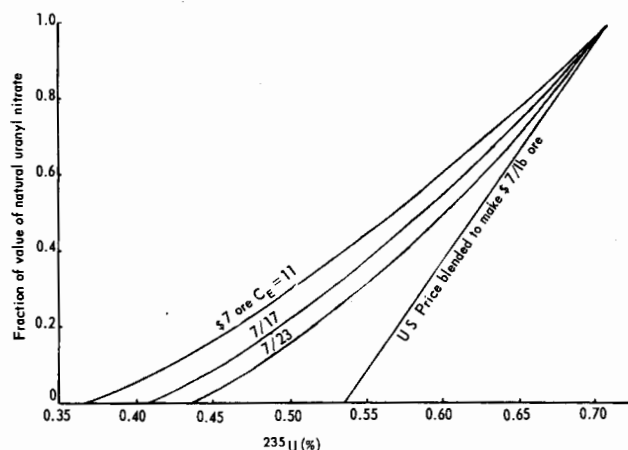


Figure 1. Possible valuations of depleted uranyl nitrate recovered during processing

be employed as a feed to a diffusion plant, their valuation, particularly in the range 0.3-0.7% uranium-235, depends acutely upon the separative work costs of the diffusion plant. Figure 1 illustrates the valuation which might be placed upon depleted material for various assumed values of ore cost and separative work cost C_E , together with a valuation consistent with blending with US material at the present price scale to provide further supplies of enriched or natural uranium. The effect of alternative assumptions about the separative work cost and the cost of ore on the AGR fuel cycle cost are illustrated in Table 3.

Fuel element performance and levels of enrichment

The factors underlying the performance of natural or near-natural uranium fuel elements for the Magnox reactors have been described in detail by Stewart *et al.* [9]. For the slightly enriched AGR fuel elements, possible failure mechanisms are discussed by Greenough *et al.* [10], together with the current development programme leading to elements capable of endurance up to at least 20 000 MWd/t. The net uranium cost

depends on the level of enrichment and the burn-up, in the way illustrated in Table 2.

Table 2. The effect of burn-up on AGR fuel enrichment and net uranium cost

	Enrichment of unirradiated fuel		Reject enrichment		Net uranium cost (d/kWh)
	First charge	Replacement	Replacement	Final charge	
Equilibrium burn-up:					
12 000 MWd/t	1.35%	1.54%	0.60%	0.99%	0.097
20 000 MWd/t	1.35%	1.80%	0.42%	0.97%	0.083

NOTES

- 500 MW(e) reactors.
- 0.015 in stainless steel cans.
- Axial and radial shuffling.
- Enriched uranium supplied and credited at present cost, based on present US price scale offset at low enrichments by optimum blending with \$7 per lb. ore.

It will be seen from Table 2 that some economy is secured at higher irradiation levels because an increasing proportion of the fissions takes place in plutonium, which on the conventions used is less valuable than uranium-235. However, in general it appears that the economies obtainable from employing average burn-ups in excess of 15 000-20 000 MWd/t would be small.

Fuel performance and fuel management

Further useful reductions can be made in the fuel cycle cost even when the fuel element has been designed. Four economically important aspects of fuel behaviour can be influenced by the way in which the fuel is deployed within the reactor and economies of up to 10-15% of the fuel cycle cost can result. They are: reactivity and enrichment requirements, fuel endurance, local rating and temperatures (affecting station outputs), and mean irradiation during the approach to equilibrium. These aspects are discussed as follows:

Reactivity and enrichment requirements

Although the enrichment of the fuel as loaded is mainly determined by the design of the reactor and the fuel element, there is still scope for varying the enrichment according to the operating tactics employed during irradiation. A good distribution of fuel rating, and therefore a high power output from the reactor overall, can be obtained by using fuel of higher reactivity in the outer regions of the core. One method employs different enrichments in the two zones, although this involves some extra production cost through the use of more than one enrichment. Alternatively, radial interchange or "out-in" schemes of various sorts (involving irradiation at inner zone locations following irradiation in outer zones) can be used; their effectiveness depends upon the details of the reactor and particularly upon the form of the variation with irradiation of the reactivity and fission cross section of the fuel. Further economies can be

achieved by the use of axial inversion in reactors in which the fuel is in any case sub-divided over the length of the channel [8]. Whichever scheme is selected, the optimum method of deployment of the fuel must take account of the available on-load fuel handling capacity, the acceptability of replacing fuel which has been handled after irradiation, and the local power rating under steady or transient conditions produced in the fuel after transfer to a new location. The effect of such schemes on enrichment requirements and on costs is illustrated in Table 3.

ages which are well intermingled. If, however, the effective fuel fission cross-section is appreciably dependent upon burn-up, e.g., in enriched reactors (and especially if plutonium enrichment is used), then significant channel to channel variations in local power output will result, to the disadvantage of the overall reactor output.

Mean irradiation during the approach to equilibrium

The weight of the initial charge of fuel could represent as much as 20% of the total lifetime fuel require-

Table 3. Variation of net uranium component of AGR fuel cycle costs with separative work cost, ore cost and method of fuel deployment

	Feed reject enrichments (£)	Augmented US price scale (d./kWh)	Alternative enrichment scales with ore at \$7/lb Separative work costs			Effect on scale (b) of a rise of \$1 per lb in ore cost (d./kWh)
			(a) £11/kg (d./kWh)	(b) £17/kg (d./kWh)	(c) £23/kg (d./kWh)	
<i>Target irradiation 12 000 MWd/t:</i>						
Axial shuffling only	1.68/0.66	0.103	0.086	0.105	0.122	} 0.007
Axial and radial shuffling	1.54/0.60	0.097	0.079	0.096	0.111	
No shuffling	1.78/0.70	0.108	0.091	0.112	0.133	
<i>Target irradiation 20 000 MWd/t:</i>						
Axial shuffling only	2.05/0.48	0.094	0.081	0.098	0.114	} 0.006
Axial and radial shuffling	1.80/0.42	0.083	0.071	0.086	0.098	
No shuffling	2.25/0.53	0.104	0.088	0.108	0.126	

NOTES

1. *d.* in d./kWh refers to pence (UK).
2. The enrichment levels for initial charges are as given in Table 2 (1.35%).
3. Additions to the US scale, 4½% plus £500/t.
4. Reject material valued on a basis appropriate to the price scale

considered as discussed, under the uranium component of the fuel cycle cost, and shown in Fig. 1.

5. 500 MW(e) reactors.

6. Can wall thickness 0.015 in.

7. In comparison, the effect of a change of \$1 per lb in ore cost with a standard Magnox station burning to 4 000 MWd/t is 0.01d./kWh.

Fuel endurance

If fuel endurance is determined by mechanical or metallurgical factors then the incidence of these effects will usually depend upon temperature, stress and chemical conditions and/or upon the flux level. It is possible to devise fuel handling schemes which ensure that the fuel element is only subjected to the most severe environment for a fraction of its life. The quantitative data on which to base such a scheme only becomes available when the fuel in question has been in use for several years either in a prototype reactor, such as the Windscale AGR, or in the full-scale power station itself. Alternatively, if information on the distribution of conditions in the core is available in some detail it may be possible to replace that small proportion of the fuel which encounters the most severe conditions more frequently than the rest of the charge [11].

Local rating and temperature

Even with on-load fuel handling the permitted number of handling or shuffling operations during the life of a fuel element is likely to be small. Nevertheless, the mean flux within any particular zone of the reactor can be made substantially time-independent if its fuel channels have a considerable spread of irradiation

ments for a base-load Magnox reactor; in the case of the AGR, the corresponding figure may exceed 25%. With an equilibrium fuel cycle, the utilisation of the first charge of fuel will be only about 50%, and this detracts significantly from the average fuel endurance over the reactor life. However, in enriched reactors the economic effect of this would be minimised by reducing the initial enrichment [12]. For reactors in which the variable component of the fabrication and reprocessing costs is high, it may be desirable to improve the utilisation of the first charge, either by delaying the onset of fuel discharge or by radial interchange of fuel. Such techniques can increase the charge utilisation from 50% to 75% [8,11].

The irradiation level assumed for Magnox fuel elements in Table 1 is 4 000 MWd/t. There is increasing evidence that with the uranium production processes and the type of canning material employed in the Magnox stations the fuel elements are inherently capable of achieving even higher irradiation levels [9]. Prototype elements have already reached 4 500 MWd/t channel average irradiation in the Chapelcross reactors. The reactivity available from long-irradiated Magnox fuel is still subject to some uncertainty, but it appears probable that the reactivity will be adequate to allow an irradiation of more than 3 000 MWd/t in the unflattened zone of reactors and around

5 000 MWd/t in the flattened zone. The relevant throughput of fuel in the two zones of the larger reactors of the UK nuclear power programme is such that a mean irradiation of 4 000 MWd/t should be achievable without radial shuffling or enrichment on reactivity grounds. The economics of higher irradiation are offset in part for a nuclear power programme of fixed size by the reduction in throughput in the fabrication and reprocessing plants. When account is taken of this effect, the use of slightly enriched uranium to prolong the reactivity lifetime of Magnox fuel is marginally justifiable.

PROCESSING AND REPROCESSING COSTS

This subject is examined from the fuel cycle contractors' viewpoint in Part II of this paper. Here we indicate the numerical values which have been used and their basis. These values are uncertain to about $\pm 20\%$, due to variations in throughput caused by changes in reactor programme or fuel endurance.

In Table 1, fabrication from U_3O_8 to finished Magnox fuel elements of the present simple stacked designs using solid rods of 1.15 in diam, is estimated to cost £6 000/t uranium on a 10-year forward average starting in 1970. The 10-year average cost estimate for AGR fuel used in Table 1, and associated with a total AGR installation of 5 000 MW(e), is £23 000/t. This estimate is based upon the present concept of an 18 rod cluster of 0.57 in diam pellets in 0.015 in stainless steel cans [1], but the design of AGR fuel is still evolving.

The reprocessing cost estimates used in Table 1 provide for processing the contents of irradiated fuel to uranyl nitrate and plutonium nitrate, and include a capital sum sufficient to cover the perpetual storage of highly-active long-lived fission product waste. The costs are based on the use of the recently commissioned separation plant at Windscale for Magnox fuel and of the expected use of this plant together with appropriate fuel breakdown and dissolution stages for AGR fuels. Costs for the UK programme appropriate to the 1970s when a high level of utilisation should be attained are £2 000-3 000/t uranium for Magnox and £6 000/t uranium for the enriched reactors.

The fabrication and reprocessing elements of the fuel cycle costs in Table 1 also include items for the transport respectively of new and irradiated fuel. This subject is discussed in detail by Bishop *et al.* [13] For the purpose of fuel cycle costing the transport costs for new fuel are taken to be £50/t for Magnox and £250/t for AGR. The cost of transport of irradiated fuel depends upon the fuel rating, the size of individual shipments, the distance to be traversed and the insurance provision. For transport within the United Kingdom, experience is already available and indicates that figures of £250/t uranium are appropriate for Magnox fuel elements, whilst £1 000/t uranium is forecast for AGR fuel element transport costs. If over-seas transport is involved, legal and insurance problems may exist and *each* project must be assessed individually.

Plutonium credits

The fuel cycle costs in Tables 1 and 3 have assumed that 3 000 MWd/t Magnox plutonium is valued at £2/g, and that other grades of plutonium are valued in proportion to the content of thermally fissile isotope. Table 4 shows the expected content of the plutonium produced in the reactors discussed in this paper.

Table 4. Reject uranium and plutonium arisings in Magnox, AGR and SGHW 500 MW(e) reactors

Reactor and burn-up (MWd/t)	²³⁵ U (%)	Pu (kg/t)	²³⁹ Pu + ²⁴¹ Pu (%)	²⁴⁰ Pu + ²⁴² Pu (%)
Magnox — 4 000				
No shuffling.				
Replacement fuel . . .	0.40	2.4	80	20
Final charge	0.50	1.5	88	12
AGR — 12 000				
Axial shuffling only.				
Replacement fuel . . .	0.66	3.8	61	39
Final charge	1.08	2.4	77	23
AGR — 20 000				
Axial shuffling only.				
Replacement fuel . . .	0.48	4.8	52	48
Final charge	1.10	3.3	69	31
SGHW — 18 000				
Radial shuffling only.				
Replacement fuel . . .	0.36	6.5	57	43
Final charge	1.00	3.3	63	37

Longer term fuel cycle cost predictions

Magnox

In the long term, the fuel cycle costs for simple stacked fuel elements capable of 5 000 MWd/t with marginal enrichment in the unflattened zone, using \$7/lb ore, are estimated at about 0.1d./u.s.o. This figure might be reduced if more highly rated elements are used. One method of increasing ratings is to use hollow uranium rods as in the Tokai Mura reactor [14], but the fuel bore may need support against collapse if full advantage is to be taken of the higher gas pressures attainable in a pre-stressed concrete pressure vessel. An alternative line of development, which shows considerable promise, is the flat bar fuel element proposed by the Nuclear Power Group [15] on which irradiation experience is already being obtained and for which peak ratings up to 9 MW(th)/t should be possible. Manufacturing costs of such elements would not be significantly greater than the £6 000/t uranium quoted above for conventional designs, providing the associated special R. & D. costs are excluded.

AGR

In addition to technical developments the long-term prospects for fuel cycle costs in the AGR depend appreciably upon the size of programme involved. Under conditions of high plant utilisation, combined

Table 5. Long term trends in AGR fuel cycle costs

			Short term costs for comparison
Burn-up (MWd/t)	20 000	20 000	12 000
Can wall thickness (in $\times 10^{-3}$)	15	15	15
Processing costs (£/t)	29 000	21 000	29 000
Fuel cycle cost (d./u.s.o.):			
(a) Net uranium cost	0.083	0.083	0.097
(b) Processing cost	0.050	0.041	0.082
(c) Plutonium credit	0.008	0.008	0.013
Total	0.14	0.12	0.17

NOTES

1. 500 MW(e) reactor.
2. Axial and radial shuffling.
3. Enriched uranium cost based on augmented US price scale.
4. Reject uranium credited as in Table 1.
5. Plutonium credited as in Table 1.
6. 85% load-factor; 7½% per annum interest; 25-year amortisation.

costs of fuel fabrication and reprocessing in the region of £21 000/t should be achievable. Table 5 gives a comparison of early and long-term costs, in which it can be seen that an overall reduction of about 40% in the figures quoted in Table 1 should be attainable. Current development and design studies on this class of reactor are showing that units of at least twice the present 500 MW(e) size and with increased ratings and thermal efficiencies are feasible. Greenough *et al.* [10] review possible developments in the fuel design including the possibility of a reduction in can wall thickness with consequent improvement in neutron economy. The net result of these improvements should result in further reductions in the long-term fuel cycle costs of perhaps 0.02d./u.s.o. or more.

SGHW fuel cycle costs

Fuel cycle cost predictions for this reactor must be uncertain since no large-scale manufacturing experience or irradiation evidence is available and since the core design is still at an early stage of development. Process operations involved in the out-of-pile sections

Table 6. Illustrative SGHW fuel cycle cost

Rating [MW(th)/t]	12.8
Thermal efficiency	0.32
Burn-up (MWd/t)	18.000
Feed enrichment (%)	1.63
Reject enrichment (%)	0.36
Pu content (kg/t)	6.5
Fuel cycle cost (d./u.s.o.):	
(a) Net uranium cost	0.084
(b) Processing cost	0.049
(c) Plutonium credit	0.017
Total	0.12

NOTES

1. 500 MW(e) reactors.
2. Axial and radial shuffling.
3. Enriched uranium cost based on augmented US price scale.
4. Reject uranium credited as in Table 1.
5. Plutonium credited as in Table 1.
6. 85% load factor; 7½% per annum interest; 25-year amortisation.

of the fuel cycle are akin to those involved in the manufacture of AGR fuel, though the canning materials are different. Fuel management techniques may be based on batch refuelling and have yet to be established. On the basis of manufacture for a large-scale power programme and of the development of effective fuel management techniques, the best present estimates of the technical [5] and cost characteristics of the fuel cycle are shown in Table 6. It may ultimately be possible to achieve burn-ups higher than 18 000 MWd/t with the zirconium-clad oxide fuel used in the SGHW, in which case fuel cycle costs should approach 0.1 d./u.s.o.

PLUTONIUM FUEL

It is generally believed that the *long-term* economic use of plutonium is in the *fast* reactor, but it also seems unlikely that civil versions of this type of reactor will be "on power" much before 1980, whereas annual plutonium production in the United Kingdom will be of the order of three tonnes per year and upwards throughout the 1970s. This is not enough to support the programme of enriched *thermal* reactors which it is expected will be installed in the 1970s so that its use would lead to a mixed fuelling system with some reactors being enriched with uranium-235 and others with plutonium. It seems possible, however, that when fast reactors are available it would be desirable to use all available plutonium to provide fuel for them and that the plutonium-fuelled thermal reactors would have to be capable of changing back to uranium-235 enrichment. Despite these uncertainties, it is possible that it would be economic to burn plutonium in a thermal reactor system before using it as feed to a fast reactor, and work at the Atomic Energy Establishment, Winfrith and elsewhere in the UK [4,5] have shown no reason why plutonium cannot be used as a means of enrichment in both the AGR and SGHW systems. The uncertainties relate to the level of plutonium enrichment required and the effectiveness in thermal reactors of recycle material with a reduced content of fissile isotopes. They affect and could appreciably reduce the value attributable to the plutonium, and should be borne in mind in the economic assessment which follows.

A disadvantage of plutonium fuelling is that the change of reactivity and effective fission cross-section with burn-up is more marked for this type of fuel than for uranium-235 enriched material. In consequence, for a given degree of fuel handling, channel peaking factors are higher for plutonium. This problem is intensified if it is necessary to change the mode of enrichment of an operating reactor from uranium-235 to plutonium or vice versa. One possible solution involves the intermediate use of a part charge of fuel employing lower levels of plutonium enrichment and achieving low burn-up [12]. In addition it appears that the provision of adequate margins in the range over which channel flows can be adjusted would materially help the interconversion between uranium and plutonium enrichment in AGRs, and so reduce the wastage

of fuel. The manufacture of fuel of mixed plutonium and uranium oxides will, however, be more expensive than that of uranium alone.

The penalty is very dependent upon the scale and duration of manufacture as discussed in Part II of this paper. Assuming the necessary physics and process technology are available without charge, it is estimated that the additional cost of fabrication would amount to some £5 000/t uranium on a typical large-scale plutonium enrichment programme averaged over ten years, and £10 000/t uranium with a small-scale plutonium enrichment programme. In practice, the effect of withdrawing demand from the alternative uranium-235 production and fabrication facilities, which would otherwise have been used, would alter both the loading and the investment pattern associated with them. There would be a tendency to lose from the reduced scale of operations associated with using two basic materials rather than one. Whether or not this would add significantly to the effective average cost of plutonium enrichment over a long period would, however, depend on the details of the programmes involved. Reprocessing costs will not differ *significantly* for plutonium and uranium enriched fuels.

The comparative overall fuel cycle costs for uranium-235 and plutonium-enriched systems are shown in Fig. 2. Here the lines *A* and *B* are the fuel cycle costs for an early AGR (see Table 1) and a long term AGR (see the second column of Table 5), plotted against varying levels of plutonium credit. As in the tables the respective burn-ups are taken as 12 000 and 20 000 MWd/t. The lines *A'* and *B'* are the comparable fuel cycle costs for plutonium-enriched AGRs using the figures of 10.9 and 18.5 kg of Magnox

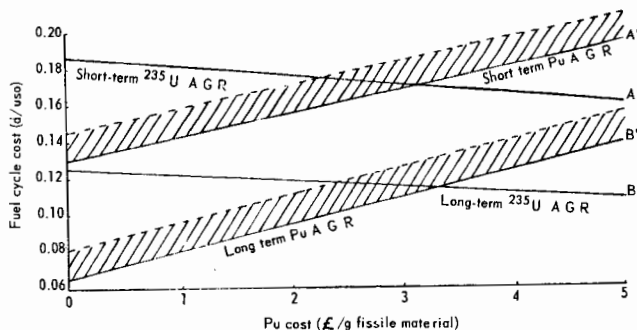


Figure 2. Mean fuel cycle costs for uranium-235 and plutonium enriched reactors

3 000 MWd/t grade plutonium added to each tonne of natural uranium for fuel intended for irradiations of 12 000 and 20 000 MWd/t respectively [12]. Lines *A'* and *B'* incorporate fabrication penalties of £10 000/t uranium and £5 000/t uranium respectively. The reject fuel is valued at the same rate, per gramme of thermally fissile isotopes as the feed plutonium. On the assumption that no other costs are involved (e.g., for reactor modifications) than those contained in the fuel cycle costs, the intersection of the lines *A* and *A'*, and *B* and *B'* suggest short-term and long-term values of plutonium for burning in AGRs. Since the values shown are well above the likely extraction cost for plutonium, it would be worth using plutonium in this way if, over a period of many years, no higher average value seemed likely to be obtainable from using the plutonium available in some other way, e.g. in *fast* reactors. In Fig. 2 the dashed line allows not only for the fabrication penalty but also for physics uncertainties and for the extra costs associated with the transition from uranium to plutonium fuelling.

SUMMARY

In Part I of this paper we have shown the fuel cycle costs to be expected from the present Magnox and early AGR reactors, and made predictions on likely long-term values for these systems, together with an estimate for SGHW reactors. In the Magnox case, costs of about 0.12 *d./u.s.o.* should be attainable as irradiation is extended to 4 000 MWd/t, with the prospect of reduction to about 0.1 *d./u.s.o.* in the long-term. The proportionate reduction with time from early AGR fuel cycle costs is much greater. Analyses of the major component of these costs suggests that increases in expected fuel endurance to 20 000 MWd/t, coupled with improvements in fuel element design, optimised fuel management schemes, the introduction of larger and more highly-rated reactors, and with the reductions in processing cost which would accompany a large scale installation programme of this type of reactor, could lead to a long-term cost of around 0.1 *d./u.s.o.* A first prediction for SGHW costs on a similar large programme basis suggests something in the region of 0.1 *d./u.s.o.* These figures all assume uranium-235 fuelling; plutonium fuelling has been shown to be feasible and the analysis given suggests that at least for some years it may be as profitable to use available supplies of plutonium in *thermal* reactors as to stockpile them for later *fast* reactor burning.

PART II: ECONOMIC CHARACTERISTICS OF PROCESSING FACILITIES

Part I of this paper has examined the fuel cycle costs to be expected from Magnox, AGR and SGHW reactors in both the near and long-term. However, such costs are dependent upon the scale of installation programme undertaken and on the extent to which

large scale enrichment and processing plants can be utilised at high load factor as common services to more than one type of reactor. Furthermore, it is now widely appreciated that a major problem in the establishment of economic nuclear power within

a country is the considerable scale of installation necessary if development expenditure is to be justified and if processing operations are to be undertaken on a sound commercial basis. The scale-dependent characteristics of the main processes of the out-of-pile fuel cycle are therefore described here, together with an examination of the effects of programme changes on the percentage utilisation of the plants involved.

Diffusion plant

Political and economic factors are involved in any national decisions on uranium enrichment plants and the economic characteristics of such plants depend upon the extent to which the expensive process of development has been borne for military purposes. In what follows it will be assumed that an efficient and developed diffusion technology is available without cost. It will also be assumed that the diffusion plant pays a low economic price of about a half penny per kWh for its power requirements, being treated as an auxiliary plant of the electrical generation system. Under these conditions, the construction of a diffusion plant supporting a large-scale power programme of enriched reactors might cost about 5% of the capital cost of the reactors, and the plant might use 2-3% of their electrical output. Such a plant would produce separative work in the range £15-20 per kilogramme for a minimum economic scale of operation of, for example, 400 t per year of 2% uranium-235, but economies of scale would be available at up to at least five times this output. In the case of the AGR on its own, the installation programme size corresponding to the above minimum output might be 10 000 MW(e).

At the minimum economic scale of operation, uranium feed costs would account for approximately one half of the cost of enriched material for the AGR, power for up to one quarter, and capital charges would exceed operating costs in the remainder. As the scale of demand for output is increased, the capital and operating element decreases in the usual way. There may also be some marginal savings in power costs since higher stage efficiencies can be justified for larger stages.

It is not yet clear whether the gas centrifuge represents a competitive alternative to a diffusion plant for the production of low-enriched uranium. It is well known that in a successful gas centrifuge process power costs would be small and that a very large number of gas centrifuges would be involved. It is therefore credible, and even likely, that if a commercially attractive gas centrifuge can be evolved and manufactured on a large scale by a limited number of suppliers, it would be possible to produce enriched uranium for a power programme on a scale which is smaller than that necessary to justify the minimum size of commercial diffusion plant.

Fuel manufacturing plant

The economic characteristics of fuel manufacturing operations depend to some extent upon the type of

fuel involved. In the case of the Magnox type of fuel element the minimum economic scale is probably that required to support the order of 1 000 MW(e) installed capacity, whilst significant economies of scale persist up to 5 000 MW(e). Exclusive of ore costs and development charges, the manufacturing cost for Magnox fuel elements might be about 60% variable and 40% fixed in a factory producing several different designs of element. In the manufacture of enriched oxide fuel elements, the higher values of the uranium material mean that stocks and work in progress are of significance in the overall cost. The long irradiations that are thought to be achievable with replacement fuel (20 000 MWd/t and 40% efficiency of the AGR) mean that the electrical output per tonne of AGR fuel is greater by a factor of 6 to 7 than that from Magnox fuel. The value added by the fuel fabricator per unit heat production is low and, from the fuel manufacturer's viewpoint, the minimum economic scale for the production of such fuel elements corresponds to a reactor programme of a few thousand megawatts. Economies of scale persist up to 10 000 MW(e). For each type of fuel the capital investment in the uranium refining and fuel processing operations, excluding only the diffusion plant, will be in the range 2-4% of the cost of the reactor programme supported.

Plutonium fuel manufacture

If plutonium is available, then as discussed in Part I of this paper, the foregoing operations of the fuel cycle may be combined by manufacturing natural uranium fuel elements enriched with plutonium in the form of mixed oxide fuel. Under these circumstances it is important to be able to forecast the additional costs which result from the incorporation of plutonium in fuel manufacturing operations. Such costs must be estimated, since large scale manufacture has nowhere been undertaken, but recently a detailed study has been made in the UK of the comparative costs of plants to produce 250 t per year of standard AGR type fuel from uranium dioxide or uranium dioxide plus plutonium dioxide. Under the conditions of the comparison it was concluded that the extra investment associated with the plutonium fuel facility might amount to $\text{£}1 \times 10^6$ and that the additional cost per tonne of fuel from a large-scale sustained production campaign should average something in the region of £5 000 excluding R. & D. and certain other costs. These figures are supported by development studies and by existing experience of large-scale plutonium handling on the Windscale site. As can be seen from Fig. 2, additional costs of this order, which add only about 0.01 *d./kWh* to the fuel cycle cost, are unlikely to be a dominant factor in the choice of mode of enrichment. They are, however, critically dependent upon the scale and duration of manufacture, which depend in turn upon the sustained availability of a few tonnes of plutonium per year.

Chemical reprocessing

The main economic characteristics of active chemical reprocessing operations are the predominance of fixed charges and the economies of scale which are available. In the processing of natural uranium metal fuel, mechanical decanning operations and simple dissolution processes can be used. It is possible to construct a single chemical plant which is capable of processing, for example, 3 000 t per year of irradiated metal and therefore of supporting a power programme of some 10 000 MW(e) of Magnox reactors. There is no long-term experience of the durability of such plants, and, in view of difficulties of access for maintenance, it is usual to depreciate them over ten years. Under these circumstances, the fixed charges associated with the operation of a plant in the capacity range 1 500–3 000 t a year and costing perhaps $\pounds 15 \times 10^6$, are likely to be up to 90% of the total reprocessing cost, which may be estimated at between $\pounds 3\,000$ and $\pounds 6\,000$ per tonne. In reprocessing oxide fuel the low inherent strength of the fuel material makes mechanical decanning impracticable and some form of chopping and leaching operation is probably the best solution. To profit from the economies of scale the processor who already has a substantial metal throughput to handle will almost certainly attempt to carry out all operations after dissolution in the same plant as that which he employs for natural uranium fuels, using more dilute solutions where required by criticality considerations or by fission-product damage to solvents. The oxide fuels would then be processed through a "head-end" unit peculiar to their requirements and costing perhaps $\pounds 2 \times 10^6$ for a plant which would accommodate 250–500 t/yr of fuel.

Process plants in a power programme

The indications which have been given in the previous paragraphs of the approximate minimum economic scale for the various operations of the processing cycle make it clear that the expansion of nuclear power programmes will not in general permit process plants to be operated at high load factor. Figure 3 shows the hypothetical case of a programme of 5 000 MW(e) of AGRs installed in a 5-year period, followed by 5 000 MW(e) of AGRs together with 5 000 MW(e) of SGHWs burning to 18 000 MWd/t in the following 5-year period. It is assumed that the burn-up achieved by the AGR fuel is increased from 12 000 to 20 000 MWd/t for replacement fuel loaded from the beginning of the second 5-year period. The requirements for the services of enrichment and fuel manufacture in the early years of the programme arise principally from the manufacture of initial charges of fuel, whereas for reprocessing services the build-up of demand is slow and delayed. For most reactors the equilibrium irradiation period for the fuel is several years, e.g., four to seven years on average in AGR. In consequence the demand for initial charges is a significant part of the total requirement for many years in an expanding programme.

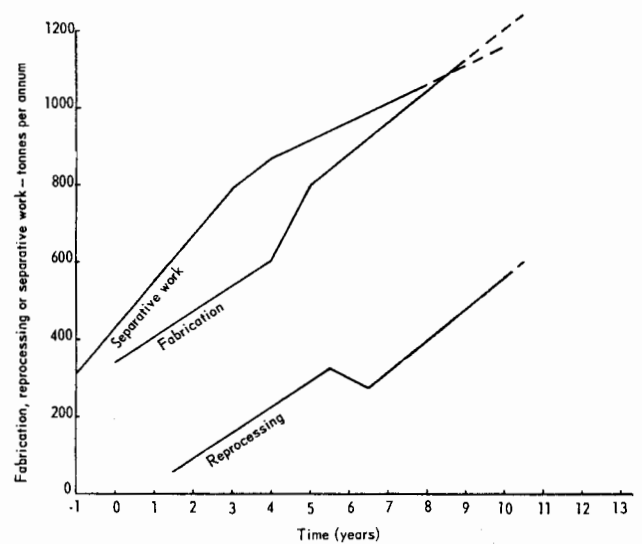


Figure 3. Actual requirements for fuel fabrication, re-processing and uranium-235 separation on a power programme

The curves show fabrication, reprocessing and separative work demands on the enrichment plant during the first 10 years of this programme. In practice, the demand might be met more smoothly in some years through stockpiling. Nevertheless, it is evident that the mean loading on the reprocessing plant (if assumed to operate as the same unit throughout the period) will be no more than 5%. The loading on the fabrication plants would depend on the actual installation programme achieved, which would probably not be as steady as implied in this example, and on the fuel utilisation achieved, which would be unlikely, however, to exceed about 75%. The mean loading on the enrichment plant could well be a good deal higher than 75%, if full advantage were taken of the factors outlined below.

Programme effects on diffusion plant

Even where the nuclear installation programme consists of a single type of enriched reactor, the levels of enrichment required will vary for initial and replacement fuel and according to the irradiation lifetime or can wall thickness. In addition, the quantity of separative effort required to be produced from the plant, assuming a natural uranium feed, may for several years be smaller than associated above with the minimum economic scale of plant. Furthermore, material discharged from the initial charges of the reactors will have a range of enrichments according to the burn-up achieved by the individual element and in the UK case, account has to be taken of arisings of material from the Magnox reactors of the earlier power programme. This combination of considerations calls for careful optimisation of the phasing of the construction and extension of a civil diffusion plant, and the manner of its operation. It is always possible by incurring interest charges to stock-pile production for use in later years, but it may be preferable to use depleted uranium feed in the early

years of the programme so as to adjust the output from an economic size of diffusion plant to the level of demands.

The problems arising from the necessity to manufacture products at a range of enrichments, say 1¼%–2½% uranium-235 according to features of the fuel design and utilisation, need not be severe, and the utilisation of a range of feed enrichments arising from the power programme does not present a problem for a plant designed with this in mind. In general, a diffusion plant is relatively flexible in relation to feed and product composition over modest ranges. A new requirement for material at 5% uranium-235 imposed on a plant designed to make 2% material would be a different matter. The extension of the plant above the initial minimum economic size calls for the progressive introduction of larger sizes of diffusion plant stages and the operation in parallel of existing stages. Even over the range of outputs to support 10 000–50 000 MW(e), it is unlikely that any significant number of stages would become obsolete due to the increase in size of the cascade. It is therefore possible to anticipate both a high loading and a long amortisation life for a civil diffusion plant.

Programme effects on chemical reprocessing plant

The capital cost of a chemical reprocessing plant and much of the annual operating cost vary only slowly with the designed capacity of the plant. For this reason, it will usually be desirable to construct a plant of as large a capacity as can reasonably be justified, and this means that the utilisation of plant capacity will be low during the early years of operation. In view of the characteristic pattern of arisings of irradiated fuel, it also implies that the plant should be designed with the maximum degree of flexibility to reprocess the various types of enrichments of fuel arising in the power programme.

Variations of enrichment level of discharged fuel are of importance to the reprocessing plant if blending losses are to be avoided. Assuming that the recovered material is to be reprocessed through a diffusion plant, it is necessary to fix bands of enrichment within which blending is acceptable and to reprocess fuel within each band in campaigns through the reprocessing plant, thereby incurring extra charges on stocks of irradiated fuel. The plant utilisation is also worsened, but for the reasons of the previous paragraph this is unlikely to be important throughout most of its life.

Programme effects on fuel element design and manufacture

The minimum economic scale of manufacture of fuel elements is not a restrictive consideration in the development of an expanding power programme, since the capital associated with fuel production itself is small by comparison with the requirements for diffusion plant or chemical separation plant. More important effects upon costs are those arising from changes in fuel design and enrichment. At present, only uranium metal and uranium dioxide fuels are

contemplated in large-scale power programmes and the uranium metal fuels are of the Magnox type. For this latter category the primary cost effects of changes in design are associated with costs of components, both in the manufacture and development of new types of cans or fittings and in the additional cost of, for example, a graphite sleeve element which may be 5% greater than a corresponding stacked design. Secondary cost effects arising from development expenditure are at least as important. The development and demonstration by irradiation trials of a novel type of Magnox fuel can easily cost £1 × 10⁶ corresponding to 5–10% of the fuel costs of a 500 MW(e) reactor employing that design of fuel. The disadvantage in terms of lack of standardisation and the development charges associated with diversity in fuel element design, have led, in the case of the UK Magnox programme, to an increasing standardisation upon a simple stacked design of element. The only major departure from this principle in the last two years is the current effort to develop the *herringbone* type of Magnox finning as an alternative to the present standardised use of the *helically* finned can.

Most other reactor systems employ oxide fuel elements using enriched uranium, and the availability of this variable gives greater freedom in the design of fuel element and in the choice of cladding materials. Changes in cladding material or even in the thickness of cladding and in irradiation lifetime can, however, add to the cost of manufacture, possibly involving substantial expenditure in development and in the demonstration of extended fuel endurance. Changes from the standard design may therefore tend to be limited to those which can be demonstrated in commercial reactors without special programmes of development work.

The effect of fuel cycle costs on station "order of merit"

Decisions about the future installation of generating capacity need to take the total fuel cycle cost into account. However, decisions on the hour-to-hour deployment of generating capacity within the system depend for nuclear stations upon the fuel replacement costs. Operating costs associated with fuel handling or the maintenance of fuel handling equipment may also be included in these costs. The total so formed is a proper figure for use in decisions on the operation of generating capacity. In other cases, when costs are optimised over the fuel supplier and user together, it is sufficient to consider only the variable component of the fuel cycle cost. A decision whether or not to keep a nuclear power station running on a summer weekend night, for example, would then be taken on the basis of its position in the "order of merit" of all stations in the system. This could be important in deciding between a nuclear station and some other station of low running cost (e.g., a hydro station). On this basis, in the case of Magnox stations, the variable part of the fuel cycle costs would be only 50–60% of the total. For enriched oxide reactors the variable component would be somewhat higher.

REFERENCES

1. Moore, R. V., and Thorn, J. D., *Advanced Gas Cooled Reactors: an assessment*, J. Brit. Nucl. Energy Soc., 2(2) (1963).
2. Saddington, K., Marsham, T., and Moore, J., *The role of the Windscale AGR in the development of a commercial power system*, P/125, Vol. 5, these Proceedings.
3. Fawcett, S., Firth, A., and Holmes, J. E. R., *General design of the Steam Generating Heavy-Water Reactor*, P/129, Vol. 5, these Proceedings.
4. Sanders, J. E., and Askew, J. R., *Thermal reactor physics studies on plutonium fuels*, P/125, Vol. 3, these Proceedings.
5. Campbell, C. G., Hicks, D., Johnstone, I., and Leslie, D. C., *Reactor physics studies for Steam Generating Heavy-Water reactors*, P/174, Vol. 3, these Proceedings.
6. Gaussens, J., *Calculation of the working capital invested in fuel cycles and its interest charges*, C. E. A. Report No. 2325 (1963).
7. IAEA, *Introduction to the Methods of Estimating Nuclear Power Costs*, IAEA Technical Report Series No. 5STI/DOC/10/5 (1961).
8. Johnson, A., *Fuel Endurance and Fuel Cycles in Magnox Reactors*, unpublished work.
9. Stewart, J. C. C., Eldred, V. W., Heal, T. J., Pickman, D. O., and Rogan, H., *Review of progress of development, manufacture and performance of Magnox fuel elements in the United Kingdom*, P/560, Vol. 10, these Proceedings.
10. Greenough, G. B., Nairn, J. S., and Thorn, J. D., *Progress towards the design of AGR fuel elements for power reactors*, P/149, Vol. 10, these Proceedings.
11. Franklin, N. L., and Fair, D. R. R., *Fuel and Fuel Cycles for Magnox Reactors*, Anglo-Japanese Nuclear Power Symposium 1963, Paper No. 8, Session No. 4.
12. Cutts, B., *A study of fuel cycles and fuel cycle problems for advanced gas-cooled graphite-moderated reactors*, P/177, Vol. 3, these Proceedings.
13. Bishop, N. F. C., Egan, J. C., and Marshall, W. W., *Experience in the transport of irradiated fuel*, P/184, Vol. 13, these Proceedings.
14. Sagane, R., Yoshioka, T., Franklin, N. L., Eltham, B. E., Fletcher, P. T., and Woodfine, B. C., *The design and development of the Tokai hollow rod fuel element*, P/426, Vol. 10, these Proceedings.
15. Smith, D. R., Lowthian, C. S., Murphy, P. D., Rutherford, R., and Yellowlees, J. M., *The trend towards higher ratings in the Magnox reactor*, P/124, Vol. 5, these Proceedings.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/159 Royaume-Uni

Coûts des cycles de combustibles pour un programme étendu de production d'énergie d'origine nucléaire

par N. L. Franklin et al.

Avec l'ouverture du chantier de Wylfa, le programme de 5 000 MW(e) d'installation de réacteurs à Magnox au Royaume-Uni approche de sa fin. On s'attend à une autre expansion substantielle au cours de la prochaine décennie. Avant l'introduction du réacteur rapide à une échelle industrielle, une grande partie de la puissance additionnelle sera probablement fournie par des types plus avancés de réacteurs thermiques. Les travaux de développement au Royaume-Uni se sont concentrés sur les réacteurs améliorés à réfrigérant gazeux (AGR) et les réacteurs à eau lourde générateurs de vapeur (SGHW). Un prototype du premier groupe fonctionne pour la production d'énergie à Windscale depuis plus d'une année et la construction d'un prototype SGHW est en cours à l'établissement de Winfrith de l'UKAEA. Les deux parties du mémoire discutent les différents aspects des coûts des cycles de combustibles auxquels on peut s'attendre pour ce programme.

Dans la première partie, on discute et compare les coûts de cycles de combustibles des réacteurs à Magnox et des réacteurs AGR et SGHW; ces comparaisons portent à la fois sur les valeurs moyennes auxquelles on doit s'attendre pour les dix premières années d'installation de l'un quelconque de ces types de réacteurs et sur les tendances à long terme. On indique les effets de variations possibles du coût du minerai d'uranium et de l'enrichissement ainsi que les

réductions de coût qui peuvent provenir de l'amélioration des politiques d'utilisation du combustible et des limites d'irradiation. On indique les tendances de conception conduisant à des coûts plus faibles à long terme.

Les travaux de l'UKAEA sur la physique de l'utilisation de plutonium dans ces systèmes ont montré qu'il doit être possible d'introduire dans les systèmes AGR et SGHW des combustibles à base de plutonium, sans changement important dans la conception des réacteurs. On discute et on précise la valeur économique de l'utilisation du plutonium de cette manière, ainsi que le rapport entre les valeurs du plutonium dans ces systèmes et dans un réacteur rapide.

La deuxième partie discute l'influence sur les coûts des cycles de combustibles de la taille des installations d'enrichissement, de fabrication et de traitement des combustibles irradiés associés à ce programme. Avec un programme en expansion, il existe de nombreuses possibilités de relier les cycles de combustibles des trois systèmes de réacteurs thermiques, à la fois au moyen d'installations communes et par l'utilisation de l'uranium rejeté d'un système pour alimenter un autre système ou une installation de diffusion. Pour reconnaître ces possibilités et les économies qui peuvent en résulter, les opérations concernant les combustibles doivent être étudiées dans leur ensemble. Les effets, sur la demande de la capacité de production, de changements dans la conception des combustibles et dans les objectifs en matière de taux d'irradiation, compliquent encore la situation.

D'une part, les comparaisons de coûts de cycles de combustible pour des systèmes particuliers de réacteur sont nécessaires, lorsqu'on considère par exemple les taux relatifs d'installation, mais d'autre part les esti-

mations du coût d'enrichissement et les coûts de traitement pour chaque système ne peuvent pas être considérés de façon tout à fait indépendante. Ces facteurs sont pris en considération dans la discussion de l'utilisation des installations de production existantes, leur future extension et les variations de coûts prévues pour satisfaire les besoins du programme du Royaume-Uni en matière d'énergie d'origine nucléaire.

A/159 Соединенное Королевство

Стоимость топливных циклов для широкой программы развития атомной энергетики

Н. Л. Франклин *et al.*

С началом строительства атомной электростанции в Уилфе близится к завершению программа сооружения в Соединенном Королевстве магноксовых реакторов общей электрической мощностью 5000 Мвт. В последующее десятилетие ожидается дальнейшее значительное расширение программы. До введения в промышленном масштабе реактора на быстрых нейтронах большая часть дополнительной мощности будет, вероятно, приходиться на более совершенные типы реакторов на тепловых нейтронах. В настоящее время опытно-конструкторские работы сконцентрированы на разработке усовершенствованного реактора (AGR) с газовым теплоносителем и тяжеловодного реактора (SGHW) с генерацией пара в активной зоне. Прототип первого из этих реакторов более года работает на мощности в Виндскейле, а в Уинфритском центре Управления по атомной энергии Великобритании ведется в настоящее время строительство прототипного реактора SGHW. В двух частях доклада обсуждаются различные аспекты стоимостей топливных циклов, предсказываемых для этой программы.

В части I обсуждаются и сравниваются стоимости топливных циклов для магноксового реактора, реактора AGR и реактора SGHW, причем предсказываются как средние цифры для первых десяти лет строительства реактора любого из этих типов, так и тенденции на будущее. Показывается влияние возможных изменений стоимости урановой руды и процесса обогащения с учетом возможного снижения стоимости в результате более эффективного использования тепловыделяющих элементов и повышения уровней облучения топлива. Указываются тенденции в проектировании реактора, ведущие к снижению расходов.

Работы Управления по атомной энергии Великобритании по физике использования плутония в рассматриваемых реакторных системах свидетельствуют о возможности применения плутониевого топлива в реакторах AGR и SGHW без значительного изменения конструкции этих систем. В докладе обсуждаются вопросы экономики, связанные с использованием

плутония в упомянутых реакторах, и дается сравнение стоимости плутония при его использовании в реакторных системах AGR и SGHW и в реакторе на быстрых нейтронах.

В части II доклада обсуждается влияние на стоимость топливного цикла степени обогащения и оборудования для изготовления и переработки тепловыделяющих элементов применительно к рассматриваемой программе. С расширением программы по атомной энергетике появляются многочисленные возможности для осуществления взаимной связи топливных циклов трех реакторных систем на тепловых нейтронах как путем объединения оборудования и установок, так и путем использования отработанного уранового топлива одного реактора на другом реакторе или на диффузионном заводе. Для реализации этих возможностей и образующейся экономии необходимо планировать работы по ядерному топливу как одно целое. Влияние изменений конструкции тепловыделяющих элементов и уровней облучения на потребность в производственных мощностях несколько усложняет положение.

Таким образом, пока сравнение стоимостей топливных циклов для отдельных реакторных систем необходимо при рассмотрении, например, сравнительной стоимости строительства, нельзя рассматривать полностью изолированно оценки доли стоимости обогащения и переработки топлива в стоимости каждой системы. Эти факторы приняты во внимание при обсуждении использования существующих производственных предприятий, их дальнейшего расширения и стоимостных изменений, предсказываемых в связи с удовлетворением нужд программы развития атомной энергетике в Соединенном Королевстве

A/159 Reino Unido

Costes del ciclo de combustibles en un gran programa de energía nuclear

por N. L. Franklin *et al.*

Con el comienzo de la construcción de Wylfa, el programa de 5 000 MW(e) de instalación de reactores Magnox en el Reino Unido está tocando a su fin. Se espera una sustancial expansión durante los próximos diez años. Antes de la introducción de los reactores rápidos en escala comercial, la mayor parte de la capacidad adicional consistirá, probablemente, en tipos más avanzados de reactores térmicos. El estudio en el Reino Unido se ha concentrado en el reactor refrigerado por gas (AGR) y en el reactor por agua pesada generador de vapor (SGHW). Un prototipo de los primeros ha estado funcionando a plena potencia en Windscale durante más de un año y en el establecimiento de Winfrith está en construcción un prototipo de un reactor de agua pesada generador de vapor. En las dos partes de

esta memoria, se discuten los diferentes aspectos de los costes de los ciclos del combustible previstos en este programa.

En la primera parte se discuten y comparan los costes del ciclo del combustible de los reactores Magnox, AGR y SGHW, así como los valores medios esperados en los diez primeros años de la instalación de cualquier tipo de reactor, y se anticipan las tendencias a largo plazo. Se demuestran los efectos de las posibles variaciones en el precio del mineral de uranio y del enriquecimiento, junto con las reducciones en el coste que pueden derivarse de mejoras en la operación y en los límites de irradiación del combustible. Se identifican las tendencias de diseño que conducen a menores costes a largo plazo.

El trabajo de la UKAEA en la física de la utilización del plutonio en estos sistemas ha mostrado que sería posible introducir combustibles basados en plutonio en los reactores AGR y SGHW sin cambios importantes en el diseño del reactor. Se discute la economía del uso del plutonio en esta forma y también la relación entre el comportamiento del plutonio en estos sistemas y en los reactores *rápidos*.

En la segunda parte se discute la influencia del grado de enriquecimiento y de las instalaciones de

fabricación y tratamiento sobre los costes del ciclo de combustible. Con un programa de expansión, existen muchas posibilidades para la interconexión de los ciclos de combustibles de los sistemas de los tres reactores térmicos, tanto mediante la existencia de instalaciones comunes como mediante el uso del uranio rechazado en un sistema como alimentación de otro, o para una instalación de difusión. Para aprovechar estas posibilidades y conseguir la economía resultante, la operación del suministro del combustible se debe planear en conjunto. Los efectos de cambios en el diseño tanto del combustible como de los blancos de irradiación debidos a las exigencias de producción, complican aun más el problema.

Así, mientras que son necesarias comparaciones de costes del ciclo de combustible para sistemas individuales de reactores, al considerar por ejemplo los costes relativos de instalación, la estimación de los costes de enriquecimiento y tratamiento como componentes de los costes de cada sistema, no se puede considerar completamente por separado. Estos factores se tienen en cuenta al discutir la utilización de las instalaciones existentes de producción, su extensión futura y las variaciones de costes previstas para cubrir las necesidades del programa de energía nuclear del Reino Unido.

Plutonium value analysis

By E. A. Eschbach*

Because plutonium is a by-product without a specific production cost, it is relevant to determine its value as recycled fuel in the parent reactor. Such calculations help identify the price range at which plutonium might be marketed. Although many methods have been used to determine plutonium values, most share a common premise that value is the price of plutonium yielding identical fuel costs for plutonium and alternative fueling systems. Of the many analyses used, those employing equally rigorous treatment of all factors yield the most consistent results.

were nominal. This, however, is not the general case as fuel irradiation time intervals last 3 to 5 years and reactor fuel loads cost 10 000 000 to 20 000 000 dollars.

Plutonium composition and value

Analysis of plutonium fueling requires special attention to the composition of fuel as irradiation proceeds because plutonium initially loaded is significantly altered as to amounts and qualities throughout irra-

Table 1. Isotopic composition of newly-formed plutonium and of plutonium formed from plutonium initially in the fuel of SPWR*

Fuel	Fuel exposure (MWd/ton**)	% Plutonium composition initial				% Plutonium composition formed from initial				% Plutonium composition newly formed				% Plutonium composition in fuel mixture			
		239	240	241	242	239	240	241	242	239	240	241	242	239	240	241	242
Slightly-enriched uranium . .	19 373	0	0	0	0	0	0	0	0	47	32	12	8	47	32	12	8
										(5 335 grams/ton)				(5 335 grams/ton)			
Plutonium in natural uranium	21 318	95	5	0	0	2	36	21	41	46	35	12	7	39	35	13	13
		(7 760 grams/ton)				(1 108 grams/ton)				(5 690 grams/ton)				(6 798 grams/ton)			
Plutonium in natural uranium	21 764	76	18	5	1	1	33	20	46	46	35	12	7	37	34	14	15
		(8 789 grams/ton)				(1 522 grams/ton)				(5 760 grams/ton)				(7 282 grams/ton)			

* SPWR = Simulation of APWR (Advanced Pressurized Water Reactor) described in TID-8502.

** Ton = 2000lbs.

GENERAL DISCUSSION

Cost analysis

When developing cost structures for comparisons, it is often tempting to select a simplified variational approach if the effect of a single factor is being studied. Cost approximations, though sometimes useful, may fail to allow for the interdependence of many economic and neutronic variables. Accurate determination of nuclear reactor fuel costs involves use of a sequential accounting system because the initial substantial investment in fuel inventories is progressively consumed to produce heat, and converted to produce various additional fuel species. Determining costs from initial and final conditions would be sufficient if irradiation periods were no greater than one accounting period, or if investment in the fuel

diation. Typical initial and final compositions are shown for plutonium-enriched-natural-uranium fueling of a simulated water-moderated reactor in Table 1. Significant changes in composition and quantities tend to be obscured if plutonium batches of different generations are mixed, as shown in the last column. With successive recycle of plutonium in ^{238}U , equilibrium plutonium concentrations are developed, as will be discussed.

Spatial dependence

The differences between plutonium compositions of different generations are even greater than shown on the table if the spatial dependence within the fuel is taken into account. The differences in the generation and spatial history of plutonium batches are not physically observed if, during dissolution of the spent fuel, they are intimately mixed as assumed for prepara-

* Hanford Laboratories, General Electric, Washington.

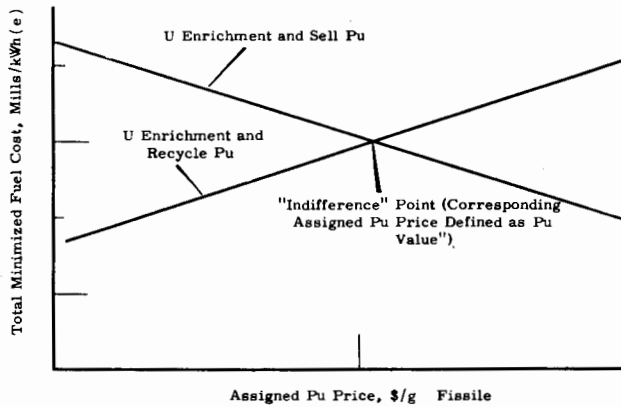


Figure 1. Fuel cost and assigned Pu price for a hypothetical non breeding reactor

tion of the last column in Table 1. Maintaining identity of the plutonium used to enrich ^{238}U requires some contriving; while this has promise of improving plutonium utilization contriving may involve outright costs or altered performance. Even so, gains appear attractive and this represents a valuable endeavor for future plutonium utilization studies.

Plutonium uniformly distributed in fuel

To provide a firm process for initial utilization of plutonium, current analyses and demonstrations are emphasizing a simple plutonium fueling method in which $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ of uniform concentration is burned in a reactor, followed by recovery of a single plutonium composition, which is a mixture of the unburned initial and newly formed plutonium. This fueling system is undergoing test in the PRTR at Hanford Laboratories and will be further tested in the EBWR at Argonne National Laboratory. While the uniform intermixing of new and old plutonium with each recycle tends to minimize the changes in plutonium composition as burn-up proceeds, the composition still varies enough to alter the productivity of plutonium. As is generally known ^{239}Pu and ^{241}Pu are fissile; ^{240}Pu is a fertile fuel with a relatively large nuclear cross section to form ^{241}Pu ; and ^{242}Pu is a mild parasite so far as the *thermal* reactor process is concerned. The differences in plutonium values from batch to batch are principally due to the roles of ^{240}Pu and ^{242}Pu .

Influence of plutonium-240

When plutonium is used as the major enrichment material throughout a reactor, the strong neutron absorbing qualities of ^{240}Pu can upset reactivity-conversion ratio balances that formerly yielded lowest costs if the reactor were originally designed for ^{235}U - ^{238}U fuels. An interesting method of restoring this balance is afforded by reducing the ^{238}U content of the fuel and by substituting a diluent for ^{238}U . This may be preferable to altering the moderator-to-fuel volume to reduce the ^{238}U and ^{240}Pu absorptions because altering the moderator-to-fuel volume may

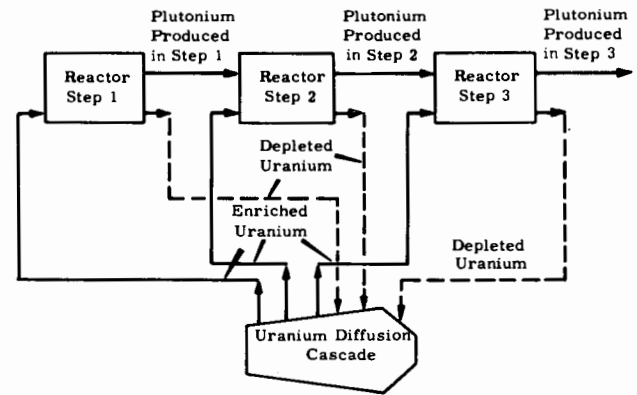


Figure 2. Successive plutonium recycle flow sheet

either adversely affect the heat rating of the reactor or entail accommodation to significantly different heat-transfer and maximum-temperature conditions. Utilization of ^{240}Pu may allow diluting the ^{238}U enough to achieve durable matrix fuels for power reactors and may simplify reactor control as ^{240}Pu tends to act as a burnable "fertile poison". In addition for some special circumstances, it has been observed that with no ^{238}U , or with only a little, some compositions of plutonium high in ^{240}Pu (named "Phoenix" fuels) exhibit essentially constant reactivity throughout the fuel lifetime, which may have special value in *compact* reactors.

Plutonium-242 as a parasite

The build up of ^{242}Pu progressively decreases the value of plutonium in thermal reactors. Consequently, the minimization of ^{242}Pu build-up in the fuel mixture or the outright isolation of the initial and newly-formed plutonium batches are important objectives of plutonium fueling strategies. However, ^{242}Pu is not necessarily valueless, as it is the precursor of higher isotopes of potential usefulness, as will be discussed.

Plutonium effective cross sections

An additional complication to computing plutonium fuel performance is that as the plutonium isotope concentrations change so do the relevant cross sections. This particularly affects the reproduction of neutrons by ^{239}Pu in thermal reactors. As an example, making estimates from a table of basic physics data prepared for the infinitely dilute case can erroneously indicate reductions of neutron yield from ^{239}Pu in *certain* thermal reactors because of overemphasizing the low-lying ^{239}Pu resonances. As additional amounts of plutonium are added to the fuel, the resonances "self-shield" and plutonium neutron yields appear more favorable. Self-shielding of ^{239}Pu can be maximized by placing plutonium in fuel rod centers, but added inventory costs and possible heat-transfer and temperature complications may limit the worth of this approach. Regardless, the burning of plutonium on the surface of the ^{238}U as it is formed does not

achieve optimum self-shielding of ^{239}Pu , and the performance of plutonium under these circumstances does not provide an adequate means of predicting the value of plutonium recycle.

COMPUTATION OF PLUTONIUM VALUES

General

Variations in plutonium value implied throughout the foregoing discussion can be reflected by a logical (although complex) extension of the simple indifference plutonium value determination, which defines plutonium value as the price yielding the same fuel cost whether the plutonium discharged is sold or recycled. This value is graphically determined by intersection of two lines usually of opposite slope, as shown in Fig. 1. Proper accounting must acknowledge that the plutonium being recycled within an operation is not "free" but that it is sold at a price from one cycle to the next. Thus, recycling plutonium within an operation can be treated as the sale or purchase of goods among several operations. Consequently, a higher price for plutonium would lower the fuel cost for a ^{235}U enriched reactor and would raise costs for plutonium enrichment. If the selling price of plutonium is less than its value, it is likely that it would be recycled and not sold. Thus, plutonium value is a basic number which must be considered for each reactor discharge to assure consistent selection of lowest cost operations. Since this determination is limited to a single operation, the resulting values should not be confused with market prices which reflect the influence of many operations.

PUVE analysis

Inherent to the solution depicted in Fig. 1 is that the value of the plutonium is assumed to be constant with successive irradiations. Generally, the productivities of plutonium of feed composition and of the resulting ash composition in the *same* thermal reactor are different. The simple indifference technique can make this correction by use of a method described as PUVE [1], which employs the premise that the value of a discharged plutonium batch is determined by use of that batch as feed for the next cycle (see Fig. 2). PUVE recycle analysis uses an equation for each cycle involving the unknown value of the plutonium feed, the unknown value of the plutonium ashes and the fuel cost. The fuel costs for successive plutonium recycle can be written as a set of equations:

$$\begin{aligned} F_1 &= A_1 - C_1 X_1 \\ F_j &= A_j + B_j X_{j-1} - C_j X_j \\ F_n &= A_n + B_n X_{n-1} - C_n X_n \end{aligned} \quad (1)$$

For PUVE Analysis, $F_1 = F_j = F_n$; no plutonium feed to step 1, $B_1 = 0$ with the terms defined as follows:
 $n-1$: number of times plutonium produced in the reactor is recycled to the reactor.

F_n : total fuel cost in mill/kWh(e) on the n th step.

A_n : coefficient (a function of exposure, jacketing costs, and net uranium costs).

B_n : coefficient (a function of the amount of plutonium supplied to the reactor and fuel exposure).

C_n : coefficient (a function of the amount of plutonium discharged from the reactor and fuel exposure).

X_{n-1} : value in \$/gram of plutonium supplied to the reactor in the n th step.

X_n : value in \$/gram of plutonium discharged from the reactor in the n th step.

The value of a batch leaving the reactor in a cycle X_{j-1} is conditionally determined by use of that batch as feed for the next cycle j as shown in Fig. 2. The recycle process is repeated until some logical constraint can be applied to obviate the necessity of further cycles. In some cases, final plutonium batch values can be set to an arbitrary figure representing another use. If an equilibrium plutonium composition has been reached, the last two batch values can be set equal. If neither of the foregoing conditions can be applied, it is often possible to use an extrapolation technique based upon the assumption that the ratio of the ultimate pair of batch values X_{n-1}/X_n is insensibly different from the ratio of the penultimate pair X_{n-2}/X_{n-1} . There are other methods that some investigators have applied to solve these equations, such as setting the fuel cost of the first cycle to that of the second, and the fuel cost of the first cycle equal to that of the third; but the fuel cost of the first, second, and third cycles are not set equal to each other as is done for PUVE. Inherent to this system is that the productivity of plutonium from the first batch is erroneously set equal to the productivity of plutonium from the third, fourth, and n th batches. The computer code solving PUVE is programmed to provide solutions using essentially all methods and, so far, the corresponding plutonium value variations can be explained.

Requirement of equitable comparison

Neither PUVE, nor any other plutonium value analysis scheme can yield interpretable results without a careful selection of fuel operating points to assure comparison of equitable alternatives. Fuel cycle analysis is primarily concerned with operation of the *same* reactor under *different* economic conditions (such as with various jacketing costs) and with different fueling materials (such as ^{235}U versus plutonium enrichment). The analysis can be done for various fixed conditions, such as enrichment, exposure, initial reactivity, fuel cost or other fixed factors. For specific circumstances, comparisons based on one of the foregoing constraints may be quite appropriate and, accordingly, results will be specific. Consideration of an equitable operating point for generalized comparisons has led Hanford Laboratories to select operating points based upon minimized fuel costs because this should be the ultimate objective of each reactor operation.

Selection of operating point from minimum costs

The fact that thermal reactors have a reasonably definable minimum fuel cost stems from interplay of reducing direct costs by increasing fuel exposure and correspondingly increasing capitalized cost components, because of increased enrichment to increase fuel exposures. Under some circumstances the total fuel cost curve is almost flat near the mathematical point which the computer would select as the minimum. The computer can be instructed to select operating points 0.1 mill/kWh(e) above the minimum total cost which results in selection of significantly lowered fuel exposure, typically 20 000 MWD/ton rather than 30 000 MWD/ton. Unless otherwise noted, this procedure is used in Hanford Laboratories studies to select comparable operating points. Selecting operating points from minimum fuel cost data complicates determination of coefficients A_n , B_n , and C_n for each successive recycle, as required for the PUVÉ analysis (Eq. 1). These coefficients are a function of the values of plutonium in and out for each step, which are the unknowns to be determined. After investigating several methods of solution, a direct successive iteration technique was adopted.

factors could be represented in integral fashion with "lumped" terms. While this tends to lose detail of specific designs, lumped constants can be chosen to constitute a reasonable experiment relating plutonium values and reactor characteristics. As a consequence, while the Table shows values for various reactor types rather than groups of reactor constants, it should be fully understood that these are reactor simulations based upon lumped constants and are not accurate representations of specific designs.

Plutonium values and reactor characteristics

By using lumped reactor constants, it has been possible to develop a single formula from which plutonium values computed for successive recycle with graded fuel movement can be represented (Eq. 2).

Plutonium Value; \$/gram total =

$$A + B \frac{P}{M} - \left(C + \frac{D}{M} \right) \times \left(\% {}^{242}\text{Pu} \right) \quad (2)$$

where:

P : Flux-weighted macroscopic cross section of non-fuel materials (i.e., lumped parasitic absorption cross section).

Table 2. Computed plutonium values for graded irradiation in four simulated reactors — successive plutonium recycle*

Step** number	Isotopic compositions of the plutonium, wt%				Cumulative exposure of recycled fuel Mwd/ton	Plutonium value in each simulated reactor, \$/gram (fissile)			
	239	240	241	242		Water Stainless steel	Water Zr	Heavy water Zr	Graphite Magnesium
1	53.4	27.2	12.5	6.9	24 290	11.50			
	52.3	26.3	13.1	8.3	22 300		10.30		
	51.2	29.1	11.1	8.6	21 470			10.30	
	38.6	40.8	9.4	11.2	23 710				11.80
2	44.8	27.1	13.3	14.8	49 300	11.30			
	44.4	25.3	13.5	16.8	45 710		9.50		
	42.2	28.6	11.2	18.0	44 640			9.20	
	30.4	37.9	8.9	22.8	48 370				11.20
3	41.2	25.6	12.9	20.3	73 590	11.00			
	41.2	23.8	12.8	22.2	69 400		8.90		
	38.8	26.8	10.6	23.8	67 110			9.10	
	27.1	34.4	8.1	30.4	73 180				10.70

* Successive recycle of self-produced plutonium with uranium enrichments optimized for minimum fuel cost. Uranium price schedule established July 1, 1962; 4.75% use charge rate.

** The first three out of six successive recycle steps reported.

COMPUTED VALUES

PUVÉ results

The PUVÉ value analysis system has been applied to a large number of circumstances of which a limited sample of successive recycle data is shown in Table 2 for the continuous (graded) fuel cycle. Computed plutonium values do not grossly vary for approximately the same plutonium compositions, although for a given fuel exposure the plutonium compositions are different from one reactor to the next. The reactor physics description was arranged so that degree of moderation, parasitic absorption, moderator temperature and other

M : Moderator slowing-down power*

$$\frac{(\text{moderator volume}/\text{fuel volume})}{\text{fuel volume}}$$

(i. e., lumped moderating capacity).

The values of constants A , B , C , and D , arrived at by fitting to the data excerpted for Table 2, are shown in Eq. (3) which represents the fitted data within plus or minus 5 per cent.

* Moderating power = $\xi \Sigma_s^{\text{mod}}$ where ξ is the logarithmic energy decrement or the gain in lethargy of a neutron on the average in colliding with a moderator atom; and Σ_s equals the macroscopic scattering cross section of the moderator.

$$\text{Plutonium Value, \$/gram total} = \quad (3)$$

$$6.65 + 48.6 \left(\frac{P}{M} \right) - \left(0.06 + \frac{0.13}{M} \right) \times \left(\% \text{ } ^{242}\text{Pu} \right)$$

Equations (2) and (3) are expressed in terms of \$/gram total plutonium rather than in \$/gram fissile as shown in Table 2 because this results in a simpler mathematical formula. It is imperative that these units are not confused. As P increases (more structural material), plutonium values increase. This is probably due to the larger cross sections of plutonium relative to ^{235}U . As M becomes smaller (less moderation, hence a harder neutron spectrum) the influence of the constant increases. This indicates that the value of ^{239}Pu , ^{240}Pu and ^{241}Pu as a unit increases as the spectrum hardens, which is likely due to increases in ^{241}Pu production. (This has been observed in other studies wherein lattice spacing reductions often appear to increase plutonium value.) Terms C and D in Eq. (2) reduce plutonium values with increasing ^{242}Pu concentrations because ^{242}Pu acts essentially as a parasitic diluent in thermal reactor fuel. As M decreases, the associated neutron-spectrum hardening increases the ^{242}Pu cross section further reducing plutonium value, which is reflected by the term $\frac{D}{M}$.

The specific values of P and M are unique combinations for each reactor type although the value of P will vary with the fuel enrichment level and the influence of P changes and is adjusted with burn-up. For the data represented by Eq. (3), typical values of P are 0.07 to 0.09 for reactors with stainless steel jacketed fuel, 0.02 and 0.03 respectively, for D_2O and water-moderated reactors with zirconium jacketed fuel, and 0.04 for graphite-moderator reactors with zirconium jacketed fuel. The corresponding values of M are approximately 1 for pressurized water reactors, 2 for boiling water reactors, and 3 to 5 for well-moderated D_2O and graphite types.

Batch and graded cycles

The specific formula depicted as Eq. (3) is limited to the graded cycle as computed plutonium values for the batch cycle in the same reactor are \$1 to \$2/gram greater than for the graded cycle. The increase is due, in part, to ^{240}Pu which, because of its high cross section, reduces control losses otherwise encountered with the batch cycle. The fully-graded cycle theoretically does not lose neutrons to control; but rather, invests them in subcritical fuel. Therefore, ^{240}Pu as a control device is not measured by this theoretical analysis of the graded cycle. In practice, reactivity flattening tendencies of ^{240}Pu are beneficial to graded cycles, but are *specific* to each reactor design. For a given enrichment level, graded cycles achieve roughly twice the fuel exposure as batch cycles; consequently, fuel costs are usually lower for graded than batch cycles even though plutonium values may appear greater for batch cycles. In one form or another, the graded cycles are used in most current power

reactors. With a sufficient ^{240}Pu effective cross section, differences in exposure for a given enrichment would be reduced between the graded and batch cycle. However, plutonium values for this situation should be measured by comparing the plutonium batch cycle (including possible fuel handling savings) with optimized graded cycles.

Plutonium values and uranium prices

When analyzing plutonium values, one often attempts to compare the aggregate of the neutronic performance of ^{239}Pu and ^{235}U in thermal reactors. While these comparisons are unsatisfactory because of gross differences in cross sections and progeny of subsequent chains, one can reason that fissile plutonium values must be no greater than the corresponding ^{235}U burn-out costs of enriched uranium alternatives. Analysis of basic data excerpted for Table 2 indicates that this is not true, as computed plutonium values in \$/gram fissile often equal or exceed the corresponding price of fully-enriched uranium. Analyses show that computed fissile plutonium values are proportional to the corresponding price of fully-enriched uranium. Analyses show that computed fissile plutonium values are proportional to the corresponding price of fully-enriched uranium even when uranium price schedules are changed by altering either uranium feed or separative duty costs, or both. A somewhat abstract value analysis shows that this is due to the chemical separability of plutonium from uranium coupled with the structure of the USAEC uranium price schedule. In fact, regardless of the enrichment level or the degree of fissile burn-up, the alternative value of plutonium as ^{238}U enrichment is proportional to the cost of fully-enriched ^{235}U and *not* to the cost of ^{235}U burn-up. The analysis shows it is only necessary that plutonium be mixed with uranium whose ^{235}U content is at least equal to cascade tails and that plutonium be recovered from the spent fuel.

Handling costs and plutonium values

Common to all plutonium fueling systems are the possible complications of toxicity. Consequently, plutonium requires special handling and higher costs may result for plutonium fuel element fabrication and jacketing than for enriched uranium. Based upon Hanford Laboratories plutonium fuel activities for the PRTR, the calculated incremental cost is no more than 10% for a commercial operation making 20 tons of fuel per month. Thus, the increment should be no greater than \$3 to \$8 per pound of ^{239}U for current fuel elements, which is insignificant to plutonium values, provided plutonium enrichment of the fuel is greater than about 0.5%. This can be accomplished for a complete reactor load if sufficient plutonium is available, otherwise, zone loading can be employed wherein the available plutonium is used to enrich depleted uranium to a level appropriate to the overall reactor loading. On this basis, zone loading could be used for successive plutonium recycle wherein the available pluto-

mium is limited to that from the previous cycle. Zoning of a reactor with variously enriched plutonium-uranium fuels has virtues in its own right in that build-up of ^{242}Pu in the freshly recycled plutonium can be minimized by sale or even discard of the highly-burned material. The flexibility of zoned plutonium loads with and without ^{235}U -enriched zones allows maximization of many other important facets, among which are reactor power flattening and adjustment of flux peaking.

Uncertainties in current computations

Computer analyses provide a seemingly endless array of data as time passes and results are recalculated with coefficients from latest experiments. It is useful to look ahead, if possible, and to determine ultimate boundary values if coefficients can be estimated. This approach has been used to compute the uncertainty in plutonium values and to assist in guiding development work. These studies typically show that there is only 2% to 5% change in plutonium values for reasonable variations in reactor physics numbers. (The corresponding fuel costs change far more because the value determination compares plutonium cycles to uranium cycles and uranium cycles burn large amounts of plutonium *in situ*; thus, many factors are compensative as regards plutonium value, but not fuel cost.) The self-shielding of the plutonium resonances tends to stabilize the effective plutonium cross sections. For successive plutonium recycle, the composite neutron reproduction coefficient η of the fissile plutonium isotopes tends to be stabilized at 1.9 to 1.95 by ^{241}Pu because the η of ^{241}Pu is approximately 2.3 and increases in the neutron capture-to-fission ratio of ^{239}Pu , while reducing the η of ^{239}Pu increases the ^{241}Pu concentration; hence, ^{241}Pu fissions. The stabilization of the η of fissile plutonium by ^{241}Pu is dependent upon a large nuclear cross section of ^{240}Pu to provide an adequate formation rate of ^{241}Pu . The expected variation of the effective ^{240}Pu cross section is not sufficient to remove this effect. Uncertainties in the effective ^{240}Pu cross section are more important to constant reactivity plutonium fuels because the self-shielding of ^{240}Pu covers a range sufficiently broad to include less than optimum performance. Therefore, effort is now under way to analyze in detail constant reactivity performance of fuels high in ^{240}Pu and to develop designs obviating any shortcomings that may be identified.

OTHER ASPECTS OF PLUTONIUM VALUE

Off-standard operation

Plutonium values for off-standard operation have been analyzed by somewhat abstract systems, rather than by investing in large amounts of computer time to complete PUVÉ analysis for the innumerable cases involved. Among the special systems studies is the premature discharge price defined as the market price of bred plutonium that is sufficient to justify the interruption of planned irradiation and the premature

sale of the plutonium and spent uranium, rather than to await planned discharge dates. A similar price could also be allocated to the premature salvage of uranium or special fission products contained in the fuel. If the premature plutonium price were to become the market price, subsequent fuel loads would be enriched to be reactivity limited at the optimum lifetime. Hence, the pre-reactor discharge value is likely, at best, to be a temporary term.

In situ "values"

While the term *in situ* value has sometimes been applied to premature discharge plutonium price, a somewhat more informative *in situ* formulation can be derived for the hypothetical situation of extending a reactivity limited fuel exposure by adding a minute amount of plutonium corresponding to the plutonium in the otherwise spent fuel. This definition approximately describes spent fuel rejuvenation as being demonstrated in a Hanford Laboratories experiment wherein fissile plutonium is injected into otherwise spent fuel to allow further irradiation. Expressions have been derived for the premature discharge price and for the value for fuel lifetime extension. These expressions are identical, except that the signs are reversed for the denominator term involving the rate of change of plutonium concentration as shown in the following equations:

Premature discharge plutonium price =

$$\frac{\text{Direct costs}^*}{(\text{Pu content}) \text{ minus } (\text{Exposure}) \left(\frac{d \text{ Pu content}}{d \text{ exposure}} \right)}$$

Extended fuel life plutonium value =

$$\frac{\text{Direct costs}^*}{(\text{Pu content}) \text{ plus } (\text{Exposure}) \left(\frac{d \text{ Pu content}}{d \text{ exposure}} \right)}$$

The premature discharge prices are large (\$40-50/gram) which demonstrates that only inflated market prices for plutonium could induce the reactor operator to discharge the fuel prematurely. For jacketing costs of \$50-60/lb uranium, computed fuel lifetime extension values are 10-20% more than the corresponding PUVÉ values, but approach the corresponding PUVÉ values for lower jacketing costs. The foregoing expression cannot be used to evaluate fuel rejuvenation fully, because the expression does not reflect the worth of reduced fuel inventories possible with fuel rejuvenation, the costs of fuel rejuvenation or alternative approaches. For these and other reasons, it is believed that detailed costs and value computations, such as PUVÉ, although costly in terms of computer time, should be employed for detailed study of fuel rejuvenation. Nevertheless, for initial screening of proposals, value analyses such as the foregoing expressions can save large amounts of computer time and should complement rather than replace computer methods.

* Direct costs = Sum of jacketing, burn-out, etc.

Plutonium-242 as precursor of decay heat isotopes

The use of plutonium fuels in thermal reactors would be grossly altered if a firm market existed for special isotope production such as ^{244}Cm , ^{242}Cm , ^{241}Am and ^{238}Pu . Reactions forming these isotopes are considered parasitic in the analyses of plutonium values to date. As a consequence, reactors and reactor fuel systems are usually arranged so as to minimize decay of ^{241}Pu and reduce neutron capture-to-fission ratios of ^{235}U and ^{239}Pu . On the other hand, if these higher isotopes have economically significant values, then there is incentive to arrange reactor fueling so as to increase the decay of ^{241}Pu and to increase the neutron capture-to-fission ratios of ^{235}U as well as ^{239}Pu . An indifference value analysis technique similar to PUVÉ has been applied to ascertain the relative values of ^{244}Cm 's precursors (back to ^{239}Pu) as a function of assigned ^{244}Cm sales prices [2]. Similar data have been computed for ^{238}Pu - ^{237}Np - ^{236}U - ^{235}U and ^{238}Pu - ^{242}Cm - ^{241}Am - ^{241}Pu - ^{240}Pu - ^{239}Pu . Significant prices for ^{244}Cm of ^{238}Pu would surely be reflected in establishing markets for decay heat fission products which would provide additional revenues for spent fuel reprocessing. Any or all of these developments will tend to provide incentives for recovery and use of spent fuels beyond the basic values of plutonium recycle as an enriching device.

Plutonium and other fuels

The analysis of a single plutonium value for a group of different reactor types including consideration of thorium resources is more properly supplanted by estimation of a likely plutonium exchange price. Such price estimation is complicated by the many available fueling possibilities for both *fast* and *thermal* reactors, such as plutonium enriched thorium, ^{233}U enriched ^{238}U and combinations of thorium and ^{238}U enriched with various fissile combinations. Briefly, most of these schemes exploit the relatively large thermal neutron cross sections of the plutonium isotopes to

reduce fissile enrichment levels in thorium and to reduce flux levels which, in turn, reduces ^{233}Pa burn-out in high specific power reactors. Plutonium enrichment of thorium may also be preferable to ^{235}U enrichment because contamination of the recovered ^{233}U with ^{235}U remaining from the initial enrichment is avoided. While these plutonium systems appear attractive, analyses comparable to PUVÉ in rigor have not been vigorously pursued as a reactor combine of the size and variety to utilize such versatile fueling strategies may not exist for some time.

Plutonium and fast reactors

The entry of *fast* reactors into the market may raise the price of plutonium which would, in turn, lower the fuel cost of *thermal* reactors. Interaction of fast and thermal reactors is discussed in a paper titled *Uranium Utilization of the 20th Century*, presented by Zebroski and Cohen of GE-APED, at the November 1962 meeting of the Atomic Industrial Forum in Washington DC. Once the fast reactors are supplied with plutonium inventories there are several attractive systems of interchanging fuel between fast and thermal reactors. Some of these are described by Okrent and Link of ANL, as well as by others, in Proceedings of the Symposium on Plutonium Utilization at Hanford, September, 1962. As the sale of thermal reactors increases and as the development work on fast reactors proceeds, a time-scale can be estimated which will allow planning for such dual reactor economies. In any event, it appears that increased demonstration and use of plutonium fuels in thermal reactors are basic to a nuclear economy generally, as well as to specific thermal and fast reactors.

REFERENCES

1. Eschbach, E. A., Kanninen, M. F., and Goldsmith, S., *PUVÉ - A Computer Code for Calculating Plutonium Value*, HW-71811 (December 1961).
2. Deonigi, D. E., Merrill, E. T., and McConiga, A. F., *Trans., Amer. Nuclear Soc.* 6 (2), 420-421 (1963).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/246 États-Unis d'Amérique

Analyse de la valeur du plutonium

par E. A. Eschbach

Différentes définitions utilisées pour estimer la valeur du plutonium en tant que combustible de réacteur thermique sont examinées, et on les distingue avec soin de la fixation du prix, un sujet complexe dans lequel interviennent des considérations qui dépassent le cadre de ce travail. La plupart des analyses fixent comme « valeur » le prix du plutonium

pour lequel le coût du combustible de réacteur est le même pour les deux combustibles possibles. De telles valeurs ne contribuent pas beaucoup à la compréhension du sujet parce que, en pratique, on dispose souvent d'un grand nombre d'alternatives. Des formules encore plus simplifiées de coûts et de stratégie commerciale ont été utilisées pour mettre en évidence l'influence d'une seule variable. Les résultats d'analyses aussi simplifiés ne sont souvent pas cohérents avec les résultats d'autres analyses. La plupart de ces divergences disparaissent, ou tout au moins leurs causes deviennent moins obscures, si l'on compare

toujours les coûts à des points bien définis de fonctionnement en considérant la vente et l'achat de matériaux qui peuvent faire l'objet de transactions. Cette attitude méthodique semble fastidieuse et irritante au physicien, mais permet de préserver une solide logique commerciale.

Les différentes méthodes d'évaluation de la valeur du plutonium comme combustible pour réacteurs de puissance sont classées en méthodes pratiques et en méthodes abstraites, et l'on compare certains résultats. Parmi les méthodes pratiques, on a des valeurs du plutonium calculées pour des types de réacteurs et des conditions économiques données; tandis que les méthodes abstraites utilisent des modèles destinés à décrire et à classer des effets particuliers observés à partir de calculs « pratiques ». A l'heure actuelle, même les calculs « pratiques » nécessitent des hypothèses et des idéalizations pour obtenir des solutions; en conséquence, l'interprétation des résultats est tout particulièrement liée à la connaissance des limites des définitions de valeur.

On présente les résultats d'analyses « pratiques » du plutonium comme combustible recyclé plusieurs fois pour différents systèmes de réacteurs thermiques simulés, et l'on décrit les corrélations entre les variations résultantes des valeurs du plutonium et la composition isotopique du plutonium. Comme il est peut-être chimérique d'envisager des recyclages successifs sans échange de combustible entre différents réacteurs, on discute les méthodes de traitement de ce problème élargi.

Sur le plan général, le calcul de la valeur du plutonium est quelque peu prématuré, car un grand nombre de faits sont insuffisamment connus pour le moment. Beaucoup d'incertitudes se compensent si on détermine la valeur du plutonium par comparaison avec des cycles à uranium légèrement enrichi, parce que ces cycles brûlent le plutonium *in situ*. Cependant, dans d'autres calculs importants, les erreurs portant sur des facteurs essentiels sont cumulatives. On donne des exemples de calcul.

On indique les incertitudes dues à la nature propre de chaque isotope du plutonium tel le degré d'auto-protection de l'absorption de résonance du plutonium 240. Bien que moins connu, le degré d'auto-protection pour les résonances du plutonium 239 est important, et a une forte influence sur la valeur de alpha pour le plutonium 239.

L'analyse simplifiée de la valeur du plutonium a des limites qui augmentent en importance avec la complexité du système nucléaire considéré. Des exemples en sont l'utilisation de plutonium pour enrichir le thorium et celle d'uranium 233 pour enrichir l'uranium 238, de même que l'échange de combustible au plutonium entre des réacteurs rapides et thermiques. L'influence d'un marché important pour des sources de chaleur par décroissance radioactive, telles que le curium 244 et le plutonium 238 (bien que le marché soit incertain), sur le schéma de cycle de combustible de réacteurs, thermiques est discutée.

Анализ ценности плутония

Ю. А. Эшбах

Обсуждаются несколько исходных положений, применяемых при расчетах ценности плутония как топлива для реакторов на тепловых нейтронах, причем основное внимание уделяется определению стоимости, так как последнее является сложным вопросом, связанным с соображениями, выходящими за пределы этой работы. В большинстве анализов «ценность» плутония определяется как его стоимость в качестве реакторного горючего. Такое понимание вопроса может дать лишь ограниченное представление о ценности плутония, так как практика часто позволяет выбор между многими возможными решениями. Для установления влияния только одной переменной было применено даже упрощенное понимание вопроса стоимости и хозяйственной политики. Результаты таких сокращенных анализов часто не соответствуют результатам других анализов. Многие из этих несоответствий могут быть устранены или по крайней мере их причины становятся более понятными, если придерживаться сравнения издержек на определенных стадиях эксплуатации, исходя из рыночных и покупочных цен на топливные материалы. Ученым-физикам такой методический подход может казаться не по вкусу, но тем не менее он основан на деловой логике.

Различные методы определения ценности плутония как топлива для энергетических реакторов подразделяются на практические и отвлеченные, приводится сравнение полученных результатов. Практические методы включают определение расчетной ценности плутония для отдельных типов реакторов и экономических условий; тогда как отвлеченные методы рассматривают модели, предназначенные для обрисовки и классификации определенных влияний, обнаруженных путем «практических» расчетов. В настоящее время даже «практические» расчеты заставляют предполагать и идеализировать, с тем чтобы получить решение; поэтому интерпретация результатов становится особенно зависимой от знания ограничений основных положений определения ценности.

Представлены результаты «практического» анализа плутония как последовательно регенерируемого топлива для нескольких моделируемых систем реакторов на тепловых нейтронах, а также связь между происходящими изменениями в ценности плутония и его изотопным составом. Ввиду того что вопрос о повторном использовании плутония без обмена топлива между разными реакторами является возможно нереальным, обсуждаются методы разработки этой более широкой проблемы.

В общем, расчет значений ценности плутония является несколько преждевременным, так

как многие данные недостаточно изучены в настоящее время. Многие из этих неопределенностей будут компенсироваться, если значения ценности плутония будут определяться сравнением с циклами слабообогащенного урана, так как в таких циклах происходит сгорание плутония на месте. Однако в других важных расчетах, ошибки в определяющих факторах являются кумулятивными. Приведены примеры расчетов.

Наглядно показаны неопределенности, вытекающие из присущих характеристик каждого из изотопов плутония, например степень самоэкранирования абсорбционного резонанса Pu^{240} . Менее общеизвестной, но важной, является степень самоэкранирования резонансов Pu^{239} , которая очень сильно влияет на α -величину Pu^{239} .

Ограничения упрощенного анализа ценности плутония увеличиваются с возрастанием сложности рассматриваемой ядерной системы. Применение плутония для обогащения тория и U^{233} для обогащения U^{238} подтверждает сказанное выше, так же как и обмен плутониевого топлива между реакторами на быстрых нейтронах и реакторами на тепловых нейтронах. Обсуждается влияние твердого рынка источников делящихся материалов, таких, как Sm^{244} и Pu^{238} (хотя и не гарантированного сбыта), на проектирование топливных циклов реакторов на тепловых нейтронах.

A/246 Estados Unidos de América

Análisis del valor del plutonio

por E. A. Eschbach

Se discuten varias definiciones utilizadas para el enjuiciamiento del valor del plutonio como combustible para los reactores térmicos haciendo una cuidadosa distinción con el precio, cuestión ésta complicada que implica especulaciones importantes que se salen del objeto de este trabajo. La mayoría de los análisis determinan como «valor» el precio del plutonio para el que se verifica que los costos de combustible del reactor son los mismos en el caso de emplear dos combustibles diferentes. Es limitada la idea que puede adquirirse mediante tales valores, ya que en la práctica puede recurrirse frecuentemente a muchas posibilidades. Se han empleado incluso formulaciones más simplificadas de costos y estrategias financieras, con objeto de averiguar el efecto de una sola variable. Los resultados de tales análisis concisos son muchas veces incompatibles con los resultados de otros análisis. Muchas de estas discordancias pueden ser eliminadas, o al menos resulta posible aclarar las razones determinantes de las mismas, procediendo a una evaluación de costos referida a determinadas etapas operatorias, consi-

derando la venta y la compra de materiales vendibles. Esta aproximación metódica resulta tediosa y exasperante para el científico, pero mantiene íntegra la esencia de la lógica de negocios.

Los distintos métodos para determinar el valor del plutonio como combustible nuclear se clasifican como prácticos y abstractos y se comparan algunos resultados. En los métodos prácticos se incluyen valores de plutonio calculados para tipos de reactores específicos y ambientes económicos, mientras que los métodos abstractos implican modelos previstos para la descripción y clasificación de efectos particulares observados en los cálculos «prácticos». A la hora presente, incluso los cálculos «prácticos» precisan de hipótesis e idealizaciones para su resolución, así pues, la interpretación de resultados depende en gran manera del conocimiento de las limitaciones de las definiciones del valor.

Se presentan resultados de un análisis «práctico» de plutonio como un combustible progresivamente reciclado en varios sistemas de reactores térmicos simulados y se describe una comparación de las variaciones obtenidas en los valores de plutonio, en función de la composición isotópica del mismo. Por considerar que el reciclado sucesivo sin intercambio de combustible entre diversos reactores no constituye posiblemente un caso real, se discuten los métodos de abordar este problema de mayor envergadura.

Hablando en términos generales, puede decirse que el cálculo de los valores de plutonio resulta algo prematuro debido al insuficiente conocimiento de que se dispone en relación con muchos hechos. Muchas de las inseguridades son compensatorias si los valores de plutonio se determinan por comparación con ciclos de uranio poco enriquecido, ya que tales ciclos queman el plutonio *in situ*. Sin embargo, en otros cálculos importantes, los errores en factores clave son acumulativos. Se incluyen ejemplos calculados.

Se ilustran las inseguridades derivadas de la naturaleza intrínseca de cada uno de los isótopos del plutonio, tales como el grado de autoabsorción o la resonancia de absorción del plutonio-240. Menos generalmente conocido, aunque importante, es el grado de autoabsorción debido a las resonancias del plutonio-239, que se traduce grandemente en el valor de la emisión alfa del plutonio-239.

Las limitaciones impuestas al análisis simplificado del valor del plutonio aumentan a medida que la complejidad del sistema nuclear considerado también aumenta. El empleo de plutonio para enriquecer torio y de uranio-233 para enriquecer uranio-238, constituyen ejemplos de intercambio del combustible de plutonio entre reactores rápidos y térmicos. Se discute la influencia de un mercado consolidado para fuentes térmicas de desintegración, tales como el curio-244 y el plutonio-238 (de todas formas un mercado problemático), sobre el proyecto de ciclos de combustible de un reactor térmico.

Fuel cycle economics of uranium-fueled thermal reactors

By J. M. Vallance*

This paper deals with fuel costs of US nuclear electric plants. In particular, fuel costs for reactors which use the slightly-enriched uranium cycle and which are undergoing intensive development as part of the US program. The classes of reactors discussed are: *Boiling water, Heavy water, Pressurized water and Sodium graphite.*

Fuel cost results are not very meaningful unless there is a clear understanding of the bases used in arriving at the costs. Therefore, this paper begins with a qualitative discussion of the approach used and the bases for fuel costing in the US. This is followed by a presentation of actual fuel costs now being experienced in two operating reactors and estimated fuel costs for "next-generation" power reactors. These estimates are for the present and the immediate future. The fuel cost of the initial fuel loading of each reactor is based on present conditions. The fuel cost of the equilibrium replacement batch of fuel is based on economic conditions expected to prevail later in this decade. This paper does not speculate on fuel costs beyond the "near-term" (late 1960s) future.

Much emphasis is placed on identifying the detailed technical and economic assumptions upon which the stated fuel costs are based. As is known, a number of the components making up the fuel cost vary from one specific case to another, depending on actual circumstances. Examples of these variations are: carrying charges on working capital, spent fuel shipping costs, and plant capacity factor. Even fuel fabrication prices can vary significantly for a given class of reactor.

Because of these variations, most of the fuel costs presented pertain to a generalized set of economic and operational assumptions. These "arbitrary" assumptions have been chosen to represent what might be considered a reasonable set of criteria for engineering evaluation types of cost estimates.

A final qualification worth noting is the fact that the scope of this paper is limited to fuel costs. Plant capital costs are equally important and in a complete system economic analysis, tradeoff between fuel cost and capital cost play an important part in optimizing a system. This paper should be considered in this perspective.

* US Atomic Energy Commission, Washington, DC.

THE FUEL COST

General

Presently, US reactors employing the enriched uranium cycle lease their fuel from the USAEC. The Commission has submitted to Congress amendments to the Atomic Energy Act which will permit private ownership of nuclear fuels. The fuel costs presented in this paper pertain to either situation, that is, lease or private ownership, as noted. As used in this paper, the total fuel cost is made up of two types of items. These are: the direct fuel costs, and the cost of financing the fuel cycle.

A varying amount of working capital is required for the fuel cycle since the fuel cycle expenses lead the fuel cycle revenue (from sale of electricity) in time. Strictly speaking, the cost of providing working capital is not considered to be a part of the fuel cost *per se* but is included in plant fixed charges. The investment in the fuel cycle is, however, a major portion of the plant working capital requirement, and for this reason my paper includes consideration of the amount of fuel cycle working capital and the charges for this working capital, as though it were part of fuel cost.

Most previous estimates of working capital for the fuel cycle were based on the average amount being approximately 60% of the fuel fabrication price. The method described below is intended to be a somewhat more accurate estimate which takes account of additional variables which determine working capital requirements of the overall fuel cycle.

An accurate assessment of fuel cycle working capital become very important when nuclear fuels are privately owned rather than leased. Under private ownership of fuel, the investment in the uranium is part of working capital whereas under a lease arrangement there is no investment in the uranium and the lease charge is carried as a direct fuel cost.

By including a charge for fuel cycle working capital, the resulting fuel cost is consistent with the cost one would compute using a detailed present worth analysis.

Format

In the fuel costing approach used in this paper, costs associated with each discharge batch of fuel are summed-up and amortized over the net electric energy produced by the discharge batch. These batch fuel costs can be easily converted to annual fuel costs or

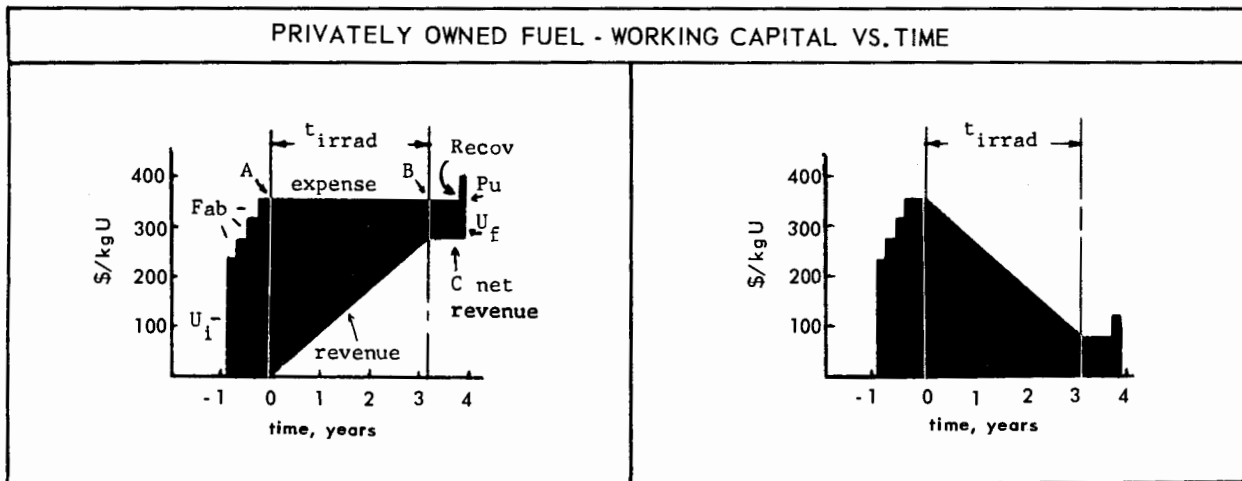


Figure 1. Cumulative expense and revenue

Figure 2. Net expense

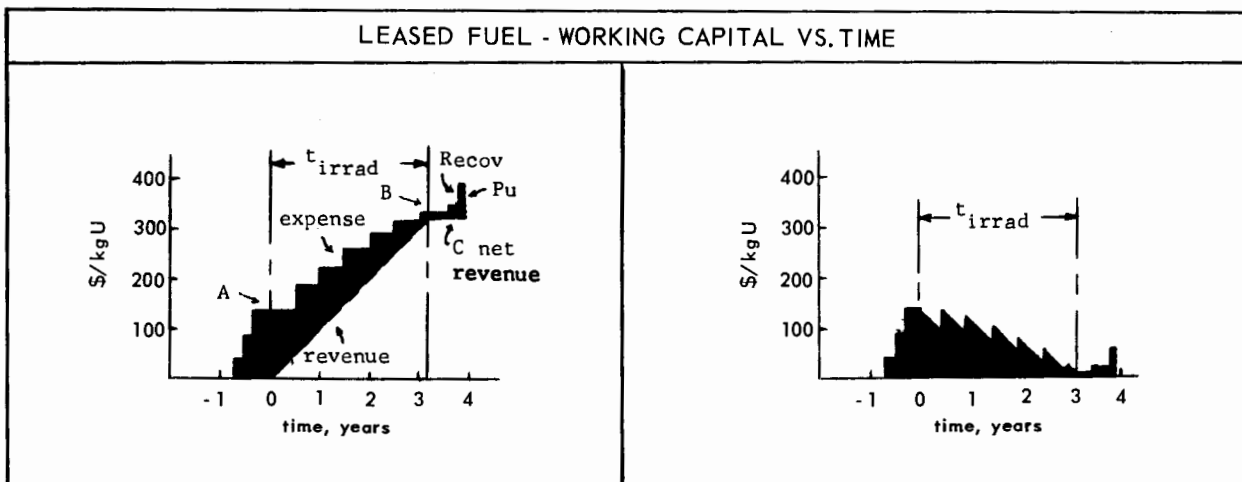


Figure 3. Cumulative expense and revenue

Figure 4. Net expense

operating interval fuel costs by taking suitable energy-weighted averages.

The total fuel cost is described as the sum of the following components:

Total Fuel Cost

<i>Direct charges</i>	
Fabrication	xx
Uranium consumption	xx
Spent fuel recovery	xx
Plutonium credit	(xx)
Uranium use charge	xx
Sub-total, direct	xxx
<i>Fixed charges</i>	
Working capital	xx
Total fuel cost, including	
working capital charges	xxx

Allocation of individual charges

A general description of the individual components of fuel cost follows. Specific costs and prices used for each component of fuel cost are given later in Table 3.

Fabrication: Includes charges for all processing and shipping operations, beginning with UF₆ at the AEC

withdrawal point through delivery of completed fuel assemblies to the nuclear electric plant. In this paper, carrying charges on the uranium inventory are *excluded* from the fabrication costs. It is to be noted, however, that fuel manufacturers usually include use charges during fabrication as part of their selling price. The fuel fabrication prices used herein are based upon information from fuel manufacturers, except that use charges on the uranium have been removed from the prices.

Uranium consumption: This is the charge for uranium consumed during irradiation, computed according to schedules published by the AEC for enriched and depleted uranium. For the "next-generation" reactors, the current AEC schedule of charges is used for the *initial* fuel loading of each reactor. For *replacement* batches of fuel, the uranium charges are based on a particular assumed mode of toll enriching (USAEC enriching service). This mode assumes that the charge for separative work is \$30/kg U, the cost of natural uranium feed is \$6/lb U₃O₈, the cost of converting U₃O₈ to UF₆ is \$2.7/kg U and the cascade tails assay is 0.2531% ²³⁵U.

Spent fuel recovery: This term includes charges for post-irradiation shipping, chemical processing, conversion, and uranium losses, as follows:

(a) Shipment of spent fuel to the chemical plant including shipping cask rental or fixed charges, cask handling at both ends of the trip, transportation charges, and property insurance on the cask and its contents. There is also a cost for shipment of the decontaminated uranium and plutonium to the AEC return point.

(b) Chemical processing of the spent fuel to remove fission products and separate the uranium and plutonium. This charge also allows for perpetual storage of fission products.

(c) Conversion of product material from the chemical plant to the chemical composition suitable for delivery to the AEC (i.e., uranyl nitrate hexahydrate to UF_6). No conversion is required for the plutonium.

(d) Uranium losses during chemical processing and conversion.

Plutonium credit: This is dollar credit for the net amount of plutonium delivered to AEC as plutonium nitrate solution.

Uranium use charge: This is the inventory charge payable to the AEC for uranium leased from the AEC, from the time it is withdrawn until it is returned. This entry is not used when fuel is privately owned.

Working capital charges: Fixed charges on the investment in the fuel cycle, computed on the basis of analyzing the cash flow required by the fuel cycle. Under private ownership of uranium, the carrying charges on the fuel inventory are included in this term.

Working capital

A simple yet reasonably accurate computation has been used in this paper for approximating the amount of working capital required for the fuel cycle. It consists of making a cash flow summation of the debits and credits associated with the throughput of a unit of fuel. The debits in this case are for the direct fuel costs and the credits are revenue for electric energy produced. It is a characteristic of nuclear electric plants that the fuel cost expenditures occur heavily at the beginning of the fuel cycle, hence the expenditures substantially lead the revenue for electricity. This concept is best explained through the use of diagrams.

Privately owned fuel: Figure 1 is a generalized plot of the expenditures and credits as they occur with time for a kilogram of fuel throughput. Here, the uranium is assumed to be purchased almost a year before the fuel is to be inserted into the reactor. The purchase price is represented by U_i . The fabrication of the replacement batch of fuel is taken to occur over a six month period with regular progress payments being made. The price for fabrication is indicated by Fab . The fuel is inserted into the reactor at point A and discharged at point B . The next expense occurs when the fuel undergoes the recovery operations (ship, chemical process and conversion). This expense is indicated by $Recov$. At this point, credits are assigned

for the plutonium and uranium discharged. These are indicated by Pu and U_f . Point C is the net amount of direct expense on the unit of fuel put through the reactor. In this example, the revenue shown for the direct fuel cost is assumed to occur linearly with the fuel irradiation. Strictly speaking, the revenue line should lag the irradiation interval by a month or two because of the lag in billing and collection activities, but this is neglected here. The effective time interval, t_{pre} (such that $t_{pre} \times (U_i + Fab)$ represents the actual \$-time area for a real case) for fuel preparation is estimated as 0.75 years. The residence time of the fuel in the reactor is represented by t_{irrad} and the time for post-irradiation cooling and processing, t_{post} , is estimated at 0.75 years.

Figure 2 is a replot of Fig. 1 to show the net amount of expenditure (expense less revenue) with time. The shaded area of Fig. 2 represents the working capital requirement in \$-years/kg U throughput. This area is converted to working capital charges in \$/kg U throughput by multiplying by the annual carrying charges on working capital. 10%/year is used here. This yields the additional revenue requirement of the fuel cost in order to account for interest charges on the cash flow of the fuel cycle.

Leased fuel: Figures 3 and 4 represent the case where fuel is leased from the AEC. The sawtooth effect is the result of the semi-annual depletion and use charge payment. The explanation of these figures is analogous to that of Figs. 1 and 2. In this case, however, the effective time for fuel preparation is estimated as 0.50 years, since the uranium is already enriched at the time it is leased.

The resulting analytical expression for the working capital charges is therefore as follows:

Privately owned fuel

(a) Average net amount of working capital, in \$-years/kg U throughput:

$$\text{Amount} = 0.75 A + t_{irrad}/2 (A + B) + 0.75 B$$

where:

$$A = U_i + Fab, \text{ in } \$/\text{kg U}$$

$$B = U_f + Pu - Recov, \text{ in } \$/\text{kg U}$$

(b) Charges for working capital, in \$/kg U throughput:

$$\text{Charges} = i/\text{year} \times \text{Amount}$$

where:

$$i/\text{year} = \text{annual carrying charges on working capital.}$$

Leased fuel

(a) Average net amount of working capital, in \$-years/kg U throughput:

$$\text{Amount} = 0.50C + t_{irrad}/2 (C + D) + 0.75 D$$

where:

$$C = Fab + \text{Pre-irrad, use charge, in } \$/\text{kg U}$$

$$D = Pu - Recov + \text{Post-irrad, use charge, in } \$/\text{kg U}$$

(b) Charges for working capital, in \$/kg U throughput:

$$\text{Charges} = i/\text{year} \times \text{Amount}$$

This method of computing working capital amounts and charges can be made more accurate for specific

cases by a more rigorous estimate of the times that the pre- and post-irradiation expenses occur.

FUEL COSTS OF OPERATING REACTORS

General

Of the classes of reactors under discussion, the Dresden (Commonwealth Edison Company) and Yankee (Yankee Atomic Electric Company) nuclear electric plants have undergone refuelings.

Reactor	Date of Refueling	Initial Weight of Fuel Discharged, t(u)	Average Exposure of Fuel, MWd/kg U
Yankee	18 May 1962 - 21 Sept. 1962	20.3	8.3
	2 Sept. 1963 - 13 Nov. 1963	11.0	10.6
	Summer 1964	9.9	ca. 12.0
Dresden	7 Nov. 1962 - 8 March 1963	20.5	6.3
	12 Apr. 1964 - 1 June 1964	10.5	8.6

The technical and economic data of these fuel discharge batches and the resulting fuel costs are given in Tables 1 and 2.

Some special aspects of these fuel costs that differ from today's assumptions and should be noted are that the plutonium credit of the first discharge batch

of each of the reactors is based on \$30/g Pu and the uranium consumption charges are based on AEC schedules of charges of enriched uranium that were in effect during previous years (see also Table 6). The Dresden fuel cost includes uranium use charges whereas these charges are waived for Yankee. Use charges listed in the Tables appropriately reflect the several AEC schedules of charges that have been in effect recently. Extraordinary fuel expenses associated with initial plant shakedown prior to the beginning of commercial operations are excluded from the Tables.

Continued reduction of the fuel cost of both of these reactors will be experienced, largely on the basis of gradually increasing unit energy output of the fuel.

ESTIMATED NEAR-TERM FUEL COSTS NEXT-GENERATION PLANTS

General

Current experience leads to considerable optimism about future downward trends in nuclear electric plant fuel costs. This portion of my paper presents the bases for and estimates of fuel cost for the early years

Table 1. Yankee Atomic Electric Power Plant — Fuel cost — Basic technical and economic data (600 MW(th), 175 MW(e) net, UO₂ clad in SS)

	Original	First	Second	Third
<i>Refueling shutdown</i>				
Date	Nov. 1960	May-Sept. 1962	Sept.-Nov. 1963	ca. Aug. 1964
<i>Fuel charged</i>				
Tonnes U	20.9	20.3	9.9	1.1
X _i , % ²³⁵ U (initial enrichment)	3.4	3.4	4.1	3.4
<i>Fuel discharged</i>				
Inserted during refueling		orig.	orig.	1st
Original wt. uranium (tonnes)		20.3	0.6	10.4
X _i (% ²³⁵ U)		3.4	3.4	3.4
X _f , % ²³⁵ U (discharge enrichment)		2.6	1.6	2.4
Pu, g total/kg U		4.7	10	5.6
g ²³⁹ Pu + ²⁴¹ Pu/kg U		—	8.5	5.1
<i>Energy</i>				
MWd/kg (U)		8.3	20	10
MWh(e)/kg (U)		58	73	84
<i>Economic data</i>				
Fabrication cost (\$/kg U)		107.	107	111
Spent fuel recovery cost (\$/kg U)		41.7	41.4	41.4
Plutonium credit: \$/g total Pu, as metal		30	—	—
\$/g ²³⁹ Pu + ²⁴¹ Pu, as nitrate		—	10	10
<i>Fuel cost, direct (mill/kWh)</i>				
Fabrication		1.84	1.51	1.32
Uranium consumption		1.98	1.63	1.42
Spent fuel recovery		0.72	0.56	0.49
Net plutonium credit		(2.26)	(0.71)	(0.66)
Total direct		2.28	2.99	2.57

NOTE: The above fuel costs do not include waived uranium use charges, fuel cycle working capital and control rods. The waived use charges for the above discharges amount to about 0.7 - 0.5 mill/kWh. Quantities per kg U are expressed on the basis of the weight of uranium charged to the reactor (e.g., MWh(e)/kg U = megawatt hours electric per kg U charged to reactor).

Table 2. Dresden Power Reactor—Fuel cost—Technical and economic data
700 MW(th), nominal 200 MW(e) net capability, UO₂ clad in Zr, except part of first replacement batch

	Original	First	Second	Third	Fourth	Fifth			
Refueling shutdown									
Date	Apr. 1960	Nov. 1962	Apr. 1964	ca. Feb. 1965	ca. July 1966	ca. Aug. 1967			
Fuel charged									
Tonnes X ₁ . . .	50.8 @ 1.47% ^a	8.9 @ 1.47% 10.5 @ 2.44% ^b	9.8 @ 1.83%	9.8 @ 1.83% 9.8 @ 1.85%	9.8 @ 2.00%	9.8 @ 2.08%			
Fuel discharged									
Inserted during refueling . . .	Original	Original	Orig.	First ^c	Orig.	First	Orig.	First	Second
Original wt. uranium, tonnes . . .	20.5	10.5	9.1	10.5	6.2	4.5	4.5	4.5	1.6
X ₁ , % ²³⁵ U	1.47	1.47	1.47	2.44	1.47	1.47	1.47	1.47	1.83
X ₂ , % ²³⁵ U	0.92	0.80	0.71	1.78	0.69	0.73	0.56	0.68	0.89
Pu, g total/kg U	3.34	4.06	4.38	2.32	4.61	4.38	5.08	4.66	4.12
g ²³⁹ Pu + ²⁴¹ Pu/kg U	2.57	3.13	3.20	2.02	3.32	3.24	3.51	3.35	3.09
Energy									
MWd/kg U	6.3	8.6	10.1	6.7	10.5	9.7	12.8	10.7	10.7
MWh(e)/kg U	44.7	60.9	71.3	47.1	74.4	68.3	90.4	75.5	75.9
Economic data, fabrication price, \$/kg U	166	166	166	151	166	166	166	166	131
Fuel Cost (mill/kWh)									
Fabrication	3.73	2.74	2.71		2.32		1.96		
Uranium consumption	1.34	1.14	1.42		1.02		0.99		
Spent fuel recovery	0.83	0.62	0.69		0.61		0.54		
Plutonium credit	(2.08)	(0.51)	(0.44)		(0.45)		(0.41)		
Uranium use charge	0.21	0.23	0.43		0.31		0.27		
Sub-total, direct fuel cost	4.03	4.22	4.81		3.81		3.35		
Working capital	0.32	0.40	0.59		0.53		0.52		
Total fuel cost	4.35	4.62	5.40		4.34		3.87		

General note: Uranium consumption and use charges reflect several recent AEC schedules of charges of uranium. Pu credit based on \$30/g Pu as metal for first discharge batch; \$10/g ²³⁹Pu + ²⁴¹Pu as nitrate for all other discharges. Discharge batches 1, 2 and 3 assume AEC chemical processing charges, batches 4 and 5 based on commercial processing. In general, about 20 tonnes U

are accumulated per processing. Working capital charges are based on 10%/year carrying charges.

^a Includes 48.9 tonnes U @ 1.5% and 1.9 tonnes U @ 0.71%.
^b This quantity includes some thorium: 8.73 tonnes U @ 2.5% ²³⁵U plus 1.773 tonnes Th containing 41.5 kg U @ 93% ²³⁵U.
^c Discharge quantities expressed per initial kg U and Th.

of operation of next generation power reactors. A description is provided for each of the four classes of reactors under discussion. These descriptions are intended to be representative of plants which can start construction today and come on the line around 1968. The first replacement batch of fuel would then be inserted in 1969 or 1970. The reference designs are as follows:

- BWR – 500 MW(e) net, direct cycle
- HWR – 300 MW(e) net, D₂O moderated and cooled
- PWR – 500 MW(e) net, closed cycle
- SGR – 200 MW(e) net, UC fuel

The different ratings were chosen on the basis of the minimum size range of the next plant likely to enter service for each class of reactor.

Various US reactor operators and manufacturers contributed the detailed technical description of the fuel cycle of each of the reference designs presented below. They also provided an estimate of the fuel fabrication prices. The technical and economic data and assumptions were then handled in a uniform manner in arriving at the stated fuel costs. Table 3 provides the economic assumptions that were commonly applied to each of the reactors.

The fuel costs listed are intended to apply only to the immediate future. Fuel costs are given for the initial fuel loading and for early replacement batches of fuel. The technical data listed for the replacement batches of fuel is that of the "equilibrium cycle", that is, the fuel replacement batch after steady state conditions are reached in the fuel cycle and replacement batches of fuel become repetitious in physical properties and energy output. In the tables, the equilibrium fuel replacement batch is called batch *n*. Economic assumptions expected to prevail around 1970 are used in arriving at the fuel cost of batch *n*. Each of the reactors will reach the "equilibrium cycle" at different times after plant start-up.

No estimates are given in this paper for fuel costs beyond 1970, although it is noted that there should be substantial reduction in fuel costs after 1970. This will be due both to the increasing scale of the fuel cycle unit operations (fabrication, recovery, etc.) and to technologic improvement in these operations, thereby leading to reduced unit costs.

Attention is called to the difference in economic assumptions for the initial fuel loading and the subsequent replacement batches. The fuel cost of the initial fuel loading is based on leasing fuel from the AEC

Table 3. Economic data used in fuel cost computations

	Initial fuel loading	80%	Replacement fuel
Plant capacity factor		80%	
Uranium prices:	Present AEC		Toll-enrich.
\$/lb U ₃ O ₈	8		6
\$/kg U separative work	30		30
Cascade tails assay, % ²³⁵ U	0.2531		0.2531
Conv. U ₃ O ₈ to UF ₆ , \$/kg U	2.7		2.7
Plutonium credit, \$/g ²³⁹ Pu + ²⁴¹ Pu	10		9.1
Post irradiation shipping (\$/kg U)		6	
Chemical processing charges		commercial	
\$/processing day		24 000	
Processing rate (kg U/day):			
X ₁ = 3% or less		1 000	
X ₁ = 4%		880	
Turnaround time:			
Batch size 8-24 tonnes U		8 processing days	
Batch size greater than 24 tonnes		1/3 × processing days	
Conversion of UNH to UF ₆ (\$/kg U)		5.6	
Uranium losses, % of feed		1.3	
Plutonium losses, % of feed		1	
Annual carrying charges on working capital (%)		10	
Annual carrying charges on uranium inventory (%)	4¾		10
Ex-reactor inventory time, years (effective time for interest charges):			
Pre-irradiation	0.50		0.75
Post-irradiation	0.75		0.75
Cost of heavy water (\$/lb)		24.5	
Fabrication price (\$/kg U):			
BWR	112		96
HWR	60		50
PWR	145		135
SGR	130		115

Table 4. Technical bases for fuel costs, next-generation reactors

Reactor	Discharge batch	Initial enrichment (% ²³⁵ U)	Discharge enrichment (% ²³⁵ U)	Plutonium discharged (g/kg U)		Fuel exposure (MWd/kg U)	Fuel residence time @ 80% C.F. (Years)	Unit. energy yield (net) [MWh(e)kg U]	
				Total	Fissile				
<i>Boiling Water Reactor</i> [500 MW(e) net, 1 600 MW(th), UO ₂ , 35 × 10 ⁻³ in Zr clad, 102.9 tonnes U inventory, refueling 1/5 replacement batch, scatter pattern]	First core	1	2.05	1.14	4.98	3.81	10.9	2.2	82
		2	2.05	1.02	5.56	4.08	13.1	2.8	98
		3	2.05	0.87	6.20	4.34	15.9	3.4	119
		4	2.05	0.71	6.88	4.55	19.3	4.2	145
		5	2.05	0.56	7.56	4.74	23.5	5.3	176
		n	2.42	0.84	7.33	4.89	22.0	4.8	165
<i>Heavy Water Reactor</i> [300 MW(e) net, 1 100 MW(th), UO ₂ , 25 × 10 ⁻³ in. Zr clad, 20.9 tonnes U inventory, refueling 1/3 replacement batch, scatter pattern, 232 tonnes D ₂ O inventory]		n	1.20	0.20	5.2	3.3	15.0	1.0	98
<i>Pressurized Water Reactor</i> [500 MW(e) net, 1 600 MW(th), UO ₂ , 24 × 10 ⁻³ in. Zr clad, 62.1 tonnes U inventory, refueling 1/3 replacement batch, out in]	First core	1	2.50	0.90	7.4	6.3	15.8	1.6	119
		2	2.80	0.85	8.9	7.4	22.8	2.7	171
		3	3.10	1.05	9.3	7.5	25.4	3.7	191
		n	3.00	1.20	9.1	7.5	24.0	3.2	180
<i>Sodium Graphite Reactor</i> [200 MW(e) net, 480 MW(th), UC, 10 × 10 ⁻³ in. SS clad, 20.8 tonnes U inventory, refueling 1/6 replacement batch, scatter pattern]	First core	1	2.20	1.72	2.33	1.86	4.6	0.7	46
		2	2.20	1.38	3.71	2.71	8.8	1.3	88
		3	3.00	1.81	4.66	3.26	12.5	1.9	125
		4	3.00	1.51	5.51	3.67	16.7	2.5	167
		5	3.80	1.92	6.26	4.07	20.4	3.2	204
		6	3.80	1.63	6.75	4.30	24.5	3.8	245
n	3.80	1.60	6.86	4.37	25.0	3.7	250		

NOTE: Fuel geometry is rods for all except HWR which uses concentric tubes.

Table 5. Fuel costs, next-generation reference designs
(mills/kWh net)

	Discharge Batch	Direct					Sub-total direct	Fixed Working capital	Total Fuel cost
		Fabrication	Uranium consmpt.	Spent fuel recovery	Plutonium credit	Uranium use charge			
<i>Boiling Water Reactor</i> 500 MW(e)	1	1.37	1.13	0.55	(0.46)	0.21	2.80	0.20	3.00
	2	1.14	1.05	0.46	(0.41)	0.19	2.43	0.21	2.64
	3	0.94	0.98	0.38	(0.36)	0.17	2.11	0.20	2.31
	4	0.77	0.89	0.31	(0.31)	0.15	1.81	0.20	2.01
	5	0.64	0.79	0.25	(0.27)	0.14	1.55	0.21	1.76
	Ave. 1st core	0.90	0.94	0.36	(0.34)	0.17	2.03	0.20	2.23
<i>n</i>	0.58	0.85	0.27	(0.27)	—	1.43	0.56	1.99	
<i>Heavy Water Reactor</i> 300 MW(e)	Ave. 1st core	0.61	0.87	0.03 ^a	—	0.03	1.34	0.06	1.40 ^b
	<i>n</i>	0.51	0.56	0.03 ^a	—	—	1.10	0.13	1.23 ^b
<i>Pressurized Water Reactor</i> 500 MW(e)	1	1.22	1.36	0.37	(0.52)	0.13	2.56	0.18	2.74
	2	0.85	1.16	0.26	(0.43)	0.14	1.98	0.19	2.17
	3	0.76	1.13	0.23	(0.38)	0.19	1.93	0.22	2.15
	Ave. 1st core	0.90	1.20	0.27	(0.43)	0.13	2.10	0.20	2.30
	<i>n</i>	0.75	0.94	0.25	(0.38)	—	1.56	0.57	2.13
<i>Sodium Graphite Reactor</i> 200 MW(e)	1	2.83	1.23	1.37	(0.40)	0.62	5.65	(0.17)	5.48
	2	1.48	0.65	0.71	(0.31)	0.33	2.86	0.01	2.87
	3	1.04	1.16	0.50	(0.26)	0.29	2.73	0.07	2.80
	4	0.78	0.87	0.38	(0.22)	0.23	2.04	0.09	2.13
	5	0.64	1.15	0.31	(0.20)	0.24	2.14	0.10	2.24
	6	0.53	0.96	0.26	(0.17)	0.21	1.79	0.11	1.90
	Ave. 1st core	0.89	1.00	0.43	(0.23)	0.27	2.36	0.07	2.44 ^c
<i>n</i>	0.46	0.86	0.30	(0.16)	—	1.46	0.51	1.97	

^a For the stated technical and economic data, it is not economic to process the fuel. Therefore, a "throw away cycle" (e. g., deferred processing) is assumed with a net cost of \$3/kg U assigned against the discharge fuel.

^b Stated fuel cost excludes D₂O inventory charges and losses. Inclusion of D₂O carrying charges of 10%/year and 2%/year D₂O losses adds 0.60 and 0.12 mill/kWh respectively (D₂O @ \$24.5/lb),

bringing the fuel plus working capital cost to 2.12 and 1.95 mill/kWh for the initial fuel and replacement fuel costs.

^c Subsequent to preparation of these data, the reactor manufacturer increased his estimate of the exposure (and enrichment) of the initial core loading, such that the first core fuel cost is about 0.3 mill/kWh less than indicated above.

and the uranium prices are based on the present published schedule of charges. The fuel cost given for batch *n* assumes that the fuel is privately owned and toll-enriching is in effect. In the toll-enriching case, the credit for plutonium has been reduced in proportion to the reduction in the price of highly enriched ²³⁵U. This is based on the use of the plutonium as a fuel in thermal reactors.

Table 3 lists the economic assumptions, Table 4 the technical data and assumptions and Table 5 the resulting fuel costs.

SOME IMPORTANT VARIABLES TO THE FUEL COST

Changes in fuel cost for several variations in the bases for enriched uranium pricing are given below. Data are also presented to indicate how fuel cost varies with plant capacity factor.

Table 6. Recent USAEC schedules of charges of enriched uranium: bases

Period	Charge for	
	Natural uranium \$/kg U as UF ₆	Separative work \$/kg U
Pre-F.Y. 1962	39.27	37.29
F.Y. 1962	23.50	37.29
Post-F.Y. 1962 (current)	23.50	30.00

Enriched uranium prices

The largest single component of fuel cost of the classes of reactors under discussion is the uranium consumption charge. The price structure of enriched and depleted uranium is subject to change. Table 6 indicates how enriched uranium pricing bases have varied in recent years.

Table 7. Variation of fuel cost of the reference design equilibrium fuel cycle for selected changes in uranium prices

Case	Uranium inventory carrying charges (%/yr)	Charge for natural uranium (\$/lb U ₃ O ₈)	Charge for separative work (\$/kg U)	Reactor			
				PWR	BWR	SGR	HWR
4¾ (lease)	8	30	30	0.24	0.24	0.26	0.05
10 (own)	8	30	30	0.00	0.00	0.00	0.00
			(base case)				
"	"	"	25	0.09	0.08	0.11	0.04
"	"	"	20	0.19	0.17	0.22	0.07
"	"	"	6	0.15	0.15	0.15	0.13
"	"	"	25	0.23	0.23	0.26	0.16
"	"	"	20	0.32	0.32	0.36	0.19
"	"	"	4	0.30	0.31	0.31	0.26
"	"	"	25	0.38	0.39	0.41	0.28
"	"	"	20	0.46	0.47	0.51	0.32

Results of selected variations of uranium pricing structure on reactor fuel costs are given in Table 7. The fuel cycles used as a basis for the calculations are those of the equilibrium fuel replacement batches described earlier. In this analysis, the following uniform economic assumptions prevail:

- (a) Conversion cost, U_3O_8 to UF_6 , \$/kg U: 2.7.
- (b) Plutonium credit for the base case, \$/g $^{239}Pu + ^{241}Pu$: 10.0.
- (c) Total cycle losses, % of reactor feed: 2.
- (d) Cascade tails assay optimized for minimum product cost.
- (e) For alternative uranium price schedules, the plutonium credit is assumed to be proportional to the price of fully-enriched uranium.
- (f) Working capital charges associated with plutonium credit are at 10%/year.
- (g) 80% plant capacity factor.

Cost differentials from the base case of each of the individual reactors are given in mill/kWh. In addition to the above, the base case is described as:

- (i) Charge for natural uranium, \$/lb U_3O_8 : 8.
- (ii) Charge for separative work, \$/kg U: 30.
- (iii) Plutonium credit, \$/g $^{239}Pu + ^{241}Pu$: 10.
- (iv) Carrying charges on uranium inventory, %/year: 10.

The analysis considers variations in:

- (a) Charges for uranium consumption and losses.
- (b) Annual carrying charges on total uranium inventory (in-core + ex-core).
- (c) Plutonium credit and working capital charges associated with plutonium credit.

Fuel working capital charges and plant capacity factor

The amounts of working capital required for each of the "next-generation" reactors, based on the condi-

tions stated for batch n described earlier, are set forth below. These amounts are calculated in accordance with the method of the previous section on working capital. The average amount of working capital (in \$/kW) required for the fuel cycle varies slightly with plant capacity factor, whereas the charges for the working capital (in mill/kWh) are almost inversely proportional to capacity factor. These results are based on privately owned uranium and include the working capital required for the entire fuel cycle.

CONCLUSIONS

For the economic environment assumed in this paper, fuel costs including fuel cycle (and D_2O) working capital charges of reactors presently under construction or which can be constructed in the immediate future, fall in the neighborhood of 2.1 - 2.4 mill/kWh for the first fuel loading. The early replacement batches of fuel have indicated costs around 2.0 mill/kWh.

While there are differences of a few tenths of a mill amongst the reactors listed, these differences are not considered significant at this time and probably fall within the general range of uncertainty associated with predicting fuel performance and economic assumptions.

Beyond the time period covered in this paper, there will be continued reduction of nuclear electric plant fuel costs. It is quite easy to visualize fuel costs under 1.5 mill/kWh as the nuclear industry grows and matures.

Table 8. Working capital average amount and charges: fuel discharge batch N

Reactor	Average working capital required			Charge for working capital		
	60	80	100	60	80	100
Plant capacity factor, %	(\$/kW)			(mill/kWh)		
Pressurized water	36	40	43	0.69	0.57	0.49
Boiling water	37	39	41	0.70	0.56	0.47
Sodium graphite	33	35	38	0.62	0.51	0.44
Heavy water, excl. D_2O	8	9	10	0.15	0.13	0.12
Heavy water, incl. D_2O	50	51	52	0.95	0.73	0.60

NOTES: The amount of working capital in \$/kW has been converted to charges for working capital in mill/kWh based on an assumed carrying charge of 10%. Private ownership of uranium is assumed. For the SGR, the post-irradiation time is taken as 1.6 years to allow for multiple batching of fuel for chemical processing.

ACKNOWLEDGMENTS

I wish to express appreciation to the US manufacturers and reactor operators who contributed technical descriptions of reactor fuel cycles and provided helpful discussion of many aspects of this paper. In particular, I wish to acknowledge technical assistance from: D. R. Bower and H. Priggie, Commonwealth Edison Company (Dresden); W. J. Dollard, Westinghouse Electric Corporation; Simcha Golan, Atomics International, North American Aviation, Inc.; R. H. Graham, General Electric Company; R. R. Hood, E. I. du Pont de Nemours & Company; J. E. Tribble, Yankee Atomic Electric Company.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/247 États-Unis d'Amérique

Considérations économiques sur le cycle de combustible des réacteurs à uranium

par J. M. Vallance

Le mémoire contient une discussion des aspects techniques et économiques présents et à court terme des cycles du combustible de quatre catégories de réacteurs thermiques à uranium: à eau bouillante

(BWR), à eau lourde (HWR), à eau sous pression (PWR) et au graphite-sodium (SGR).

Les réacteurs thermiques utilisant le cycle de combustible du thorium et le recyclage du plutonium sont étudiés dans d'autres mémoires des États-Unis.

On a encore assez peu de données sur des cycles d'irradiation complets pour les réacteurs considérés dans le mémoire, mais les résultats que l'on a sont très encourageants. Dès la fin de 1963, trois gros réacteurs de puissance prototypes ont été rechargés

aux États-Unis. L'un de ces réacteurs est le PWR de Shippingport, qui n'est pas étudié en détail dans le mémoire, bien qu'il ait fourni de nombreux renseignements sur le fonctionnement des réacteurs à uranium. Les deux autres réacteurs sont le BWR de Dresden et le PWR de Yankee. Dans chacun de ces cas, le fonctionnement du combustible fut généralement celui qui avait été prévu. Les frais de combustible enregistrés jusqu'à présent sont naturellement considérablement plus élevés que les coûts prévus pour les lots de combustible futurs.

Le SGR de Hallam et le HWR Carolinas-Virginia sont de petites installations prototypes, toutes deux fonctionnant encore sur leur première charge.

Un certain nombre de méthodes analytiques peuvent être employées pour le calcul des frais de combustible d'un réacteur, une fois que les caractéristiques de fonctionnement du combustible ont été spécifiées. Afin de mieux faire comprendre les problèmes de coût du combustible traités dans le mémoire, un calcul du coût d'un combustible particulier est effectué en détail. Une méthode de calcul des dépenses de « fonds de roulement » comme facteur du coût du combustible est également présentée. Suivant les dépenses courantes totales en fonction de la durée du cycle de combustible, des différences importantes peuvent apparaître dans les fonds de roulement nécessaires pour assurer le recyclage du combustible de réacteurs qui pourraient par ailleurs avoir des coûts de combustible semblables. Si le stock de combustible nucléaire est propriété privée, on a un cas particulièrement important, qui nécessite une évaluation précise des besoins en fonds de roulement.

Les coûts de combustible estimatifs pour les réacteurs en construction (du type PWR et BWR) et ceux qui pourraient être construits dans le proche avenir (HWR et SGR) sont sensiblement plus bas que pour les installations en fonctionnement. Des prévisions concernant les facteurs économiques à court terme du cycle du combustible pour chacun des réacteurs thermiques considérés dans le mémoire sont présentées et examinées.

Outre les progrès techniques touchant les caractéristiques de fonctionnement des combustibles de réacteurs, on améliore le barème des prix des diverses opérations auxiliaires du cycle de combustible. A la dernière Conférence de Genève, les barèmes des États-Unis pour l'uranium enrichi correspondaient à un prix de 39,3 dollars le kilogramme d'uranium naturel sous la forme de UF_6 et un prix du travail de séparation de 37,3 dollars par kilogramme d'uranium. Actuellement, les barèmes américains concernant les prix de l'uranium enrichi correspondent à 23,5 dollars le kilogramme d'uranium naturel sous la forme de UF_6 , et pour le travail de séparation à 30 dollars par kilogramme d'uranium. Ce seul changement a réduit le coût du combustible pour réacteur thermique de quelque 0,5 mill/kWh.

Les changements dans le coût du combustible résultant de changements de certains paramètres, de nature technique et économique, sont étudiés et des

données quantitatives correspondant à des cas sélectionnés sont présentées.

A/247 США

Экономика топливного цикла реакторов на тепловых нейтронах с урановым топливом

Дж. М. Валланс

В настоящем докладе обсуждаются как современные, так и ожидаемые в ближайшем будущем технико-экономические показатели топливного цикла для четырех классов реакторов на тепловых нейтронах на урановом горючем: кипящий реактор, тяжеловодный реактор, реактор с водой под давлением и натрий-графитовый реактор.

Реакторы на тепловых нейтронах с ториевым горючим и рециркуляцией плутония обсуждаются в других докладах США.

Фактических данных о показателях работы, относящихся к полным циклам облучения реакторов, рассматриваемых в этом докладе, все еще недостаточно, хотя их и накопилось довольно много. В США в конце 1963 года замена горючего была произведена в трех крупных прототипных энергетических реакторах на тепловых нейтронах. Один из них (Шиппингпортский реактор с водой под давлением) не рассматривается в настоящем докладе, хотя он и дал возможность получить обширные сведения относительно эксплуатационных качеств реакторов на тепловых нейтронах с урановым горючим. К двум другим относятся Дрезденский кипящий реактор и реактор с водой под давлением атомной электростанции фирмы «Янки». В каждом из этих случаев рабочие характеристики горючего оказались в общем такими, как и предполагалось. До настоящего времени действительная стоимость горючего, конечно, значительно выше оценок стоимости будущих партий топливных загрузок.

Холлэмский натрий-графитовый реактор и реактор фирмы «Каролинас-Вирджиния» являются небольшими прототипными установками, каждая из которых работает на первой загрузке активной зоны.

При расчетах стоимости горючего для реактора можно использовать несколько аналитических методов, лишь бы были определены эксплуатационные характеристики горючего. Для того чтобы дать более полное представление о стоимости горючего, в этом докладе приведен пример детального расчета стоимости горючего. Кроме того, представлен способ расчета той части стоимости горючего, которая относится к оборотному капиталу. Ввиду того что некоторые издержки определяются сроком службы топливного цикла, могут возникнуть значитель-

ные различия в количестве оборотного капитала для поддержания топливного цикла в реакторах, которые иначе бы стоили одинаково. Это особенно важно в случае, когда горючее является частной собственностью, где нужна точная оценка количества оборотного капитала.

Расчетная стоимость горючего для строящихся в настоящее время реакторов с водой под давлением и кипящих реакторов, а также для тяжеловодных и натрий-графитовых реакторов, строительство которых начнется в ближайшем будущем, значительно ниже стоимости горючего на работающих установках. Представлены и обсуждены оценки экономических показателей работы топливных циклов ближайшего будущего по каждому из рассматриваемых в этом докладе реакторов на тепловых нейтронах.

Кроме улучшения рабочих характеристик реакторного горючего, уменьшаются также удельные расходы на различные вспомогательные процессы топливного цикла. На Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии в 1958 году было указано, что стоимость обогащенного урана в США соответствует стоимости загрузки естественного урана, т. е. 39,3 долл/кг урана в виде UF_6 , и стоимости операций по разделению изотопов, т. е. 37,3 долл/кг урана. В настоящее время стоимость обогащенного урана в США соответствует стоимости загрузки естественного урана, т. е. 23,5 долл/кг урана в виде UF_6 , и стоимости операций по разделению изотопов, т. е. 30 долл/кг урана. Только одно это изменение понизило стоимость горючего для реакторов на тепловых нейтронах примерно на 0,05 цент/квт·ч.

Обсуждаются изменения стоимости горючего вследствие изменений отдельных параметров, как технических, так и экономических, и приводятся количественные данные для подобных случаев.

A/247 Estados Unidos de América

Economía del ciclo de combustible en reactores térmicos que utilizan uranio como combustible

por J. M. Vallance

Esta memoria examina los aspectos económicos y técnicos actuales y futuros de los ciclos de combustible de cuatro clases de reactores térmicos que usan uranio como combustible. Estos reactores son: el reactor de agua hirviente (BWR), el reactor de agua pesada (HWR), el reactor con agua a presión (PWR), y el reactor de sodio grafito (SGR).

Los reactores térmicos que usan el ciclo de combustible de torio, y plutonio como combustible reciclado, son estudiados en otros documentos presentados por los Estados Unidos.

Los datos sobre el funcionamiento de los reactores

aquí estudiados durante ciclos completos de irradiación son todavía limitados, aunque el funcionamiento que se ha obtenido es prometedor. Hasta fines de 1963, tres grandes reactores prototipos han sido repostados de combustible en los Estados Unidos. Uno de estos reactores es el reactor con agua a presión de Shippingport, que aunque no ha sido estudiado detalladamente en esta memoria, ha suministrado una gran cantidad de información acerca del funcionamiento de los reactores térmicos que utilizan uranio como combustible. Los otros dos reactores son el reactor de agua hirviente de Dresden y el reactor con agua a presión de Yankee. Generalmente en todos estos casos, el funcionamiento del combustible se ajustó a las predicciones previamente hechas. Los presentes costos de combustible son naturalmente mucho mayores que los costos estimados para futuras tandas de descarga del combustible.

El reactor de sodio grafito de Hallam y el reactor de agua pesada de las Carolinas y Virginia son pequeñas instalaciones prototipos, que funcionan con su primera carga.

Varios procedimientos analíticos pueden ser usados para calcular el costo del combustible de un reactor una vez que las características de funcionamiento del combustible han sido especificadas. Para poder comprender mejor los costos del combustible estudiados en esta memoria, se expone detalladamente un ejemplo de los cálculos necesarios para la evaluación del costo del combustible. También se ha presentado un método para calcular los aumentos en el costo del combustible debidos al capital de explotación. De acuerdo con la relación entre el ingreso total y la duración del ciclo de combustible, es posible que surjan diferencias en las demandas de capital de explotación necesario para mantener las operaciones del ciclo de combustible de varios reactores. De no ser así, los costos de combustible para estos reactores serían muy similares. La posesión de las reservas de combustible nuclear por empresas privadas es un caso especialmente importante que requiere una evaluación minuciosa del capital de explotación necesario.

Los costos estimados para los reactores actualmente en construcción (reactores con agua a presión y reactores de agua hirviente) y para los reactores que pueden ser construidos en un futuro próximo (reactores de agua pesada y reactores de sodio grafito) son mucho más bajos que los de las instalaciones que operan actualmente. Se presentan y examinan los costos estimados para el funcionamiento económico futuro del ciclo de combustible de cada uno de los reactores térmicos estudiados en la memoria.

Además del progreso técnico alcanzando en lo que respecta a las características de funcionamiento del combustible de reactores, también se han mejorado las unidades de carga para las operaciones de mantenimiento del ciclo de combustible. En la última Conferencia de Ginebra, la lista de precios del

uranio enriquecido de los Estados Unidos ofrecía el suministro de uranio natural como UF_6 a 39,3 dólares por kilogramo y el precio por el trabajo de separación era de 37,3 dólares por kilogramo de uranio. Actualmente la lista de precios del uranio enriquecido de los Estados Unidos ofrece el suministro de uranio natural como UF_6 a razón de 23,5 dólares el kilogramo, y el trabajo de separación

a 30 dólares por kilogramo de uranio. Solamente este cambio ha reducido los costos de combustible de los reactores térmicos en unas 0,5 milésimas de dólar/kWh.

Se ha estudiado el cambio en el costo de combustibles producido por cambios en factores técnicos y económicos y se han presentado datos cuantitativos correspondientes a algunos casos.

Fuel cycle economics of fast reactors

By L. E. Link,* G. J. Fischer* and E. L. Zebroski**

Current fast reactor designs for practical large-scale power reactors promise breeding ratios in the range of 1.2 to 1.6. The potential of near-zero or even *negative* fuel cycle costs has long been recognized if two economic assumptions are made, namely, fabrication and processing costs typical of very large scale of operation, and low interest charges on fuel investment. However, the combination of these conditions is not likely to prevail during the 1970s, when first and second generation large fast reactors are expected to begin operation. This paper analyzes the projected fuel cycle economics for a scale of operation of 1 500 MW(e) generated by fast reactors.

A basic question affecting fast reactor nuclear performance is the selection of core fuel and structural materials. An unequivocal choice of carbide, metal, or oxide fuel is as yet impossible. This paper presents analyses of somewhat arbitrary reference designs for each type of fuel, and also the results of perturbations of some of the parameters subject to further optimization by design, as well as variations in the economic factors. The reference cases are treated by the same calculational procedures, but are idealized in that practical constraints such as control, power flattening, and optimization of fuel design were not considered. Such factors have been studied in greater detail in four design studies of 1 000-MW(e) cores (two using oxide, two using carbide fuels and all using various analytical methods) which are summarized at the end of this paper. None of the reference cases presented is optimized, since the magnitude and relative importance of several controlling factors are still uncertain. For example, the permissible fuel burn-ups *versus* fuel dimensions, specific power, the design constraints required to obtain acceptable safety characteristics such as Doppler and sodium void coefficients, and limitations on fuel movement have not been fully developed.

In view of the foregoing, the economic comparisons are useful at present more as a guide to trends and to the ranking of factors to be emphasized in future development, rather than as a basis for absolute rankings of alternate materials of designs.

* Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois.

** General Electric Company, San Jose, California.

METHODS OF REACTOR ANALYSIS

The fuel cycles discussed in this paper were calculated by use of the CYCLE code [1]. It operates in one space dimension, treating the reactor either as a cylinder or as a sphere. In the cases reported here, either a cyclic mode of moving the core materials inward from zone to zone or a "uniform linear" mode was used. In the latter, fuel remains at any radial position as long as necessary to achieve the specified fuel burn-up. Steady-state addition and removal of fuel are assumed so that the power shape remains fixed. The radial blanket was handled in an out-to-in cyclic mode. Blanket zone residence time was limited to a specified build-up of fission products. A 6 in (15 cm) stainless steel reflector was used.

The CYCLE code alternately solves the long-term, multi-region, one-group isotopic change equations for the core and blanket, and the one-dimensional multi-group, multi-region neutron diffusion theory equations to determine the properties of the equilibrium fuel cycle. The equilibrium cycle is defined as the asymptotic repeating cycle for the selected mode of fuel management, such that neutronic criticality is maintained for the system having a composition corresponding to the average composition of an equilibrium cycle. Since cylindrical reactor calculations made with a one-dimensional code give little information about axial blanket behavior, the axial blanket properties were approximated by use of spherical model CYCLE calculations with appropriate blankets.

The diffusion theory calculations were made using a slightly revised 16-group Yiftah, Okrent, and Moldauer [2] cross-section set, corrected by use of the ELMOE code [3]. Present cross-section uncertainties are believed to have a relatively small direct effect on the breeding ratios and less effect on calculated fuel cycle costs. They can, however, have large indirect effects. Changes in the calculated magnitude of the sodium void and Doppler coefficients can strongly influence fast reactor design and thus influence both fuel cycle and other costs.

One calculation was done to test the effect of a 50% increase in ^{240}Pu cross section. The equilibrium isotopic compositions changed considerably but there was a negligible effect on the fuel cycle cost.

EFFECT OF CORE START-UP CYCLES

The fuel cycle costs for the reference cases and their variations are based on equilibrium core and blanket cycles. The composition of the start-up fuel and the form of recycle will have an economic influence on the first several fuel cycles. The start-up fuel of a fast reactor may come from any of the typical starting compositions given in Table 1.

Table 1. Plutonium compositions used for fast reactor start-ups

Type	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu	²⁴² Pu
Thermal reactor ^a	55.5	29.4	11.3	3.8
Fast blanket ^b	92.1	7.5	0.4	< 0.1
Fast core ^b	64.1	29.5	5.0	1.4
Mixed core and blanket ^b	71.5	23.5	3.8	1.2

^a Water-cooled reactor fuel discharged at 19 MWd/kg.

^b Equilibrium discharge from large core, oxide fuel fast reactor [17].

The operation of the fast reactor using such compositions for start-up is affected in several ways, most notably by the different ²⁴⁰Pu concentrations. A low concentration of ²⁴⁰Pu lowers the core conversion ratio for the first few cycles, requires a higher ²³⁹Pu fuel concentration and reduces the sodium void coefficient.

The start-up on plutonium low in ²⁴⁰Pu, as shown in Table 2, gives two significant economic disadvantages for the fast reactor; namely, the first cycle has about 15% lower core conversion ratio relative to the

Table 2. Start-up and equilibrium with various sources of plutonium

Source of first cycle plutonium	Breeding ratio		Number of cycles to equilibrium ^a
	First cycle	Equilibrium	
Thermal	1.25	1.26 ^b	3
		1.20 ^c	4
		1.22 ^d	5
Fast blanket	1.15	1.26 ^b	9
Fast core	1.27	1.20 ^c	4
Mixed core and blanket	1.22	1.22 ^d	1

Isotopic compositions of Pu in Table 1.

^a Number of cycles to reach within 2% of asymptotic value of all plutonium isotopes. All cases assume a blanket conversion ratio of 0.54.

^b Excess blanket only is sold.

^c Excess core only is sold.

^d Core and blanket mixed, and excess mixture sold.

equilibrium cycle, requiring either a shorter, reactivity-limited, fuel lifetime or a larger initial loading and larger control strength commitment to compensate for core burn-up; and further, the plutonium credit is diminished in the first cycle by about 9% reduction in total breeding ratio [4]. The former disadvantage becomes less important as core size increases. In addition to these two points, there is an operating inconvenience and safeguards complication involved in starting up with fast reactor blanket produced plutonium, since the reactor kinetics may change signifi-

cantly as the ²⁴⁰Pu content changes. In the initial fuel about 1.5% of the uranium-plutonium mix is ²⁴⁰Pu compared with the 6-8% range in the equilibrium discharge from oxide systems. Because of the different spectral characteristics of the three reactor fuels, carbide, metal and oxide, the equilibrium ²⁴⁰Pu content will be lowest with metal and highest with oxide.

REFERENCE CASES

The reference cases are relatively large volume cylindrical cores (1 250 liters for carbide, 1 000 liters for each of two cores for metal and 3 000 liters for oxide). The design provision to limit the sodium void effect led to a low height-to-diameter ratio for the carbide and oxide fuel cases and to the use of two smaller cores for the metal fuel cases. The fuel, sodium and structural material volume ratios are 26:61:13 for carbide, 22:62:16 for metal and 32:52:16 for oxide. Radial blankets are all 65:20:15. While the cases are not optimum, they are consistent with heat transfer and structural design considerations.

Table 3 lists the range of unit costs and charges applied to reference cases. The fixed-charge figures

Table 3. Unit costs* and charges

	Oxide	Carbide
1. Fabrication - ceramic fuels		
- core and ax. bl.	\$140/kg	\$188/kg
- rad. bl.	\$ 61/kg	\$ 63/kg
2. Processing - ceramic fuels - \$55 to 90/kg (core and blanket fuel mixed).		
3. Fabrication and pyro-processing - metal fuel		
- core	≈ \$230/kg**	
- rad. bl.	≈ \$180/kg	
4. Shipping charges - total for spent and fabricated fuel, \$24/kg.		
5. Annual charge on value of equilibrium core fissile material, 10%.		
6. Annual charge on average fabrication value of core and blankets, 10%.		
7. Losses in fabrication and processing, 1.5%.		
8. Fissile material price - \$10/g based on ²³⁸ U, ²³⁹ Pu, and ²⁴¹ Pu only.		
9. Cycle thermodynamic efficiency - with ceramic fuel, 40%.		
- with metallic fuel, 35%.		

* Costs listed for 1, 2, 3 valid for 1 500 MW(e) scale assumed, 58 t/yr for metal and 38 t/yr for carbide and oxide.

** Valid for core: blanket ratio in reference cases.

are a compromise between the figures used for United States public utilities and the investor-owned utilities, with a close approach to the latter.

The fabrication costs for ceramic fuels were derived by methods similar to those of Collins [5, 6]. The processing costs were calculated by the AEC formula [7]. The metallic fuels fabrication and processing costs for both core and blankets were estimated by the authors for the pyrometallurgical refining and remote fabrication techniques developed at Argonne National Laboratory [8]. This technique would include both the melt refining process to be used for the EBR-II, and the skull reclamation and blanket processes. Although the unit fabrication costs of core materials for both the ceramic fuels appear about

equal to reprocessing plus fabrication costs of metallic fuels, the latter are effectively higher because core and blanket are reprocessed together, and this reflects in the higher blanket costs for metal. The fabrication costs were based on a plant sized to take the output from 1 500 MW(e) of reactors for each of the reference cases.

Perhaps the greatest uncertainty in the cost numbers reported here is not in whether they can be attained but in the time required to reach such capacity-dependent costs. The size of fabrication plants used for this study are perhaps 10-15 years into the future, yet they are representative of a moderate capacity in relation to the fast power reactor potential. There are additional unit cost gains of appreciable magnitude which can be achieved when higher installed capacities are reached.

RESULTS OF EQUILIBRIUM FUEL CYCLE ANALYSIS

Table 4 identifies fourteen of the reactor cases which were studied, Table 5 gives their physical characteristics while Table 6 shows the power distribution and irradiation levels assigned. The calculations were based on core and axial blanket fuel rods 0.25 in (6.3 mm) diameter, and radial blanket rods 0.5 in (12.7 mm) diameter. The ceramic-fueled systems used stainless steel cladding, the metallic-fueled systems used 80% vanadium - 20% titanium [9, 10] cladding. The average core discharge burn-up for the ceramic fuels [11] was 10% and for metal [12] 4%.

Table 7 lists some of the equilibrium fuel characteristics found for the reactors listed in Table 4 while Table 8 gives the consequences of applying the cost assumptions of Table 3 to the fuel cycle properties of these reactors as found by use of the CYCLE code [1].

Table 4. Reactor case identification

Case No.	Fuel type	
1-C	UC-PuC	Reference carbide fuel study.
2-M	U-Pu	Reference metal fuel study.
3-O	UO ₂ -PuO ₂	Reference oxide fuel study.
4-C	UC-PuC	Case 1 with average core burn-up increased 50%.
5-M	U-Pu	Case 2 with average core burn-up increased 50%.
6-O	UO ₂ -PuO ₂	Case 3 with average core burn-up increased 50%.
7-C	UC-PuC	Case 1 with outer 25% of radial and axial blankets removed.
8-C	UC-PuC	Case 1 with outer 50% of radial and axial blankets removed.
9-M	U-Pu	Case 2 with outer 25% of radial and axial blankets removed.
10-M	U-Pu	Case 2 with outer 50% of radial and axial blankets removed.
11-O	UO ₂ -PuO ₂	Case 3 with outer 25% of radial and axial blankets removed.
12-O	UO ₂ -PuO ₂	Case 3 with outer 50% of radial and axial blankets removed.
13-C	ThC-UC	Thorium- ²³³ U carbide fuel study.
14-C	UC	²³³ U- ²³⁸ U carbide fuel study.

Table 5. Reactor dimensions

Case No.	Shape	Core		Blanket thickness	
		Dia. (cm)	Ht. (cm)	Axial (cm)	Radial (cm)
Reference cases					
1-C . . .	Cylinder	145	75	60	30
2-M ^a . . .	Cylinder	113	100	60	30
3-O . . .	Cylinder	252	60	70	35
Reference cases; core burn-up increased 50%.					
4-C . . .	Cylinder	145	75	60	30
5-M ^a . . .	Cylinder	113	100	60	30
6-O . . .	Cylinder	252	60	70	35
Blanket thickness variation					
7-C . . .	Cylinder	145	75	45	23
8-C . . .	Cylinder	145	75	30	16
9-M ^a . . .	Cylinder	113	100	45	24
10-M ^a . . .	Cylinder	113	100	30	17
11-O . . .	Cylinder	252	60	53	27
12-O . . .	Cylinder	252	60	35	19
²³³ U fuel					
13-C . . .	Cylinder	106	100	60	30
14-C . . .	Cylinder	106	100	60	30

^a Two core system-diameter listed for each core.

Table 6. Reactor operating conditions

Case No.	Power - MW(th)				Irradiation level MWd/kg U and Pu		
	Total	Core	Ax. bl.	Rad. bl.	Core	Ax. bl.	Rad. bl.
Reference cases							
1-C	1 240	1 060	65	115	100	6.5	12.5
2-M	1 290	1 000	90	200	40	5.5	10
3-O	1 255	1 060	150	45	100	10.8	12.5
Reference Cases; core burn-up increased 50%.							
4-C	1 240	1 035	95	110	150	9.7	12.5
5-M	1 290	965	130	195	60	12.0	10.0
6-O	1 255	1 000	210	45	150	25.6	12.5
Blanket thickness variation							
7-C	1 235	1 060	65	110	100	10.2	12.5
8-C	1 225	1 060	60	105	100	14.1	12.5
9-M	1 285	1 000	90	195	40	7.4	10
10-M	1 270	1 000	85	185	40	10.4	10
11-O	1 250	1 060	145	45	100	5.7	12.5
12-O	1 235	1 060	135	40	100	7.9	12.5
²³³ U Fuel							
13-C	1 030	875	30	125	100	6.9	12.5
14-C	1 025	875	25	125	100	5.7	12.5

DISCUSSION OF REFERENCE DESIGN REACTORS

The first three reactors are representative of carbide, metal and oxide fueled reactors, each having an output of about 500 MW(e). The carbide fuel reactor is slightly, but probably not significantly, superior under the conditions used, largely because of its assumed higher specific power and consequent lower penalty for plutonium inventory. The metal fuel system has the disadvantage of lower operating temperature and lower burn-up but has some prospect for improvement [12]. The eventual standing of these three fuel

Table 7. Equilibrium fuel loadings and feed conditions

Case No.	Fuel loadings, t					Core		Ax. bl.	Rad. bl.	Net ^e
	U+Pu ^a core	% Pu	% ^a All Pu	U Ax. bl.	U Rad. bl.	% Pu in	% Pu out ^b	% Pu out	% Pu out	Pu kg/yr.
Reference cases										
1-C	3.70	13.1	18.1	2.96	9.2	14.6	11.9	5.6	4.0	160
2-M	7.92	10.8	13.9	4.76	31.4	11.1	10.5	2.5	3.2	245
3-O	8.54	13.3	19.2	9.95	10.6	14.6	12.2	4.7	4.3	135
Reference cases; core burn-up increased 50%										
4-C	3.70	13.2	18.3	2.96	9.2	15.7	11.3	7.8	4.0	140
5-M	7.92	10.9	13.7	4.76	31.4	11.6	10.4	3.7	3.2	225
6-O	8.54	13.4	19.3	9.95	10.6	15.8	11.6	6.5	4.3	115
Blanket thickness variation										
7-C	3.70	13.1	18.1	2.22	6.9	14.6	11.9	6.5	4.0	130
8-C	3.70	13.1	18.1	1.48	4.6	14.6	11.9	7.5	4.0	85
9-M	7.92	10.8	13.9	3.57	23.5	11.1	10.5	3.0	3.2	218
10-M	7.92	10.8	13.9	2.38	15.7	11.1	10.5	3.6	3.2	166
11-O	8.54	13.3	19.2	7.46	7.9	14.6	12.2	5.4	4.3	105
12-O	8.54	13.3	19.2	4.98	5.3	14.6	12.2	6.2	4.3	65
²³³ U fuel										
13-C	2.16 ^d	18.2 ^a	24.1 ^f	1.27 ^d	7.7 ^d	21.8 ^g	15.3 ^g	4.6 ^g	4.0 ^g	25 ^g
14-C	2.59 ^j	13.0 ^g	17.0 ^h	1.27 ^d	7.7 ^d	15.4 ^g	{ 3.5 7.6 ^e	5.4 ^g	4.0 ^g	{ 90 -15 ^e

Plutonium listing is ²³⁹Pu and ²⁴¹Pu only unless noted otherwise.

^a All plutonium isotopes included.

^b Percentages based on original material feed to core.

^c 1.5% cycle loss.

^d Thorium.

^e ²³³U.

^f ²³³U through ²³⁸U.

^g ²³³U, ²³⁵U, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu.

^h ²³³U through ²³⁸U, ²³⁹Pu through ²⁴²Pu.

ⁱ Th, ²³³U.

^j ²³³U, ²³⁸U.

Table 8. Costs, mill/kWh

Case No.	Fabri- cation	Process.	Ship.	Pu inv.	Fab. inv.	Pu Credit	Total
Reference cases							
1-C	0.35	0.18	0.06	0.24	0.03	0.46	0.40
2-M	←1.22→		0.13	0.34	0.14	0.78	1.05
3-O	0.26	0.17	0.05	0.48	0.04	0.39	0.61
Reference cases; core burn-up increased 50%							
4-C	0.24	0.13	0.04	0.21	0.03	0.38	0.27
5-M	←0.81→		0.10	0.35	0.14	0.68	0.72
6-O	0.18	0.12	0.04	0.42	0.04	0.32	0.48
Blanket thickness variation							
7-C	0.33	0.16	0.05	0.24	0.03	0.38	0.43
8-C	0.30	0.14	0.04	0.24	0.02	0.25	0.49
9-M	←1.11→		0.12	0.35	0.11	0.69	1.00
10-M	←0.98→		0.11	0.35	0.09	0.53	1.00
11-O	0.25	0.16	0.05	0.48	0.04	0.30	0.68
12-O	0.23	0.16	0.04	0.49	0.03	0.19	0.76
²³³ U fuel							
13-C	0.34	0.19	0.06	0.26	0.02	0.09*	0.78
14-C	0.33	0.16	0.06	0.20	0.02	0.27	0.50

Losses included in fabrication and processing. * ²³³U credit.

types, however, will be dependent on irradiation experience and ability to manufacture to desired standards of performance at about the projected cost and scale relations.

Burn-up variations

Cases 4, 5, and 6 are calculations comparable to 1, 2, and 3, carbide, metallic and oxide fuels respectively, except that the allowable core and axial blanket burn-ups were increased 50%. The percentage cycle

cost improvement for all fuel types is about the same, except that the smaller burn-up allowance of the metal case emphasizes the burn-up-dependent costs. At the 6% burn-up level for the metallic core, the fuel cycle cost is similar to that of the oxide at 10% burn-up since the higher breeding ratio and lower fissile inventory offset the higher fabrication and processing costs. The residual difference between the metallic core at 6% burn-up and the oxide at 10% burn-up is largely a result of the difference in thermodynamic efficiency.

Specific power variation

Figure 1 presents the reference reactor data with the assumption that the specific power (or core power level), varied by $\pm 50\%$ from that of the reference with no other change. The actual spread in fuel cycle costs would be somewhat less than shown since, as specific power is increased, greater fuel sub-division is required, resulting in increased unit fuel fabricating costs. The reverse situation occurs if specific power is reduced. In reactor design studies, specific power will be increased until a balance is reached between lowering costs resulting from inventory decrease and increasing costs due to rising unit fuel fabrication costs and greater reactor downtime required for refueling.

Fixed charges

The fixed charges on both the value of fissile plutonium and the fabrication cost of the fuel in inventory can vary from 5% to at least 13% with differing

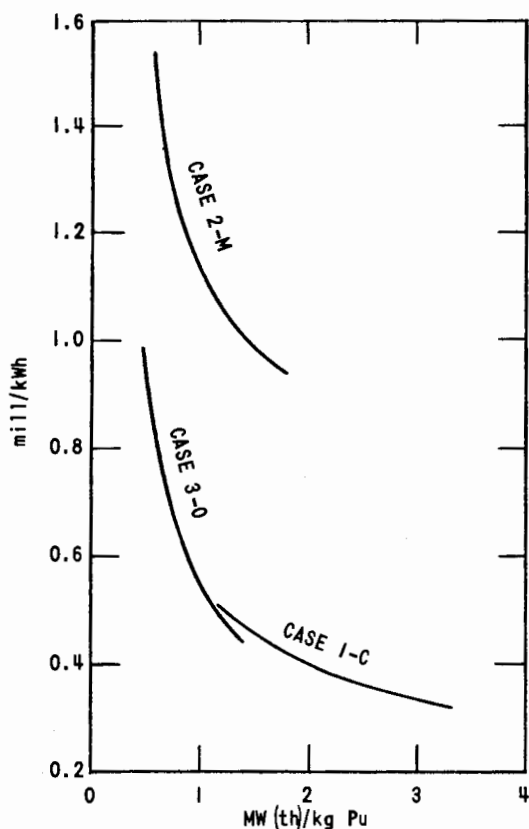


Figure 1. Fuel cycle cost vs. core specific power

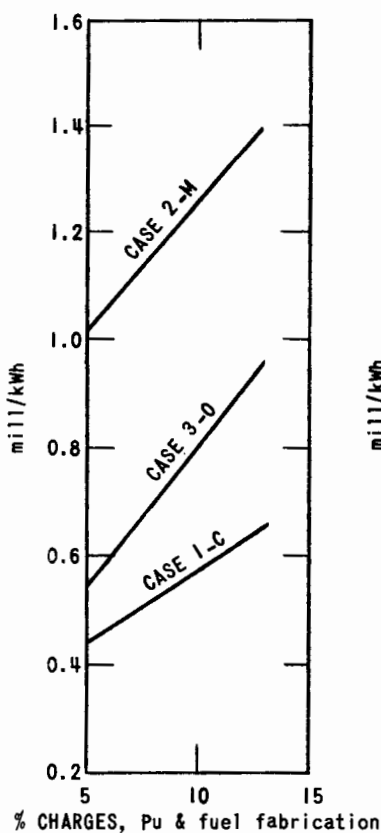


Figure 2. Fuel cycle cost vs. fixed charge rate

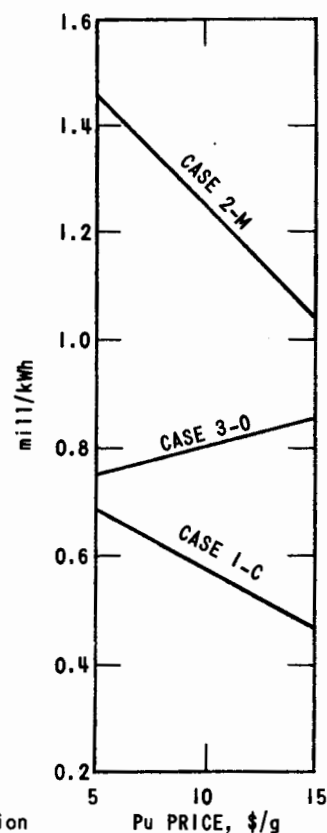


Figure 3. Fuel cycle cost vs. plutonium price

economic circumstances. Figure 2 shows the effect of the range on the fuel cycle costs. The magnitude of the fixed charges is certain to influence the core design, with greater emphasis on specific power and fabrication costs as charges increase. The costs are still quite acceptable over the range of fuel charges shown.

Fissile material prices

A price of \$10 per gram was assumed for all fissile materials, ^{239}Pu , ^{241}Pu and ^{233}U , relative to ^{235}U at a current price of \$12 per gram. The current relative position of plutonium price, which is lower than the ^{235}U price, reflects its worth in a *thermal* reactor economy. As plutonium demand increases to supply *fast* reactors, its price is expected to equal or rise *above* the ^{235}U price. The 20-30% increase in breeding ratio and a 30% decrease in inventory requirements possible with plutonium should more than offset the higher fabrication cost relative to ^{235}U . The limiting ratio of the fissile values Pu: ^{235}U is less than 1.5, since with higher value ratios fast reactors could be more economically started with ^{235}U [13].

Figure 3 shows the effect of varying plutonium price on the fuel cycle costs of the reference cases. Probably the most significant point illustrated is the case 3 situation in which the income from the surplus plutonium about equals the fixed charges on the value of the plutonium in the system. This yields a system in which

the fuel cycle costs are nearly independent of plutonium price.

For ^{233}U the \$10 per gram price approaches its value in a fast reactor economy relative to the ^{235}U price. The low price assumed for ^{233}U is favorable for the fast reactor since, with relatively low breeding ratio in a thorium- ^{233}U system, the fuel cycle costs increase with increasing ^{233}U price.

Core size

For idealized models of fast reactors, an improvement can be observed in fuel cycle costs with increasing core size. This is true up to volumes of 1 000 or 2 000 liters. The plutonium enrichment decreases significantly into that range. An analysis of three idealized uranium-plutonium carbide spherical reactors indicated a 0.2 mill/kWh improvement in the core size range from 440 to 1 750 liters. However, practical considerations of safety tend toward reactor designs in which one core dimension is small, so that enrichment will vary significantly in core volume well above 2 000 liters. The enrichment is a function more of geometry and composition than of size. The four 1 000 MW(e) studies discussed later are good examples of this point. Cohen *et al.* [14] report in a study of the effect of decreasing core height (pancaking) with constant core volume that enrichment in the oxide core used for illustration increased 50% with a height reduction of 62%. It is likely that, in practical terms,

reactor core size *per se* will give only small economic benefit or penalty as it is changed in a commercially expected core size range of 1 000 liters or higher.

Blanket size

Table 9 lists the radial blanket power and plutonium production by zones for the reference carbide, metal and oxide cases. The studies represented by cases 7, 9

Table 9. Power and plutonium production fractions in radial blanket zones

	Power and Pu production	Case 1-C ^b	Case 2-M ^b	Case 3-O ^c
Zone 1 ^a . . .	Power	0.62	0.70	0.69
	Pu	0.40	0.44	0.41
Zone 2	Power	0.29	0.22	0.23
	Pu	0.29	0.29	0.30
Zone 3	Power	0.07	0.06	0.06
	Pu	0.19	0.17	0.18
Zone 4	Power	0.02	0.02	0.02
	Pu	0.12	0.10	0.11

^a Zone 1 nearest core - all zones are of equal volume.

^b Cases 1 and 2 - total blanket thickness - 30 cm.

^c Case 3 - total blanket thickness - 35 cm.

and 11 correspond to each of the reference cases with the outer 25% of the blankets removed. Cases 8, 10 and 12 are similar with the outer 50% of the blankets removed. In the first set this represents the removal of radial zone 4 shown in Table 9, and its equivalent in axial blanket; in the second set the removal of zones 3 and 4. The fuel cycle costs of Table 8 show that for both reference ceramic reactors the original blanket thickness is a best economic choice. There is a slight economic improvement in thinner metal blankets because of the significantly higher blanket fabrication costs.

Structural materials

The use of many structural materials other than iron are considered for reasons such as improved burn-up characteristics or higher temperature operation. Okrent lists data [15] for 3 000 liter PuC-UC fueled systems in which all core structure material is any of nine materials. An examination was made of those having either iron, vanadium or niobium. The breeding ratios varied from 1.44 to 1.14 and the critical mass from 950 kg to 1 190 kg. Taking fabrication cost, plutonium inventory change and surplus plutonium as the critical cost factors, and assuming all operating conditions equal, the vanadium-containing core has a penalty of about 0.15 mill/kWh over the iron and the niobium about 0.35 mill/kWh. If total nuclear power costs are eventually in 3-5 mill/kWh range, then a 1 to 2% increase over a 40% thermodynamic efficiency will offset a 0.15 mill/kWh penalty. A 2 to 5% increase is needed to offset the 0.35 mill/kWh penalty. Relatively small burn-up increases will give the same effect. When consideration is given to the use of refractory metals for clad only and not total core

structure, lesser thermodynamic efficiency or burn-up gains are required to offset their added cost and poorer neutronic characteristics. For fuels which have severe burn-up or temperature limitations when using iron or nickel alloy cladding, the development of satisfactory refractory clads is important. However, the Doppler and sodium void effects are less desirable using structural materials of high capture cross section, which is a significant deterrent to the use of refractory metals.

THORIUM UTILIZATION

Since there is a long range interest in the utilization of thorium as well as uranium, two cases are presented for the former. Case 13 is an 875 liter core having thorium-²³³U carbide fuel. It is quite comparable to the ²³⁸U-plutonium carbide reference case except for the gain in fissile material. The thorium-²³³U reactor can be improved by using metallic fuel. The appreciably higher melting point of thorium-uranium alloy over uranium-plutonium and the better irradiation characteristics of the former [12] will give better performance characteristics than shown for case 13.

Case 14 is a ²³³U-²³⁸U carbide core with thorium carbide blankets. This is an illustration of the hybrid fuel systems suggested by Okrent [15] as a means of improving economics by raising the breeding ratios in thorium-containing systems and retaining much of the negative sodium void effect while offsetting part of the control problems resulting from ²³³Pa. This particular cycle withdraws all core-formed plutonium at the end of a cycle and makes up fissile material with ²³³U. Case 14 has surplus fissile material but requires some make-up of ²³³U from other reactors.

FOUR 1 000 MW(e) STUDIES

Four reports on 1 000 MW(e) fast power reactor studies were completed for the United States Atomic Energy Commission in January 1964. Some data on these are presented in Table 10. Each study presented a reference case. Two of these were cylinders having small height-to-diameter ratio [16, 17]; one had multiple cores (or modules) having large height-to-diameter ratios [18] and one had an annular core [19]. Most of the working groups did parametric studies not only on the particular core geometry selected as their reference, but also on other geometries. Some of the design and physics aspects are discussed in other papers in these Proceedings [20, 21].

The four studies had the following characteristics, most of which were assigned by the United States Atomic Energy Commission:

- Ceramic fuels were used in core and blanket;
- The reactor fuel cycle was calculated with equilibrium compositions;
- The minimum breeding ratio was 1.2;
- Core structural material, including fuel cladding, was one of the stainless steels;
- The primary coolant outlet temperatures were at a level suitable for generating steam at 1 000 °F;

Table 10. Characteristics of four 1 000 MW(e) fast reactor studies

		C. E. [16]	G. E. [17]	W. E. [18]	A. C. [19]
Core	Geometry	Flat cyl.	Flat cyl.	7 cores	Annulus
	Volume (liters)	2 900	6 030	7 050	7 720
A. Bl.	Volume (liters)	3 500	9 050	2 400 ^a	960
R. Bl.	Volume (liters)	4 800	4 000	19 850 ^a	17 700
Fuel form	Core ^b	Carbide	Oxide	Carbide	Oxide
	R. Bl.	Carbide	Oxide	Oxide	Oxide
Power	Total (MW)	2 500	2 500	2 500	2 500
	Core (MW)	1 950	2 125	2 170	2 125
	A. Bl. (MW)	200	300	35	—
	R. Bl. (MW)	350	75	295	375
Irradiation level . . .	Core (MWd/kg)	100	100	100	100
	A. Bl. (MWd/kg)	8.9	7.9	4.9	—
	R. Bl. (MWd/kg)	19.8	2.0	7.6	4.8
Fuel loadings	Core t U + Pu	10.5	12.8	23.7	17.6
	% P ^c	10.9	16.2	14.1	17.5
	% Pu ^{c, d}	14.8	24.2	20.7	26.5
	A. Bl. t U	10.7	19.2	8.0	2.2
	R. Bl. t U	27.9	29.5	57.5	86.8
Feed rate	Core (kg/yr)	6 855	6 180	6 310	6 200
	% Pu in	10.3	17.7	15.6	20.8
	% Pu out	9.2	14.1	12.7	15.1
	A. Bl. (kg/yr)	6 550	9 280	2 100	770
	% Pu out	2.7	3.7	2.0	3.6
	R. Bl. (kg/yr)	5 160	7 380	11 400	22 700
	% Pu out	3.5	2.0	4.8	3.2
	Surplus Pu (kg/yr) . . .	275	240	400	245
Doubling time	Years	6.3	12.2	11.2	17.3
Fuel cycle cost (mill/kWh)	Fabrication	0.47	0.42	0.40	0.43
	Processing	0.13	0.11	0.14	0.14
	Shipping	0.06	0.08	0.07	0.10
	Pu rent	0.12	0.20	0.31	0.20
	Fab. charge	0.04	0.07	0.08	0.09
	Pu credit	0.39	0.34	0.57	0.35
	Total	0.43	0.54	0.43	0.70

^a For 7 cores.^b Also axial blanket.^c At equilibrium.^d All Pu isotopes at equilibrium.

(f) The reactor systems had the capability of 1 000 MW(e) net;

(g) Plutonium price used was \$10/g of ²³⁹Pu and ²⁴¹Pu as nitrate;

(h) Fuel processing was based on the release through the United States Federal Register [7];

(i) Rental charge on plutonium in inventory, 4.75%;

(j) Charge on half the initial core fabrication cost, 6%.

The lower rental charge on plutonium and the charge on the fuel fabrication cost are the main differences from the cost analysis applied to the reference cases identified in Table 4.

In order to make a more consistent comparison of these four reactors, their fuel cycle costs were normalized to the extent that common procedures were applied to fuel fabrication, processing and shipping. For example, the fuel fabrication costs were re-esti-

mated, taking into account factors such as fuel diameter, clad thickness and rod length. The fuel processing assumed core and blanket fuel mixed and processed according to the AEC's formula [7] at a \$19 000/day charge rate. All core fuels were assumed to burn to an average of 100 MWd/kg. An 80% load factor was uniformly applied.

There are interesting contrasting features in all designs. Assuming that all four designs have equivalent analytical approaches, the greatest differences from the standpoint of fuel cycle costs are the specific power and the thickness of the blanket materials. If the 10% charge rates on plutonium values and fuel fabrication cost used on the reference case calculated for this paper were applied to the four 1 000 MW(e) studies, the fuel cycle costs are in the range 0.6-1.1 mill/kWh and some shift occurs in the differences between the studies. The doubling times presented are representative of a straight line accumulation of a

quantity of surplus plutonium equal to the quantity of fissile plutonium in each system at equilibrium. With annual reinvestment of excess plutonium in new reactors, the doubling time is less than 10 years for three of the studies.

Total power costs

One of the four studies [19] also included estimates of capital, operating and maintenance costs. The capital cost was \$125/kW(e) (2.5 mill/kWh) and the annual operating and maintenance cost was \$2 200 000 (0.3 mill/kWh). Using these figures, the total power production costs for all four studies is in the range 3.2-3.5 mill/kWh for 80% load factor, 14% capital charges and low fixed charges in the fuel cycle.

CONCLUSIONS

Fast reactor fuel cycle costs for carbide, metal, and oxide fuels, and for a variety of unoptimized design configurations, in the range of 0.4 - 0.7 mill/kWh appear feasible [with 10% fixed charges, core burn-up of 10% for ceramics, 6% for metal and a scale of operation for fuel fabrication of at least 1 500 MW(e)]. Total power costs below 4 mill/kWh are estimated for US conditions at 1 000 MW(e) (with 14% capital costs).

The range of uncertainty of the fuel cycle costs calculated is estimated to be 0.2 - 0.3 mill/kWh. The uncertainties are due primarily to incomplete optimization of specific power, fuel lifetime, and scale of operation relationships. Core safety characteristics and requirements including Doppler, sodium void, and fuel motion effects have strong influences on core and system design and thus also affect fuel economics.

Because of the outstanding near-term economic and strategic potential of fast breeder reactors, as well as the long-term economic advantage of breeding, increasingly vigorous activity in all phases of fast reactor research and development is expected. Particular developments required to assure the economics of a first generation of large prototype reactors in the 1970s are: extended fuels and materials irradiation programs, large-scale sodium technology experience, and fast-spectrum test reactor programs to obtain quantitative values of reactivity effects.

REFERENCES

1. Toppel, B. J., Avery, R., and Fischer, G. J., *Trans. Amer. Nuclear Soc.*, 5 (1), 92 (1962).
2. Yiftah, S., Okrent, D., and Moldauer, P., *Fast Reactor Cross Sections*, Pergamon Press, New York (1960).
3. Hummel, H. H., and Rago, A. L., *Trans. Amer. Nuclear Soc.*, 3 (1) (1960).
4. Private communication from Greebler, P. and Protsik, R., General Electric Co., San Jose, Calif.
5. Collins, G. D., USAEC report GEAP-3824 (January 1962).
6. Collins, G. D., USAEC report GEAP-3880, Vol. 2 (November 1962).
7. *Spent Reactor Fuels - Commission Services in Chemical Processing*, U. S. Government, 22 Federal Register 1951 (March 1957).
8. Hesson, J. C., Feldman, M. J., and Burris, L., USAEC report ANL-6605 (April 1963).
9. Chernock, W. P., et al., *Cladding Materials for Nuclear Fuels*, P/255, Vol. 9, these Proceedings.
10. *Reactor Development Program Progress Report, January 1964*, USAEC report ANL-6840, pp. 26-29 (February 1964).
11. Gerhart, S. M., USAEC report GEAP-3833 (November 1961).
12. Kittel, J. H., et al., *Irradiation Behavior of Metallic Fuels*, P/239, this volume.
13. Zebroski, E. L., et al., *Plutonium Recycle Values in Thermal and Fast Reactors and Expected Patterns of Plutonium Use*, HW-75007, Proceedings, Plutonium as Reactor Fuel, Meeting, Richland, Washington, 13-14 September 1962.
14. Cohen, K., et al., *Reactor Safety and Considerations of Fuel-Cycle Economics for Fast Reactors*, USAEC report ANL-6792, pp. 495-507 (December 1963).
15. Okrent, D., *Nuclear Considerations in the Selection of Materials for Fast Power Reactors*, Nuclear Metallurgy, Vol. IX (November 1963).
16. *Liquid Metal Fast Breeder Reactor Design Study*, CEND-200, Vols. I and II, Combustion Engineering Inc., Nuclear Division (January 1964).
17. *Liquid Metal Fast Breeder Reactor Design Study*, GEAP-4418, Vols. I and II, General Electric Co., Atomic Power Equipment Dept. (January 1964).
18. *Liquid Metal Fast Breeder Reactor Design Study*, WCAP-3251-1, Westinghouse Electric Corp., Atomic Power Division (January 1964).
19. *Large Fast Reactor Study*, ACNP-64503, Allis-Chalmers Mfg. Co., Atomic Energy Division (January 1964).
20. Koch, L. J., et al., *Sodium-cooled Fast Power Reactors*, P/207, Vol. 6, these Proceedings.
21. Okrent, D., et al., *Some Nuclear and Safety Considerations in the Design of Large Fast Power Reactors*, P/267, Vol. 6, these Proceedings.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/248 États-Unis d'Amérique

Économie du cycle de combustible des réacteurs rapides

par L. E. Link et al.

Le cycle de combustible de tous les réacteurs de puissance représente une phase distincte en ce qui concerne l'analyse économique. Les réacteurs rapides peuvent présenter un gain appréciable en surgénération. De plus, ils sont moins sensibles au choix des

matériaux de structure du cœur et la composition isotopique des espèces fissiles est moins importante que pour le spectre thermique. Ceci conduit donc, pour l'analyse de l'économie du cycle de combustible pour les réacteurs rapides, à des paramètres quelque peu différents de ceux des réacteurs thermiques.

Le mémoire présente plusieurs cycles de combustible de réacteurs rapides de façon à mettre en évidence les aspects plus critiques de leur économie et l'importance de certaines variables. Les propriétés du cycle de combustible ont été déterminées à l'aide d'un

code de calcul permettant de calculer le cycle de combustible en fonction de l'emplacement avec une structure à 16 groupes d'énergies de neutrons.

On a choisi trois cas de référence, représentant chacun un type de réacteur de « proche avenir » d'environ 500 MW(e), avec des combustibles en carbure, métal ou oxyde. Ces réacteurs de référence sont des systèmes hétérogènes, refroidis au sodium utilisant le cycle uranium-plutonium. Les trois réacteurs ont des volumes de cœur comprenant environ 25% pour le combustible, 61% pour le réfrigérant et 14% pour les matériaux de structure pour le combustible en carbure, 22% pour le combustible, 62% pour le réfrigérant et 16% pour les matériaux de structure pour le combustible métallique, et 32% pour le combustible, 54% pour le réfrigérant et 14% pour les matériaux de structure avec le combustible en oxyde. On donne les propriétés physiques à l'équilibre, telles que la composition isotopique des cœurs et des couvertures, les taux relatifs de surgénération, les temps de séjour de la couche fertile et du cœur, et le coût du cycle combustible.

On présente une série d'études comportant des changements par rapport aux systèmes de référence. Par exemple, l'augmentation de la puissance par accroissement du volume du réacteur à puissance spécifique constante fait diminuer le taux de surgénération. Cependant l'apport des matières fissiles nécessaire par unité de puissance décroît quand la taille croît. Ceci conduit à de plus faibles coûts du cycle de combustible, qui peuvent être importants quand on tient compte des coûts plus favorables de fabrication et de traitement que l'on obtient quand on opère sur un grand volume.

La diminution de la puissance spécifique conduit évidemment à un coût plus élevé du stock. Ceci peut être compensé par l'utilisation d'aiguilles combustibles de plus grand diamètre ou de température de fonctionnement plus élevée. La première solution conduit à des coûts de fabrication unitaire plus bas, la seconde à un meilleur rendement thermique du système. On donne des illustrations des variations de coûts de fabrication et de traitement chimique ainsi que de l'influence du type de traitement chimique.

Les caractéristiques d'un cycle de combustible comparable uranium 233, thorium pour un sur-générateur rapide de puissance avec cœur à l'équilibre et couverture, sont données. On indique le coût du cycle de combustible pour ce réacteur, ainsi que quelques-unes des données physiques qui conduisent à des différences, telles que le taux de surgénération plus faible. Un type ayant de bonnes caractéristiques de réactivité au vide de sodium utilisait ^{233}U , ^{238}U comme combustible du cœur, avec une élimination pratiquement totale du plutonium au moment du recyclage du combustible. On indique pour ce type de réacteur les données de cycle de combustible à l'équilibre.

On présente une normalisation des prix pour les quatre études de réacteurs rapides de 1 000 MW(e) qui ont été faites pour la Commission de l'énergie

atomique des États-Unis à la fin de janvier 1964. Ces études comprenaient deux cœurs au carbure et deux cœurs à l'oxyde de conceptions entièrement différentes.

A/248 США

Экономика топливного цикла реакторов на быстрых нейтронах

Л. Э. Линк *et al.*

Топливный цикл всех ядерных энергетических реакторов представляет собой определенную базу для экономического анализа. Реакторы на быстрых нейтронах обладают возможностью значительного воспроизводства топлива. Кроме того, они менее ограничены в отношении выбора конструкционного материала для активной зоны и изотопный состав делящегося материала имеет меньшее значение, чем в спектре тепловых нейтронов. Все это определяет наличие довольно различных параметров для экономического анализа топливного цикла реакторов на быстрых нейтронах по сравнению с параметрами топливного цикла реакторов на тепловых нейтронах.

В настоящем докладе рассматривается несколько топливных циклов реакторов на быстрых нейтронах, с тем чтобы показать наиболее критические стороны их экономики и значение некоторых переменных. Свойства топливного цикла были определены по коду электронно-вычислительной машины, способной производить расчеты топливного цикла в зависимости от пространства, занимаемого топливом, с использованием 16-групповой модели энергии нейтрона.

Рассматриваются три эталонных случая, каждый из которых представляет реакторную систему «близкого будущего» электрической мощностью около 500 Мвт на карбидном, металлическом и окисном топливах. Эти эталонные реакторы являются гетерогенными системами с натриевым охлаждением, применяющими уран-плутониевый цикл. Объем активных зон этих трех реакторов распределен следующим образом: около 25% топлива, 61% теплоносителя и 14% конструкции с карбидным топливом; 22% топлива, 62% теплоносителя и 16% конструкции с металлическим топливом; 32% топлива, 54% теплоносителя и 14% конструкции с окисным топливом. Приводятся равновесные физические свойства: изотопный состав активных зон и относительные коэффициенты воспроизводства, отношения времени пребывания в зоне воспроизводства и в активной зоне, стоимость топливного цикла.

Представлены данные исследований, показывающие отклонения от эталонов. Так, например, увеличение мощности за счет увеличения объема реактора при постоянной плотности

energíavdeleniya umen'shaet koeffitsient vosproizvodstva. Odnako kapitalovlozheniya v delyayushiy material na ediniцу energii umen'shaetsya pri uvelichenii razmera. Eto privodit k umen'sheniyu stoimosti toplivnogo tsikla, kotoraya mozhет быт' znachitel'noy, esli priinyat' vo vnimaniye snizheniye stoimosti izgotovleniya i pererabotki bol'shix kolichestv materiala.

Umen'sheniye udel'noy moshchnosti, razumeetsya, vedet k bolee vysokoy stoimosti toplivnoy zagruzki. Kompensatsiya mozhет быт' dostignuta putem uvelicheniya diametra serdetsnika teplotvoryadlyayushchego elementa ili povysheniya rabochey temperatury. Pervoe oznachает umen'sheniye proizvodstvennykh rasxodov, vtoroе — bolee vysokiy teplovoy k. p. d. sistema. Pokazany kolebaniya stoimosti proizvodstva i pererabotki topliva, a takzhe vliyaniye metoda pererabotki.

Pokazany kharakteristiki ravnovesiya toplivnogo tsikla v aktivnoy zone i zone vosproizvodstva energeticheskogo reaktora-razmnozhitel'ya na bystrykh neytroonah analogichnoy moshchnosti na urane-233 i torii. Privedena stoimost' toplivnogo tsikla etogo reaktora, ravno kak i fizicheskiye prichiny otклонений, naprimer ponyzhenный koeffitsient vosproizvodstva. V konstruktsii s khoroshimi kharakteristikami reaktivnosti natriya v aktivnoy zone v kachestve topliva ispol'zuetsya U^{233} , U^{238} pri regeneratsii topliva dostigается почти полное izvlecheniye plutoniya. Ukazany daniye o «ravnovesii» toplivnogo tsikla etoy skhemy.

Предлагаются способы нормализации стоимости для четырех проектов реакторов на быстрых нейтронах электрической мощностью 1000 Мвт, исследования которых были выполнены для КАЭ США во второй половине января 1964 г. Эти работы относятся к двум активным зонам с карбидным и двум активным зонам с окисным топливом, конструкции которых значительно отличаются.

A/248 Estados Unidos de América

Aspectos económicos de los ciclos de combustible en los reactores rápidos

por L. E. Link et al.

En todos los reactores nucleares el estudio económico del ciclo de combustible constituye un capítulo aparte. Los reactores rápidos pueden llegar a tener una considerable ganancia de regeneración. Además, la elección del material estructural del núcleo y la composición isotópica de las especies fisibles se traducen en condiciones menos restrictivas que en los reactores térmicos. Todo esto representa cierta diferencia de los parámetros para el análisis económico del ciclo del combustible con relación al caso de los reactores térmicos.

Esta memoria presenta varios ciclos de combustible de reactores rápidos para resaltar los aspectos más

críticos de su economía y la importancia de algunas variables. Los cálculos se hicieron con un programa capaz de estudiar los ciclos de combustible teniendo en cuenta la dependencia espacial y para 16 grupos energéticos.

Se eligen tres casos de referencia que representan sistemas cuya construcción es más probable en un próximo futuro, de unos 500 MW(e) y con carburo, óxido o metal. Estos sistemas son heterogéneos, refrigerados por sodio y pertenecientes al ciclo uranio-plutonio. Las fracciones de volumen son: para el primero, 25% de combustible, 61% de refrigerante, 14% de estructura; para el segundo, 32% de combustible, 54% de refrigerante y 14% de estructura; y para el tercero, 22% de combustible, 62% de refrigerante y 16% de estructura. Se dan propiedades físicas de equilibrio, tales como la composición isotópica de los núcleos y las razones de regeneración relativa en los mantos, los tiempos de permanencia manto-núcleo y los costes del ciclo de combustible.

También se estudia otra serie de casos distintos de los de referencia y se concluye, por ejemplo, que al aumentar la potencia mediante un aumento en el volumen del reactor, manteniendo constante la densidad de potencia, disminuye la razón de regeneración. Sin embargo, las existencias de material fisible por unidad de potencia disminuyen según aumenta el tamaño. Esto significa menos costes del ciclo de combustible, lo que puede ser importante cuando se presta atención a más bajos costes de fabricación y de tratamiento resultantes de un mayor volumen de producción.

Evidentemente, una disminución de potencia específica se traduce en mayor coste de existencias. Como compensación pueden utilizarse agujas combustibles de mayor diámetro o trabajar a temperaturas de operación más altas. En el primer caso, el coste de fabricación unitario es más bajo, y en el segundo la eficiencia térmica más alta. Se ilustran las variaciones del coste de fabricación y de tratamiento, así como la influencia del tipo adoptado para este último.

Se presentan las características del ciclo de combustible manto-núcleo de un reactor reproductor rápido de potencia de uranio-233, torio. Se da para este sistema el coste del ciclo de combustible, así como algunas de las características físicas que varían, por ejemplo, la disminución de las razones de regeneración. Se dan los datos del ciclo de combustible de equilibrio para un sistema de buenas características de reactividad de los huecos en sodio y en el que el combustible en el núcleo es uranio-233 y uranio-238, en el supuesto de extracción prácticamente total del plutonio en el reciclado.

Se ofrece una normalización de costes para los cuatro reactores rápidos de 1 000 MW(e) cuyo estudio realizado para la Comisión de Energía Atómica de los Estados Unidos se terminó en enero de 1964. Comprenden estos estudios dos núcleos de carburo y dos de óxido, en núcleos de diseño claramente diferente.

Fuel cycle physics and economics for heavy-water reactors

By L. Zettergren and B. Pershagen*

Sweden has long benefited from readily accessible waterfalls but is lacking in indigenous sources of fossil fuels. However, the remaining resources of water power, which can be economically utilized would be exhausted in about a decade at the present rate of exploitation. Imports of fossil fuel amount at present to 15% of all imports and its share will increase in the future. On the other hand, Sweden has large reserves of uranium-bearing oil shale, of the order of 1 Mt uranium, recoverable at costs in the range \$10-15/lb U_3O_8 . It was thus early recognized that nuclear power could play an important role as a complement to, and ultimately, a substitute for hydroelectric power to meet rapidly increasing power demands. In a study [1] of Sweden's prospective energy needs over the next two decades and the most economic way of developing the power system, it was concluded that nuclear power is likely to be introduced at a rate corresponding to an installed capacity of 200 MW(e) in 1970, 1 000 MW(e) in 1975 and 4 000 MW(e) in 1980.

The development of power reactors in Sweden is based on heavy-water reactors of the pressure vessel type. This reactor type looks economically attractive compared to alternative nuclear systems for conditions prevailing in Sweden and shows good potential for technical development. From the aspect of fuel cycles, this reactor type has some particular merits that will become increasingly important in the future. Burn-up can be extended by the use of a continuous reloading system. Operation on natural uranium offers an option if the cost or availability of enriched uranium develops unfavourably. The good neutron economy of this reactor type makes possible an efficient utilization of natural uranium resources. By means of a self-sustaining plutonium recycle with natural uranium feed, fuel utilization can be increased further. The use of thorium offers a possibility of long burn-up and high conversion ratio. Breeding may in fact be within reach for homogenized, low parasitic absorption cores exemplified by the PHWR design.

ÅGESTA, the first power reactor, achieved initial criticality in July 1963, and, following a six month research programme, reached full power [65 MW(th)] in March 1964. The reactor uses Zircaloy-clad natural uranium oxide fuel in the form of rod clusters and pressurized heavy water as coolant. The next step

towards competitive nuclear power is the Marviken station, a 140 MW(e) direct-cycle, natural-circulation boiling heavy-water reactor, which could be increased to 200 MW(e) with integral nuclear superheat. Operation with saturated steam is expected in 1968, and superheating, if successful, will follow later. Design studies of commercial stations include a 350 MW(e) pressurized heavy-water reactor with uniform lattice (PHWR), a 300-500 MW(e) saturated boiling-water reactor (BHW) and a 400-1 000 MW(e) boiling and superheating reactor of the Marviken type (BASHFUL). A feasibility study of a large [1 000 MW(e)] mixed spectrum boiling and superheating reactor is also under way.

FUEL COSTS FOR DIFFERENT REACTORS AND COST CONDITIONS

The fuel cost forms a substantial proportion of the total cost of electricity, in fact, more than half for one of the large light-water reactors already ordered [2]. This proportion will undoubtedly increase in the future, when capital costs are brought down by increased scale of operation and larger station outputs. The corresponding potential decrease in fuel processing costs will partly be offset by increased fuel element performance, and partly because low cost ores will become exhausted.

Typical fuel costs with present cost conditions are summarized in Table 1 for heavy-water reactor types under development in Sweden and a hypothetical light-water reactor. Major nuclear parameters assumed are given in Table 2. Although a direct comparison of precise fuel costs for different reactor types is difficult, and to some extent irrelevant since capital costs must be considered as well, some observations of a more general nature may be made.

For all heavy-water reactors considered, the value of spent fuel is negligible and the net credit is marginal with the plutonium price assumed, \$8/g. For the light-water reactor on the other hand, the value of spent fuel is considerable and if stainless steel is used as cladding material, reprocessing is a necessity. Slightly-enriched uranium gives a lower fuel cost than natural uranium. The net gain shown for the BHW reactor may be increased with optimization, and this is dealt with below. The noticeably higher fuel cost for the PHWR reactor relative to the other heavy-water reactors results from the less favourable refuelling scheme assumed, multi-zone batch loading, and the

* AB Atomenergi, Stockholm.

Table 1. Present fuel costs for different reactor types

Cost item (mill/kWh)	Marviken	BHWR		PHWR	BASHFUL	BWR	
		Nat. U	Enr. U			Zr	SS
1. Fuel consumption . . .	0.51	0.39	0.63	1.04	0.67	1.47	2.88
2. Manufacturing	0.88	1.23	0.89	1.10	0.79	0.93	0.95
3. Fixed costs	0.20	0.13	0.13	0.14	0.13	0.30	0.50
4. Reprocessing	0.29	0.44	0.26	0.30	0.23	0.32	0.32
5. Credit on uranium . . .	0	0	0	-0.04	-0.09	-0.34	-1.42
6. Credit on plutonium . .	-0.43	-0.55	-0.46	-0.47	-0.38	-0.44	-0.50
Once-through 1-3	1.59	1.75	1.65	2.28	1.59	2.70	4.33
Net credit 4-6.	-0.14	-0.11	-0.20	-0.21	-0.24	-0.46	-1.60
Total cost	1.43	1.64	1.45	2.07	1.35	2.24	2.73

Basic assumptions: burn-up 15 MWd/kg U (except natural uranium, 9 MWd/kg U); feed cost, \$8/lb; separative work, \$30/kg U; interest rate, 7%; fixed costs at 6 000 h/year and 60% of initial core; reprocessing, \$30/kg U, BWR additional \$5/kg U; plutonium credit \$8/g total.

Table 2. Nuclear parameters used in Table 1

	Marviken	BHWR		PHWR	BASHFUL	BWR	
		Nat. U	Enr. U			Zr	SS
1. Thermal efficiency	0.287	0.314	0.314	0.283	0.371	0.308	0.308
2. Specific power, kW/kg U .	18.0	18.0	27.0	35.6	24.0-41.2	18.0	18.0
3. Enrichment, initial	1.00	0.71	1.17	1.50	1.05-2.17	2.00	3.30
final	<0.25	<0.25	<0.25	0.40	0.2-0.92	0.88	2.10
4. Rod diameter, mm	12.5	14.0	11.5	10.4	11.5-8.5	11.5	11.5
5. Plutonium, g/kg U	5.6	4.7	6.6	6.0	6.3-6.9	6.1	7.0

effort to keep capital costs low. The increased thermal efficiency obtainable with superheat (BASHFUL) compared with saturated boiling (BHWR) more than compensates for the increased enrichment due to stainless steel cladding. Finally, it is observed that the total fuel cost for a heavy-water reactor is of the order of 0.8 mill/kWh lower than that for the light-water reactor if the same basic reactor type, direct-cycle saturated boiling, fuel rod diameter and Zircaloy cladding, are assumed. Fixed fuel costs contribute approximately 0.2 mill/kWh to this difference.

Possible changes relative to present cost assumptions are illustrated in Table 3 for light-water and heavy-water reactors of comparable design. The impact of achievable burn-up assumed to be limited by metallurgical reasons, is shown in Fig. 1. An optimum

Table 3. Possible changes in fuel costs

Fuel cost, mill/kWh	15 MWd/kg U		30 MWd/kg U	
	BHWR	BWR	BHWR	BWR
(a) Present cost estimates	1.43	2.19	1.06	1.76
(b) Foreseeable reduction	0.91	1.58	0.71	1.24
(c) Future increase due to feed cost:				
\$10/lb	1.12	1.68	0.90	1.50
\$30/lb	2.12	2.82	1.79	2.64

NOTE: Costs of cases a and b respectively (= c): natural uranium feed \$8 and \$6/lb; separative work \$30 and \$25/lb; fabrication as at present and at 30% reduction; reprocessing \$35 and \$20/kg U. Slight differences occur compared with Table 1, because fixed costs are determined on 50% rather than 60% of the first core.

burn-up is obtained in the range 30-35 MWd/kg U in the cases considered, but the fuel cost curve is relatively flat above 20-25 MWd/kg U. With present cost conditions the potential gains are approximately 0.4 mill/kWh for both the light-water and heavy-water reactors.

FUEL UTILIZATION AND LONG-RANGE ASPECTS

If nuclear energy is to meet the constantly increasing *per capita* consumption of energy and the growth

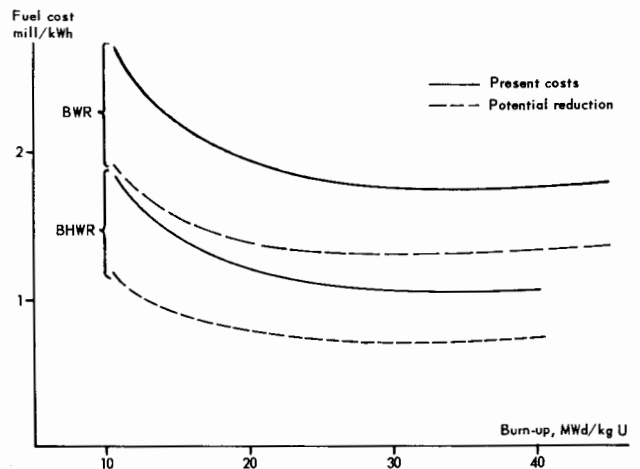
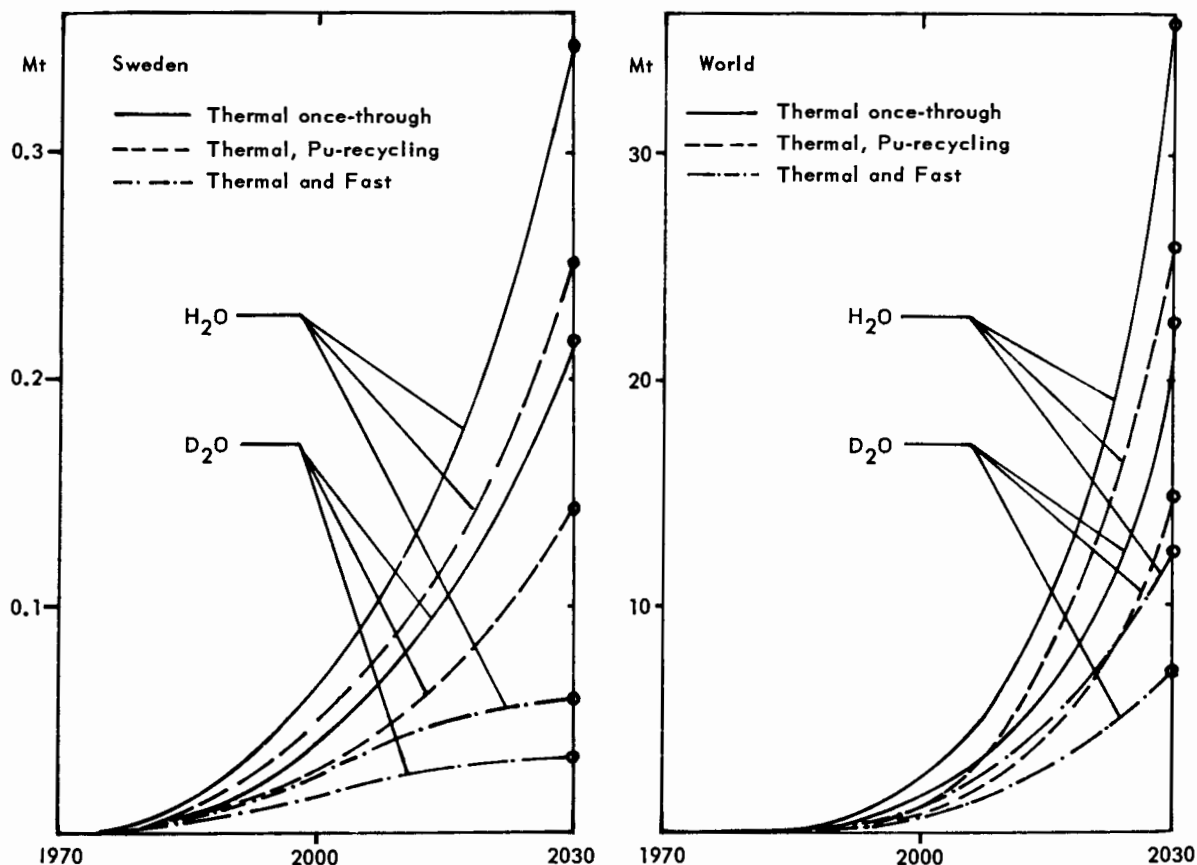


Figure 1. Fuel cost versus burn-up for light- and heavy-water reactors



Figures 2a (left) and 2b (right). Consumption of natural uranium in different nuclear systems as a function of time

of world population, there will inevitably arise a problem in fissile fuel resources. It is universally agreed that the only long-range solution to this problem is the introduction of *breeder* reactors; the only questions being *when?* and *how?* The full appreciation of this problem requires an assessment of growth rates of installed capacity, available resources, reactor performance and cost data.

As an illustration of many alternative solutions, a combined thermal and fast reactor system with fast reactors introduced around 1980 is considered. Comparison is made with thermal reactors with a once-through scheme and with recycling. Figures 2a and 2b show the total consumption of natural uranium respectively for Sweden and the world for postulated growths of nuclear power that asymptotically approach 3% and 6% annually [11]. Although no definite conclusions should be drawn from this specific example, it appears obvious that Sweden considered in isolation would not be short of uranium for a vast period of time, even with a once-through system. On the other hand, there arises a severe resource problem for the world as a whole, even if breeders are introduced relatively early. The breeding gain must exceed values usually assumed to meet the increase in nuclear power and thus resolve the resource problem.

Since thermal reactors will be justified for economic reasons over probably a long period of time and also

for the start-up of fast breeders, the utilization of fissile material in thermal reactors is of interest. A quantity "specific utilization" has been introduced, defined as *thermal energy produced per fissile atom, made unavailable for the system* [3]. When applied to once-through systems this quantity simply becomes MWd/g ^{235}U fed to the system but is perhaps more conveniently expressed as MW(e)d/kg U in this case [4]. For reactors of the Marviken type the utilization efficiency thus defined varies with burn-up, i.e. enrichment, and shows a maximum at burn-ups in the range 25-30 MWd/kg for several different designs. Values varying from 2.5-3.5 MW(e)d/kg U are obtained. It is of interest to note that minimum fuel costs are obtained for burn-up values in this same range. Thus, the two-fold objective of high fuel utilization and low fuel costs is achieved.

However, "specific utilization" becomes ambiguous when the more appropriate case of plutonium recovery is considered. The nuclear value of plutonium relative to that of ^{235}U has to be introduced, and this depends upon the reactor type and is different for the various isotopes, i.e. varies with burn-up. The precise use of plutonium must therefore be specified and the following two cases may be distinguished.

(a) Start-up of fast reactors. Idealized studies [5] indicate a fissile plutonium value relative to ^{235}U of approximately 1.45 and a non fissile value of 0.35. For

non-recycled qualities, the approximation of equal values of ^{235}U and plutonium on a total basis may also be assumed.

(b) Re-use in thermal reactors as plutonium enrichment either for the reactor where it was formed or for a different one. As a first approximation, the assumption of equal values of Pu and ^{235}U on a fissile basis may be used. This underestimates the plutonium value for the Marviken type of reactor.

In the case of self-sustained recycling for many consecutive cycles, the plutonium value need not be assessed and the average burn-up value directly gives the utilization efficiency. For the Marviken type of reactor, values in the range 4.5 – 6.0 MW(e)/kg U are obtained with natural uranium feed [4].

Figure 3 illustrates the variation of specific utilization with burn-up for heavy-water and light-water

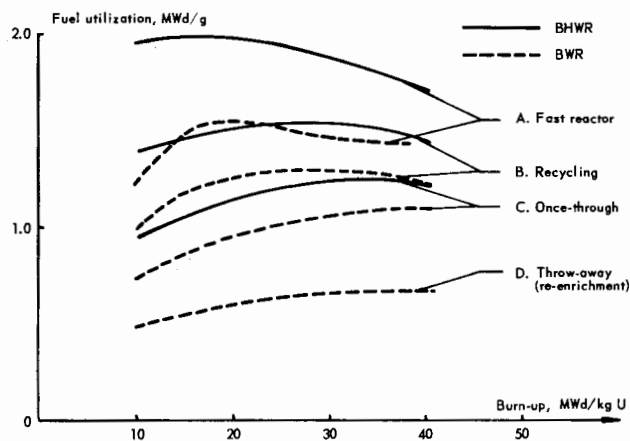


Figure 3. Fuel utilization versus burn-up per cycle, for a heavy-water reactor (BHWR) and a light-water reactor (BWR). Simulation of different plutonium uses

reactors BHWR and BWR, earlier considered. Comparison is made with the cases C once-through scheme but with ^{235}U re-enrichment and D once-through throw-away. Since in the BHWR case the final enrichment is less than the waste enrichment, 0.25%, from the enrichment plant, re-enriching is not performed and cases C and D are identical. Again optimum burn-up values are obtained and, as expected, the heavy-water reactors show a significant advantage over the light-water reactor.

CHARACTERISTICS OF PRESENT FUEL CYCLES

The present Swedish fuel cycle philosophy is based on two major principles: the use of slightly-enriched uranium for normal operation but with the possibility of optional operation with natural uranium; and, a once-through uranium cycle without reprocessing of spent fuel but with the possibility of future recycling of plutonium in a self-sustained cycle.

The method of refuelling is adjusted to meet the requirements of the particular reactor design. Two different approaches have been made, in that continuous on-load refuelling is adopted for the Marviken

design and intermittent refuelling at shut-down is being considered for the PHWR design. In both cases fuel relocation is used to obtain power flattening. Fresh fuel is inserted in peripheral regions, transferred to inner zones and then discharged in the centre. For the PHWR design a large fraction of the core is refuelled at a time.

Heavy-water reactors have the advantage of being able to use both natural and enriched fuel economically. In choosing between the two alternatives many factors have to be considered. First of all, slight enrichment may reduce fuel costs. For the Marviken reactor, if designed for saturated boiling and enriched uranium, the fuel cost increases from 1.4 mill/kWh for enriched uranium (Table 1) to 3.0 mill/kWh for natural uranium with a burn-up of 6 MWd/kg U. If the burn-up is increased in the enriched case from 15 to 30 MWd/kg U, a fuel cost of 1.1 mill/kWh may be obtained. Obviously, the use of natural uranium is unfavourable in this case. For the BHWR reactor a fuel cost difference between natural and enriched uranium of 0.2 mill/kWh is obtained, if the reactor is hypothetically modified for natural uranium to an increased fuel rod diameter and to give a burn-up of 9 MWd/kg U (Table 1). An increase in burn-up from 15 to 30 MWd/kg U for enriched uranium increases the cost difference to 0.6 mill/kWh.

Due to the cost of conversion of UF_6 to UO_2 , slight enrichment would introduce a step increase in fuel cost of the order of \$10/kg U. This can be eliminated, however, by the dilution of higher enrichment with natural uranium. There exists an optimum starting enrichment and of the cost of natural uranium feed, only depending upon costs of refining, conversion and separative work. With values assumed at present the optimum is 1.7% but may vary from 1.0 – 2.4%.

In the more general case, not only fuel costs but also capital costs have to be considered. Such overall optimization has been studied with a computer programme developed for a heavy-water moderated and cooled pressure vessel reactor [6]. An automatic optimization procedure searches for the optimum combination of independent variables that gives the minimum unit cost of electricity. Some preliminary results are illustrated in Table 4. Enriched uranium was found to offer a reduction of 1.2 mill/kWh in total costs or 10% for the 100 MW(e) reactor and 0.55 mill/kWh or 8% for the 400 MW(e) reactor. It should be pointed out that the costs as well as variable values are for illustrative purpose only, and of little absolute significance. The costs are on a first generation level. Two particular modes of operation are of interest, viz., the use of enriched uranium in a reactor designed for natural uranium and vice versa. For the 100 MW(e) reactor the introduction of enriched uranium in the natural-uranium reactor gives a cost reduction of the order of 5%. On the other hand, the case of natural uranium in the enriched version turns out unfavourably. A significant reduction in electrical output would be required to ensure reasonable burn-up.

Table 4. Optimization of natural and enriched uranium reactors

Variable	100 MW(e)		400 MW(e)	
	Nat. U	Enr. U	Nat. U	Enr. U
(a) Core volume, incl. reactor (m ³)	102	62	257	119
(b) Ratio, height: diameter of core	1.07	1.34	0.80	0.80
(c) Relative reflector thickness	0.29	0.20	0.23	0.21
(d) Ratio, moderator: fuel volume	17.2	13.5	16.3	14.0
(e) Ratio, coolant: fuel volume	1.2	3.9	1.5	2.4
(f) Fuel rod diameter (mm)	14.7	13.6	14.0	10.4
(g) Enrichment (% ²³⁵ U) . .	0.7	1.4	0.7	1.4
(h) Moderator temperature (°C)	221	246	251	242
(i) Coolant exit temperature (°C)	244	266	274	277
(j) Coolant temperature rise (°C)	25	25	35	35
(k) Burn-up (MWd/kg U) . .	8.2	19.1	10.1	25.0
(l) Number of rods per cluster	27	27	37	37
Cost of electricity, mill/kWh:				
Capital, 6 000 h/year . .	7.4	7.1	4.2	4.0
D ₂ O, 10% interest and leakage	1.5	1.0	0.8	0.5
Operation	1.2	1.2	0.9	0.9
Fuel, once-through, incl. fixed	1.8	1.4	1.1	1.1
Total	11.9	10.7	7.0	6.5

NOTE: Variables (j) and (l) have not been optimized. For the 400 MW(e) reactors the cost of fuel element manufacture has been reduced by 30% and the cost of heavy water by 25% from present levels to indicate future developments.

Trade balance and emergency situations are additional factors that have to be considered. With an installed capacity of 4 000 MW(e) and an increase of 800 MW(e) per year, as estimated for 1980, the net import requirement amounts to $\$8 \times 10^6$ /yr for natural uranium as compared to $\$13 \times 10^6$ /yr for enriched uranium. The corresponding figures for light-water reactors are $\$40 \times 10^6$ /yr and $\$63 \times 10^6$ /yr for reactors with Zircaloy and stainless steel as cladding material. Emergency situations may be covered by storage. With interest only on the uranium (7%), the costs per year storage amount to approximately 0.020 and 0.024 mill/kWh for natural uranium and enriched uranium respectively. These values can be compared with 0.062 mill/kWh and 0.125 mill/kWh for the two light-water reactors.

An additional benefit from the use of slightly-enriched fuel in heavy-water reactors comes from the fact that more advanced designs are possible, as exemplified by the boiling and superheating reactor. At the present time, stainless steel is required in the superheater elements, which is impossible in a natural-uranium reactor for reactivity reasons.

Thus, slight enrichment shows promise of reducing both fuel and capital costs for a heavy-water reactor. However, due consideration must be given to natural uranium at some economic sacrifice for enriched-uranium operation. Import requirements or short-term emergency considerations are only of minor importance.

The method of refuelling has great bearing on the fuel cycle as well as on the design of the entire nuclear plant. Many alternatives exist between the two extremes; continuous on-power refuelling, and batch refuelling at shut-down. The on-power scheme has several advantages. The first advantage is extended burn-ups for a given enrichment. The low reactivity of highly-irradiated fuel is compensated by the high reactivity of fresh fuel, and the attainable burn-up can be more than doubled as compared with batch loading. Although continuous loading can be approximated by intermittent refuelling at shut-down, a fractional loss inevitably arises, which is approximately proportional to the fractional amount discharged [7]. The second advantage is higher plant availability. The number of start-up and shut-down operations is reduced with a corresponding relaxation of their difficulties. Shut-downs due to damaged fuel elements can be avoided if the faulty element is located and removed. When statistics of fuel element performance are obtained, burn-up can be extended more than is the case if faulty elements cannot be removed on-power. The third advantage is minimum reactivity shim control requirements and the avoidance of power pattern distortion. In the equilibrium state of a continuous cycle, reactivity and power distribution are stationary. On-load operation facilitates continuous adjustment of power patterns by fuel shuffling.

Considering only the first advantage above, the gain with on-power refuelling amounts to 0.1 mill/kWh in the case of a 400 MW(e) slightly-enriched reactor if the frequency of refuelling is optimized [7]. The equivalent capitalized saving would be $\$2 \times 10^6$. For natural uranium the net saving increases by a factor of two. To this should be added the premium due to the second and third advantages cited, which is more difficult to estimate. In general, the refuelling machine has to perform essentially the same functions whether intended for on-power operation or not. The additional cost of fuel handling equipment to allow operation at high pressure and temperature is estimated to less than $\$0.3 \times 10^6$ in the reference case. Thus, although perhaps not an economic necessity, there is evidently an incentive to design for on-load refuelling. Accordingly, this method has been adopted for the Marviken reactor.

In the assessment of a loading scheme, it is important to consider the maximum power peaking factor during the cycle as well as the attainable burn-up. For natural uranium fuel, reactivity sets a limit to the degree of flattening that can be profitably utilized. For enriched uranium the penalty in fuel cycle cost is less, since the loss of reactivity due to flattening can be compensated by increased enrichment. The possibility

of free optimization of power distribution and burn-up is a major advantage with the use of enriched fuel and continuous refuelling in a heavy-water reactor.

In order to achieve power flattening, several refuelling schemes are possible. The scheme envisaged for the Marviken type stations is in principle as follows: the reactor is divided into two radial zones; fuel elements in the peripheral zone are removed at a certain intermediate irradiation and transferred to the central zone where they are allowed to reach the desired discharge burn-up; the peripheral zone is fed with fresh fuel, whereas the central zone is fed partly with fuel elements transferred from the peripheral zone and partly with new fuel elements, which are also taken to the discharge burn-up. Detailed calculations on specific schemes for Marviken show that very low radial power peaking factors, about 1.35 for the boiling elements and 1.15 for the superheating elements are possible [8].

Besides radial shuffling, relocation can be made axially if the fuel element is sub-divided into appropriate segments. Although the Marviken reactor is designed for refuelling with complete fuel elements, axial relocation of fuel element halves could be performed by minor modifications of both the fuel element and the refuelling machine. However, calculations show that no significant gain can be obtained from axial inversion. This is due to the fact that the increase in burn-up, which would lower fuel cycle costs, is counterbalanced by an increased axial power peaking factor, which would lower the output from a given size of vessel. The conclusion is that axial inversion or push-through systems are only justified in natural uranium reactors at relatively low burn-up.

For the PHWR-reactor an opposite approach has been taken for refuelling as compared to the Marviken reactor. The general philosophy of a simple design, a high degree of operational reliability and reduced capital costs, together with the design of the fuel element, all tend to favour refuelling at shut-down. A method analogous to that used for light-water reactors has therefore been adopted. The excellent neutron economy of heavy-water systems can, however, support longer reactivity lifetimes with near-natural fuel for batch or zone refuelling schemes. In addition, a higher degree of power flattening seems possible by shuffling fuel from the outside towards the center than in the case of the light-water reactor, due to the higher migration area and less severe distortion from irregularities in the lattice. Two-dimensional calculations show that total form factors of the order of 1.4 can be obtained. The excess reactivity is taken care of by chemical poisoning and the flux distortion due to control rods is thus eliminated during normal operation.

Applying continuous refuelling to the PHWR reactor, instead of the zone-batch scheme assumed in Table 1, decreases the fuel cost from 2.1 to 1.6 mill/kWh. If a hypothetical batch scheme with continuous reshuffling were used, an increase to 2.5 mill/kWh would result. As a comparison with the

Marviken reactor, replacement of continuous refuelling with the same hypothetical batch scheme increases the fuel costs from 1.4 to 2.1 mill/kWh.

RECYCLING OF PLUTONIUM

Heavy-water reactors have high conversion ratios and are therefore efficient plutonium producers. The good neutron economy makes possible extended fuel lifetimes for a given initial enrichment. This means that most of the plutonium formed is used *in situ*. Nevertheless, a large fraction remains in the spent fuel. At the postulated rate of growth of nuclear power in Sweden the cumulative amount of plutonium is of the order of 5 t in 1980, and increases by more than 1 t/year. The ultimate use of plutonium from thermal reactors will be as first core inventory in fast breeders. Before fast reactors become economically competitive, the recycling of plutonium in thermal reactors can give better fuel utilization and lower fuel costs. Later use in fast reactors can only have the effect that the plutonium price will increase and hence, the power cost from thermal reactors will decrease.

The assessment of a value for plutonium is indeed complex. Different reactor systems, types and designs, cost assumptions and methods of economic analysis can give significantly different results. Some results that illustrate this are given in Table 5 [10]. The value of plutonium is determined by equating fuel costs as illustrated in Fig. 4. The different values for plutonium that are obtained from various reactors cannot be explained by a single parameter, but are the result of many design differences. As an example, a decrease in the moderator temperature for the PHWR to agree with that of the BHW reactor (from 260 to 205 °C)

Table 5. Plutonium values in different reactors

Economic analysis	Value, \$/g fissile		
	PHWR	BHWR	BASHFUL
(a) Burn-up 20 MWd/kg; incremental Pu manufact. cost 10%; value only for fissile isotopes; Pu quality A (<i>i.e.</i> , self-produced at burn-up 15 MWd/kg	12.6	13.5	14.7
(b) Pu quality B, <i>i.e.</i> , Magnox after 3 MWd/kg	9.6	12.1	13.7
(c) Burn-up varied from 15 to 25 MWd/kg		13.2-14.0	
(d) Incremental Pu manuf., varied from 0 to 20%	9.1-8.3	13.4-10.8	14.4-13.0
(e) All Pu isotopes have same value,			
Pu quality A		9.6	
quality B		11.2	
(f) Reactivity arbitrarily corrected to change burn-up, -25%:			
U-cycle		18.5	
Pu-cycle		9.9	

NOTE: Case a is the reference case, all others identical except as noted.

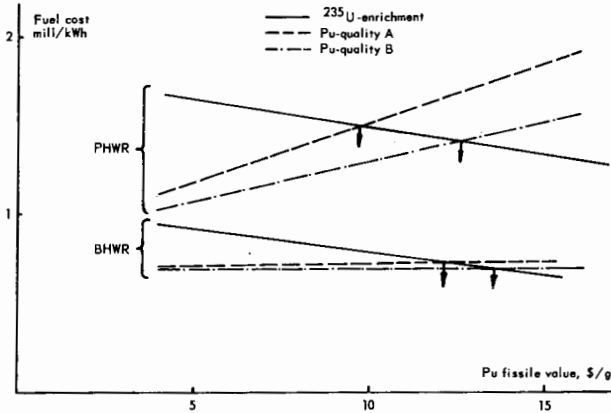


Figure 4. Determination of indifference value of plutonium

decreases the value of the plutonium by \$0.5/g; the corresponding change in moderator to fuel ratio (17.0 to 13.0) increases the value by the same amount. The combined effect gives a net decrease of \$0.7/g. The effect of different fuel cycles, refuelling schemes and additional results of plutonium qualities and cost parameters have earlier been reported for a 100 MW(e) natural uranium reactor [9]. It is evident from the studies performed that there exists no *unique* value for plutonium, not even for a specific reactor. For the types of reactors under consideration, however, it is reasonable to assume that long-range values for plutonium, when used in thermal reactors, are in the range \$10–15/g fissile or \$7–10/g total.

The type of analysis just presented assumes that there exists a plutonium market to which the plutonium formed can be sold, or alternatively, recycled in the reactor. The costs assumed correspond to a future situation where industry has developed to a large scale. If no market value of plutonium exists, the question is whether recovery of plutonium from spent fuel and re-use is worthwhile at the cost of reprocessing and increased manufacturing cost. The fuel costs obtainable in a once-through cycle with plutonium from spent fuel irradiated to 15 MWd/kg, i.e. containing 6.5 g Pu/kg, are illustrated in Fig. 5. As can be seen, it is necessary to achieve a low cost level for plutonium, in order to be competitive with enriched uranium. Increased burn-up in the uranium cycle as well as continued recycling would improve the plutonium economics.

The possibility of self-sustained recycling with a feed of natural uranium is of particular importance. The performance of the different reactor types is illustrated in Fig. 6. As can be seen, burn-up values of 10–15 MWd/kg are obtained even though the reactors are designed for enriched uranium.

The reactors so far considered have all been designed for the uranium cycle. Considering the great differences that exist in nuclear and engineering properties and economic conditions, significant changes would be expected when designing the reactors for plutonium. The following are some factors that should

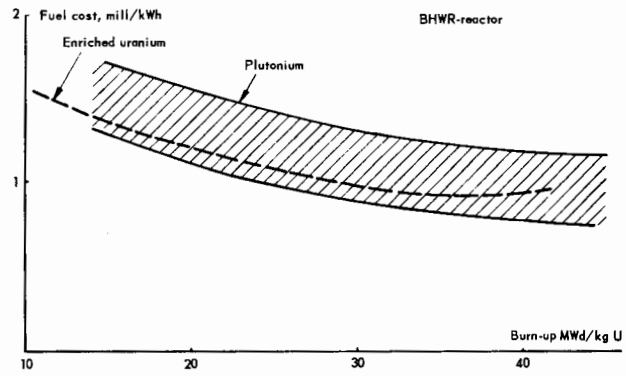


Figure 5. Fuel cost versus burn-up for plutonium and ²³⁵U-enriched uranium in a once-through scheme without reprocessing

Cost assumptions: Enriched uranium: Feed, \$6/lb; separative work, \$25/kg U; Natural uranium: \$6/lb plus \$5/kg U refining; Manufacture, uranium: Present –30%; Manufacture, plutonium: uranium + 25 ± 10%; Recovery of plutonium: \$45 ± 10/kg U plus \$1.50 ± 0.50/g Pu.

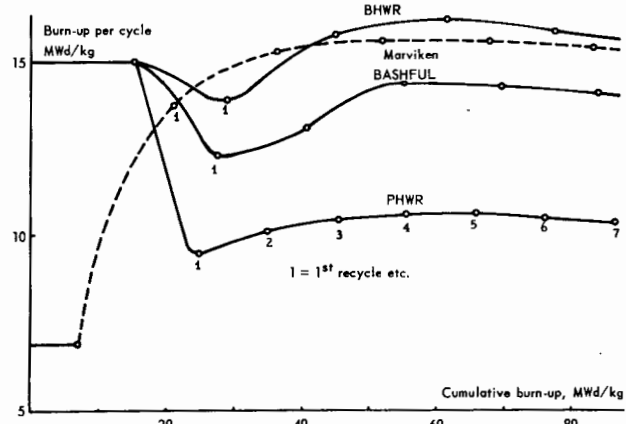


Figure 6. Self-sustained plutonium cycle. The horizontal lines refer to the equilibrium-cycle on uranium, natural for Marviken-T and enriched for remaining reactors

be considered. Firstly, if only some of the fuel elements contain plutonium, the increased cost of manufacture of plutonium fuel elements is somewhat offset, and furthermore, fresh plutonium can be separated from that recycled. Secondly, the cost of fissile material does not increase with enrichment as in the case of enriched uranium. This makes non-uniform distribution comparatively more attractive. Variation can be made radially in zones, axially in segments, and internally, e.g. in different fuel pins in a cluster. Thirdly, strong self-shielding effects and the nuclide chain itself offer certain design advantages, e.g. in the control of reactivity and power distribution. On the other hand, worse form factors are obtained within rod clusters and due to water gaps. Fourthly, if core design parameters are re-optimized for plutonium, significant differences may be obtained. Preliminary studies performed with the optimization programme previously mentioned indicate that lower moderator temperatures

and lower moderator-to-fuel volume ratios are obtained, but further analysis is required.

CONCLUDING REMARKS

Sweden is engaged in the development of heavy water reactors because, firstly, these reactors look economically attractive compared with other reactor types and show good potential for technical development and, secondly, make efficient use of natural fuel resources. The factors favouring heavy-water reactors undoubtedly become increasingly important in the future.

Current fuel cycles are based on the use of slightly-enriched uranium with the possibility of operation on natural uranium. No reprocessing of spent fuel is required. Refuelling can be performed on-power or at shut-down. Under present economic conditions fuel costs of the order of 1.4 mill/kWh are possible with a foreseeable reduction to 0.7 mill/kWh.

Recycling of plutonium appears economically justified in the future. Plutonium values in the range \$10–15/g fissile are forecast. All reactors under consideration show reasonable burn-up values in a self-sustained cycle with natural uranium feed.

REFERENCES

1. *Electric power in Sweden in the 1970s*; report from the Central Operating Management (November 1962).
2. "The Jersey Central Story"; *Nucleonics Week*, P. 4, 20 February 1964.
3. Dietrich, J. R., *Efficient Utilization of Nuclear Fuels*; *Power Reactor Techn.*, 6 (4) (1963).
4. Margen, P. H., and Zettergren, L., *The role of Marviken in the Swedish nuclear fuel policy*; World Power Conference 1964; to be published.
5. Link, L. E., *A Generalized Treatment of the Economics of Plutonium as a Fuel in Fast Reactors*; Proc. Amer. Nuclear Soc. Conf. (1962).
6. Zettergren, L., and Grägg, C., *PROP, a computer program for reactor optimization*; RFR-271 (1964).
7. Zettergren, L., *Studies of on-load as compared to off-load refueling*; RFR-204 (1962).
8. Ahlström, P. E., and Zettergren, L., *Calculational methods for refueling studies*; RFR-245 (1963).
9. Zettergren, L., *Plutonium in the Swedish Power Reactor Programme*; Proc. Amer. Nuclear Soc. (September 1962).
10. Zettergren, L., *Plutonium as a fuel for heavy water reactors*; RFR-244 (1963).
11. Mårtensson, M., *Natural resources and reactor development*; VDD-1 (1964).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/417 Suède

Aspects physiques et économiques des cycles de combustible des réacteurs à eau lourde

par L. Zettergren et B. Pershagen

Les réacteurs à eau lourde du type à cuve sous pression qui sont en cours de mise au point en Suède paraissent économiquement plus intéressants que les autres systèmes. Ce fait est attribué en particulier aux avantages du cycle de combustible, qui deviendront de plus en plus importants à l'avenir.

Si l'on compare les divers types de réacteurs du point de vue des cycles de combustible, il faut tenir compte principalement de deux facteurs, à savoir l'économie des cycles de combustible et l'utilisation à long terme du combustible. Dans le mémoire, on donne les coûts du combustible pour les différents types de réacteurs étudiés à la fois dans les conditions actuelles de prix et compte tenu des changements prévisibles. On a considéré spécialement le crédit net pour le combustible épuisé et l'incidence des frais d'alimentation et du taux de combustion. On compare, comme exemple de l'utilisation des ressources en combustible, la consommation totale d'uranium naturel pour les réacteurs rapides et pour les réacteurs modérés à l'eau lourde ou à l'eau légère. On a

considéré la Suède séparément et l'ensemble du monde.

On discute les caractéristiques de la politique suédoise actuelle en matière de cycles du combustible. Cette discussion traite de l'emploi de combustibles naturels ou enrichis, de la nécessité du traitement chimique du combustible épuisé et de la possibilité de recyclage du plutonium. Les cycles du combustible actuellement adoptés pour le réacteur de 200 MW(e) de Marviken qui est en cours de construction et pour la conception de principe du réacteur de puissance à eau lourde (PHWR) de 350 MW(e) sont discutés. Le réacteur de Marviken est prévu pour rechargement de combustible en régime de puissance, alors que pour le PHWR le rechargement s'effectuera pendant l'arrêt. Les deux réacteurs utilisent la disposition du combustible comme moyen de réglage de la réactivité et d'aplatissement du flux neutronique.

On démontre qu'à l'heure actuelle, il y a un avantage économique à utiliser du combustible faiblement enrichi dans les réacteurs à eau lourde considérés, étant donné qu'aucun traitement chimique du combustible usé n'est nécessaire. Le recyclage du plutonium paraît économiquement justifié pour l'avenir. La valeur du plutonium et la possibilité d'auto-recyclage avec alimentation en uranium naturel font l'objet d'une discussion.

A/417 Швеция

A/417 Suecia

Физика и экономика топливных циклов для тяжеловодных реакторов

Л. Цеттерген, Б. Персхаген

Разрабатываемые в Швеции тяжеловодные реакторы с корпусами под давлением представляются более заманчивыми с экономической точки зрения, чем другие системы. Это обстоятельство объясняется прежде всего преимуществами топливного цикла, что имеет особое значение для перспективного использования.

При сравнении различных типов реакторов с точки зрения топливных циклов важное значение имеют два фактора, а именно экономика топливного цикла и длительность использования топлива. Приводятся данные о топливной составляющей для различных типов реакторов с учетом как современных цен, так и будущих изменений. Особое внимание уделяется кредиту на обработавшее топливо и влиянию стоимости загрузки и выгорания. В качестве примера использования топливных ресурсов приводится сравнение общего потребления природного урана в реакторах на быстрых нейтронах и реакторах с замедлителем обычной и тяжелой водой. Эти проблемы рассматриваются как для Швеции, так и для всего мира в целом.

Рассмотрены характерные особенности современной политики Швеции в отношении топливных циклов. Здесь принимается во внимание использование природного или обогащенного топлива, необходимость в химической переработке отработавшего топлива и возможность повторного использования плутония. Обсуждаются принятые топливные циклы для Марвикенского реактора мощностью 200 Мвт (эл.), который уже строится, и для проектируемого реактора PHWR мощностью 350 Мвт (эл.). Марвикенский реактор сконструирован с расчетом замены топлива без остановки реактора, тогда как для реактора PHWR предполагается производить замену топлива в нерабочий период. На обоих реакторах для контроля реактивности и регулирования мощности используется профилирование топлива.

Показано, что в настоящее время имеются стимулирующие экономические факторы использовать слабообогащенное топливо в рассматриваемых тяжеловодных реакторах, когда нет необходимости в химической переработке отработавшего топлива. Повторное использование плутония представляется экономичным только в будущем. Рассмотрены проблемы самоподдерживающегося плутониевого цикла с загрузкой природным ураном.

Física y economía del ciclo de combustible para reactores de agua pesada

por L. Zettergren y B. Pershagen

Los reactores moderados por agua pesada, del tipo de vasija de presión, que se están construyendo en Suecia resultan interesantes desde el punto de vista económico en comparación con otros tipos de reactores. Este hecho se explica por las ventajas del ciclo de combustible y en lo futuro será cada vez más importante.

Al comparar los diferentes tipos de reactores desde el punto de vista de los ciclos de combustible hay que considerar dos cuestiones importantes, a saber: la economía del ciclo de combustible y la utilización del combustible a largo plazo. Se dan los costos de combustible para diferentes tipos de reactores objeto de estudio, tanto teniendo en cuenta las condiciones actuales como los cambios previsibles. Se presta atención especial al crédito neto por el combustible gastado y al efecto del gasto de alimentación y del quemado. Como ejemplo de la utilización de los recursos en combustible, se compara el consumo total de uranio natural para reactores rápidos y para reactores moderados con agua ligera y con agua pesada. Se examina tanto la situación de Suecia, aisladamente considerada, como la del mundo en su totalidad.

Se discuten las características de la actual política sueca de ciclos de combustible. Esto lleva consigo consideraciones sobre el uso de combustible natural o enriquecido, la necesidad de la recuperación química del combustible gastado y la posibilidad del reciclado del plutonio. Se discuten los ciclos de combustible adoptados para el reactor de Marviken, de 200 MW(e), en fase de construcción, y para el anteproyecto del PHWR, de 350 MW(e). El reactor de Marviken se está proyectando para recarga en funcionamiento, mientras que el PHWR se recargará a reactor parado. Ambos reactores emplean el programa de utilización del combustible para control de la reactividad y aplanamiento de la potencia.

Se pone de manifiesto que actualmente hay un incentivo económico en utilizar combustible ligeramente enriquecido en los reactores de agua pesada que se analizan, en que no se requiere la recuperación química del combustible irradiado. Se considera como una posible etapa futura la utilización del reciclado del plutonio. Se discute el valor del plutonio y la posibilidad del reciclado automatizado con alimentación de uranio natural.

Fuel cycle costs in nuclear power stations

By G. B. Scuricini,* D. Oliva,* F. Calori,* A. Cherubini,* R. Scalliet,** A. Baruffa** and M. Willems**

Fuel cycle costs in existing power stations are generally computed according to the method applicable to the type of station in question. The different methods adopted usually provide an estimate of the fuel cycle costs for the entire life of the plant, or for determinate quantities of fuel. A number of assumptions are usually made, furthermore, which differ widely from case to case and render comparison difficult. Thus, for example, what might be called the "American method" lumps together certain costs under the "working capital" heading, which has no identical counterpart in other methodologies. Under other methods, such as those followed in Canada and the United Kingdom, the capital outlay in respect of fuel within the reactor is computed separately and is entered as an asset to be amortized over the entire life of the station. As a general rule, such methods do not offer a sufficiently clear indication as to how the fuel-cycle cost varies during the life of the plant, and reference is accordingly made to the cost when the fuel cycle is at equilibrium. For all practical purposes this cost is an abstraction, since the "equilibrium" point is only reached after a considerable number of years, by which time changes are likely to have occurred in other parameters, both technical and economic, of the cycle.

The difficulties described emerge from a study conducted on behalf of EURATOM [1] to determine the cost of the fuel cycle of a nuclear power station on the basis of operational data. In the case of a power station in operation it is necessary to apply a method offering a sufficiently close approximation in order to assess the economic consequences of decisions affecting the running of that station. Furthermore, it is necessary to determine the cost of the fuel cycle over a clearly defined period of the life of that station.

It is useful to illustrate the principles adopted in making computations for a power station in operation, since such principles enable results, even in the case of *a priori* calculations, to be obtained which lend themselves better to practical application. In particular, with the proposed method, account can be taken of transitional periods between two different types of fuel cycle.

Figures 1-7 illustrate examples of *a priori* cal-

culations performed in accordance with the principles described here and coded for IBM 1620 and 704 computers.

GENERAL

As explained, the study was intended as a means of determining the cost of the fuel cycle of a nuclear power station using operational data of that station.

In so doing, problems emerge of a highly special character which demand an equally special methodology. Amongst other things, there is the question of harmonizing data obtained from the actual operation of the plant with estimated figures, so that a valid comparison can be made between operational findings and forecast figures and further, that a series of data can be obtained on which future operation may be more efficiently planned.

Such a method may furthermore offer useful applications in those cases where it is wished to determine variations in the cost of the fuel cycle arising from changes in fuel management policy. With the method described below it is also possible to determine *a priori* fuel cycle costs, which will be valid at any given time during the life of the station.

An assumption will be made that there is a power station in normal operation and that there is a requirement to determine the cost of the fuel cycle at a given moment during the life of that station.

At this point there is the problem of determining a cost figure which is significant, both from the standpoint of evaluating past operation, and from that of making decisions on future operation. In the case of past operation, the average cost of the cycle defined as *the fuel cycle cost averaged over the period from the moment the plant became operational to the date of evaluation* is accepted as a satisfactory value. This cost value is that most suitable for comparison with forecast values, in which the fuel cycle cost is usually determined as an average over the entire life of the plant or over a certain period.

Referring now to decisions on future operation, it is clear that the average cost of the cycle thus determined is of little help since it is influenced by the effects of unalterable events and decisions of the past.

It is therefore necessary to arrive at a fuel cycle cost that is valid at the time of evaluation, and, as much as possible, immune from the influence of past events and hence more suited to the purpose of reflecting

* CNEN, Italy.

** EURATOM.

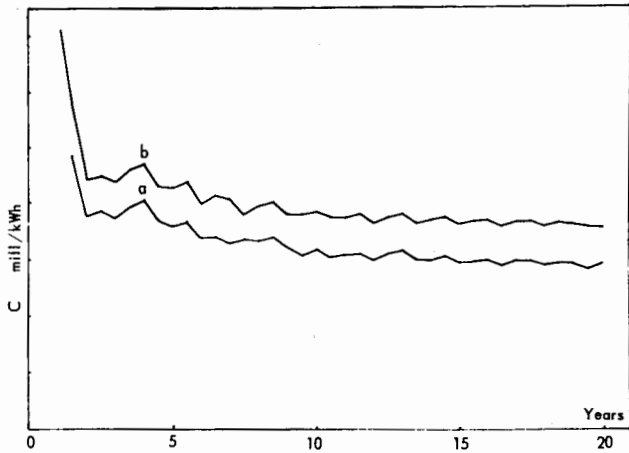


Figure 1. Average fuel cycle cost for a light water reactor and cash payment; discount rate 7%
Curve a: plutonium value, \$9.50/g;
curve b: nil plutonium value

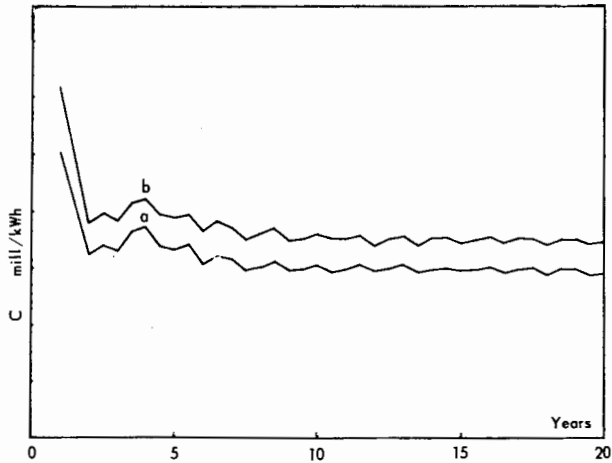


Figure 2. Average fuel cycle cost for a deferred payment; discount rate 7%; deferred payment interest rate 4%
Curve a: plutonium value, \$9.50/g;
curve b: nil plutonium value

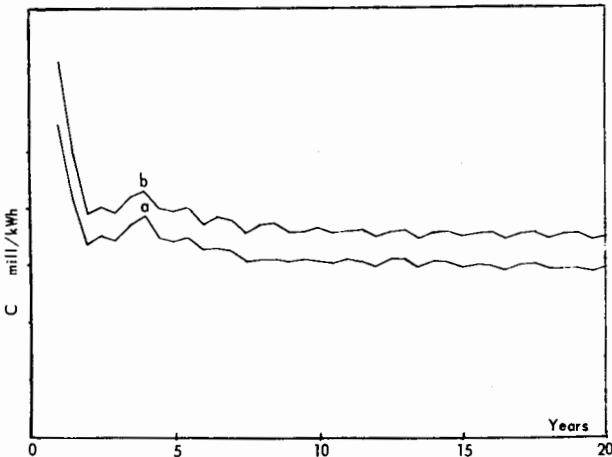


Figure 3. Average fuel cycle cost for a deferred payment; permissible deferred payment inventory = 80% of the value assumed in Figure 2; discount rate 7%; deferred payment interest rate 4%
Curve a: plutonium value, \$9.50/g;
curve b: nil plutonium value

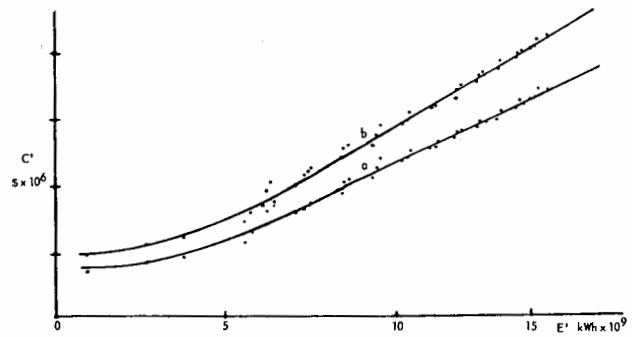


Figure 4. Total fuel cycle cost vs power produced and to be produced; cash payment; discount rate 7%
Curve a: plutonium value, \$9.50/g;
curve b: nil plutonium value

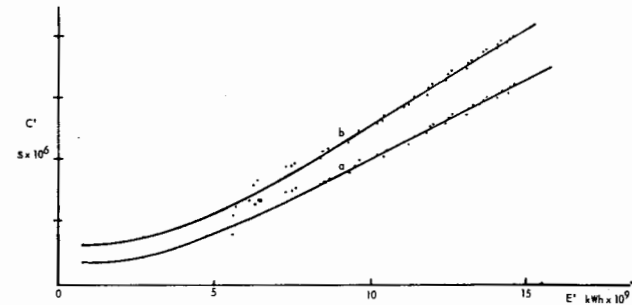


Figure 5. Total fuel cycle cost vs power produced and to be produced; deferred payment; discount rate 7%; deferred payment interest rate 4%
Curve a: plutonium value, \$9.50/g;
curve b: nil plutonium value

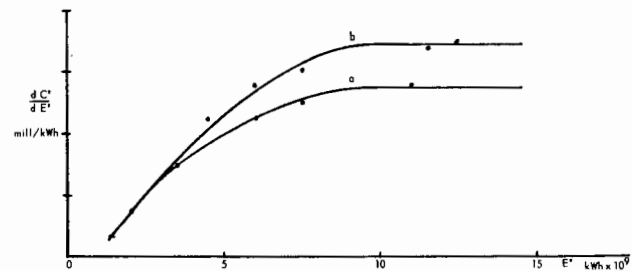


Figure 6. Fuel cycle cost at evaluation time; deferred payment; discount rate 7%; deferred payment interest rate 4%
Curve a: plutonium value, \$9.50/g;
curve b: nil plutonium value

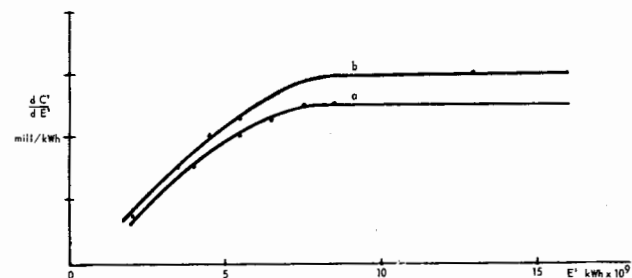


Figure 7. Fuel cycle cost at evaluation time; cash payment; discount rate 7%
Curve a: plutonium value, \$9.50/g;
curve b: nil plutonium value

plant operation decisions. The problem bears many similarities to that already solved for determining the marginal cost of conventional power stations. It is, however, also infinitely more complicated in that a number of aspects of past operation have to be taken into consideration, and it is such aspects that are of preponderant significance where the cost of power produced up to the time of evaluation is concerned.

Accordingly, it is considered justifiable to take into account three average values for the cycle cost, referring respectively to:

(a) Fuel already withdrawn from the reactor; such fuel is no longer subject to variations due to decisions concerning power production at the station in question and is a valid source of statistical information on past operation.

(b) Fuel present in the reactor and under irradiation. This fuel reflects immediately any decision concerning plant operation and to that extent provides a criterion for making such decisions and, from an accountancy standpoint, is a valid basis for evaluating true operating costs in respect of fuel.

(c) Fuel not yet loaded in the reactor but already charged to the plant operator, and thus capable of yielding useful information to guide supply policy, as well as providing a means of computing medium-term fuel costs.

In order to arrive at the above values, one fundamental difficulty must be overcome, namely that of determining the residual value of the fuel still in the operator's possession. To do so on the basis of the value of the component materials of the fuel itself and of the added value due to various fabrication processes does not lead to an exact evaluation, since it is difficult to arrive at a correlation between irradiation and the fall in value of the material and added value.

It is, therefore, preferable to calculate the value of the fuel on the basis of the power it can still produce under conditions valid at the time of evaluation. This is equivalent to attributing to every kWh produced by the fuel in question a proportion of the depreciation of the fuel loaded in the reactor.

By accepted definition, the cost of the fuel cycle is expressed as *the ratio between the net expenditure associated with the fuel and the power actually produced*. However, since financial transactions for a given fuel are conducted at different times, perhaps over several years in some cases, the simple algebraic ratio does not provide sufficient accuracy. It is, therefore, necessary to introduce discounted values of the various quantities involved (including the power) into the calculations, so that account can be taken of charges on capital and of discounted values corrected to allow for the fall in money value.

It is impossible to determine here the discount coefficient i applicable, since it depends on a number of contingent factors. For this reason it has to be established for each individual case. The value of i can be made to vary with time.

The reference period for discounting values and the reference year for computing the fall in money value

have no influence on the results and may be arbitrarily chosen. Nevertheless, to avoid the necessity of repeating all calculations for each evaluation, the use of fixed dates is recommended for both.

For future transactions it is assumed that estimated expenditures and returns are computed in terms of a fixed money value still valid at the time of evaluation and, therefore, corrected by using the same devaluation factors remaining valid for financial transactions carried out in that period.

METHOD

The fuel cycle in a nuclear power station embraces a series of operations varying in nature and involving costs which must be charged to the power produced. The same operations are distributed in time and are repeated periodically for each quantity of fuel initiating a cycle. In view of their typically recurrent nature, the operator should be able to make estimates for future operations on the basis of quantities of fuel already purchased, but which have not yet completed the cycle.

The principle will be adopted, therefore, of using concrete data obtained from operational experience, *i.e.*, from operations performed and recorded up to the moment of evaluation and, further, of using *only* those estimates which are strictly necessary for future operation. This is done in order to confine the area of uncertainty as narrowly as possible, basing calculations on the best estimates valid at the time of evaluation and also on experience acquired with cycles already completed.

Since the fuel/cycle balance sheet will also contain accounts of transactions in respect of fuel which has not yet been loaded in the reactor (materials purchasing, fabrication and transport costs, etc.), it will be necessary to determine either the residual value of that fuel, or all the future operations required to complete the cycle and the power that such fuel will further produce. The second hypothesis, adopted in that which follows, is based on the principle of taking into account all financial transactions involved in computing the cycle of a given quantity of fuel and identifying it with the total amount of energy that it should produce according to the irradiation programme in progress at the time of evaluation.

This means, therefore, that account must be taken, not only of the power produced, but also of the power to be produced, which will be obtained when all previously unused fuel has completed its irradiation period. This fuel will have been covered at least by some financial outlay or subject to a contractual commitment, and, for this reason, the power evaluation is extended to the point where the expenditure is completed and the fuel fully spent.

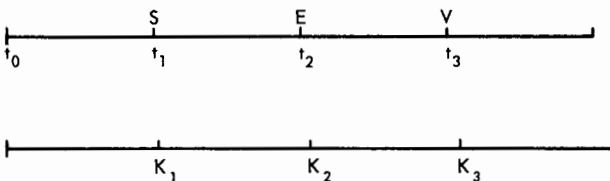
It is, therefore, necessary to take into account not only the expenditure actually incurred but also the cost of all other operations involved in completing the cycle for the entire quantity of fuel under consideration. Hence, in addition to expenditure already incurred, it is also necessary to introduce future costs

where foreseeable and capable of being estimated without difficulty and with the best possible approximation. The approximation should improve as operational experience is accumulated.

For convenience, therefore, we take an elementary unit of time, Δt , such that two operations performed in an interval of time equal to or less than Δt may, for the purpose of the present study, be taken as coincident. The actual value of Δt will depend both on the rate at which information relating to the various technical and accounting data are obtained and on the degree of accuracy required. Except in special cases, Δt will be taken as one month.

The reference time for discounting will be taken, for convenience, as the 1st January of the year in which the station sends out electric power for the first time. Any convenient fixed date may be chosen to establish correction factors for the fall in money value.

If, therefore, we call S_j , V_j and E_j , respectively the values of a given outlay or of a credit in respect of a financial transaction performed at time t_j and the quantity of electric power sent out from the station in the j th month, hence:



the values of S and V , corrected to allow for the fall in the money value, \bar{S} and \bar{V} , will be given by the following equations:

$$\bar{S} = K_1 S; \quad \bar{V} = K_3 V$$

where K_1 and K_3 are devaluation factors at times t_1 and t_3 , referred to a same time \bar{t} . The values for power will not be corrected for devaluation since the cost is computed at a constant money value.

The values of the same quantities corrected by the discount factor to give financial charges $\bar{\bar{S}}$, $\bar{\bar{E}}$ and $\bar{\bar{V}}$, are given by:

$$\bar{\bar{S}} = S(1+i)^{\pm n_1}; \quad \bar{\bar{E}} = E(1+i)^{-n_2}; \quad \bar{\bar{V}} = V(1+i)^{\pm n_3}$$

where n_1 , n_2 and n_3 represent the number of elementary intervals Δt (usually months) within times t_1 , t_2 and t_3 , while i represents the discount rate which is valid for the same elementary time interval (again, usually one month). The minus sign appearing before the superscript refers to events occurring after time t_0 .

Values corrected both for the fall in money values and for the discount factor are, therefore, given by:

$$S' = K_1 S(1+i)^{\pm n} \quad E' = (1+i)^{-n_2} \quad V' = K_3 V(1+i)^{\pm n_3}$$

The cost of the fuel cycle will therefore be given by:

$$C = \frac{\sum_j S'_j - \sum_j V'_j}{\sum E'}$$

$$= \frac{\sum_j K_j(1+i)^{\pm n} S_j + \sum_j K_j(1+i)^{\pm n} V_j}{\sum_j K_j(1+i)^{-n_j} E_j}$$

INPUT DATA

The method proposed here should be applicable at any given time in the life of the power station. It will therefore be necessary, at time t^* when it is proposed to carry out the evaluation, to be in a position to ascertain simply the overall quantity of fuel concerned in each evaluation and, consequently, those operations, and the number of them to be performed in the future to complete the cycle. It will be pertinent, therefore, to distinguish by means of the description "fuel committed at time t^* in the operation of the plant" all that fuel, in whatever form, for which at least one expenditure has been effected or for which specific contractual obligations have been incurred, up to the moment immediately preceding t^* . From the time of the first payment for fuel, the plant operator is committed to a series of expenditures, to be made at pre-determined times, in order to carry through to completion the fuel cycle already initiated. Each time an evaluation is carried out, plant records are therefore required to provide information on each expenditure made up to that time with relevant dates. Information will also be required on dates and amounts of future payments necessary to complete all cycles of the various quantities of fuel used up to time t^* and similarly on returns and credits due in respect of fissile material. At the same time, the power produced up to time t^* and the expected power yield from all the "committed" fuel should be known.

It is useful at this point to consider fuel separately under three categories. These are: (a) fuel already irradiated and withdrawn from reactor, (b) fuel undergoing irradiation, and (c) fuel awaiting loading. It will be necessary to determine the incidence of costs and returns on fuel in these three categories.

Since, in general, fuel is purchased in quantities which do not necessarily follow the consecutive operations of loading and unloading in and from the reactor (operations, therefore, which cause the fuel to pass from one category to the next) it is necessary to divide up the batches as supplied (*i.e.*, those for which all financial transactions can be determined) into fractions which should be capable, within limits, of following the same irradiation programme.

Therefore, information will be required on financial transactions in respect of each batch and on the identification of the various fractions throughout irradiation. It will also be necessary to know the amounts of power produced in the units of time already completed for each fraction of each batch, and those amounts to be produced in future units of time. For this it is necessary to know the total power output from the station and the kWh's produced from the fuel elements from the date of loading up to time t^* , and, in addition, the power expected from those fuel elements as from time t^* up to the time of unloading.

An additional item of information is now required, namely the depreciation rates of the equipment involved in the fuel cycle, but not forming a part of the

plant installation. Such equipment is not included in the direct construction costs of the station, although it is a capital asset. The depreciation rate must be determined in the light of life expectancy, expressed either in units of time or in the number of operations carried out in the cycle. In either case, it would be possible to determine the incidence of the depreciation rate on each operation in the cycle related to a given fraction of a fuel batch involving the appropriate pieces of equipment.

DEFINITION OF QUANTITIES UNDER CONSIDERATION

"Fuel committed at time t^* " refers to all fuel, in whatever form, for which there has been either at least one outlay or specific contractual commitments have been incurred at time t^* . No account is taken of expenditure on speculative operations, such as those embarked upon with a view to ensuring replenishment on special terms involving longer periods of time than necessary for fabricating the fuel for the power station in question.

"Category 1 fuel." This category covers all fuel already ordered by the operator and not yet loaded into the reactor; in other words, all fuel at various fabrication stages from raw material to the complete fuel elements held in stock at the station. Such fuel may be found at one or more of the following stages depending on the supply route:

- (a) In the form of uranium or thorium concentrate, either at the supplier's, in transit, or at an enrichment plant;
- (b) In the form of raw or semi-finished fuel material, in transit to the conversion and processing plant, or in store at the latter;
- (c) In the form of a fuel element in transit to the power station, or in store at the latter, undergoing the final stage of processing or testing.

"Category 2 fuel." This includes all fuel present in the reactor and under irradiation at time t^* .

"Category 3 fuel." Under this category comes all fuel irradiated and unloaded from the reactor and at one or other phase of the cycle, *e.g.*, from cooling to resale or final disposal. Category 3 fuel may be found, for example, in one of the following situations:

- (a) As irradiated fuel elements in a cooling pond immediately after unloading from the reactor;
- (b) As irradiated fuel elements in transit to the chemical reprocessing plant;
- (c) At the chemical reprocessing plant;

- (d) In transit to a purchaser, store or refabrication plant;
- (e) Already sold or sent to a disposal site.

APPLICATION OF THE METHOD

The method explained above has been applied in a code named CUMEC [2] for an IBM 704 digital computer; this code gives the mean fuel cost evaluated at different times throughout the life of the power station.

The CUMEC code does not take account of the three fuel categories, since in order to perform evaluations under this hypothesis it is necessary to be in possession of data which can only be obtained from a nuclear power station in operation; when required, it can be extended without difficulty.

Nevertheless, this code is considered useful at any time during the life of the station when it is necessary to compute the economics of varying any of the fuel cycle parameters, *i.e.*, changes in fuel management policy, changes in fuel enrichments, etc. Also, when it is not possible to take into account the three fuel categories, as in an *a priori* calculation, a useful indication of the cost of the power produced at the time of evaluation t_v can be obtained by calculating the derivative of the total cost of the fuel cycle C with respect to power, dC'/dE' , where E is the sum of the power produced up to t_v and the power to be produced by the fuel already committed.

These ratios can be computed from the output data of CUMEC; but the cost data are not on a smooth curve due to the fact that financial transactions are performed discontinuously. It is necessary, therefore, to average the cost data beforehand. This operation can be performed by the computer itself, or just as readily with a manual calculator.

Other useful information can be obtained if the discount factor i is assumed to equal zero; in this hypothesis the fuel cycle cost would be without capital charges.

REFERENCES

1. Scuricini, G. B., Calori, F., and Oliva, D., *Calcolo del costo del ciclo combustibile di una centrale nucleare basato sui dati di esercizio* (Computation of fuel cycle cost in a nuclear power station based on operational data), EURATOM-CNEN contract; to be published.
2. Oliva, D., Lumetti, A., and Cherubini, A., *Il codice CUMEC* (The CUMEC code); CNEN internal report.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/570 Italie

Coûts des cycles de combustible des centrales nucléairespar G. B. Scuricini *et al.*

Le coût du cycle de combustible des centrales nucléaires est généralement calculé de façons diverses selon les méthodes en usage dans le pays où ont été mises au point les centrales nucléaires en question.

Le mémoire expose une méthode qui peut s'appliquer à différents types de réacteurs et de contrats d'approvisionnement en combustible, de façon à obtenir des résultats ayant un même degré d'approximation.

On y présente, pour différents types de réacteurs, les coûts du cycle de combustible au cours de la durée utile d'une centrale nucléaire et, dans ses grandes lignes, une évaluation du coût marginal.

La partie méthodologique de ce document a été réalisée dans le cadre d'un contrat de recherche de l'EURATOM.

A/570 Италия

Стоимость топливного цикла атомных электростанцийГ. Б. Скуричини *et al.*

Стоимость топливного цикла атомных электростанций вычисляется различными путями в соответствии с конкретными методами, обычно используемыми в странах, где имеются подобные электростанции.

В данном докладе рассматривается метод, ко-

торый может применяться к различным типам реакторов и к контрактам на поставку топлива для получения результатов той же степени приближения.

Приводятся данные о расходах по топливному циклу для различных типов реакторов в течение всего срока работы электростанции; приводится оценка предельно высокой себестоимости.

Методологическая часть настоящего доклада разработана по исследовательскому контракту с Евратомом.

A/570 Italia

Costo del ciclo de combustible de las centrales nucleoelectricaspor G. B. Scuricini *et al.*

El costo del ciclo del combustible de una central nucleoelectrica suele calcularse de diferentes maneras según los métodos específicos de uso corriente en el país en el que se ha construido la central de que se trate.

En la memoria se expone un método que puede aplicarse a diferentes tipos de reactor y contratos de suministro de combustibles para obtener resultados del mismo grado de aproximación.

Se examinan para diferentes tipos de reactor, los costos del ciclo de combustible durante la vida de la central y se evalúan en términos generales los costos marginales.

La parte metodológica de la memoria se ha preparado en virtud de un contrato de investigación del EURATOM.

Record of Session 2.5

Economics of the fuel cycle

Chairman: A. F. Fritzsche (Switzerland)

Paper P/247

DISCUSSION

J. L. GILLAMS (United Kingdom): Mr. Vallance has made it clear that his estimates of fuel cycle costs relate to the late 1960s. Does he believe that separative work costs below \$ 30/kg will be achieved in the US in that period? If so—and the paper refers to separative work costs of \$ 25 or \$ 20/kg as alternatives to \$ 30/kg—would this be likely at the ^{235}U production levels now planned for the late 1960s in the United States?

J. M. VALLANCE (United States of America): The answer to that question depends greatly on the extent to which the production capacity of the diffusion plants is used. My Government recently passed legislation which will permit toll-enriching to begin in 1969 on a general basis, and in special cases it can begin earlier. This may serve to stimulate the requirement for enriched uranium and, if it does this, there is a possibility of reductions in separative work charges.

J. GAUSSENS (France): Do you consider that present plutonium costs really correspond to a market price as understood in a free economy? In other words, do you believe that the manager of a privately-owned nuclear power station possessing a stock of plutonium would show it on his balance-sheet and be prepared, as a consequence, to pay industrial or commercial profits tax on the value of the stock?

J. M. VALLANCE (United States of America): I do believe that the price which we are attaching to plutonium is a market type of price. It is based on extensive studies as regards its value as a replacement for part of the ^{235}U that would otherwise be present and I believe paper P/246 deals with this at greater length. We feel that a process for plutonium recycling will become available in the next few years and permit economic re-cycling at approximately the costs we have indicated.

J. GAUSSENS (France): You mention a price of \$6/lb of U_3O_8 . Is this mere hypothesis or a USAEC forecast?

J. M. VALLANCE (United States of America): It is not a prediction; it is a conservatively high upper limit that I chose to use. I believe that around the late 1960s natural uranium will be available at a price substantially below \$6/lb of oxide.

Paper P/159 (presented by N. L. Franklin)

DISCUSSION

J. M. VALLANCE (United States of America): With regard to the fuel inventory charges, is the investment in fuel amortized by the electricity production on a straight-line or on a "present-worth" basis?

What uranium price was used in arriving at the plutonium credit of £2.10.0 or \$7 per fissile gram?

N. L. FRANKLIN (United Kingdom): For simplicity, the fuel charge is treated as an asset which depreciates throughout the life of the reactor, from the price of the initial charge to the value at discharge of the final fuel content of the reactor. This is satisfactory for an equilibrium-type continuous on-load charge-discharge scheme in a natural uranium reactor. Where more elaborate fuel management schemes are adopted and where fuel at different enrichment levels may be used, the above treatment may not be satisfactory. In such cases, we undertake a present-worth analysis to check the simple treatment.

The plutonium valuation of £2.10.0 per gram fissile atoms is consistent with the intended use of the plutonium in fast reactors, including a suitable discount for stockholding costs before civil fast reactors are available. However, if the thermal reactor equivalence is taken, and using US separative work prices, then £2.10.0 per gram fissile corresponds to a concentrate price of \$7 or just a little less per lb of U_3O_8 .

T. WOJCIK (Poland): Were the full costs of radioactive waste disposal included in the over-all reprocessing costs indicated? If so, what part of the total costs of reprocessing spent fuel is attributable to expenditure on waste disposal?

N. L. FRANKLIN (United Kingdom): Waste disposal costs are included in the total reprocessing costs given in the paper. Highly active waste treatment is based upon evaporation and storage of the raffinate, which are salt-free in the UK flow-sheet. The exact costs depend upon the plant load factor, but they are of the order of one hundredth of a mill per kWh, or a few per cent of the reprocessing costs.

Paper P/57 (presented by R. Bousard)

DISCUSSION

L. E. LINK (United States of America): The paper shows the cost breakdown only as a percentage. Could you give some absolute values for these costs?

R. BOUSSARD (France): In order to obtain the values you want, you merely have to apply the percentages given in Table 2 of the paper to the figure of Fr. 60/kg for fabrication costs.

Paper P/570 (presented by G. B. Scuricini)

There was no discussion on this paper.

Paper P/246

DISCUSSION

F. DE WAEGH (Belgium): Did you take into account the variation of the core-form factors associated with successive plutonium recycles, in view of their possible effect on the reactor's admissible power?

E. A. ESCHBACH (United States of America): No, but we have now made more elaborate studies, including form factors, which confirm the plutonium values shown in the paper and in some cases even indicate that they were exceeded. With plutonium fuelling, somewhat different fuel movement sequences are often required.

M. ROLLIER (Italy): Would Mr. Eschbach, who has stated that "a reactor combine of the size to utilize a versatile fuel strategy may not exist for some time", comment on the feasibility of converting a light-water PWR to a reactor fuelled with plutonium-enriched thorium and, later, to a reactor fuelled with ^{233}U -enriched ^{238}U ?

E. A. ESCHBACH (United States of America): We have performed some preliminary but incomplete calculations of plutonium-enriched thorium in PWRs. The basic advantage of plutonium's higher nuclear cross-section, which enables us to achieve a given specific fuel power at a lower flux level (thus producing ^{233}Pa burn-out), is not observed at 10 MW/t specific power, but yields about 10% advantage at 20 MW/t, and about 30% advantage at 40 MW/t. Above ≈ 80 MW/t, even with plutonium enrichment, the ^{233}Pa is nearly all transmuted and little ^{233}U is formed.

As regards ^{233}U -enriched ^{238}U , it is observed that the η of ^{233}U is more independent of spectrum than that of Pu. Thus, for closely packed H_2O lattices wherein ϵ (fast effect in ^{238}U) is high (1.07-1.1) and the η of ^{239}Pu may be reduced, it appears that ^{233}U may take better advantage of the fast effect than does plutonium. Calculations point to this; however, unless the ^{233}U is isolated (different particle form for example), the ^{238}U becomes isotopically mixed with the ^{233}U . This is costly, but the difficulty is not insurmountable in the long run.

M. THEYS (Belgium): In my opinion, Dr. Eschbach's definition of the plutonium value has two major drawbacks. First, such a value is only relative to the uranium price; it does not take into account the fact that fuel cycle costs may be quite different from one reactor to another. A high plutonium value does not necessarily correspond to good use of plutonium. Second, differences in the Pu isotopic

compositions are difficult to evaluate with such a method.

I think that another definition of the value, complementary to that of Dr. Eschbach, might be very useful, i.e., to define the value as the number of \$/gram that leads to a kWh cost equal to the average production cost of the electric network to which the reactor is connected. This definition of the value can be extended to obtain a specific value for each isotope. It is then possible to compare the relative advantages of using a certain isotope in different reactors. More details of this method can be found in an article of Metra, Vol. III, No. 2 (1964).

E. A. ESCHBACH (United States of America): Plutonium is considered an alternative fuel to ^{235}U in existing reactors. Fuel costs indeed vary from one reactor to another and it may be advantageous in some reactors to use certain plutonium isotopic compositions rather than others. This is one reason why the PUVÉ system was developed.

I agree that a high plutonium value can be developed for microscopic uses of plutonium as a fuel. Under these circumstances, the overall financial effects of using plutonium would be minor.

Differences in plutonium value for different compositions are developed directly by PUVÉ as originally planned. This work involves considerable calculation, but the importance of the problem justifies the effort. It is not "difficult" in the mathematical sense and a computer performs the tedious work.

Relating plutonium value to the average cost of power in the network involves the consideration of differences in very large numbers. It is assumed in the PUVÉ system that a reactor working on the ^{235}U - ^{238}U cycle has already been purchased, so that the plutonium value is ascertained as an alternative to ^{235}U - ^{238}U . In comparing plutonium value with the average power cost of the system, we could also consider ascertaining the value of ^{235}U , which is now available at a cost fixed by processing, rather than by consideration of its value, as may be the case for plutonium.

The PUVÉ system has been used to determine the "value" of specific plutonium isotopes. PUVÉ is very satisfactory for this, because it can make allowance for changes in value as the plutonium isotope is transmuted into other isotopes. However, we find that the value of ^{240}Pu , for example, is dependent on the amounts of other plutonium isotopes with it, especially ^{242}Pu . We use a statistical analysis of a duplicated experiment to establish equations of the type of Equations 1 and 2 in the paper.

Paper P/417 (presented by L. Zettergren)

DISCUSSION

J. A. LANE (United States of America): The comparison of fuel-cycle costs for heavy-water reactors and light-water reactors shows an advantage of 0.7-0.8 mill/kWh in favour of the former. Do

these costs include D₂O costs and, if not, would D₂O interest charges and losses not offset the advantages cited?

L. ZETTERGREN (Sweden): D₂O costs are not included in the fuel costs. The additional cost of D₂O depends on a number of factors. Assuming a 7% interest rate, as used for fuel stocks, 2% leakage and 7 000 hours operating time per annum and \$45/kg as the cost of D₂O, total D₂O costs in the range 0.3-0.4 mill/kWh are obtained for the D₂O reactors considered, the lower value being obtained for boiling direct-cycle types and the higher values for PWR. The actual leakage rate obtained from the Ågesta plant after 8 months' operation is not more than 0.2% per annum. Tests on direct-cycle components also show encouraging values, so that the assumed leakage rate is believed to be conservative.

In conclusion the saving in fuel cost in the D₂O system is only partially offset by the cost of D₂O.

Paper P/248 (presented by L. E. Link)

DISCUSSION

R. GIBRAT (France): The authors are certainly aware that some parameters either inside or outside the breeder reactor, additional to those studied by them, will have a decisive effect on the role which the reactor can play in nuclear production. Some of the more outstanding factors are: time in the reactor; time needed for the first unloading; length of reprocessing between unloading and reloading, and handling losses. Could we have appropriate figures, especially for the 1 000 MW(e) studies?

You refer in your paper to the doubling-times of breeder reactors for the 1 000 MW(e) studies, but I could not find these figures in the report.

L. E. LINK (United States of America): The doubling-time data can be found in references [16-19] of the paper. However, it is my recollection that the total core life in the studies varied from one to three years.

The reloading frequencies varied from about 80 to 270 days, and 1/6 to 1/4 of the core was replaced each time. The length of time the fuel would be out of the reactor for cooling, aqueous processing and refabrication would probably be in the range of 9-12 months. The assumed fuel cycle loss was 1% in processing and 1% in fabrication.

As for plutonium doubling-time calculations, I again refer you to the study reports. The time given in Table 10 of the paper is derived from calculations based on data given by the study contractors and may vary slightly from the figures reported in the study reports. The doubling-times indicated represent the time required to accumulate a quantity of surplus plutonium equal to the total quantity in the reactor core at the beginning of a cycle plus the core fuel in the part of the cycle outside the reactor. All factors, including losses, were taken into account. These doubling-times will be appreciably less if a compound calculation is applied, i.e., if one assumes that as

a quantity of surplus plutonium becomes available from processing, it is sold for a new fast reactor system having the same breeding gain as the one from which the plutonium was obtained.

B. B. BATUROV (USSR): Did you study the gradual transformation of converter reactors into breeders, and if so what are the economic repercussions, if any?

L. E. LINK (United States of America): I assume you are referring to reactors which start with ²³⁵U and make a transition to the plutonium cycle. We did not consider that situation, but I believe that the plutonium available from commercial thermal power reactors in the United States may be adequate to meet the start-up programme for commercial fast power reactors. In such a situation, the use of ²³⁵U is not likely to have any significant economic repercussions.

B. B. BATUROV (USSR): Did you study the economics of fast reactors as an entire industrial sector considered dynamically within the framework of an expanding capacity, or was the study limited to a static analysis of specific stations?

L. E. LINK (United States of America): I take it that you want to know if we studied the economics of a growing fast power reactor industry which should have a plutonium doubling-time to match some specified power demand doubling-time. We did not consider this type of situation, nor were such conditions imposed by the USAEC for the four 1 000 MW(e) studies. However, if you look at the plutonium doubling-times given in Table 10 of the paper, you will note that one reactor has a doubling-time of 6.3 years, calculated on a straight line rather than a more favourable compound basis. Such doubling-times easily match the current United States power demand doubling-time of 6-7 years. So it is established that adequate plutonium production rates can be obtained for any expected power growth pattern whenever there are economic incentives.

B. B. BATUROV (USSR): What are the specific capital investments in the fuel cycle as compared with the investments in the station?

L. E. LINK (United States of America): I do not recall figures for the expected capital investment in facilities such as those for fuel fabrication and reprocessing, but typical figures can be calculated from data given or referred to in references [5, 6, 7] of the paper.

Paper P/64

DISCUSSION

T. G. HUGHES (United Kingdom): Do the maintenance costs quoted for dissolution include decanning?

Y. SOUSSELIER (France): No, decanning is not included. In view of the question Mr. Wojcik raised

on paper P/159, I wish to state that my paper deals only with transport and maintenance costs, and not with storage or effluent treatment.

Paper P/98 (read by title only)

DISCUSSION

D. E. FERGUSON (United States of America): The authors of paper P/98 mention the possibility of storing spent natural uranium fuels for a number of years and building a larger and more economical processing plant later. Was this possibility considered in the economic evaluation, and if so what were the results?

L. THIRIET (France): The general economic model was based on a decision to process each year the quantity of natural irradiated uranium needed for the thermal neutron reactor programme under study. This restriction presupposes an additional fast neutron reactor programme to use the plutonium. If the secondary programme is delayed, the irradiated fuel can be stored and processed when convenient, i.e., once large quantities of plutonium are required. Some additional expense for the storage of irradiated fuels would be accepted, although it might also be possible to construct larger, and therefore more economical, plants.

The method described can be used in choosing the site for storage of the irradiated fuel and the size and location of the processing plants to be built at the appropriate time, in such a way as to keep the overall cost as low as possible.

In the example chosen (plutonium requirements after 1980), we found that the irradiated fuels should be stored at site A and that a plant with an output of 17 t/d (assuming a lifetime of 15 years) should be brought into operation at site A in 1980.

The results naturally depend on the cost factors used in evaluating the processing, storage and transportation of the irradiated fuels and the rate of output of irradiated fuels for reprocessing (itself depending on the rate at which the installed nuclear capacity grows). It should be noted that the method devised is quite general, so that it is possible to judge how the final outcome will be affected by any changes in the basic premises or in costs.

Paper P/99 (read by title only)

DISCUSSION

R. GIBRAT (France): I should like to present some additional data obtained since this paper was written.

If breeder reactors are combined with a normal converter reactor ($C_1 = 0.47$), our calculations lead us to expect maximum penetrations of 71.8% and 44% for annual growth rates of $\lambda = 0.14$ and 0.21 respectively, these two values of λ corresponding to a fourfold and an eightfold increase in electricity production over 10 years. A simple calculation shows that the consumption of nuclear materials in a balanced system, including a breeder in addition

to converters, would fall after some time to 28.2% ($\lambda = 0.14$) or 56% ($\lambda = 0.21$) of that of a system without breeders, which is quite an appreciable difference in view of the probable long-term shortage of nuclear fuels.

The features of the breeder, as we foresee it, are $a = 2.4$, $\delta = 1.2$, $\epsilon = 1$, $C_2 = 0.42$ and $R = 2.25$, with losses less than 2%. I should also mention that as a result of all the delays and losses, the annual growth coefficient, once the process is self-sustaining, reaches the remarkable figure for this breeder of 10.3% (equivalent to a doubling-time of 6.6 years).

Since my report was written, I have undertaken investigations into the *stability* of these balanced systems. They are fairly complicated once delays are introduced, as the equation is a differences differential equation. However, by making use of Pontryagin's work on the roots of the polynomial equations $f(z, e^z) = 0$ (z being a complex number), we have been able to show that these systems are stable for a given breeder reactor only between two extremes of the net output of the associated converters (value C_1 of the paper). Outside these limits, a small disturbance is sufficient to create self-oscillations which grow indefinitely with time as regards the capacity installed in converters and breeders, or the relative proportion of the breeders in the system. This leads to the equivalent in nuclear systems of the well-known "business cycle". These limits vary with the system's growth coefficient λ .

A straightforward example is provided by the simplified equation in which there is a single lag γ (approximately 3-year delay between the initial fuel loading and the moment at which it is possible to make a second loading with the plutonium produced), giving the equation

$$S \frac{dF(t + \gamma)}{dt} + (C_1 - C_2)F(t) = C_1 N(t).$$

The solutions $F(t)$ of this equation are stable only for

$$0 < \frac{C_1 - C_2}{S} < \frac{\pi}{2\gamma}.$$

For the upper limit, for example, we obtain as solution for the equation without second element:

$A \sin \frac{\pi}{2\gamma} (t - \varphi)$, in which A and φ are arbitrary, resulting in a perturbing sinusoidal wave without damping. (The period of 4γ would be 12 years in my numerical examples.) This important property does not exist when there is no delay γ .

I have been able to extend all these properties to the most general form of my equation with δ , ϵ , a and k . They show that it is impossible to associate any converter with a given breeder without some precautions, because of the various losses and delays inherent in a nuclear system.

GENERAL DISCUSSION

G. F. KENNEDY (United Kingdom): Like many consulting engineers, I often have to try to compare the long-term economics of installing electric power

plants using both fossil and nuclear fuels. Many of us must have been interested to observe the conflicting claims of Canada and the United States as to which type of reactor is the more economic in the conditions obtaining in North America. One country considers that natural uranium is the better fuel to use, whilst the other prefers enriched fuel. In the United Kingdom, on the other hand, there seems to be some doubt at present as to which type of fuel is preferable. All this must be very puzzling to countries which are about to embark on a nuclear power programme for, as Dr. Bhabha has pointed out at this conference, the type of fuel used can make a very great difference to the country's balance of payments, if we take into account, as we should, not only the capital cost of the plant itself but, more important still, the cost of imported fuel over its expected life.

Once a study has been carried out, many of the criteria which affect the cost of constructing a nuclear station in any particular country can be estimated with a fair degree of accuracy, but the future cost of the various different types of fuel is much more difficult to predict.

When comparing the cost of constructing and operating alternative conventional power plants, it is usually a fairly simple matter to make long-term forecasts of the cost of fuels such as coal, oil, or, in areas where it is already well-established, natural

gas. On the other hand, whilst some interesting figures for the possible future fuel cycle costs of various reactor types have been given in papers presented at this session, one wonders just how reliable they are compared with predictions of the future cost of fossil fuels. What can be said with some certainty, I think, is that the cost of natural uranium fuel is more likely to remain stable than that of enriched uranium, which is dependent on so many extraneous factors including the price, if there is one, of "buy-back" plutonium.

W. B. LEWIS (Canada): I think we are apt to forget that uranium is responsible for only a very small part of the total cost of nuclear power in any reasonable fuel cycle at present.

A price of \$5/lb for U_3O_8 , the latest world price for a major international sale, corresponds to \$13/kg U. At 30% thermal-to-electrical efficiency and a reasonable burn-up, in round figures, of 10 MWd/kg U, \$13/kg U contributes 0.18 mill/kWh to the cost of power, a very low figure compared with the cost of other fuels delivered, such as coal, oil or natural gas.

Moreover, this figure of 0.18 mill/kWh should be the maximum demand on foreign exchange, assuming that fuel is fabricated domestically. No foreign-exchange expenditure need be incurred for reprocessing or shipping spent fuel.

Compte rendu de la séance 2.5

Économie du cycle de combustible

Président: A. F. Fritsche (Suisse)

Mémoire P/247

DISCUSSION

J. L. GILLAMS (Royaume-Uni): M. Vallance a précisé que ses estimations pour le coût du cycle de combustible correspondent aux dernières années de la décennie 1960-1969. Pense-t-il que le coût du travail de séparation pourra être inférieur à 30 dollars par kg aux États-Unis à cette époque? Dans ce cas, et le mémoire donne des coûts du travail de séparation de 25 ou 20 dollars par kg par opposition aux 30 dollars par kg, ce prix est-il vraisemblable pour les niveaux de production d'uranium 235 actuellement envisagés pour les dernières années de cette décennie aux États-Unis?

J. M. VALLANCE (États-Unis d'Amérique): La réponse à cette question dépend beaucoup de l'utilisation qui sera faite de la capacité de production des

usines de diffusion. Une législation récente du Gouvernement des États-Unis va permettre l'enrichissement à façon à partir de 1969 de façon générale, et plus tôt dans des cas spéciaux. Ces décisions peuvent servir à stimuler les besoins en uranium enrichi et, dans ce cas, on peut envisager des réductions dans le coût du travail de séparation.

J. GAUSSENS (France): Considérez-vous que le prix actuel du plutonium relève effectivement d'un prix de marché au sens de l'économie libérale? En d'autres termes, pensez-vous que le gérant d'une centrale nucléaire possédant un stock de plutonium le ferait figurer à son bilan et serait donc prêt à payer des impôts sur les bénéfices industriels ou commerciaux sur la valeur de ce stock?

J. M. VALLANCE (États-Unis d'Amérique): Je pense certainement que le prix que nous attribuons au

plutonium est un prix de marché. Ce prix est basé sur des études détaillées de sa valeur de remplacement pour une partie de l'uranium 235 qui devrait autrement être présent, et je crois que le mémoire P/246 traite ce problème plus en détail. Nous pensons qu'un procédé pour le recyclage du plutonium deviendra utilisable dans les prochaines années et permettra un recyclage économique au voisinage des coûts que nous avons indiqués.

J. GAUSSENS (France): Vous indiquez un prix de 6 dollars par livre de U_3O_8 . Est-ce une simple hypothèse ou une prévision de l'USAEC?

J. M. VALLANCE (États-Unis d'Amérique): Ce n'est pas une prédiction; c'est une limite supérieure très modérée que j'ai décidé d'utiliser. Je crois qu'à la fin de la décennie considérée on trouvera de l'uranium naturel à un prix nettement inférieur à 6 dollars la livre d'oxyde.

Mémoire P/159 (présenté par N. L. Franklin)

DISCUSSION

J. M. VALLANCE (États-Unis d'Amérique): En ce qui concerne le stock de combustible, l'investissement en combustible est-il amorti par la production d'électricité de façon linéaire ou actualisée?

Quel prix de l'uranium avez-vous utilisé pour arriver à un crédit plutonium de 2 livres 10 shillings, ou 7 dollars, par gramme fissile?

N. L. FRANKLIN (Royaume-Uni): Pour simplifier, on considère la charge de combustible comme un actif qui se déprécie pendant toute la vie du réacteur, en allant du prix de la charge initiale à la valeur au moment du déchargement de la quantité finale de combustible du réacteur. Cette méthode est satisfaisante pour un schéma de chargement-déchargement continu en marche, du type à l'équilibre, pour un réacteur à uranium naturel. Si on adopte des schémas plus complexes d'utilisation et de traitement du combustible, et si on utilise des combustibles de différents enrichissements, cette façon de procéder peut être insuffisante. Dans de tels cas, nous faisons une analyse par valeur actualisée pour vérifier la méthode élémentaire.

La valeur attribuée au plutonium, soit 2 livres 10 shillings par gramme d'atomes fissiles, est en accord avec l'utilisation projetée du plutonium dans des réacteurs rapides, y compris la part correspondant au coût de stockage en attendant la mise en service des réacteurs rapides civils. Cependant, si on prend l'équivalence pour des réacteurs thermiques, et avec le prix des États-Unis pour le travail de séparation, le prix de 2 livres 10 shillings par gramme fissile correspond à un prix du concentré de 7 dollars, ou d'un petit peu moins par livre de U_3O_8 .

T. WOJCIK (Pologne): Est-ce que les coûts globaux de traitement indiqués comprennent la totalité du coût de traitement des déchets radioactifs? Si c'est le cas, quelle est la part des coûts totaux de traitement

du combustible irradié qui correspond aux dépenses d'élimination des déchets?

N. L. FRANKLIN (Royaume-Uni): Les coûts d'élimination des déchets sont compris dans les coûts totaux de traitement indiqués dans le mémoire. Le traitement des déchets de haute activité est basé sur l'évaporation et le stockage des concentrés, qui ne comprennent pas de sels dans le schéma de traitement au Royaume-Uni. Le coût exact dépend du facteur de charge de l'usine, mais il est de l'ordre d'un centième de mill par kWh, ou de quelques centièmes des coûts de traitement chimique.

Mémoire P/57 (présenté par R. Boussard)

DISCUSSION

L. E. LINK (États-Unis d'Amérique): Le mémoire ne donne la décomposition du prix qu'en pourcentages. Pourriez-vous donner des valeurs absolues pour ces coûts?

R. BOUSSARD (France): Pour obtenir les chiffres que vous désirez, il suffit d'appliquer les pourcentages donnés dans le tableau 2 du mémoire à la valeur globale de 60 francs par kilogramme pour les coûts de fabrication.

Mémoire P/570 (présenté par G. B. Scuricini)

Ce mémoire n'a pas fait l'objet d'une discussion.

Mémoire P/246

DISCUSSION

F. DE WAEGH (Belgique): Avez-vous tenu compte de la variation des facteurs de forme du cœur liée aux recyclages successifs de plutonium, étant donné leur effet possible sur la puissance du réacteur?

E. A. ESCHBACH (États-Unis d'Amérique): Non, mais nous avons maintenant fait des études plus détaillées, tenant compte des facteurs de forme, qui confirment les valeurs de plutonium indiquées dans notre mémoire, et indiquent même dans certains cas qu'elles ont été dépassées. Avec du plutonium comme combustible, il faut souvent une suite différente de mouvements du combustible.

M. ROLLIER (Italie): M. Eschbach, qui a déclaré qu'il est possible qu'un ensemble réacteur de taille suffisante pour utiliser une stratégie assez souple du combustible n'existe pas avant un certain temps, pourrait-il faire quelques observations sur la possibilité de convertir un PWR à eau légère en réacteur alimenté au thorium enrichi au plutonium et, par la suite, en réacteur alimenté en uranium 238 enrichi en uranium 235?

E. A. ESCHBACH (États-Unis d'Amérique): Nous avons fait quelques calculs préliminaires, mais incomplets, sur l'utilisation de thorium enrichi en plutonium dans des PWR. L'avantage fondamental de la section efficace nucléaire plus élevée du plutonium, qui

permet d'obtenir une puissance spécifique donnée du combustible avec un flux plus faible (produisant ainsi la combustion du ^{233}Pa), n'est pas observé pour une puissance spécifique de 10 MW/t, mais donne un gain de 10% environ à 20 MW/t, et de 30% environ à 40 MW/t. Au delà de 80 MW/t environ, même avec un enrichissement au plutonium, ^{233}Pa est presque entièrement transmuté et il se forme très peu d'uranium 233.

En ce qui concerne l'uranium 238 enrichi en uranium 233, on observe que le nombre η de l'uranium 233 dépend encore moins du spectre que celui du plutonium. Ainsi, pour des réseaux serrés à eau légère, dans lesquels ϵ (effet rapide dans ^{238}U) est élevé (1,07-1,1) et η du plutonium 239 peut être réduit, il semble que l'uranium 233 permet mieux que le plutonium de tirer parti de l'effet rapide. C'est du moins ce que les calculs indiquent; toutefois, à moins que l'uranium 233 ne soit isolé (forme des particules différente par exemple), l'uranium 238 est isotopiquement mélangé à l'uranium 233. Ceci est coûteux, mais la difficulté n'est pas insurmontable à long terme.

M. THEYS (Belgique): A mon avis, la définition du Dr Eschbach pour la valeur du plutonium présente deux inconvénients principaux. D'abord, une telle valeur n'est relative qu'au prix de l'uranium; elle ne tient pas compte du fait que le coût du cycle de combustible peut varier beaucoup d'un réacteur à l'autre. Une valeur élevée du plutonium ne correspond pas nécessairement à une bonne utilisation du plutonium. D'autre part les différences de composition isotopique du plutonium sont difficiles à évaluer avec une telle méthode.

Je pense qu'une autre définition de la valeur, complémentaire de celle du Dr Eschbach, pourrait être très utile. Elle reviendrait à définir la valeur comme le nombre de dollars par gramme qui conduirait à un prix du kWh égal au coût de production moyen du réseau électrique auquel est relié le réacteur. Cette définition de la valeur peut être étendue pour obtenir une valeur spécifique pour chaque isotope. On peut alors comparer les avantages relatifs que présente l'utilisation d'un isotope donné dans différents réacteurs. On peut trouver plus de détails sur cette méthode dans un article de *Metra*, Vol. III, N° 2 (1964).

E. A. ESCHBACH (États-Unis d'Amérique): Le plutonium est envisagé comme un combustible de remplacement pour l'uranium 235 dans les réacteurs existants. Les coûts de combustible varient certainement d'un réacteur à l'autre et il peut être avantageux dans certains réacteurs d'utiliser certaines compositions isotopiques du plutonium plutôt que d'autres. C'est l'une des raisons pour lesquelles le système PUVÉ a été mis au point.

Je suis d'accord qu'on peut arriver à une valeur élevée du plutonium pour des utilisations microscopiques du plutonium comme combustible. Dans ces circonstances, l'effet financier global de l'utilisation du plutonium serait faible.

Les différences de valeur du plutonium pour diffé-

rentes compositions sont obtenues directement par le système PUVÉ comme prévu à l'origine. Ce travail comporte des calculs considérables, mais l'importance du problème justifie l'effort. Il n'est pas « difficile » au sens mathématique, et une machine à calculer fait la partie du travail pénible.

Relier la valeur du plutonium au coût moyen de l'énergie dans le réseau revient à considérer des différences entre des nombres très grands. On suppose dans le système PUVÉ qu'un réacteur fonctionnant avec le cycle ^{235}U - ^{238}U a déjà été acheté, de sorte que la valeur du plutonium est établie dans le cas du remplacement de ^{235}U - ^{238}U . En comparant la valeur du plutonium au coût moyen de l'énergie du système, nous pourrions aussi envisager d'établir la valeur de l'uranium 235, actuellement à un coût déterminé par les procédés de production, plutôt que par une évaluation de son utilité, comme c'est le cas pour le plutonium.

On a utilisé le système PUVÉ pour déterminer la « valeur » d'isotopes donnés du plutonium. Ce système donne des résultats très satisfaisants dans ce domaine, car il peut tenir compte des variations de valeur quand l'isotope du plutonium est transmuté en d'autres isotopes. Nous trouvons cependant que la valeur du plutonium 240, par exemple, dépend des quantités des autres isotopes du plutonium qui l'accompagnent, particulièrement de celle du plutonium 242. Nous utilisons une analyse statistique d'une expérience doublée pour établir les équations du type des équations (1) et (2) du mémoire.

Mémoire P/417 (présenté par L. Zettergren)

DISCUSSION

J. A. LANE (États-Unis d'Amérique): La comparaison des coûts du cycle de combustible pour les réacteurs à eau lourde et les réacteurs à eau légère montre un avantage de 0,7 à 0,8 mill/kWh en faveur des premiers. Ces coûts comprennent-ils les coûts de D_2O , et si non, l'intérêt sur D_2O et les pertes ne compenseraient-ils pas l'avantage cité?

L. ZETTERGREN (Suède): Les coûts de D_2O ne sont pas compris dans les coûts de combustible. Le coût additionnel de D_2O dépend d'un certain nombre de facteurs. Si on prend un taux d'intérêt de 7%, comme pour les stocks de combustible, une fuite de 2% pour 7 000 heures de fonctionnement par an, et 45 dollars par kilogramme comme prix de D_2O , on obtient pour les réacteurs envisagés des coûts totaux de D_2O compris entre 0,3 et 0,4 mill/kWh, la valeur la plus faible correspondant aux types bouillants à cycle direct et les valeurs les plus élevées correspondant aux PWR. Le taux de fuite réel obtenu pour la centrale d'Ågesta après huit mois de fonctionnement ne dépasse pas 0,2% par an. Les essais faits sur des composants de cycle direct donnent aussi des valeurs encourageantes, de sorte qu'on peut penser que le taux de fuite envisagé a été évalué avec prudence.

En conclusion, l'économie sur le coût du combustible obtenue avec le système à D_2O n'est que partiellement compensée par le coût de D_2O .

Mémoire P/248 (présenté par L. E. Link)

DISCUSSION

R. GIBRAT (France): Les auteurs savent certainement que certains paramètres, intérieurs ou extérieurs au réacteur surgénérateur, autres que les paramètres étudiés par eux, auront une influence déterminante sur le rôle que le réacteur pourra jouer dans la production nucléaire. Je citerai parmi les facteurs essentiels: la durée de séjour des combustibles dans le réacteur; le temps nécessaire pour le premier déchargement; la durée du retraitement du combustible irradié entre le déchargement et le rechargement; les pertes au cours des manipulations. Pourrions-nous avoir les chiffres correspondant en particulier aux études de réacteurs de 1 000 MW(e)?

Vous parlez dans votre mémoire des temps de doublement pour les réacteurs surgénérateurs dans des études pour une puissance de 1 000 MW(e), mais je n'ai pas pu trouver ces chiffres dans le mémoire.

L. E. LINK (États-Unis d'Amérique): Les données sur les temps de doublement figurent dans les références [16-19] du mémoire. Cependant, je crois me rappeler que la durée de vie totale du cœur dans les études allait de un à trois ans.

Les fréquences de rechargement étaient comprises entre 80 et 270 jours, avec 1/6 à 1/4 du cœur remplacé à chaque fois. Le temps de séjour du combustible hors du réacteur pour refroidissement, traitement aqueux et refabrication serait probablement compris entre 9 et 12 mois. Les pertes supposées sur le cycle de combustible étaient de 1% au cours du traitement chimique et de 1% en fabrication.

Pour les calculs du temps de doublement du plutonium, je vous renvoie aux rapports d'étude. Le temps donné dans le tableau 10 du mémoire provient de calculs basés sur les valeurs données par ceux qui ont fait l'étude, et peut différer légèrement des valeurs indiquées dans les rapports d'étude. Les temps de doublement indiqués représentent le temps nécessaire pour accumuler une quantité de plutonium supplémentaire égale à la quantité totale dans le cœur du réacteur au début d'un cycle plus le combustible du cœur dans la partie du cycle hors du réacteur. On a tenu compte de tous les facteurs, y compris les pertes. Ces temps de doublement seront nettement plus faibles si on fait un calcul composé, c'est-à-dire si on suppose que dès qu'une certaine quantité de plutonium supplémentaire devient disponible à la sortie du traitement chimique, on la vend pour un nouveau système de réacteur rapide ayant le même taux de surgénération que celui à partir duquel le plutonium a été obtenu.

B. B. BATUROV (URSS): Avez-vous étudié la transformation graduelle de réacteurs convertisseurs

en surgénérateurs et, dans ce cas, quelles sont les répercussions économiques, si elles existent?

L. E. LINK (États-Unis d'Amérique): Je suppose que vous pensez à des réacteurs qui démarrent avec de l'uranium 235 et passent ensuite au cycle au plutonium. Nous n'avons pas envisagé cette situation, mais je crois que le plutonium que peuvent fournir les centrales thermiques commerciales des États-Unis pourrait suffire pour mettre en œuvre un programme de centrales commerciales rapides. Dans une telle situation, l'utilisation de l'uranium 235 ne semble pas pouvoir donner lieu à des répercussions économiques notables.

B. B. BATUROV (URSS): Avez-vous étudié l'économie des réacteurs rapides comme un secteur industriel entier considéré dynamiquement dans le cadre d'une capacité en expansion, ou bien l'étude a-t-elle été limitée à une analyse statique de centrales données?

L. E. LINK (États-Unis d'Amérique): Je pense que vous voulez savoir si nous avons étudié l'économie d'une industrie en expansion de centrales rapides, qui devraient avoir un temps de doublement en plutonium correspondant au temps de doublement d'une demande spécifiée en énergie. Nous n'avons pas envisagé ce type de situation et de telles conditions n'ont pas été imposées par la USAEC pour les quatre études de réacteurs de 1 000 MW(e). Cependant, si vous examinez les temps de doublement en plutonium donnés dans le tableau 10 du mémoire, vous remarquerez qu'un des réacteurs a un temps de doublement de 6,3 ans, calculé linéairement et non sur une base composée qui serait plus favorable. De tels temps de doublement correspondent facilement au temps de doublement actuel de la demande d'énergie aux États-Unis, qui est de 6-7 ans. Il est donc établi que l'on peut obtenir des taux de production de plutonium suffisants pour tous les schémas de croissance d'énergie prévue, si les justifications économiques existent.

B. B. BATUROV (URSS): Quels sont les investissements spécifiques pour le cycle de combustible, par rapport aux investissements pour la centrale?

L. E. LINK (États-Unis d'Amérique): Je ne me souviens pas des chiffres correspondant aux investissements prévus pour des installations telles que celles de fabrication et de traitement chimique de combustible, mais des valeurs caractéristiques peuvent être calculées à partir des chiffres donnés, ou cités en référence, dans les références 5, 6 et 7 de notre mémoire.

Mémoire P/64

DISCUSSION

T. G. HUGHES (Royaume-Uni): Les coûts d'entretien cités pour la dissolution comprennent-ils le dégainage?

Y. SOUSSELIER (France): Non, le dégainage n'est pas compris. A la suite de la question posée par M. Wojcik sur le mémoire P/159, je veux préciser que

ma communication se rapporte uniquement aux coûts de transport et d'entretien, et non au stockage ou au traitement des effluents.

Mémoire P/98 (seul le titre de ce mémoire a été lu)

DISCUSSION

D. E. FERGUSON (États-Unis d'Amérique): Les auteurs du mémoire P/98 signalent la possibilité de stocker les combustibles irradiés à uranium naturel pendant un certain nombre d'années et de construire ensuite une usine de traitement plus grande et plus économique. Cette possibilité a-t-elle été envisagée dans l'étude économique et, dans ce cas, quels ont été les résultats?

L. THIRIET (France): Le modèle économique général a été basé sur la décision de traiter chaque année la quantité d'uranium naturel irradié nécessaire au programme de réacteurs à neutrons thermiques à l'étude. Cette restriction présuppose un programme additionnel de réacteurs à neutrons rapides pour utiliser le plutonium. Si le programme secondaire est retardé, on peut stocker le combustible irradié et le traiter au moment le plus commode, c'est-à-dire quand on a besoin de grandes quantités de plutonium. Quelques dépenses supplémentaires pour le stockage des combustibles irradiés pourraient être acceptées, bien qu'il puisse être possible de construire des usines plus grandes et donc plus économiques.

La méthode décrite peut servir à choisir le site de stockage du combustible irradié, ainsi que la taille et l'emplacement des usines de traitement à construire au moment approprié, de façon à maintenir le coût global à une valeur aussi faible que possible.

Dans l'exemple choisi (besoins en plutonium après 1980), nous avons trouvé que les combustibles irradiés devraient être stockés sur le site A, et qu'une usine, avec une capacité de 17 t/j (en supposant une durée de vie de 15 ans), devrait entrer en fonctionnement au site A en 1980.

Les résultats dépendent naturellement des facteurs de coût utilisés dans l'évaluation du traitement, du stockage et du transport des combustibles irradiés, et du taux de production des combustibles irradiés à traiter (qui dépend lui-même du taux de croissance de la puissance installée nucléaire). Il faut noter que cette méthode est très générale, de sorte qu'on peut juger de l'influence sur le résultat final de tout changement dans les hypothèses de base ou dans les coûts.

Mémoire P/99 (seul le titre de ce mémoire a été lu)

DISCUSSION

R. GIBRAT (France): Je voudrais présenter quelques résultats complémentaires, obtenus depuis l'établissement de ce mémoire.

Si on combine des réacteurs surgénérateurs avec un réacteur convertisseur normal, nos calculs nous conduisent à prévoir un taux de pénétration maximal de 71,8% et de 44% pour des taux de croissance

annuels de $\lambda = 0,14$ et $0,21$ respectivement, ces deux valeurs de λ correspondant à une multiplication par 4 et par 8 de la production d'électricité en 10 ans. Un calcul simple montre que la consommation de matériaux nucléaires d'une économie balancée, comprenant ce surgénérateur en plus de convertisseurs, tomberait au bout d'un certain temps à 28,2% ($\lambda = 0,14$) ou à 56% ($\lambda = 0,21$) de la consommation d'une économie sans surgénérateurs, ce qui représente un résultat très appréciable en raison de la pénurie probable à long terme des combustibles nucléaires.

Les caractéristiques de ce surgénérateur, au sens de notre mémoire, sont $a = 2,4$, $\delta = 1,2$, $\varepsilon = 1$, $C_2 = 0,42$ et $R = 2,25$, avec des pertes inférieures à 2%. Il faut aussi mentionner qu'à la suite de tous les délais et de toutes les pertes, le coefficient de croissance annuel λ en auto-entretien a une valeur, remarquable pour ce surgénérateur, de 10,3% (correspondant à un temps de doublement de 6,6 ans).

Depuis la rédaction de mon mémoire, j'ai entrepris des recherches sur la *stabilité* de ces économies balancées. Elles sont assez difficiles quand on fait intervenir des délais, car l'équation est une équation différentielle aux différences. Cependant, en utilisant les travaux de Pontryagin sur les racines des équations polynomiales $f(z, e^z) = 0$ (z étant un nombre complexe), nous avons pu montrer que ces économies ne sont stables pour un réacteur surgénérateur donné qu'entre deux limites de la production nette des convertisseurs associés (valeur C_1 du mémoire). En dehors de ces limites, une faible perturbation suffit à créer des oscillations propres qui grandissent indéfiniment avec le temps, ceci soit pour les valeurs des puissances installées en convertisseurs et en surgénérateurs, soit pour le taux de pénétration dans l'économie du surgénérateur. On aurait donc, dans ces cas, l'équivalent pour les systèmes nucléaires des « crises économiques cycliques » bien connues. Ces limites varient avec le coefficient de croissance λ de l'économie.

Un exemple simple est fourni par l'équation simplifiée à un seul retard γ (délai de 3 ans environ entre le chargement d'un premier combustible et le moment où il est possible de faire un second chargement avec le plutonium produit), ce qui donne l'équation:

$$S \frac{dF(t + \gamma)}{dt} + (C_1 - C_2) F(t) = C_1 N(t)$$

Les solutions en $F(t)$ de cette équation sont stables seulement pour $0 < \frac{C_1 - C_2}{S} < \frac{\Pi}{2\gamma}$

Pour la limite supérieure, par exemple, nous obtenons comme solution de l'équation sans second

membre $A \sin \frac{\Pi}{2\gamma} (t - \varphi)$ dans laquelle A et φ sont arbitraires, ce qui donne une oscillation sinusoïdale perturbatrice qui ne s'amortit pas. (La période de 4γ serait de 12 ans pour nos exemples numériques.) Cette propriété importante n'existe pas quand il n'y a pas de retard γ .

J'ai pu étendre toutes ces propriétés au cas le plus général de l'équation avec δ , ε , a et k . Elles montrent qu'on ne saurait associer un convertisseur quelconque à un surgénérateur donné sans prendre certaines précautions, en raison des diverses pertes et délais inhérents à l'économie nucléaire.

DISCUSSION GÉNÉRALE

G. F. KENNEDY (Royaume-Uni): Comme beaucoup d'ingénieurs-conseils, je dois souvent essayer de comparer l'économie à long terme de centrales électriques utilisant des combustibles fossiles et des combustibles nucléaires. Nous sommes nombreux à observer avec intérêt les déclarations divergentes du Canada et des États-Unis au sujet du type de réacteur le plus économique dans les conditions existant en Amérique du Nord. Un pays considère que l'uranium naturel est le meilleur combustible, tandis que l'autre préfère le combustible enrichi. Au Royaume-Uni, par contre, il semble y avoir actuellement quelques doutes sur le type de combustible préférable. Tout ceci doit sembler bien embarrassant aux pays qui sont sur le point de se lancer dans un programme nucléaire car, comme le Dr Bhabha l'a signalé à cette Conférence, le type de combustible utilisé peut conduire à une très grande différence dans la balance des paiements du pays si on tient compte, comme il faut le faire, non seulement de l'investissement pour la centrale elle-même, mais aussi, et c'est encore plus important, du coût du combustible importé pendant la durée de vie prévue.

Une fois l'étude faite, on peut avec une bonne précision faire une estimation de la plupart des critères qui affectent le coût de construction d'une centrale nucléaire dans n'importe quel pays, mais le coût futur des divers types de combustible est beaucoup plus difficile à prévoir.

Quand on compare le coût de construction et d'exploitation de centrales classiques, comme solu-

tion de remplacement, il est généralement assez simple de faire des prévisions à long terme sur les coûts de combustibles tels que le charbon, le pétrole ou, dans les régions où il est déjà largement utilisé, le gaz naturel. D'un autre côté, bien que des données intéressantes pour les coûts possibles de cycles de combustibles de divers types de réacteurs aient été données dans les mémoires présentés à cette séance, on se demande quel degré de confiance on peut leur accorder par comparaison avec les prévisions des coûts futurs des combustibles fossiles. Ce que l'on peut dire avec, je crois, quelque certitude, c'est que le coût du combustible à uranium naturel a plus de chances de rester stable que celui de l'uranium enrichi, qui dépend d'un très grand nombre de facteurs étrangers, y compris le prix, s'il existe, de rachat du plutonium.

W. B. LEWIS (Canada): Je crois que nous avons tendance à oublier que l'uranium n'intervient que pour une très faible partie du coût total de l'énergie nucléaire dans tout cycle de combustible raisonnable à l'heure actuelle.

Un prix de 5 dollars la livre de U_3O_8 , le dernier prix mondial pour une transaction internationale importante, correspond à 13 dollars le kilogramme d'uranium. Pour un rendement de puissance thermique-électricité de 30% et un taux de combustion raisonnable, en chiffres ronds, de 10 MWj/kg U, un prix de 13 dollars par kg d'uranium correspond à une part de 0,18 mill/kWh dans le coût de l'énergie, valeur très faible si on la compare au coût des autres combustibles livrés à la centrale, tels que le charbon, le pétrole ou le gaz naturel.

De plus, ce chiffre de 0,18 mill/kWh représente le maximum de la demande de devises étrangères, en supposant le combustible fabriqué dans le pays où il est utilisé. Il n'y a pas à prévoir de dépenses en devises étrangères pour le traitement chimique ou le transport du combustible irradié.

Протокол заседания 2.5

Экономика топливного цикла

Председатель: А. Ф. Фриче (Швейцария)

Доклад Р/247

ДИСКУССИЯ

Дж. Л. ДЖИЛЛЕМС (Соединенное Королевство): Г-н Волленс ясно заявил, что его оценки

топливного цикла относятся к концу 1960-х годов. Считает ли он, что за этот период в США расходы, связанные с разделительным процессом, будут доведены до 30 долларов за 1 кг? Если это так, а в докладе указываются издерж-

ки за такой процесс порядка 25 или 20 долларов за 1 кг в отличие от издержек порядка 30 долл/кг, то будет ли это при уровнях производства U^{235} , планируемых в настоящее время на конец 1960-х годов в Соединенных Штатах?

Дж. М. ВОЛЛЕНС (США): Ответ на этот вопрос в большой степени зависит от степени использования производительности диффузионных установок. Правительство моей страны недавно приняло законы, которые позволят производить обогащение за особую плату, начиная с 1969 года, а в некоторых случаях и раньше. Это может послужить стимулом для увеличения спроса на обогащенный уран, и если спрос возрастет, то появится возможность снизить размер оплаты за разделение.

Ж. ГОССЭН (Франция): Считаете ли Вы, что существующие цены на плутоний действительно соответствуют рыночной цене, как это обычно имеет место в свободной экономике? Другими словами, убеждены ли Вы в том, что управляющий частной атомной электростанции, на которой имеется некоторое количество плутония, покажет это в своем балансовом отчете и тем самым будет готов оплатить налог на промышленную или торговую прибыль, которая будет начисляться на основе стоимости этого количества плутония?

Дж. М. ВОЛЛЕНС (США): Я действительно верю, что стоимость, которую мы устанавливаем для плутония, является рыночной ценой на плутоний. Она основана на широком изучении ценности плутония как заменителя части U^{235} , который в противном случае присутствовал бы, и я думаю, что в докладе P/246 эта проблема рассматривается более подробно. Мы считаем, что через несколько лет будет создан процесс регенерации плутония, который позволит производить экономичную регенерацию плутония примерно по тем же ценам, которые мы указывали.

Ж. ГОССЭН (Франция): Вы упомянули о цене 6 долларов за 1 фунт (454 г) U_3O_8 . Является ли это простой гипотезой или прогнозом КАЭ США?

Дж. М. ВОЛЛЕНС (США): Это не предсказание; это осторожно выбранный мной верхний предел. Я думаю, что примерно в конце 1960-х годов природный уран будет продаваться по цене, значительно меньше 6 долларов за 1 фунт (454 г) закиси-оксида.

Доклад P/159 (представил Н. Л. Франклин)

ДИСКУССИЯ

Дж. М. ВОЛЛЕНС (США): Что касается расходов на топливную загрузку, то каким образом при производстве электроэнергии осу-

ществляется погашение капиталовложений в топливо непосредственно или на основе стоимости топлива в «настоящий момент»?

Какая цена на уран была положена в основу расчетных поступлений за 1 г делящегося вещества в размере 2 фунтов 10 шиллингов или 7 долларов?

Н. Л. ФРАНКЛИН (Соединенное Королевство): Для упрощения топливная загрузка рассматривается как актив, который подвергается амортизации в течение всего срока службы реактора, начиная от цены первоначальной топливной загрузки до стоимости последнего топлива, выгружаемого из реактора. Это дает удовлетворительные результаты для реактора на природном уране при использовании равновесного метода непрерывной загрузки и выгрузки топлива при работающем реакторе. Но результаты могут оказаться неудовлетворительными для случаев, когда используются более сложные топливные системы, в которых может использоваться топливо с различным обогащением. В таких случаях мы ведем анализ на основе «стоимости в настоящий момент» для проверки простого метода расчета.

Установление стоимости плутония в размере 2 фунта 10 шиллингов за 1 г делящихся атомов находится в соответствии с его предполагаемым использованием в реакторах на быстрых нейтронах, включая сюда соответствующую скидку на издержки, связанные с хранением плутония в течение периода, пока не появятся гражданские реакторы на быстрых нейтронах. Однако если взять в качестве эквивалента реактор на тепловых нейтронах и использовать американские цены за разделение, то тогда 2 фунта 10 шиллингов за 1 г делящихся атомов будет соответствовать цене за концентрат порядка 7 долларов или немного меньше за 1 фунт U_3O_8 .

Т. ВОЙЦИК (Польша): Были ли включены полные издержки за удаление радиоактивных отходов в указанные общие расходы на переработку? Если так, то какая часть общих расходов на переработку отработанного топлива падает на удаление радиоактивных отходов?

Н. Л. ФРАНКЛИН (Соединенное Королевство): Издержки на удаление радиоактивных отходов включены в общие расходы на переработку облученного топлива, указанные в этом докладе. Обработка высокоактивных отходов основана на испарении и хранении очищенных растворов, которые по схеме переработки, принимаемой в Соединенном Королевстве, не содержат солей. Точная величина этих издержек зависит от коэффициента загрузки установки, но они имеют порядок 0,00001 доллара на 1 квт·ч, или нескольких процентов от расходов на переработку.

Доклад Р/57 (представил Р. Буссар)

ДИСКУССИЯ

Л. Э. ЛИНК (США): В докладе показано распределение расходов только в виде процентов. Не могли бы Вы дать несколько абсолютных величин этих расходов?

Р. БУССАР (Франция): Для того чтобы получить интересующие Вас данные, просто надо умножить процентные величины, приведенные в табл. 2 доклада, на 60 франков за 1 кг, составляющих расходы на изготовление.

Доклад Р/570 (представил Дж. Б. Скуриничи)

По этому докладу дискуссии не было.

Доклад Р/246

ДИСКУССИЯ

Ф. де ВАЕГ (Бельгия): Принимали ли Вы во внимание изменение факторов формы активной зоны, связанных с последовательной регенерацией плутония, с учетом их возможного влияния на допустимую мощность реактора?

Э. А. ЭШБАХ (США): Нет, но мы провели более тщательные исследования, включая факторы формы, которые подтверждают величины для плутония, приведенные в докладе, и в некоторых случаях даже показывают, что эти величины были завышены. При использовании плутониевого топлива часто требуются несколько отличающиеся последовательности в движении топлива.

М. РОЛЛИЕР: Не выскажет ли г-н Эшбах, который заявил, что «комбинированный реактор, имеющий необходимые размеры для использования различного топлива, появится только по истечении некоторого времени», свое мнение о возможности переделки реактора с охлаждением обычной водой под давлением в реактор, работающий на ториевом топливе, обогащенном плутонием, и впоследствии в реактор на U^{238} , обогащенном U^{233} ?

Э. А. ЭШБАХ (США): Мы проделали ряд предварительных, но неполных расчетов реакторов с водой под давлением, работающих на тории, обогащенном плутонием. Их основное преимущество заключается в более высоком ядерном сечении плутония, которое дает возможность получить при меньшей величине потока заданную удельную мощность (в результате чего сгорает Pu^{233}), не наблюдается при удельной мощности 10 Мвт/т , но дает 10%-ное преимущество при удельной мощности 20 Мвт/т и около 30% при удельной мощности 40 Мвт/т . При мощности более 80 Мвт/т даже при использовании обогащения плутонием Pu^{233} почти полностью превращается и образуется очень мало U^{233} .

Что касается U^{238} , обогащенного U^{233} , то наблюдается, что η для U^{233} в меньшей степени зависит от спектра, чем η для плутония. Так, для плотно упакованных водных решеток, в которых ϵ (эффект деления на быстрых нейтронах в U^{238}) высок (1,07—1,1), а η для Pu^{239} может быть снижена, очевидно, что U^{233} имеет больше преимуществ благодаря эффекту деления на быстрых нейтронах, чем плутоний. Расчеты указывают на это; однако, если не отделить U^{233} (например, образуется другая частица), то получается изотопная смесь U^{238} с U^{233} . Стоимость разделения высока, но это затруднение в конечном итоге не является непреодолимым.

М. ТЕЙС (Бельгия): По моему мнению, данное д-ром Эшбахом определение стоимости плутония страдает двумя основными недостатками. Во-первых, эта стоимость определяется по отношению к цене на уран; в ней не учтено, что издержки на топливный цикл у разных реакторов могут быть различными. Высокая стоимость плутония не обязательно характеризует хорошее использование плутония. Во-вторых, различия в изотопных составах плутония довольно трудно оценить таким методом.

Я думаю, что было бы очень полезно другое определение стоимости, дополняющее определение д-ра Эшбаха, то есть целесообразно определить стоимость как количество долларов на 1 г, что привело бы к стоимости $1 \text{ квт} \cdot \text{ч}$, равной средней стоимости производства в электросети, с которой соединен данный реактор. Это определение стоимости может быть расширено с целью получения величины стоимости для каждого изотопа. Тогда становится возможным сравнить относительные преимущества использования определенного изотопа в различных реакторах. Более подробные данные по этому методу можно найти в статье Метра, т. 3, № 2 (1964).

Э. А. ЭШБАХ (США): Плутоний рассматривается в качестве альтернативного топлива по отношению к U^{235} для существующих реакторов. Расходы на топливо действительно изменяются от одного реактора к другому и может оказаться выгодным в некоторых реакторах использовать определенные изотопные композиции плутония по сравнению с другими. Это было одной из причин разработки системы PUVÉ.

Я согласен, что может быть получена высокая стоимость плутония при микроскопических использованиях плутония в качестве топлива. В этих условиях общие финансовые последствия использования плутония будут небольшими.

Различия в стоимости плутония для различных композиций получают непосредственно системой PUVÉ в соответствии с первоначальным планом. Эта работа связана со значительными расчетами, но важность проблемы оправ-

дывает затраченные усилия. Она не является «трудной» в математическом смысле: трудную работу выполняет вычислительная машина.

Установление стоимости плутония относительно средней стоимости электроэнергии в электросети связано с рассмотрением различий в очень больших числах. В системе PUVÉ принимается, что реактор с топливным циклом $U^{235} - U^{238}$ уже куплен, так что стоимость плутония определяется как альтернатива по отношению к $U^{235} - U^{238}$. При сравнении стоимости плутония со средней стоимостью электроэнергии в системе мы могли бы также рассмотреть установление стоимости U^{235} , который в настоящее время имеется по стоимости, определяемой скорее переработкой, чем рассмотрением его ценности, как может быть в случае плутония.

Система PUVÉ использовалась для оценки «стоимости» определенных плутониевых изотопов. Применение для этих целей системы PUVÉ дало весьма удовлетворительные результаты, поскольку она допускает изменения в стоимости по мере того, как плутониевый изотоп превращается в другие изотопы. Однако мы находим, что, например, стоимость Pu^{240} зависит от количеств других плутониевых изотопов, которые находятся вместе с ним и особенно Pu^{242} . Для получения уравнений вида уравнения (1) и уравнения (2), приведенных в докладе, мы используем статистический анализ точно такого же эксперимента.

Доклад P/417 (представил Л. Зеттергрэн)

ДИСКУССИЯ

Дж. А. ЛЕЙН (США): Сравнение издержек топливного цикла тяжеловодных реакторов и реакторов с обычной водой показывает, что первые имеют преимущество порядка от 0,7 до $0,8 \cdot 10^{-3}$ долл/квт·ч. Включены ли в эти издержки расходы на тяжелую воду и, если нет, то не сведут ли на нет эти преимущества процентные отчисления на капитал, вложенный на покупку тяжелой воды, и расходы, связанные с потерями этой воды?

Л. ЗЕТТЕРГРЕН (Швеция): Расходы на тяжелую воду не включены в издержки на топливо. Дополнительные расходы на тяжелую воду зависят от нескольких факторов. Допустим, что процент отчислений на вложенный в тяжелую воду капитал составляет 7%, то есть такой же, как и на топливо, 2% — на утечки воды и 7000 ч работы в год и стоимость тяжелой воды в 45 долл/кг, полные издержки на тяжелую воду для рассматриваемых тяжеловодных реакторов составляют от 0,3 до $0,4 \cdot 10^{-3}$ долл/квт·ч, для кипящих реакторов с прямым циклом парообразования эта величина меньше и для реакторов с водой под давлением — больше. Действительная величина утечки, полученная после

восьми месяцев эксплуатации реактора в Агесте, составляет не более 0,2% в год. Испытания компонентов реактора с прямым циклом парообразования также показывают обнадеживающие результаты, поэтому предполагаемая скорость утечки будет небольшой.

И в заключение, стоимость тяжелой воды только частично снижает экономию в стоимости топлива в тяжеловодной системе.

Доклад P/248 (представил Л. Э. Линк)

ДИСКУССИЯ

Р. ЖИБРА (Франция): Авторы ясно представляют, что некоторые параметры, относящиеся либо к внутренней, либо к внешней части реактора-размножителя, помимо тех параметров, которые они изучили, могут оказать решающее влияние на роль, которую эти реакторы смогут играть в ядерной энергетике. Вот некоторые из наиболее важных факторов: время нахождения в реакторе; промежуток времени, необходимый для первой разгрузки; длительность переработки от разгрузки до перегрузки и потери при обработке. Не могли бы Вы нам сообщить соответствующие данные, особенно для исследований, связанных с реакторами электрической мощностью 1000 Мвт?

В докладе Вы ссылаетесь на величины времени удвоения для реакторов-размножителей электрической мощностью 1000 Мвт, но я не смог найти в докладе цифровых данных.

Л. Э. ЛИНК (Соединенное Королевство): Значения времени удвоения можно найти в публикациях 16—19, указанных в списке литературы к докладу. Однако, как я вспоминаю, полный срок службы активной зоны в этих исследованиях колебался от одного до трех лет.

Промежутки времени между перегрузками изменялись от примерно 80 до 270 дней и каждый раз заменялось от 1/6 до 1/4 активной зоны. Продолжительность периода времени, в течение которого топливо будет находиться вне реактора и необходимого для расхолаживания топлива, его водной переработки и изготовления из него тепловыделяющих элементов, вероятно, будет составлять 9—12 месяцев. В этом топливном цикле допускаются потери в 1% при переработке и 1% при изготовлении тепловыделяющих элементов.

Что касается расчетов времени удвоения для плутония, я снова рекомендую обратиться к исследовательским отчетам. Время, указанное в табл. 10 доклада, получено путем расчетов на основе данных, сообщенных организациями — подрядчиками, проводившими исследования, и может немного отличаться от цифровых данных, приведенных в исследовательских отчетах. Указанные величины времени удвоения представляют собой время, которое необходимо для накопления количества избыточного плуто-

ния, равного общему количеству в активной зоне реактора в начале цикла плюс топливо активной зоны, находящееся в части цикла вне реактора. Все факторы, включая потери, были приняты в расчет. Эти величины времени удвоения будут значительно меньше, если применить сложный расчет, то есть если допустить, что по мере появления некоторого количества избыточного плутония в результате переработки он будет подаваться для новой системы реактора на быстрых нейтронах, имеющей тот же самый избыточный коэффициент воспроизводства, как и в системе, из которой был получен плутоний.

Б. Б. БАТУРОВ (СССР): Рассматривали ли Вы постепенный переход реакторов-конвертеров в режим реакторов-размножителей и, если рассматривали, то каковы экономические показатели?

Л. Э. ЛИНК (США): Мне кажется, что Вы имеете в виду реакторы, в которых работа начинается с U^{235} и переходит к плутониевому циклу. Мы не рассматривали этого случая, но я думаю, что плутония, производимого частными энергетическими реакторами на тепловых нейтронах в Соединенных Штатах, будет достаточно для обеспечения начальной программы для частных энергетических реакторов на быстрых нейтронах. В этом случае использование U^{235} , по-видимому, не приведет к каким-либо экономическим последствиям.

Б. Б. БАТУРОВ (СССР): Рассматривали ли Вы экономику реакторов на быстрых нейтронах как часть целой отрасли промышленности в условиях роста энергетических мощностей или рассмотрение ограничивалось статистическим анализом отдельных станций?

Л. Э. ЛИНК (США): Как я понимаю, Вы хотите знать, рассматривали ли мы экономику энергетических реакторов на быстрых нейтронах в составе целой растущей отрасли промышленности, для которой время удвоения плутония должно соответствовать времени удвоения определенной потребности в электроэнергии. Мы не рассматривали случай такого типа, и Комиссия по атомной энергии США также не устанавливала таких условий для четырех исследований на мощность 1000 Мвт (эл.). Однако, если Вы посмотрите на значения времени удвоения плутония, приведенные в табл. 10 доклада, Вы заметите, что для одного реактора время удвоения составляет 6,3 года, рассчитанное непосредственно, а не на дающей более точные результаты сложной основе. Такие значения времени удвоения легко совпадают с текущим значением времени удвоения потребности в электроэнергии, составляющим в настоящее время в Соединенных Штатах 6—7 лет. Таким образом, следует считать установленным, что можно достичь необходимого объема производства плутония для любого предполагаемого

роста производства электроэнергии при наличии экономических стимулов.

Б. Б. БАТУРОВ (СССР): Каковы отдельные капиталовложения в топливный цикл по сравнению с капиталовложениями в атомную электростанцию?

Л. Э. ЛИНК (США): Я сейчас не помню цифровых данных о предполагаемых капиталовложениях в оборудование, как, например, капиталовложения в изготовление тепловыделяющих элементов и в переработку топлива, но типичные данные можно рассчитать на основании данных, приведенных в публикациях, указанных под номерами 5, 6 и 7 в списке литературы к докладу.

Доклад Р/64

Т. Дж. ХЬЮЗ (Соединенное Королевство): Включены ли в приведенные в докладе данные по расходам на растворение также издержки на снятие оболочки с тепловыделяющих элементов?

Т. СУССЕЛЬЕ (Франция): Нет, расходы на снятие оболочки не включены. В связи с вопросом, который задал г-н Войцек по докладу Р/159, я хотел бы сказать, что в моем докладе рассматриваются только расходы на транспортировку и обслуживание, но не обсуждаются вопросы издержек на хранение или обработку жидких отходов.

Доклад Р/98 (зачитывается только название доклада)

ДИСКУССИЯ

Д. Э. ФЕРГЮСОН (США): Авторы доклада Р/98 упоминают о возможности хранить облученное топливо из природного урана в течение ряда лет и о постройке впоследствии более крупной и более экономичной перерабатывающей установки. Рассматривалась ли эта возможность с оценкой экономики и, если рассматривалась, то какие были получены результаты?

Л. ТИРЬЕ (Франция): Общая экономическая модель была основана на решении перерабатывать каждый год количество облученного природного урана, необходимое для изучаемой программы реакторов на тепловых нейтронах. Это ограничение предполагает наличие дополнительной программы по реакторам на быстрых нейтронах с использованием плутония. Если вторая программа будет отложена, то облученное топливо будет храниться до тех пор, пока не поступит на переработку, то есть когда потребуются большие количества плутония. Потребуется некоторые дополнительные издержки на хранение облученного топлива, хотя

можно было бы построить более крупные и, следовательно, более экономичные установки.

Описанный метод можно использовать при выборе габаритов и места расположения перерабатывающих установок, которые будут построены, когда в этом возникнет необходимость, таким образом, чтобы в возможно большей степени снизить общую стоимость.

В приведенном примере (потребности в плутонии после 1980 года) мы установили, что облученное топливо следует хранить на участке А и что установка с производительностью 17 т/сутки (с предполагаемым сроком службы 15 лет) должна быть введена в эксплуатацию на участке А в 1980 году.

Эти результаты, естественно, зависят от факторов стоимости, использованных при оценке переработки, хранения и транспортировки облученных топлив и от количества облученного топлива, поступающего на переработку (что в свою очередь зависит от скорости роста установленной мощности ядерной энергетики). Следует отметить, что этот метод носит совершенно общий характер, это дает возможность судить о том, какое влияние окажут на окончательный результат какие-либо изменения в основных предпосылках или в расходах.

Доклад Р/99 (зачитывается только название доклада)

ДИСКУССИЯ

Р. ЖИБРА (Франция): Я хотел бы представить некоторые дополнительные данные, полученные с тех пор, как был написан этот доклад.

При сочетании реакторов-размножителей с нормальным реактором-конвертером ($C_1=0,47$) наши расчеты дают основания ожидать значений максимальных проникновений 71,8% и 44% при годовых темпах роста $\lambda=0,14$ и 0,21 соответственно, причем эти два значения λ соответствуют четырехкратному и восьмикратному росту производства электроэнергии за десятилетний срок. Простой расчет показывает, что потребление ядерных материалов в равновесной системе, включающей помимо реакторов-конвертеров, реактор-размножитель, через некоторое время упадет до 28,2% ($\lambda=0,14$) при 56% ($\lambda=0,21$) от потребления системой без реакторов-размножителей, что является довольно существенной разницей, учитывая возможный недостаток ядерных материалов в течение длительного периода.

По нашему мнению, реактор-размножитель будет иметь следующие характеристики: $a=2,4$; $\delta=1,2$; $\epsilon=1$; $C_2=0,42$ и $R=2,25$ при величине потерь менее 2%. Я должен также отметить, что в результате всех запаздываний и потерь коэффициент годового прироста после того, как процесс стал самоподдерживающимся, достигает для реактора-размножителя замечательной величины 10,3% (эквивалентной времени удвоения 6,6 лет).

С тех пор, как был написан мой доклад, я предпринял исследования устойчивости этих равновесных систем. После введения в них запаздывания они становятся довольно сложными, поскольку уравнение является разностным дифференциальным уравнением. Однако, используя работу Понтрягина по корням алгебраических уравнений $f(z, e)$ (где z — комплексное число), мы смогли показать, что эти системы являются устойчивыми для данного реактора-размножителя между двумя крайними пределами чистой мощности объединенных реакторов-конвертеров (величина C_1 в докладе). Вне этих пределов достаточно небольшого возмущения для создания самоколебаний, которые неопределенно возрастают во времени как в отношении установленной мощности реакторов-размножителей и реакторов-конвертеров или в относительном количестве реакторов-размножителей в системе. В ядерных системах это приводит к эквиваленту хорошо известного «цикла коммерческой деятельности». Эти пределы изменяются с ростом коэффициента λ системы.

Прямым примером является упрощенное уравнение, в котором есть однократное запаздывание γ (приблизительно трехлетнее запаздывание между первоначальной топливной загрузкой и моментом времени, в который можно сделать вторую загрузку полученным плутонием), дающее уравнение

$$S \frac{dF(t+\gamma)}{dt} + (C_1 - C_2) F(t) = C_1 N(t).$$

Решения $F(t)$ этого уравнения устойчивы только для

$$0 < \frac{C_1 - C_2}{S} < \frac{\pi}{2\gamma}.$$

Например, для верхнего предела мы получаем в качестве решения для уравнения без второго элемента

$$A \sin \frac{\pi}{2\gamma} (t - \varphi),$$

в котором A и φ являются произвольными величинами, что приводит к возмущению синусоидальной волны без затухания. (В моих численных примерах период 4γ будет равен 12 годам.) Это важное свойство не существует, когда нет запаздывания γ .

Мне удалось распространить все эти свойства на наиболее общую форму моего уравнения с коэффициентами δ, ϵ, a и k . Они показывают, что невозможно объединить какой-либо реактор-конвертер с данным реактором-размножителем без некоторых мер предосторожности, поскольку для ядерной системы характерны различные потери и запаздывания.

ОБЩАЯ ДИСКУССИЯ

Дж. Ф. КЕННЕДИ (Соединенное Королевство): Как и многим инженерам-консультантам, мне часто приходится сравнивать экономику перспективного строительства электростанций как на обычном, так и на ядерном топливе.

Многие из нас с интересом наблюдали противоречивые заявления Канады и Соединенных Штатов о том, какой тип реактора является наиболее экономичным для условий, существующих в Северной Америке. Одна страна считает, что природный уран является лучшим топливом для использования, тогда как другая страна предпочитает обогащенное топливо. С другой стороны, в Соединенном Королевстве, по-видимому, существует в настоящее время некоторое сомнение относительно того, какой тип топлива следует предпочесть. Все это должно сильно озадачить страны, которые собираются начать осуществление программы по ядерной энергетике, поскольку д-р Баба заявил на этой конференции, что тип используемого топлива может иметь очень большое значение для платежного баланса страны, если мы примем в расчет, как мы и должны сделать, не только капитальную стоимость самой установки, но, что еще важнее, стоимость импортированного топлива в течение предполагаемого срока службы установки.

После проведения исследования многие критерии, которые оказывают влияние на стоимость строительства атомной электростанции в какой-либо отдельно взятой стране, могут быть оценены с удовлетворительной степенью точности, но значительно труднее предсказать будущую стоимость разнообразных видов топлива.

При сравнении стоимости строительства и эксплуатации электростанций обычного типа обычно довольно просто сделать длительные прогнозы стоимости таких видов топлива, как уголь, нефть или в районах, где он широко применяется, природный газ. С другой стороны, хотя в докладах, представленных на этом засе-

дании, были даны некоторые интересные цифровые данные о возможных будущих расходах на топливные циклы для различных типов реакторов, но неизвестно, насколько надежными они являются по сравнению с прогнозами будущей стоимости обычных видов топлива. По моему мнению, можно сказать с некоторой уверенностью, что стоимость топлива из природного урана скорее всего останется стабильной в отличие от стоимости обогащенного урана, которая зависит от такого большого количества дополнительных факторов, включая сюда цену, если таковая существует, на «обратную закупку» плутония.

У. Б. ЛЬЮИС (Канада): Я думаю, что мы склонны забыть, что уран обуславливает только очень небольшую часть общей стоимости ядерной электроэнергии в любом топливном цикле в настоящее время.

Цена 5 *долл/фунт* U_3O_8 , которая является последней мировой цифрой, соответствует цене 13 *долл/кг* урана. При величине отношения 30% тепловой мощности и электрической и удовлетворительном выгорании порядка 10 *Мвт/сутки* 1 *кг* урана стоимость 1 *кг* урана в 13 долларов обуславливает вклад $0,18 \cdot 10^{-3}$ долларов в стоимость 1 *квт · ч* электроэнергии, что является довольно небольшой величиной по сравнению со стоимостью других видов топлива, например угля, нефти или природного газа.

Кроме того, этот вклад $0,18 \cdot 10^{-3}$ *долл/квт · ч* должен являться максимальной потребностью в иностранной валюте при условии, что тепловыделяющие элементы изготавливаются в своей стране. Никаких затрат в иностранной валюте на переработку или транспортировку облученного топлива производить не следует.

Acta de la sesión 2.5

Aspectos económicos del ciclo de combustible

Presidente: A. F. Fritsche (Suiza)

Documento P/247

DISCUSIÓN

J. L. GILLAMS (Reino Unido): El Sr. Vallance ha aclarado que sus estimaciones sobre los costes de ciclos de combustible se refieren a los años finales del decenio 1960-1970. ¿Cree él que se alcanzarán en los EE.UU. costes del trabajo de separación menores que 30 dólares por kg para esa época? Si es así — y la memoria se refiere a costes del trabajo de separación de 25 ó 20 dólares por kg como alternativas al de 30 dólares por kg — ¿sería esto probable para los

niveles de producción de ^{235}U que se prevén ahora en los Estados Unidos para esos años?

J. M. VALLANCE (Estados Unidos de América): La respuesta a esa pregunta depende mucho de hasta qué medida se utilice la capacidad de producción de las plantas de difusión. Mi Gobierno ha promulgado recientemente una ley que permitirá que el enriquecimiento mediante canon comience en 1969 de manera general, pudiendo empezar antes en casos especiales. Esto puede servir para estimular la demanda de uranio enriquecido y, si esto ocurre,

existe la posibilidad de que se reduzcan las cargas del trabajo de separación.

J. GAUSSENS (Francia): ¿Considera Vd. que los costes actuales del plutonio corresponden realmente a un precio del mercado tal como se entiende en un sistema de economía libre? En otras palabras, ¿cree Vd. que el empresario de una central privada que tenga almacenada una cantidad de plutonio la incluiría en su balance y estaría dispuesto, por tanto, a pagar impuestos industriales o comerciales sobre el valor de esas existencias?

J. M. VALLANCE (Estados Unidos de América): Creo que el precio que estamos asignando al plutonio es un precio de mercado. Se basa en amplios estudios sobre su valor como sustituto de una parte del ^{235}U que tendría que utilizarse en su lugar, y creo que el documento P/246 trata de esto con mayor detalle. Estimamos que en los próximos años se dispondrá de un método de reciclado del plutonio que será económico para costes aproximadamente iguales a los que hemos indicado.

J. GAUSSENS (Francia): Ha mencionado Vd. un precio de 6 dólares por libra de U_3O_8 . ¿Es esto una simple hipótesis o un pronóstico de la Atomic Energy Commission de los Estados Unidos?

J. M. VALLANCE (Estados Unidos de América): No es un pronóstico; es un límite superior prudente a precios bastante por debajo de 6 dólares por libra de óxido en los años anteriores a 1970.

Documento P/159 (presentado por N. L. Franklin)

DISCUSIÓN

J. M. VALLANCE (Estados Unidos de América): En relación con las cargas ocasionadas por las existencias de combustible ¿se amortiza la inversión en combustible con la energía producida según un sistema lineal o según el « valor actual »?

¿Qué precio del uranio se utilizó para llegar a créditos por el plutonio de 2.10.0 libras o 7 dólares por gramo fisible?

N. L. FRANKLIN (Reino Unido): Para simplificar se trata la carga de combustible como un objeto que se deprecia durante la vida del reactor, desde el precio de la carga inicial hasta el valor del contenido en combustible cuando aquélla se retira finalmente del reactor. Esto es satisfactorio para un programa de carga y descarga continua durante el funcionamiento de un reactor de uranio natural, en condiciones de equilibrio. Cuando se adoptan programas de utilización del combustible más complicados y se utilizan combustibles de diferentes grados de enriquecimiento, puede no ser satisfactorio el método indicado. En tales casos efectuamos un análisis con valores actuales para verificar la validez del tratamiento simplificado.

La fijación del valor del plutonio en 2.10.0 libras por gramo fisible está de acuerdo con el empleo que se piensa dar al plutonio en reactores rápidos, inclu-

yendo un descuento adecuado para gastos de almacenamiento hasta que se disponga de centrales comerciales con reactores rápidos. Sin embargo, si se considera su equivalencia para reactores térmicos y se emplean los precios americanos del trabajo de separación, las 2.10.0 libras por gramo fisible corresponden a un precio para los concentrados de 7 dólares por libra de U_3O_8 o un poco menos.

T. WOJCIK (Polonia): ¿Se incluyeron todos los costes de la eliminación de residuos radiactivos en los costes globales de tratamiento indicados? Si es así, ¿qué parte de los costes totales de tratamiento del combustible irradiado puede atribuirse a gastos de eliminación de residuos?

N. L. FRANKLIN (Reino Unido): Los costes de la eliminación de residuos están incluidos en los costes totales de tratamiento que se dan en la memoria. El tratamiento de residuos muy activos se basa en la evaporación y almacenamiento de los refinados, que están libres de sales en el diagrama británico de flujo. Los costes exactos dependen del factor de carga de la instalación, pero son del orden de una cienmilésima de dólar por kWh, o sea, unos pocos por ciento de los costes de tratamiento.

Documento P/57 (presentado por R. Boussard)

DISCUSIÓN

L. E. LINK (Estados Unidos de América): La memoria muestra sólo una distribución porcentual de los costes. ¿Podría dar Vd. algún valor absoluto para estos costes?

R. BOUSSARD (Francia): Para obtener los valores que desea, sólo tiene Vd. que aplicar los porcentajes de la Tabla 2 de la memoria a la cifra de 60 francos por kg que corresponde a los costes de fabricación.

Documento P/570 (presentado por G. B. Scuricini)

No hubo discusión de esta memoria.

Documento P/246

DISCUSIÓN

F. DE WAEGH (Bélgica): ¿Han tenido Vds. en cuenta la variación de los factores de forma del núcleo que llevan consigo los sucesivos reciclados del plutonio, en vista de su posible efecto sobre la potencia admisible del reactor?

E. A. ESCHBACH (Estados Unidos de América): No, pero hemos realizado estudios más detallados que incluyen los factores de forma y que confirman los valores del plutonio de la memoria e, incluso, indican que se han excedido. Con la alimentación con plutonio se requieren a menudo programas de movimiento del combustible algo diferentes.

M. ROLLIER (Italia): El Sr. Eschbach ha afirmado que « puede que no exista durante algún tiempo una combinación de reactores de un tamaño tal que

permita una utilización versátil del combustible». ¿Podría hacer algún comentario sobre la posibilidad de convertir un PWR de agua ligera en un reactor alimentado con torio enriquecido con plutonio y, después, en otro con ^{238}U enriquecido con ^{233}U ?

E. A. ESCHBACH (Estados Unidos de América): Hemos efectuado algunos cálculos preliminares, aunque incompletos, sobre reactores tipo PWR con torio enriquecido por plutonio. La ventaja básica de la mayor sección eficaz de fisión del plutonio, que nos permite obtener una potencia específica dada con menores flujos (produciendo así la destrucción del ^{233}Pa), no se observa para potencias específicas de 10 MW/t, pero proporciona una ganancia del 10 % para 20 MW/t y del 30 % aproximadamente para 40 MW/t. Por encima de unos 80 MW/t, aun con enriquecimiento por plutonio, se transmuta casi todo el ^{233}Pa y se forma poco ^{233}U .

En cuanto al ^{238}U enriquecido con ^{233}U , se observa que la η del ^{233}U es más independiente del espectro que la del Pu. De esta manera, para redes de agua ligera muy compactas en que ϵ (efecto rápido en el ^{238}U) es alto (1,07-1,1) y la η del ^{239}Pu puede ser reducida, parece que el ^{233}U puede aprovechar el efecto rápido mejor que el plutonio. Los cálculos lo indican; *no obstante*, a menos que el ^{233}U esté aislado (por ejemplo, por estar en diferente forma de partícula), el ^{238}U forma con él una mezcla isotópica. Esto es costoso, pero la dificultad no es invencible a plazo largo.

M. THEYS (Bélgica): La definición del valor del plutonio del Dr. Eschbach tiene, en mi opinión, dos inconvenientes principales. En primer lugar, ese valor es sólo relativo al precio del uranio; no tiene en cuenta el hecho de que los costes del ciclo del combustible pueden ser completamente distintos de un reactor a otro. Un valor alto del plutonio no corresponde necesariamente a una buena utilización del mismo. En segundo lugar, las diferencias en las composiciones isotópicas del Pu son difíciles de evaluar con este método.

Creo que podría ser muy útil otra definición del valor del plutonio, complementaria de la del Dr. Eschbach: definir el valor como el número de dólares por gramo que da como resultado un coste del kWh igual al coste medio de producción de la energía de la red a que está conectado al reactor. Esta definición puede extenderse para obtener un valor específico para cada isótopo. Pueden compararse entonces las ventajas relativas de la utilización de un cierto isótopo en distintos reactores. Se pueden encontrar más detalles de este método en un artículo de Metra, Vol. III, nº 2 (1964).

E. A. ESCHBACH (Estados Unidos de América): El plutonio se considera como un combustible que puede sustituir al ^{235}U en los reactores existentes. Ciertamente que los costes de combustible varían de un reactor a otro y puede en algunos ser ventajoso emplear ciertas combinaciones isotópicas del plu-

tonio en lugar de otras. Esta es una de las razones por la que se desarrolló el sistema PUVÉ.

Estoy de acuerdo en que puede llegarse a un valor muy alto del plutonio para utilidades microscópicas del plutonio como combustible. En estas condiciones los efectos globales financieros de esta utilización serán muy pequeños.

El PUVÉ, tal como se concibió originalmente, da las diferencias del valor del plutonio para distintas composiciones. Esto implica cálculos laboriosos, pero la importancia del problema justifica el gran esfuerzo. No es «difícil» en el sentido matemático de la palabra y el trabajo más penoso lo realizan calculadoras electrónicas.

Relacionar el valor del plutonio con el coste medio de la energía en la red lleva consigo la consideración de diferencias de números muy grandes. En el sistema PUVÉ se supone que se ha instalado un reactor que funciona con un ciclo ^{235}U - ^{238}U , de manera que el valor del plutonio se calcula como alternativa al ciclo ^{235}U - ^{238}U . Al comparar el valor del plutonio con el coste medio de la energía del sistema podríamos también calcular el valor del ^{235}U , que está ahora fijado por su coste de fabricación y no por su valor potencial, como es el caso del plutonio.

El sistema PUVÉ se ha empleado para determinar los «valores» de algunos isótopos específicos del plutonio. El PUVÉ es muy satisfactorio para esto, porque puede tener en cuenta variaciones del valor cuando un isótopo del plutonio se transmuta en otros. Sin embargo, vemos que el valor del ^{240}Pu , por ejemplo, depende de las cantidades de los otros isótopos del plutonio que lo acompañan, especialmente el ^{242}Pu . Empleamos un análisis estadístico de un experimento duplicado para establecer ecuaciones del tipo de las 1 y 2 de la memoria.

Documento P/417 (presentado por L. Zettergren)

DISCUSIÓN

J. A. LANE (Estados Unidos de América): La comparación de los costes de combustible de los reactores de agua pesada y de agua ligera revela una ventaja de 0,7 a 0,8 milésimas de dólar por kWh en favor de los primeros. ¿Incluyen estos costes los del D_2O ? Si no es así, ¿no quedaría la ventaja compensada por los intereses sobre el valor del D_2O y las pérdidas de la misma?

L. ZETTERGREN (Suecia): Los costes del D_2O no están incluidos en el coste del combustible. El coste adicional del D_2O depende de una variedad de factores. Suponiendo un tipo de interés del 7 %, como para las existencias de combustible, fugas del 2 %, 7 000 horas anuales de funcionamiento y coste del agua pesada de 45 dólares por kg se obtienen costes comprendidos entre 0,3 y 0,4 milésimas de dólar por kWh para los reactores de D_2O en cuestión, con el valor inferior para tipos de ebullición en ciclo directo y el superior para tipos de agua

a presión. Las fugas experimentadas por la central de Ågesta después de 8 meses de funcionamiento no exceden el 0,2 % por año. Las pruebas de los componentes de sistemas de ciclo directo han dado también resultados alentadores, de manera que se cree que la cuantía de fugas que se ha supuesto es razonable.

En resumen, la ventaja en el coste de combustible de los sistemas de D_2O queda sólo parcialmente compensada por el coste del D_2O .

Documento P/248 (presentado por L. E. Link)

DISCUSIÓN

R. GIBRAT (Francia): Los autores conocen, desde luego, que hay otros parámetros, dentro o fuera del reactor reproductor, además de los estudiados por ellos, que han de tener un efecto decisivo en el papel que puede desempeñar este reactor en la producción de combustibles nucleares. Algunos de los factores más sobresalientes son: tiempo de permanencia en el reactor; tiempo que se necesita para la primera descarga; duración del tratamiento entre la descarga y la nueva carga, y pérdidas en la manipulación. ¿Podríamos conocer las cifras pertinentes, sobre todo para los estudios de 1 000 MW(e)?

Hacen Vds. referencia en su memoria a los tiempos de duplicación de los reactores reproductores para los estudios de 1 000 MW(e), pero no puedo encontrar estas cifras en la memoria.

L. E. LINK (Estados Unidos de América): Los datos sobre tiempo de duplicación pueden encontrarse en las referencias [16 a 19] de la memoria. Sin embargo, recuerdo que la vida total del núcleo, en los estudios, variaba de uno a tres años.

La frecuencia de carga variaba de unos 80 a 270 días, y se sustituía $1/6$ a $1/4$ del núcleo cada vez. El tiempo que el combustible estaría fuera del reactor para su enfriamiento, tratamiento por vía húmeda y nueva fabricación, era probablemente del orden de 9 a 12 meses. La pérdida de combustible supuesta, en el ciclo, era del 1% en el tratamiento y del 1% en la fabricación.

En cuanto a los cálculos del tiempo de duplicación del plutonio le remitiré de nuevo a los resultados de los estudios. El tiempo que se indica en la Tabla 10 de la memoria se deduce de cálculos basados en datos proporcionados por los contratistas del estudio y pueden diferir muy ligeramente de las cifras que se incluyen en los informes del estudio. Los tiempos de duplicación que se indican representan el tiempo que se requiere para acumular una cantidad de plutonio en exceso igual a la cantidad total presente en el núcleo al principio del ciclo más el combustible existente en la parte del ciclo fuera del reactor. Se tuvieron en cuenta todos los factores, incluso las pérdidas. Estos tiempos de duplicación se reducirán apreciablemente si se aplica un cálculo combinado, es decir, si se supone que cuando se dispone, mediante el tratamiento, de una cantidad de plutonio en exceso, se vende para un sistema nuevo que tenga un reactor

rápido con el mismo factor de reproducción que el de origen.

B. B. BATUROV (URSS): ¿Han estudiado Vds. la transformación gradual de los reactores convertidores en reproductores, y en caso afirmativo, cuáles son las repercusiones económicas, si las hay?

L. E. LINK (Estados Unidos de América): Supongo que se refiere Vd. a reactores que comienzan a funcionar con ^{235}U y se transfieren después al ciclo del plutonio. No tuvimos en cuenta esa situación, pero creo que el plutonio procedente de los reactores térmicos comerciales de los Estados Unidos puede bastar para el programa inicial de reactores rápidos de potencia. En esas circunstancias no es probable que la utilización del ^{235}U tenga repercusiones económicas importantes.

B. B. BATUROV (URSS): ¿Han estudiado Vds. la economía de los reactores rápidos como sector industrial completo considerado en forma dinámica dentro del marco de una capacidad en desarrollo, o se limitó el estudio al análisis estático de centrales específicas?

L. E. LINK (Estados Unidos de América): Me parece interpretar que desea Vd. saber si hemos estudiado la economía de una industria de reactores rápidos en desarrollo que tenga un tiempo de duplicación del plutonio que iguale un tiempo de duplicación especificado de la demanda. No hemos considerado este tipo de situación, ni fue ésta especificada por la Atomic Energy Commission de los Estados Unidos para los cuatro estudios de 1 000 MW(e). Sin embargo, si considera Vd. los tiempos de duplicación del plutonio que se dan en la Tabla 10 de la memoria, verá Vd. que un reactor tiene un tiempo de duplicación de 6,3 años, calculado según una línea recta en lugar de sobre una base combinada más favorable. Estos tiempos de duplicación satisfacen fácilmente el de la demanda actual de energía en los Estados Unidos, de 6 a 7 años. De esta manera queda demostrado que pueden obtenerse producciones de plutonio adecuadas a cualquier ritmo esperado de crecimiento de potencia siempre que exista incentivo económico para ello.

B. B. BATUROV (URSS): ¿Cuáles son las inversiones específicas de capital para el ciclo de combustible en comparación con las inversiones en la central?

L. E. LINK (Estados Unidos de América): No recuerdo las cifras de las inversiones que se esperan para instalaciones tales como las de fabricación de combustibles y tratamiento de los mismos, pero pueden calcularse cifras típicas a partir de datos que se dan en las referencias [5-7] de la memoria.

Documento P/64

DISCUSIÓN

T. G. HUGHES (Reino Unido): ¿Incluyen los costes de mantenimiento que se indican para la disolución la separación de las vainas?

Y. SOUSSELIER (Francia): No, no está incluido el desveninado. En vista de la pregunta que formuló el Sr. Wojcik acerca del documento P/159, me gustaría indicar que mi memoria trata sólo de los costes de transporte y mantenimiento, y no del almacenamiento ni del tratamiento de los efluentes.

Documento P/98 (Se leyó solamente el título)

DISCUSIÓN

D. E. FERGUSON (Estados Unidos de América): Los autores del documento P/98 mencionan la posibilidad de almacenar los combustibles irradiados de uranio natural durante un cierto número de años y construir más tarde una fábrica de tratamiento mayor y más económica. ¿Se consideró esta posibilidad en la evaluación económica, y, en caso afirmativo, cuáles fueron los resultados?

L. THIRIET (Francia): El modelo económico general se basó en la decisión de tratar cada año la cantidad de uranio natural irradiado necesario para el programa de reactores térmicos sometido a estudio. Esta restricción presupone un programa adicional de reactores rápidos que empleen el plutonio. Si se retrasa el programa secundario, el combustible irradiado puede almacenarse y tratarse cuando convenga, o sea, cuando se necesiten grandes cantidades de plutonio. Se aceptarían algunos gastos adicionales para el almacenamiento de los combustibles irradiados, aunque también sería posible construir instalaciones mayores, y por tanto más económicas.

El método descrito puede utilizarse para determinar el lugar de almacenamiento del combustible irradiado y el tamaño y ubicación de las fábricas de tratamiento que han de construirse en su momento adecuado, de manera que se mantenga el coste global tan bajo como sea posible.

En el ejemplo elegido (necesidades de plutonio después de 1980) encontramos que los combustibles irradiados deben almacenarse en el lugar A y que debe ponerse en marcha en A, en 1980, una fábrica de capacidad de 17 t/día (sobre la base de una vida de 15 años).

Naturalmente que los resultados dependen de los factores de coste que se emplean en la evaluación del tratamiento, almacenamiento y transporte de los combustibles irradiados y del ritmo de salidas de combustibles irradiados para su tratamiento (que depende de la velocidad de variación de la capacidad nuclear instalada). Debe tenerse en cuenta que el método es muy general, de manera que es posible juzgar cómo se verá afectado el resultado final por cualquier cambio en las premisas básicas o en los costes.

Documento P/99 (Se leyó solamente el título)

DISCUSIÓN

R. GIBRAT (Francia): Me gustaría presentar unos datos adicionales obtenidos después de escribir la memoria.

Si se combinan los reactores reproductores con un reactor convertidor normal ($C_1 = 0,47$), nuestros cálculos nos permiten esperar participaciones máximas de 71,8% y 44% para crecimientos anuales de $\lambda = 0,14$ y 0,21, respectivamente, correspondiendo estos dos valores de λ a incrementos de la producción de energía eléctrica por factores de 4 y 8 en 10 años. Mediante un simple cálculo se comprueba que el consumo de materiales nucleares en un sistema equilibrado, que incluya reproductores además de convertidores, se reduciría después de algún tiempo hasta 28,2% ($\lambda = 0,14$) ó 56% ($\lambda = 0,21$) del de un sistema sin reproductores, lo que representa una diferencia apreciable en vista de la probable carestía, a largo plazo, de los combustibles nucleares.

Las características del reproductor, tal como podemos preverlas hoy, son: $a = 2,4$, $\delta = 1,2$, $\epsilon = 1$, $C_2 = 0,42$ y $R = 2,25$, con pérdidas menores del 2%. Debo mencionar también que, como resultado de todos los retrasos y pérdidas, el coeficiente de crecimiento anual, una vez el proceso se convierte en autosostenido, alcanza, para este reproductor, la notable cifra de 10,3% (equivalente a un tiempo de duplicación de 6,6 años).

Después de escribir mi memoria he comenzado a investigar la *estabilidad* de estos sistemas equilibrados. Son bastante complicados cuando se introducen los retardos, porque se trata de una ecuación diferencial en diferencias finitas. Sin embargo, mediante el empleo del trabajo de Pontryagin sobre las raíces de las ecuaciones polinómicas $f(z, e^z) = 0$ (siendo z un número complejo), hemos logrado demostrar que estos sistemas son estables, para un reactor reproductor dado, sólo entre dos extremos de la producción neta de los convertidores asociados (valor C_1 de la memoria). Fuera de este intervalo, una simple perturbación es bastante para crear oscilaciones propias, que se amplifican indefinidamente con el tiempo, de la capacidad instalada de convertidores y reproductores a la proporción relativa de los reproductores en el sistema. Esto representa, en los sistemas nucleares, algo equivalente a los bien conocidos « ciclos comerciales ». Los límites varían con el coeficiente de crecimiento del sistema λ .

Un ejemplo muy sencillo lo constituye la ecuación simplificada en que hay un solo retardo γ (aproximadamente 3 años entre la carga inicial de combustible y el momento en que se puede efectuar una segunda carga con el plutonio producido); la ecuación es, entonces:

$$S[dF(t + \gamma)]/dt + (C_1 - C_2) F(t) = C_1 N(t)$$

Las soluciones $F(t)$ de esta ecuación son estables sólo para

$$0 < (C_1 - C_2)/S < \pi/2\gamma$$

Para el límite superior, por ejemplo, obtenemos como solución de la ecuación sin segundo término: $A \sin \pi/2\gamma (t - \varphi)$, en la cual A y φ son arbitrarios, dando una onda sinusoidal perturbadora sin amortiguamiento. (El período de 4γ sería 12 años en mis

ejemplos numéri cos). Esta importante propiedad no existe cuando no hay retardo γ .

He podido extender todas estas propiedades a la forma más general de mi ecuación que incluye δ , ϵ , a y k . Se demuestra que es imposible asociar cualquier convertidor con un reproductor dado sin tomar algunas precauciones, a causa de las diversas pérdidas y retardos inherentes a todo sistema nuclear.

DISCUSIÓN GENERAL

G. F. KENNEDY (Reino Unido): Como muchos ingenieros consultores, tengo muchas veces que comparar la economía a largo plazo de la instalación de centrales que emplean combustibles fósiles y nucleares. Muchos de nosotros debemos estar interesados en observar las afirmaciones contradictorias de canadienses y estadounidenses sobre qué tipo de reactor es el más económico en las condiciones americanas. Uno de los países considera que el mejor combustible es el uranio natural y el otro prefiere el enriquecido. Por otra parte, en el Reino Unido parece haber duda en el momento actual sobre qué tipo de combustible es preferible. Todo esto debe ser muy desconcertante para países que están a punto de embarcarse en un programa de energía nuclear, puesto que, como ha hecho notar el Dr. Bhabha en esta Conferencia, el tipo de combustible que se emplea puede influir grandemente en la balanza de pagos del país si se tiene en cuenta, como debe ser, no sólo el coste de instalación de la central sino, lo que es más importante, el coste del combustible que ha de importarse durante la vida de la misma.

Una vez se ha realizado un estudio, pueden estimarse con una exactitud aceptable muchos de los criterios que afectan el coste de construcción de una central nuclear en un país determinado, pero el

coste futuro de los distintos tipos de combustible es mucho más difícil de predecir.

Cuando se compara el coste de construcción y funcionamiento de centrales clásicas alternativas es generalmente fácil predecir a largo plazo el coste de combustibles tales como carbón, petróleo o, en zonas en que ya está bien establecido, gas natural. En cambio, aunque se han presentado en esta sesión varias memorias con datos interesantes para los posibles costes futuros del ciclo de combustible de diversos tipos de reactores, puede uno preguntarse hasta qué punto son fidedignos en comparación con las predicciones de los costes futuros de los combustibles fósiles. Lo que puede afirmarse con alguna certeza, yo creo, es que es más probable que se mantenga estable el precio del uranio natural que el del enriquecido, que depende de tantos factores ajenos, incluso el precio, si lo hay, de «recompra» del plutonio.

W. B. LEWIS (Canadá): Creo que nos olvidamos de que el uranio es responsable sólo de una pequeña parte del coste total de la energía nuclear en cualquier ciclo actual razonable de combustible.

Un precio de 5 dólares por libra de U_3O_8 —último precio mundial para una venta internacional importante— corresponde a 13 dólares por kg de uranio. Para un rendimiento térmico a eléctrico del 30 % y un grado de quemado razonable, en números redondos, de 10 MWd/kg U, esos 13 dólares por kg de U contribuyen en 0,18 milésimas de dólar por kWh al coste de la energía, lo que es una cifra muy baja en comparación con el coste de otros combustibles como carbón, petróleo o gas natural.

Además, esta cifra de 0,18 milésimas de dólar por kWh representa la demanda máxima de divisas, si se supone que la fabricación del combustible es nacional. Para el tratamiento o el transporte de combustibles irradiados no se requiere gasto de divisas.

Session 2.1

METALLIC AND VARIOUS FUELS

LIST OF PAPERS

Metallic fuels

(a) Fabrication problems

		<i>Page</i>
P/61	Études des procédés de transformation des composés d'uranium à fort enrichissement isotopique. Conception et réalisation d'un atelier de traitement P. Nollet, P. Sarrat	115
	<i>Research on processes for the conversion of uranium compounds with high isotopic enrichment; design and construction of a treatment plant</i>	
P/336	Металлокерамический уран Г. А. Меерсон <i>et al.</i>	124
	<i>Uranium prepared by powder metallurgy techniques</i> G. A. Meerson <i>et al.</i>	
P/526	Diffusion bonding of uranium and magnesium by means of intermediate layers V. Kraus	131

(b) Properties

P/333	Самодиффузия в α - и β -фазах урана А. А. Бочвар <i>et al.</i>	140
	<i>Self-diffusion in α- and β-uranium</i> A. A. Bochvar <i>et al.</i>	
P/337	Строение и свойства тройных сплавов с торием Т. А. Бадаева <i>et al.</i>	149
	<i>Structure and properties of ternary alloys including thorium</i> T. A. Badaeva <i>et al.</i>	
P/338a	Теория распухания делящихся материалов В. М. Агранович <i>et al.</i>	162
	<i>Theory of the swelling of fissionable materials</i> V. M. Agranovich <i>et al.</i>	
P/475	Phase equilibria between intermetallic compounds in uranium alloys G. Petzow, S. Steeb	169
P/506	Uranium alloys A. Bar-Or <i>et al.</i>	177
P/701	Metallurgical properties of some uranium alloys B. Djurić <i>et al.</i>	183
P/864	Fundamental metallurgical studies for the improvement of metallic uranium fuel elements M. R. Bastelli <i>et al.</i>	190

(c) Irradiation behaviour

P/62	Comportement de l'uranium sous irradiation Y. Adda <i>et al.</i>	199
	<i>Behaviour of uranium under irradiation</i>	

		<i>Page</i>
P/97	Effets de l'irradiation neutronique sur divers combustibles de la filière graphite-gaz.....M. Englander <i>et al.</i> <i>The effect of neutron irradiation on certain fuels used in gas-graphite type reactors</i>	208
P/145	The irradiation behaviour of uranium and uranium alloy fuelsR. S. Barnes <i>et al.</i>	218
P/239	Irradiation behavior of metallic fuelsJ. H. Kittel <i>et al.</i>	227
P/735	Irradiation experiments of uranium-rich alloysG. Colabianchi <i>et al.</i>	237
 (d) Miscellaneous		
P/702	On the uranium-hydrazine systemB. S. Brčić <i>et al.</i>	245
P/820	Determination of the ratio of ²³⁵ U to ²³⁸ U in uranium samplesA. Ramamoorthy, A. K. Ganguly	251
 Fluid fuels		
P/241	Irradiation behavior of fluid fuelsW. R. Grimes <i>et al.</i>	256
P/635	The aqueous homogeneous suspension reactor projectJ. J. Went	266

Études des procédés de transformation des composés d'uranium à fort enrichissement isotopique — Conception et réalisation d'un atelier de traitement

par P. Nollet et P. Sarrat*

Le développement des piles piscines de recherche et des réacteurs de propulsion navale fonctionnant avec de l'uranium à très fort enrichissement isotopique a posé le problème de la création en France d'une industrie de transformation de cette matière fissile concentrée. Par ailleurs le domaine des réacteurs employant de l'uranium faiblement enrichi s'étend lui aussi et la fabrication de ces divers combustibles produit une quantité non négligeable de déchets dans lesquels il s'agit de récupérer l'uranium avec un excellent rendement.

Il a donc été décidé de créer un ensemble d'ateliers de traitement d'uranium enrichi dont le but serait double: assurer la conversion de l'hexafluorure d'uranium enrichi soit en uranium métal, soit en oxyde de qualité fritté; permettre la récupération de l'uranium contenu dans les déchets divers provenant des usines métallurgiques de fabrication des éléments combustibles.

Bien que les procédés chimiques de ces différents traitements soient largement connus, leur adaptation aux critères de sécurité nucléaire et la nécessité de minimiser les pertes ont posé un certain nombre de problèmes de génie chimique particuliers. Nous exposerons ci-après les résultats les plus intéressants auxquels nous sommes parvenus, puis nous décrirons brièvement les principes qui ont été suivis pour la réalisation proprement dite des ateliers.

DESCRIPTION DES ÉTUDES ET ESSAIS EFFECTUÉS

Conversion de l'hexafluorure d'uranium en tétrafluorure

Le problème de la conversion directe de l'hexafluorure d'uranium à fort enrichissement isotopique en tétrafluorure a été résolu en collaboration avec le Centre des recherches de Lyon de la société d'électrochimie d'Ugine [1]. Le traitement devant se faire sur lots distincts d'importance relativement faible, nous désirions un procédé discontinu. Les premiers essais en autoclave, satisfaisants pour des opérations de conversion sur moins de 100 g d'uranium, conduisaient, pour des quantités supérieures, à des fluorures intermédiaires collant aux parois du réacteur.

Pour éviter ces phénomènes d'adhérence aux parois lors de la réaction de conversion, on décida d'injecter UF_6 sous forme de fines gouttelettes liquides sous haute pression (80 bars) au sein d'une atmosphère d'hydrogène en excès (400 °C, 20 bars).

La réaction se produit instantanément entre les gouttelettes de l' UF_6 et l'hydrogène, sans contact avec les parois. Le tétrafluorure formé tombe en fine poudre dans le pot de réception situé à la base du réacteur. On obtient ainsi un produit de densité apparente de l'ordre de 2, directement utilisable pour l'élaboration du métal. L'acide fluorhydrique gazeux et l'hydrogène en excès sont dirigés par purges successives vers une installation de lavage de gaz.

L'adaptation de cet appareillage de conversion, qui a été faite pour les Ateliers de Cadarache, répond aux exigences de sécurité concernant le traitement d'hexafluorure de tous enrichissements en ^{235}U .

L'ensemble de l'appareillage est construit en nickel ou alliage à haute teneur en nickel, ceci pour limiter la pollution du produit obtenu. Le réacteur lui-même est un tube de nickel de 80 mm de diamètre et 1,80 m de hauteur. Le pot de réception du tétrafluorure fait 120 mm de diamètre et 0,3 m de hauteur. Cet appareil permet de traiter environ 3 kg d'uranium par opération.

Une automatisation relativement poussée a été rendue nécessaire pour garantir la sécurité du personnel et éviter toute perte accidentelle du produit. Le chauffage est assuré par induction basse fréquence; l'opération d'injection est effectuée par une pompe doseuse à membrane. Le clapet de refoulement a la forme d'une aiguille d'injecteur. À la fin d'une série d'injections, le réacteur est ouvert sous azote pour changer le pot de réception. L'ouverture de la culasse, ainsi que sa fermeture sont commandées par une séquence pneumatique programmée.

Conversion de l'hexafluorure d'uranium en oxyde

Il s'agit ici d'obtenir un oxyde d'uranium apte à donner des combustibles frittés. On passe alors par le diuranate d'ammonium; celui-ci est obtenu en injectant l'hexafluorure d'uranium gazeux dans une solution d'ammoniacale [2, 3]. L'injecteur plongeant dans la solution est chauffé et muni d'un colsonique pour éviter tout bouchage. L'injection a lieu dans un premier précipitateur qui est alimenté en

* Commissariat à l'énergie atomique.

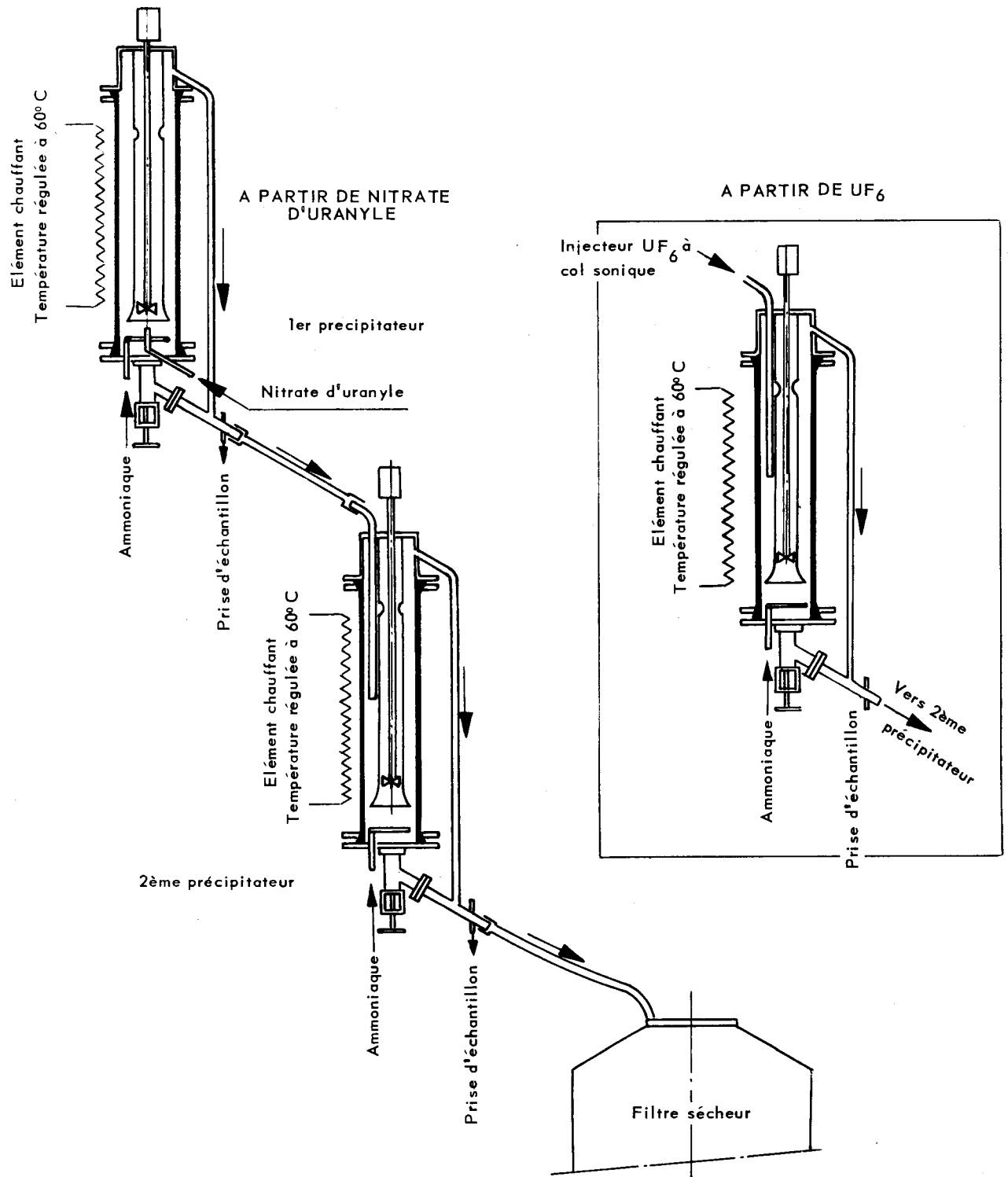


Figure 1. Précipitation, filtration et séchage du diuranate d'ammonium pour uranium très enrichi

ammoniaque diluée (2N). La solution passe alors par gravité dans un second précipitateur où une quantité supplémentaire importante d'ammoniaque est ajoutée. Cette précipitation en deux temps permet de jouer sur de nombreux paramètres (temps de séjour, température, rapport de concentrations entre l'ammoniaque et l'uranium) et d'obtenir ainsi la qualité de grains de diuranate désirée. Elle permet également d'avoir des eaux-mères qui, après filtration, ne contiennent que quelques ppm d'uranium, les pertes de l'opération correspondant alors seulement à environ 10^{-4} de la quantité mise en œuvre. Des précipitateurs de diamètre 100 mm et de hauteur 630 mm (fig. 1) permettent de traiter 1,5 kg de UF_6 à l'heure.

A titre d'exemple, les conditions d'un essai de précipitation sont indiquées dans le tableau 1a.

Le diuranate d'ammonium est récupéré dans des filtres sécheurs que nous décrivons plus loin et il est ensuite transformé en U_3O_8 par un traitement de pyrohydrolyse à 700 °C par de l'air humide qui lui enlève les 2% de fluor initial et n'en laisse que 50 ppm environ.

Retraitement des déchets métalliques d'uranium zirconium

Les déchets métalliques d'uranium zirconium à faible teneur pondérale en uranium, mais à fort enrichissement isotopique de cet uranium posent un délicat problème de retraitement.

Les seuls procédés éprouvés industriellement sont des procédés de dissolution en phase aqueuse, généralement nitrofluorhydrique et de raffinage par extraction au solvant. Les impératifs chimiques du procédé conduisent alors à des volumes très importants de solutions qui sont à manipuler et à contenir dans des récipients sous-critiques. Il a paru de ce fait intéressant de se lancer dans une voie nouvelle qui était déjà à l'étude pour le retraitement des combustibles irradiés dans quelques laboratoires. Cette voie consiste à brûler l'alliage uranium-zirconium mis au sein d'un lit fluide inerte par le gaz chlorhydrique à 350 °C. À cette température les chlorures d'uranium sont très peu volatils et restent au sein du lit fluide tandis que le tétrachlorure de zirconium se sublime et est

recueilli dans un condenseur après filtration sur un lit de matières inertes. La seconde phase du procédé permet la récupération de l'uranium sous forme d'hexafluorure en envoyant du fluor sur le lit fluide.

Après des essais en petit pilote au Centre d'études nucléaires de Fontenay-aux-Roses, un pilote a été monté en collaboration avec la société Kuhlmann [4]. Ce pilote comprenait notamment un réacteur en nickel de 200 mm de diamètre qui permettait la combustion de 3 kg/h de déchets d'uranium zirconium avec des pertes en uranium de l'ordre de 0,1%. Le rendement d'utilisation de l'acide chlorhydrique est de l'ordre de 50 à 60% et celui du fluor de 10%.

Retraitement des déchets divers contenant de l'uranium enrichi

Les déchets produits dans les unités de fabrication des éléments combustibles peuvent revêtir des formes très diverses: chiffons, solutions de décapage, sels divers, boues, sciures, limailles, copeaux, creusets de fusion contaminés, pièces massives. Il est économiquement indispensable d'en récupérer l'uranium enrichi contenu avec un excellent rendement et de le remettre sous forme utilisable pour ces ateliers de métallurgie, c'est-à-dire sous forme métal ou oxyde. Pour ce faire, le procédé le plus souple et le plus universel reste celui qui est employé dans les usines de raffinage de l'uranium et qui consiste à séparer l'uranium par extraction au solvant, après l'avoir mis en solution nitrique. Une fois la solution pure d'uranium obtenue, on précipite le diuranate d'ammonium par l'ammoniaque et ensuite, successivement, on calcine, réduit et fluorure ce sel d'uranium. L'opération de métal se fait par une calciothermie dont le rendement, pour de petites quantités, reste supérieur à celui de la magnésiothermie, et dont la mise en œuvre pour ces dernières, est plus simple. Enfin, un traitement des scories d'élaboration permet d'en récupérer l'uranium inclus.

Grillage des déchets métalliques

La première opération de ce raffinage consiste à griller les déchets métalliques (sciures, limailles, copeaux, morceaux massifs) pour mettre l'uranium sous

Tableau 1

a) Conditions de précipitation de UF_6 dans l'ammoniaque (essai 51)

Premier précipitateur			Deuxième précipitateur		Eaux-mères après filtration		
Débit UF_6	Débit NH_4OH	Température	Débit NH_4OH	Température	NH_3	Fluor	U
1 000 g/h	30 l/h en 2N	60 °C	10 l/h en 10N	60 °C	53 g/l	2,3 g/l	1 mg/l

b) Conditions de précipitation du nitrate d'uranyle par l'ammoniaque 5N (essai 43)

Nitrate d'uranyle envoyé dans le premier précipitateur			Ammoniaque 5,15 N		Eaux-mères après filtration
Débit	Teneur en U	Acidité libre	1 ^{er} précipitateur	2 ^e précipitateur	
20 l/h	60 g/l	0,06N	1,2 l/h $NH_3/U = 1$	1,6 l/h pH = 8,8	1 mg/l en U

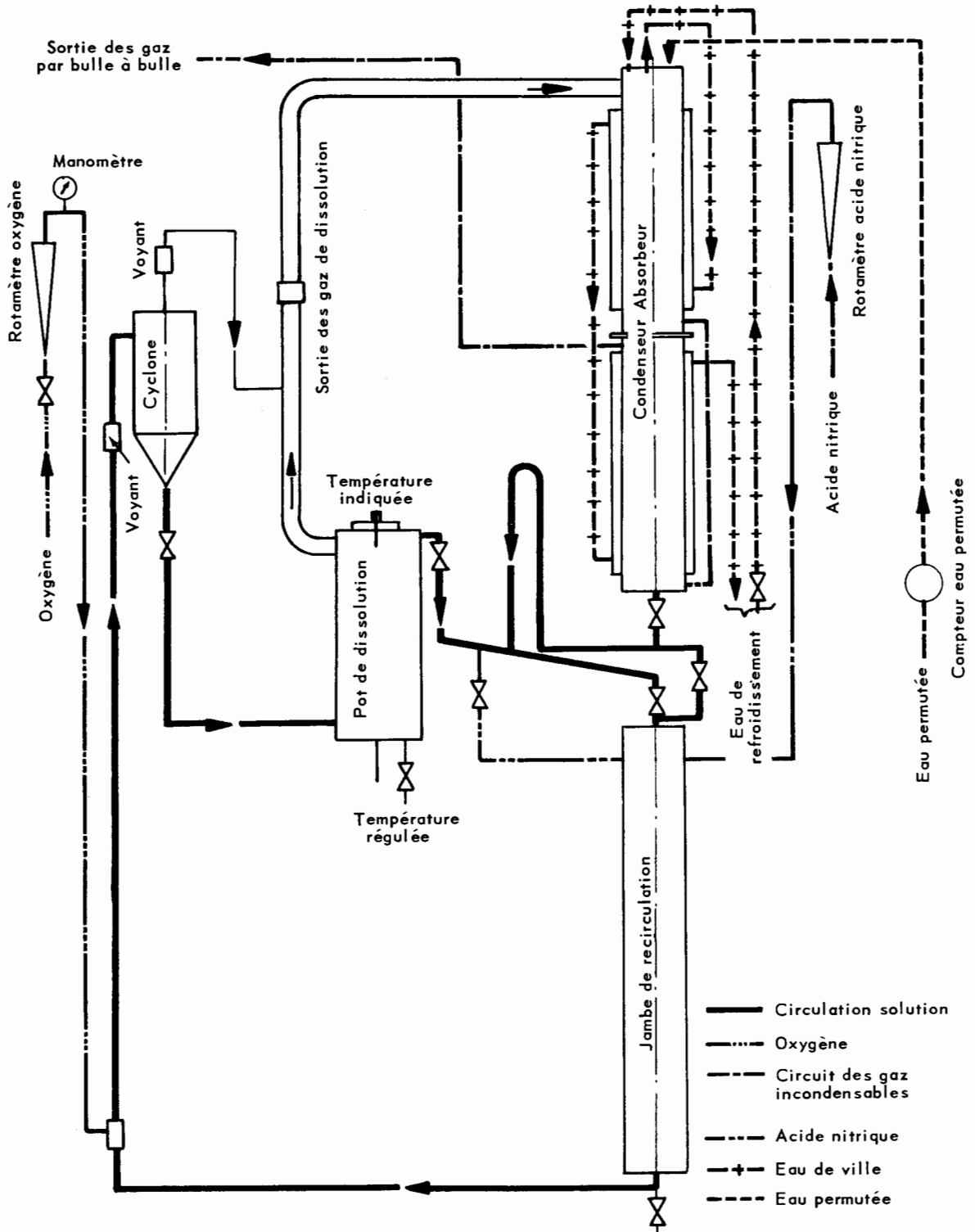


Figure 2. Dissolution nitrique U_3O_8 pour uranium très enrichi. Schéma de l'installation

forme d' U_3O_8 que l'on pourra dissoudre facilement ensuite dans l'acide nitrique.

Pour les faibles enrichissements isotopiques ($e < 3\%$) ceci est réalisé dans un four en réfractaire parallélépipédique d'épaisseur 15 cm. Pour les forts enrichissements, on a mis au point un four vertical cylindrique en acier inoxydable réfractaire (Z 15 CNS 25/20) de diamètre 100 mm et de hauteur 1,2 m surmonté d'une partie cylindrique élargie de diamètre 125 mm et de hauteur 0,4 m. Ce four permet le grillage d'une charge de 5 kg d'uranium en 3 h environ. Les copeaux sont chargés par le haut du four.

Le démarrage est ensuite effectué en créant un point chaud sur le bas de la paroi du four à l'aide d'un enroulement électrique blindé. La combustion des copeaux progresse alors d'elle-même de bas en haut; elle est contrôlée en réglant les débits d'air et d'azote introduits dans le four. Les gaz sont lavés et filtrés avant rejet, le four étant maintenu en légère dépression. Le défournement de la poudre de U_3O_8 a lieu par le bas du four dans un container de diamètre nucléairement sûr.

Dissolution nitrique de U_3O_8

Toutes les opérations mettant en jeu des matières fissiles concentrées à la fois sous forme solide et liquide sont particulièrement délicates à mettre en œuvre. C'est pourquoi, en ce qui concerne les forts enrichissements isotopiques, la dissolution de U_3O_8 dans l'acide nitrique d'une part, et la précipitation du diuranate d'ammonium d'autre part ont fait l'objet de mises au point très poussées en pilote.

Pour la dissolution nitrique, on a réalisé un ensemble avec recirculation de la solution d'attaque et récupération des vapeurs nitreuses (fig. 2). La charge d'oxyde (3,5 l environ) est introduite dans le pot de dissolution en la disposant dans un panier tapissé d'une toile d'acier inoxydable. Un chauffage électrique maintient la solution à l'ébullition. Celle-ci traverse le pot de dissolution et est recueillie dans des bacs calorifugés de diamètre nucléairement sûr.

La solution est continuellement remontée par air-lift fonctionnant à l'oxygène avec un débit liquide de 5 l/mm jusqu'au dessus du pot d'attaque dans un séparateur cyclonaire d'où elle s'écoule par gravité. Une colonne de condensation absorption joue le double rôle de condenser l'eau évaporée dans le pot de dissolution et de faire absorber par cette eau les vapeurs nitreuses produites par l'attaque. La réoxydation des vapeurs nitreuses est réalisée par l'introduction d'oxygène qui est faite au bas de l'air-lift. L'ensemble condenseur absorbeur est refroidi par une circulation d'eau. La filtration des stériles insolubles s'effectue sous vide dans des filtres plats de 0,25 m² et d'épaisseur nucléairement sûre.

Purification par solvant

On a donc obtenu une solution nitrique impure d'uranium. Cette solution est purifiée par extraction par solvant à l'aide du tributylphosphate dilué à 20 ou 30% en volume dans le dodécane (hydrocarbure

aliphatique saturé, mélange d'isomères en $C_{12}H_{26}$). Ce raffinage se fait, soit en colonnes à plateaux perforés, pulsées à l'air comprimé, soit en mélangeurs décanteurs.

Les colonnes pulsées sont en verre pyrex calibré, les plateaux perforés sont en acier inoxydable pour les colonnes d'extraction (2 colonnes en série de 3 m de hauteur utile chacune) et pour la colonne de lavage du solvant chargé, mais on a choisi pour la réextraction une alternance de plateaux en acier inoxydable et de plateaux téflon, ce qui permet à la fois une bonne efficacité et une capacité satisfaisante.

Les mélangeurs décanteurs sont du type à boîte imbriquée, taillés dans un bloc unique de polyéthylène et ils sont munis de déversoirs qui maintiennent le niveau de liquide inférieur à 30 mm. Les stockages de toutes les solutions intervenant dans le procédé sont réalisés dans des cylindres verticaux en acier inoxydable de diamètre 125 mm pour les forts enrichissements et 300 mm pour les faibles enrichissements.

Précipitation, filtration, séchage du diuranate d'ammonium

L'extraction par solvant fournit une solution pure de nitrate d'uranyle contenant entre 60 et 100 g/l d'uranium. La précipitation du diuranate d'ammonium s'effectue alors en deux temps dans deux précipitateurs cylindriques agités de 100 mm de diamètre et 630 mm de hauteur construits en verre pyrex et en acier inoxydable et tout à fait analogues à ceux qui servent à la précipitation du diuranate d'ammonium à partir d'hexafluorure d'uranium.

Le nitrate d'uranyle est alimenté à débit constant, 10 à 20 l/h, dans le premier précipitateur où il rencontre une solution d'ammoniacale 5N dont le débit est réglé de telle manière que le rapport NH_3/U soit sensiblement égal à 1. Les solutions ont été préalablement réchauffées vers 60 °C et les précipitateurs sont thermostatés à 60 °C (fig. 1). Le précipité déborde du premier précipitateur dans le second où la précipitation est terminée à pH: 9 par addition d'un supplément d'ammoniacale. Ces conditions physico-chimiques sont très importantes [3] pour l'obtention d'agglomérats de grains ayant des qualités satisfaisantes pour les réactions gaz solide ultérieures, c'est-à-dire, d'une part, une réactivité suffisante et, d'autre part, une bonne résistance mécanique. A titre d'exemple, on trouve dans le tableau 1b les paramètres d'une précipitation.

Le précipité est ensuite séparé de ses eaux-mères dans un filtre vertical d'épaisseur nucléairement sûre [5]. Un second filtre est en attente; ce filtre constitue une plaque d'épaisseur totale intérieure 35 mm et de capacité utile 4,5 l, séparé en deux par une toile de filtration en tissu téflon (fig. 3). Les eaux-mères et le précipité entrent dans la goulotte; le précipité remplit lentement le cadre de bas en haut sur une épaisseur de 20 mm environ; les eaux-mères passent à travers la toile en téflon et sont soutirées par mise au vide.

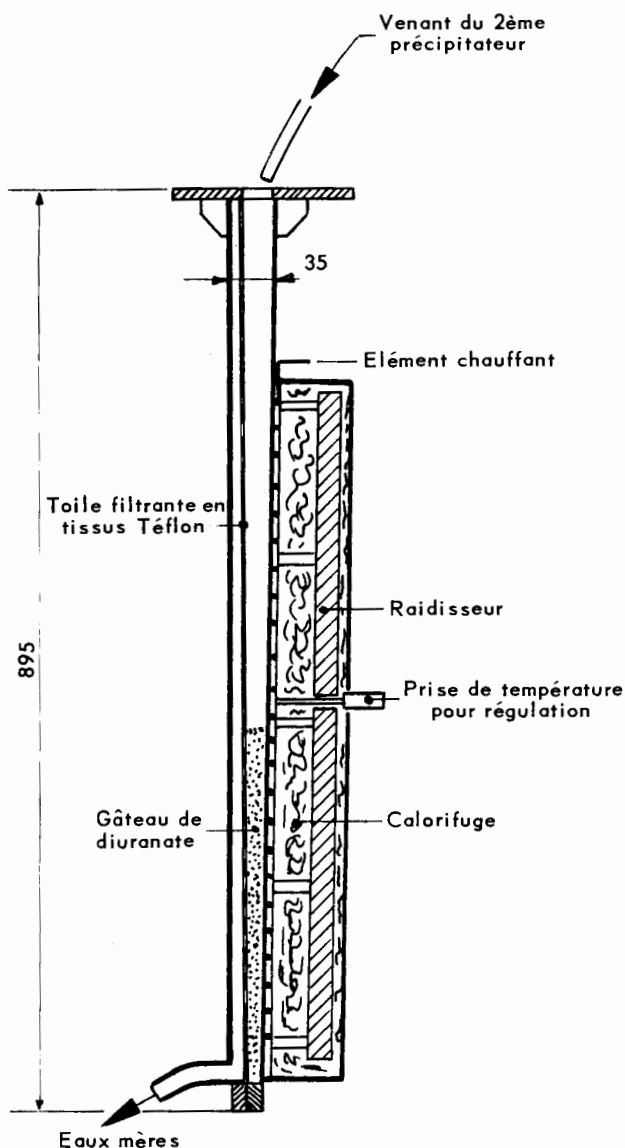


Figure 3. Filtration et séchage du diuranate d'ammonium pour uranium très enrichi

Une fois plein en position verticale, le filtre est essoré pendant quelques minutes par une pompe à vide. Il est ensuite basculé en position horizontale de telle manière que le précipité repose sur la plaque d'acier inoxydable qui est garnie extérieurement de résistances chauffantes. En chauffant cette paroi vers 230 °C et avec une circulation d'air, on procède au séchage, et même à un début de calcination du précipité qui se craquelle et perd près de 30% de son volume.

Le renversement du filtre en position verticale permet son déchargement directement dans le panier du four de réduction fluoruration où l'on procédera aux réactions suivantes gaz solide. Le sel obtenu après cette précalcination contient environ 75% en poids d'uranium et 2 à 3% en poids de NH_3 . On est ainsi passé de l'état suspension dans un liquide à l'état solide, sans manipulation extérieure du produit.

Réduction, fluoruration

Pour les forts enrichissements, les lots à traiter étant souvent petits, les opérations de réduction et de fluoruration sont effectuées successivement dans un même réacteur en inconel de diamètre intérieur total égal à 125 mm et de hauteur 0,85 m [6]. L'hydrogène et l'acide fluorhydrique sont envoyés successivement et le front d'avancement de la réaction est contrôlé par des thermocouples répartis au cœur du produit.

Les opérations décrites ci-dessus sont évidemment plus faciles à réaliser à l'intérieur des normes géométriques correspondant à un enrichissement isotopique de 3%. La précipitation du diuranate d'ammonium fonctionne suivant le même principe mais la filtration est alors opérée sur un filtre à tambour rotatif de 0,5 m² de surface filtrante. Le gâteau de filtration tombe dans un four cylindrique de séchage et calcination qui donne des granulés d' UO_3 . Ceux-ci sont réduits et fluorés en continu dans un four en L de diamètre intérieur 100 mm et d'un principe analogue à ceux qui équipent l'usine de raffinage de l'uranium du Centre du Bouchet.

Élaboration du métal

L'élaboration de l'uranium métal s'effectue ensuite par calciothermie. Pour les lingots de fort enrichissement isotopique, lingots de 1 kg en principe, un appoint extérieur de calories est nécessaire et il est fourni par un chauffage par induction à haute fréquence, ce qui permet une bonne décantation du métal et un excellent rendement: de l'ordre de 99%.

Retraitement des scories

Les scories d'élaboration contiennent cependant des quantités non négligeables d'uranium — pouvant aller de 1 à 3% pour les lingots plus importants à faible enrichissement — et il est indispensable d'en récupérer la matière fissile. Pour cela, des appareils permettant le délitage des scories dans l'eau chaude, puis la dissolution nitrique de l'uranium, ont été expérimentés et mis au point.

PRINCIPES DE RÉALISATION DES ATELIERS

Les ateliers de traitement d'uranium enrichi sont implantés dans le Centre d'études nucléaires de Cadarache. Ils comprennent (fig. 4) un bloc commun où sont réunis les vestiaires, bureaux et laboratoires, des services généraux classiques et quatre ateliers indépendants. L'ensemble est séparé en deux zones suivant l'enrichissement isotopique en ^{235}U de la matière à traiter: l'une de 0,7 à 3% et l'autre de 3 à 93%.

a) *La zone à faible enrichissement isotopique* comprend une partie du bloc commun à l'atelier D. Celui-ci est destiné à la récupération de l'uranium d'enrichissement isotopique inférieur ou égal à 3% en ^{235}U à partir des déchets divers. Il fonctionne suivant le schéma général de raffinage de l'uranium par extraction par le tributylphosphate en milieu nitrique. Il comporte en fait deux chaînes parallèles de traitement

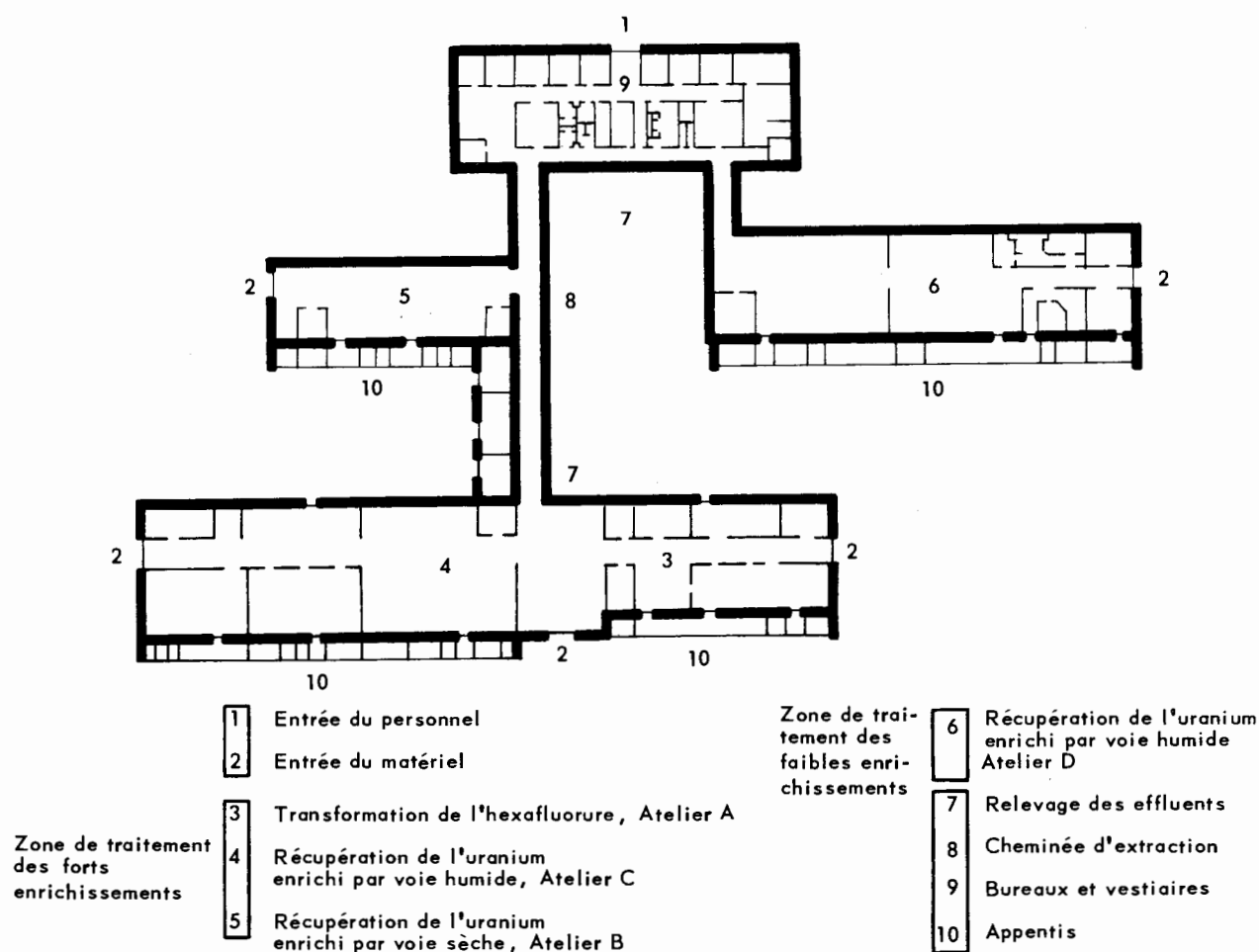


Figure 4. Ateliers de traitement d'uranium enrichi

dont l'une a un débit de 1 kg d'uranium à l'heure et l'autre de 5 kg. L'appareillage satisfait aux normes géométriques de criticité pour un enrichissement isotopique de 3% à l'exception des salles d'élaboration par calciothermie et de retraitement des scories dont la sécurité repose sur la masse d'uranium contenue dans la salle.

b) La zone à fort enrichissement isotopique comprend une partie du bloc commun et trois ateliers: A, B et C. Cette zone est entièrement conçue suivant les normes géométriques de criticité pour un enrichissement isotopique de 93,5% en ^{235}U .

L'atelier A effectue la conversion à partir de l'hexafluorure d'uranium, soit en uranium métal par réduction directe par l'hydrogène en tétrafluorure, puis calciothermie (la capacité de traitement est de 3 kg par poste de travail de 8 h) soit en U_3O_8 par précipitation du diuranate d'ammonium, filtration, séchage et pyrohydrolyse. La capacité de traitement est ici de 1 kg d'uranium par heure.

L'atelier B est destiné à la récupération par voie sèche, par l'acide chlorhydrique, puis le fluor, de l'uranium contenu dans les déchets métalliques d'alliages uranium-zirconium et uranium-aluminium. Les

plans de cette chaîne sont prêts mais la réalisation en a été différée pour l'instant.

L'atelier C récupère l'uranium contenu dans les déchets divers suivant le même procédé chimique. De nombreuses possibilités d'interconnexions ont été prévues entre les appareils pour permettre une adaptation rapide aux différents types de déchets que l'atelier peut être amené à traiter. Les opérations chimiques ont été étudiées afin de permettre un excellent rendement de récupération de l'uranium.

Dans toute cette zone, tous les appareils sont géométriquement sûrs. Aucun récipient ou appareil autre que ceux du procédé ne peut entrer dans l'atelier. L'interaction entre tous les appareils du procédé a été évaluée en tenant compte d'une réflexion totale et en supposant les appareils remplis d'uranium à la modulation optimale. Cette zone est entièrement séparée de la zone faible enrichissement et, en particulier, les réseaux de ventilation et d'effluents sont distincts.

Les préparations des réactifs nécessaires à la marche de tous ces ateliers (A, B, C, D) sont effectuées à l'extérieur des ateliers dans les apprentis qui courent le long des bâtiments des ateliers.

Les travaux ont commencé en mai 1962 et les opérations de traitement d'uranium enrichi en mai 1964; la surface couverte de ces ateliers est de 3 500 m². Le coût des immobilisations s'élève à 1,05 million de francs dont 0,7 million de francs pour le bâtiment et les utilités et 0,35 million de francs pour le génie chimique.

Ces ateliers devraient être capables de couvrir les besoins de retraitement des déchets d'uranium enrichi et de conversion d'hexafluorure pour la France, et une partie des pays européens, pour les prochaines années.

BIBLIOGRAPHIE

1. Brevet français n° P. V. 965 056 du 25 février 1964.
2. Brevet français n° P. V. 895 322 du 21 avril 1962.
3. Vuillemy, R., *Contribution à l'étude chimique et technologique de la précipitation du diuranate d'ammonium*, rapport CEA 2.204 (1962).
4. Bourgeois, M. et Nollet, P., *Étude du traitement chimique des combustibles U-Zr par voie sèche*, rapport CEA (1964).
5. Brevet français n° P. V. 881 457 du 8 décembre 1961.
6. Brevet français n° P. V. 943 235 du 30 juillet 1963.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/61 France

Research on processes for the conversion of uranium compounds with high isotopic enrichment: design and construction of a treatment plant

By P. Nollet and P. Sarrat

The enriched uranium treatment plants at Cadarache have a double purpose: to convert uranium hexafluoride into metal or oxide; and to recover the uranium contained in the various scrap materials produced in the several metallurgical processes.

The principles underlying the design and safety of these plants are described. Nuclear safety is based on the geometrical limitations of the processing vessels.

To perfect the processes and techniques practised in the plants, many studies have been made since 1960, some of which have led to original solutions of the problems encountered.

Uranium hexafluoride with high isotopic enrichment is converted either by injecting the gas into ammonia or by an original process involving direct reduction to uranium tetrafluoride by hydrogen.

The uranium in uranium-zirconium metal scrap can be recovered by dissolution in hydrochloric acid, followed by treatment of the uranium chloride with fluorine to obtain the uranium in the form of its hexafluoride.

The uranium in various other scrap materials is recovered by a conventional refining process: roasting of the metallic scrap; dissolution of the oxide in nitric acid; purification by tributylphosphate solvent; precipitation with ammonia; calcination; reduction and hydrofluorination to produce uranium tetrafluoride; bomb reduction by calcium; and slag treatment.

Two separate plants use this process: one handles uranium with an isotopic enrichment of up to 3%, the second the higher enrichments.

The development of each step in this process, under conditions of strict nuclear safety, created some special technological problems, and led to the design of new

plant, in particular a roasting furnace for metal turnings, a nitric acid dissolution unit, a continuous precipitator and eversafe filter and dryer for the ammonium diuranate, a reduction and hydrofluorination furnace and a slag recovery plant. These apparatuses are described successively in the paper, together with the studies which preceded their development.

The civil engineering works were begun in June 1962, and the treatment plants were to start production in May 1964.

A/61 Франция

Изучение методов превращения высокообогащенного урана. Описание конструкции и работы установок

П. Нолле, П. Сарра

Установки по переработке обогащенного урана в Кадараше являются двухцелевыми: с одной стороны, они преобразовывают гексафторид урана в металл или окись и, с другой стороны, извлекают уран, содержащийся в отходах различных процессов металлургической переработки. В докладе излагаются принципы, которыми руководствовались при конструировании и обеспечении безопасности этих установок. Ядерная безопасность обеспечивается геометрией перерабатывающих аппаратов. Для разработки методов и технологии работы этих установок с 1960 года проводились многочисленные исследования, причем некоторые из них завершились оригинальными результатами.

Превращение высокообогащенного гексафторида урана осуществляется либо инъекцией газовой фазы в аммиак, либо путем прямого восстановления водородом гексафторида урана в тетрафторид.

Уран, содержащийся в уран-циркониевом металлическом скрапе, извлекают обжигом скрапа в потоке хлористого водорода с последующей обработкой хлористого урана фтором, чтобы получить уран в виде гексафторида. Извлечение урана, содержащегося в других отходах, осу-

ществляется обычным методом рафинирования: обжиг металлического скрапа, растворение полученной окиси в азотной кислоте, очистка трибутилфосфатом, осаждение диураната аммония, кальцинирование, восстановление и гидрофторирование в тетрафторид урана, восстановление кальцием в закрытом автоклаве и регенерация шлака.

По этим методам работают две отдельные установки: на одной ведется переработка урана с изотопным обогащением до 3%, на другой — с более высоким обогащением.

Необходимость обеспечения ядерной безопасности на каждом из этих этапов процесса создала специфические технологические трудности и привела к созданию специальной аппаратуры, а именно: печи для обжига металлической стружки, установки для растворения азотной кислотой, установки для непрерывного осаждения, фильтрации и сушки, осадки диураната аммония, печи для восстановления и гидрофторирования, установки для регенерации шлака, описание которых, равно как и исследование в целях разработки этой аппаратуры, приводятся в последовательном порядке.

Инженерное проектирование установок началось в июне 1962 года. Установки должны войти в строй в мае 1964 года.

A/61 Francia

Estudio de los procedimientos de transformación de compuestos de uranio muy enriquecidos — proyecto y construcción de una instalación de tratamiento

por P. Nollet y P. Sarrat

Las instalaciones de tratamiento de uranio enriquecido de Cadarache tienen una doble finalidad: por un lado, transformar el hexafluoruro de uranio en metal o en óxido y, por el otro, recuperar el uranio contenido en los diversos desechos que se originan en el curso de las operaciones de transformación metalúrgica.

Los autores exponen los principios aplicados para proyectar dichas instalaciones e impartirles condiciones de seguridad. La seguridad nuclear se basa en la geometría de los aparatos de tratamiento.

A fin de perfeccionar los procedimientos tecnológicos aplicados en dichas instalaciones, a partir del año 1960 se emprendieron muchos estudios que, en algunos casos, han permitido hallar soluciones originales.

La transformación del hexafluoruro de uranio muy enriquecido se efectúa sea por inyección en fase gaseosa en amoníaco a bien por un procedimiento original de reducción directa a tetrafluoruro de uranio, por acción del hidrógeno.

Para recuperar el uranio contenido en los desechos metálicos de uranio-circonio, se recurre al ataque con ácido clorhídrico, seguido de un tratamiento del cloruro de uranio con flúor, a fin de obtener el uranio en forma de hexafluoruro.

Por su parte, el uranio contenido en los desechos de diverso carácter se recupera mediante un procedimiento clásico de refinación basado en la tostación de los desechos metálicos, la disolución del óxido obtenido en ácido nítrico, la purificación por extracción mediante fosfato de tributilo, la precipitación con amoníaco, la calcinación-reducción-fluoración, la calcioterapia y el tratamiento de las escorias.

Se aplica este procedimiento en dos instalaciones separadas: en una se trata el uranio de enriquecimiento inferior o igual a 3%, mientras que la otra se reserva para el uranio fuertemente enriquecido.

Para poner en práctica cada una de las etapas del procedimiento en condiciones de seguridad nuclear, fue preciso resolver problemas tecnológicos particulares y proyectar dispositivos especiales, entre ellos: un horno de tostación de virutas metálicas, un aparato de disolución en ácido nítrico, un aparato continuo de precipitación y un filtro secador para el diuranato de amonio, un horno de reducción-fluoración y un aparato de tratamiento de escorias; los autores describen sucesivamente todos estos aparatos, así como los estudios que precedieron a su construcción.

Las primeras obras de ingeniería civil se iniciaron en junio de 1962 y la puesta en servicio de la instalación estaba prevista para mayo de 1964.

Металлокерамический уран

Г. А. Меерсон, Г. П. Курбатов, Я. Д. Пахомов, Г. Н. Калинин,
Е. В. Рябин, Г. Л. Зверев

Исследования металлокерамической технологии изготовления урановых заготовок и изделий проводятся в последние годы в ряде стран (США, Великобритания, Франция и др.)^{1-7, 10}. Независимо от того, какими преимуществами или недостатками с производственной точки зрения обладает этот метод сравнительно с обычной технологией основанной на восстановительной выплавке и литье урана, исследования металлокерамической технологии представляют собой самостоятельный научный интерес, так как они выявляют ряд общих физико-химических и металлургических закономерностей, обогащающих наши знания об уране и его свойствах.

ПОЛУЧЕНИЕ ИСХОДНОГО ПОРОШКА УРАНА

В публикациях, посвященных порошковой металлургии урана, обращает на себя внимание прежде всего различный подход к выбору типа и метода изготовления исходного порошка урана. В некоторых работах¹ использован порошок, полученный гидрированием компактного литого урана с последующим дегидрированием порошкообразного гидроксида. Такой порошок состоит из мелких частиц неправильной формы с разветвленной поверхностью. Однако такой вариант удлиняет технологию, поскольку он добавляет к стандартной технологии производства литого урана дополнительно операции гидрирования и дегидрирования. Кроме того, мелкозернистый активный дегидрированный порошок с разветвленной поверхностью частиц обладает неприятным свойством легко окисляться и возгораться на воздухе.

В других публикациях²⁻⁷ описан метод получения порошка урана восстановлением его двуокиси кальцием в присутствии флюса — хлористого кальция. Этот способ широко используется для получения порошков некоторых тугоплавких металлов (титана, циркония, тория и др.).

Проведение этого процесса выше точки плавления урана приводит к получению металлического порошка, состоящего из оплавленных сферических частиц с гладкой поверхностью.

С другой стороны, известно, что добавки хлористого кальция при проведении процесса восстановления окислов кальцием выше температуры плавления хлористого кальция благоприятствуют образованию более крупных частиц порошка восстанавливаемого металла. На рис. 1 показана

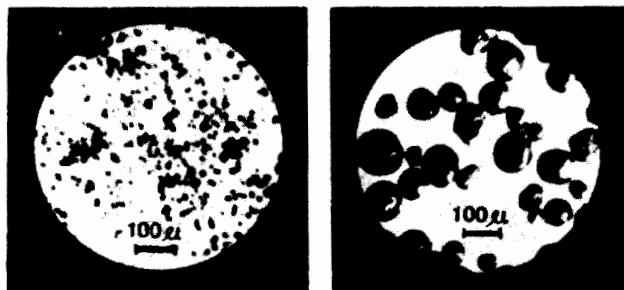


Рис. 1. Порошок урана, восстановленный без добавки CaCl_2 (а) и с добавкой CaCl_2

ны частицы двух партий уранового порошка, восстановленных кальцием из двуокиси без добавки хлористого кальция и с добавкой 6%-ного хлористого кальция в исходную шихту.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В начале исследований авторы провели термодимические расчеты и экспериментальные определения возможной максимальной температуры, могущей развиваться в шихте за счет выделения тепла реакции при взаимодействии двуокиси урана с кальцием.

Термический анализ показал, что скачок температуры, свидетельствующий о начале развития реакции с заметной скоростью, наблюдается при разогреве до 800°C . Поэтому авторы произвели термодимический расчет для 800°C применительно к шихте без добавки хлористого кальция. Этот расчет показал, что при 800°C по реакции $\text{UO}_2 + 2\text{Ca} = \text{U} + 2\text{CaO}$ выделяется 45 650 кал. Если предположить, что отсутствует потеря тепла во внешнюю среду, то указанное

количество тепла с учетом теплоемкости продуктов реакции может привести к разогреву шихты до температуры 1330°С. Экспериментально определены фактические максимальные температуры, развивающиеся в результате реакции в центре шихты в зависимости от величины загрузки (табл. 1). Шихта загружалась

Таблица 1. Температура, развивающаяся в шихте

Вес загрузки, кг	Максимальная температура в центре шихты, °С
0,2	950
2	1250
5 и выше	1270—1300

в тигли из нержавеющей стали, футерованные по внутренней поверхности окисью кальция, обогреваемые в электропечи.

Как видно, экспериментальные данные подтверждают термохимические расчеты и позволяют сделать вывод, что при любой величине загрузки исключена опасность саморазогрева шихты выше 1300°С.

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ФЛЮСА (CaCl₂) В ШИХТЕ НА ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЧАСТИЦ ПОРОШКА УРАНА

Как уже упоминалось, добавки хлористого кальция приводят к укрупнению частиц образующегося порошка металла. Механизм этого влияния, ранее рассмотренный для аналогичных реакций^{8,9}, заключается в основном в следующем.

Плохо влияние инертной тугоплавкой окиси кальция, разделяющей частицы образующегося металла и препятствующей их укрупнению.

2. В расплавленном хлористом кальции частично растворяется кальций, а также и двуокись урана.

Поэтому наличие расплава активизирует взаимодействие кальция с урановыми соединениями, а также перенос урана через расплав, что также способствует укрупнению его частиц. На рис. 2 показаны результаты экспериментов по изучению влияния количества хлористого кальция в шихте на гранулометрический состав получающегося порошка урана (при 50%-ном избытке кальция против теоретически необходимого). Как видно, изменением количества хлористого кальция можно весьма гибко влиять на гранулометрический состав уранового порошка. Например, из шихты, содержащей 1,5—3% хлористого кальция, получают порошки урана, в которых практически отсутствуют как мелкозернистая шламовая фракция (с размерами частиц меньше 0,005—0,010 мм), так и крупные корольки размерами больше 0,15—0,2 мм. Такие порошки, состоящие из тяжелых гладких сферических частиц металла, легко отделяются от побочных продуктов реакции (окись кальция, хлористый кальций и избыток кальция) обработкой водой и разбавленной азотной кислотой (которая, как известно, весьма медленно растворяет уран).

Правильная форма частиц металла и разнообразный набор частиц по величине благоприятствуют весьма плотной укладке. Относительная плотность достигает около 60% при свободной насыпке. Утряска относительно мало уплотняет порошок (табл. 2).

Таблица 2. Насыпной вес порошков урана

Количество CaCl ₂ в шихте, %	0	1,5	3	6	12	24	37
Насыпной вес без утряски	9,9	11,5	10,9	11,0	12,0	12,7	13,7
Насыпной вес с утряской	10,7	11,8	11,9	12,0	12,3	13,2	14,1

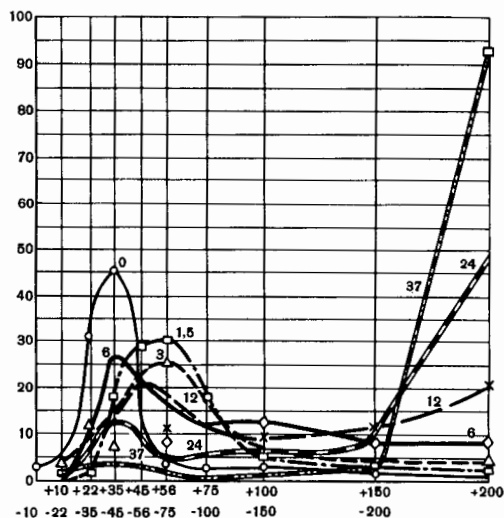


Рис. 2. Гранулометрические составы порошков урана (вес. % различных фракций) в зависимости от содержания CaCl₂ в шихте (1,5; 3; 6; 12; 24; 37%)

1. Расплавленный хлористый кальций растворяет часть окиси кальция, образующейся в результате реакции, и тем самым частично ослаб-

ляет влияние инертной тугоплавкой окиси кальция, разделяющей частицы образующегося металла, содержащее примеси кислорода в нем составляет 0,2—0,3% (или около 1% UO₂). Толщина окисных пленок в зависимости от степени окисленности порошка составляет 0,0025—0,005 мм. Уменьшение толщины окисных пленок достигается указанной выше обработкой порошка разбавленной азотной кислотой.

ГОРЯЧЕЕ ПРЕССОВАНИЕ

Высокий насыпной вес порошка создает возможности его быстрого уплотнения при горячем

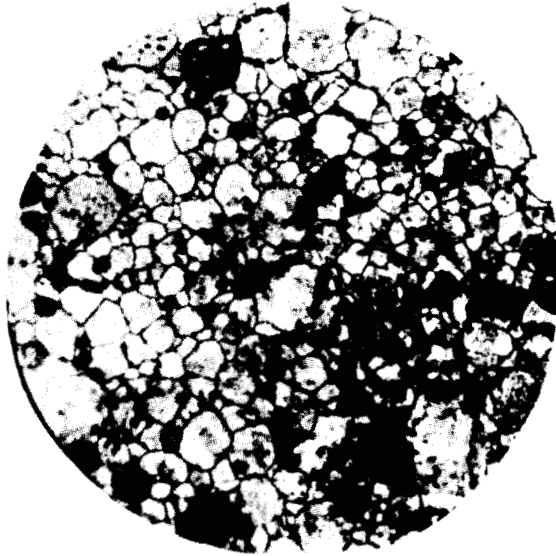


Рис. 3. Травленный микрошлиф горячепрессованного образца ($\times 200$)

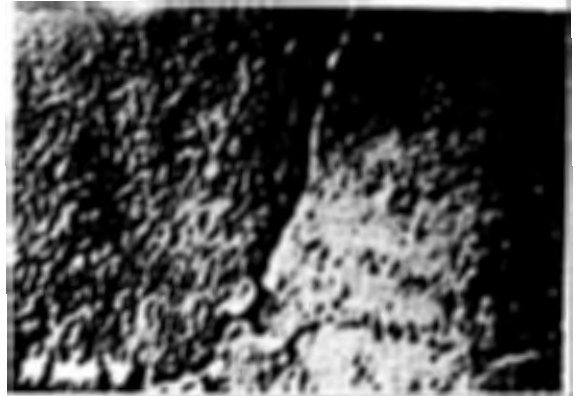


Рис. 4. Границы между частицами в горячепрессованном металле под электронным микроскопом ($\times 8000$)



Рис. 5. Микрошлиф горячепрессованного образца после циклической термообработки; не травлен ($\times 500$)

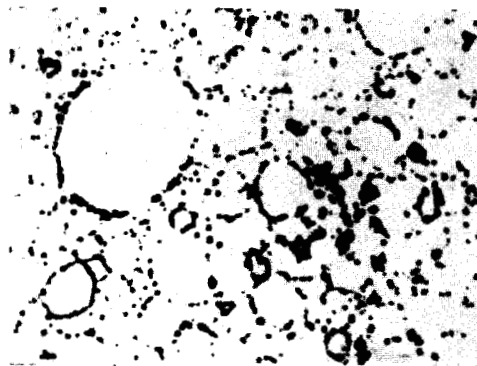


Рис. 6. Горячепрессованный образец, отожженный при 950°C ; не травлен ($\times 200$)

прессовании и позволяет осуществлять этот процесс в открытых стальных пресс-формах при предварительном смачивании порошка бензином или уайт-спиритом с целью вытеснения воздуха из пор между частицами порошка в процессе подогрева при горячем прессовании.

Химические анализы показали, что примесь углерода в образцах, подвергнутых горячему прессованию, не превышает 0,04—0,06%, следовательно, использование указанных жидких углеводородов для смачивания порошка вполне допустимо. При давлении около 5 т/см² при 500°С удается практически полностью уплотнить материал до беспористого состояния.

На рис. 3 показан микрошлиф структуры горячепрессованной урановой заготовки. Видна беспористая структура с плотно прилегающими друг к другу частицами исходного порошка, каждая из которых состоит из многих кристаллитов. На рис. 4 показан электронографический снимок нетравленного шлифа горячепрессованного образца на участке межчастичной границы.

Горячепрессованные образцы, обладающие квазиизотопной мелкокристаллической структурой, практически не изменяют размеров и формы в результате циклического изменения температур в α -области. После 1000 циклов изменения температуры в пределах 20—500°С диаметр образца увеличился на 0,4%, а высота уменьшилась на 0,25%. Микроструктура образца, подвергнувшегося циклической термообработке, показана на рис. 5. Устойчивость форм-размеров горячепрессованных образцов подтверждается также и радиационными испытаниями.

Однако физико-механические свойства горячепрессованных заготовок (табл. 3), связанные с наличием в их структуре сетки окисных пленок, недостаточны для противодействия большим термическим напряжениям, которые могут

Таблица 3. Некоторые свойства горячепрессованных заготовок

Удельный вес, г/см ³	Твердость НВ, кг/см ²	Прочность при растяжении σ_B , кг/мм ²	Относительное удлинение δ , %
18,7—18,9	250—260	До 40	До 0,15
Теплопроводность λ , кал/см·сек·°С	До 150°С 0,065	300°С 0,07	500°С 0,077

Таблица 4. Давление выдавливания, т/см²

Температура, °С	Степень обжатия, %			
	80	89	91,7	95,8
500	—	8	10	13,3
550	5	7	8,3	11,8
600	—	6	7,2	10,5
640	—	5,8	6,8	10,3

иногда развиваться в урановых изделиях при их эксплуатации. Исследованы два пути обработки горячепрессованных заготовок с целью разрушения сплошности окисных пленок: термической обработкой и обработкой давлением (выдавливанием) в сочетании с термической обработкой.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Изучалось влияние отжига в γ -фазе, а также закалки из γ - и β -фазы. На рис. 6 показан нетравленный шлиф горячепрессованного образца, отожженного при 950°С. Видно, что в результате отжига сплошная сетка окисных прослоек разрушилась и превратилась в отдельные точечные включения окислов. Это явление можно объяснить миграцией и коагуляцией окисных включений вследствие повышенной

Таблица 5. Свойства металлокерамического урана в зависимости от условий термомеханической обработки

Условия обработки	Растяжение			Сжатие		Кручение	
	σ_B , кг/мм ²	σ 0,2, кг/мм ²	δ , %	σ , кг/мм ²	δ , %	τ_{max} , кг/мм ²	φ° , угол закручивания
Горячее прессование	20—40	—	0,15	53—64	0	—	—
Горячее прессование + γ -отжиг + β -закалка	50	38	2—3,5	—	—	—	—
Горячее прессование + γ -отжиг + α -выдавливание + β -закалка	75—85	36,5—38	15—20	—	—	86—86,5	460—545
Горячее прессование + α -выдавливание + β -закалка	75—85	—	10—15	—	—	—	—
Горячее прессование + α -выдавливание + γ -отжиг + β -закалка	78—85	46—52	8,6—13	—	—	85,4—86,6	640—670

растворимости кислорода в γ -урани и его диффузией при 950°C .

Закалка после отжига из γ - или β -фазы, а также и с последующим отжигом в α -фазе в дополнение к разрыву сплошности окисных пленок приводят к образованию мелкозернистой квазиизотропной структуры (рис. 7).

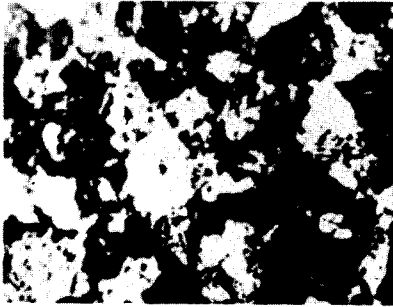


Рис. 7. Травленный шлиф горячепрессованного урана, отожженного при $900\text{--}950^\circ\text{C}$, закаленного при $750\text{--}790^\circ\text{C}$ и отожженного при 600°C ($\times 200$)

Из табл. 5 видно, что отожженный и закаленный металл обладает более высокой прочностью и пластичностью ($\sigma_{\text{в}} \sim 50 \text{ кг/мм}^2$ и δ до $3,5\%$) по сравнению с исходными горячепрессованными заготовками.

ОБРАБОТКА ДАВЛЕНИЕМ (ВЫДАВЛИВАНИЕ) С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМООБРАБОТКОЙ

Использование горячепрессованных металлокерамических заготовок для выдавливания из них прутков с последующей термообработкой приводит к достижению высоких механических свойств металла. Обработка давлением, разрушая сплошные межчастичные окисные пленки и превращая их в мелкие изолированные включения, является более эффективной, чем описанная выше одна термическая обработка.

Предшествующий отжиг в γ -фазе, который, как указано выше, разрушает сплошность окисных пленок, облегчает действие обработки давлением в направлении повышения механических свойств металла, как показано на рис. 8. В результате выдавливания прутка из горячепрессованной заготовки, предварительно отожженной в γ -области, уже после 70% -ного обжатия с последующей термообработкой достигается прочность около 75 кг/мм^2 при удлинении $10\text{--}12\%$. В то же время выдавливание при тех же условиях из заготовки, не подвергавшейся предварительному γ -отжигу, приводит к повышению прочности лишь до $45\text{--}50 \text{ кг/мм}^2$. Однако повышение степени обжатия при выдавливании до 95% приводит к достижению одинаковых максимальных свойств ($\sigma_{\text{в}} = 80 \text{ кг/мм}^2$ и $\delta = 15\%$) как с предварительным γ -отжигом,

так и без него, что объясняется эффективным разрушением и измельчением окисных включений при высокой степени обжатия.

В выдавленных образцах рентгеновские исследования показывают текстуру с осью (010), параллельной направлению выдавливания. Нагрев в β -области (700°C) ликвидирует текстуру. Закалка из β -области приводит к мелкозернистой квазиизотропной структуре, а циклическая термообработка при $20\text{--}500^\circ\text{C}$ таких закаленных образцов не приводит к изменениям формы и размеров, так же как и для горячепрессованных образцов.

В табл. 4 показаны величины давлений выдавливания при экструдировании прутков из горячепрессованных заготовок при различных температурах и степенях обжатия. В табл. 5 показаны свойства выдавленных и термообработанных образцов. В результате сочетания определенных условий выдавливания и термообработки достигаются высокие прочностные и пластические свойства при квазиизотропной и мелкозернистой структуре, обуславливающей стабильность в отношении термических циклов и дей-

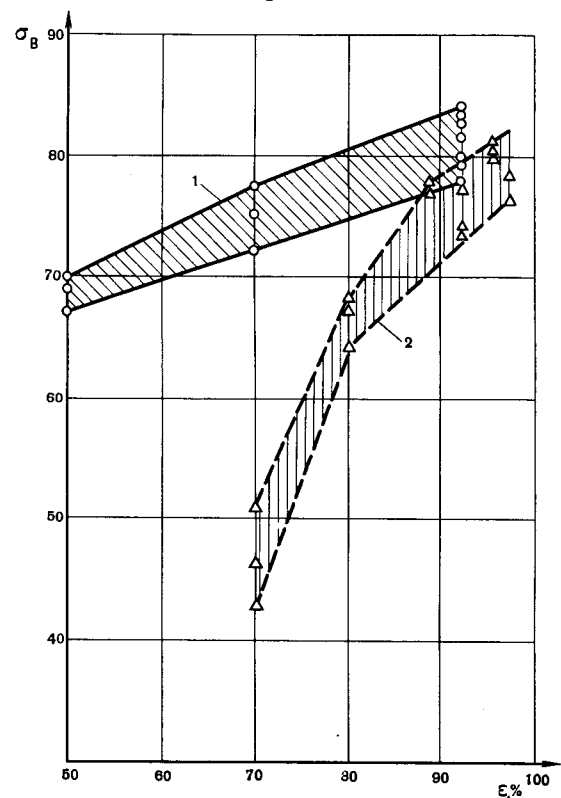


Рис. 8. Зависимость предела прочности при растяжении выдавленного металлокерамического урана от степени обжатия (ϵ) и условий термической обработки:

1 — γ -отжиг, α -выдавливание, β -закалка;
2 — α -выдавливание, β -закалка

ствия облучения. Прочность достигает $\sigma_{\text{в}} = 80\text{--}85 \text{ кг/мм}^2$, удлинение $\delta = 15\text{--}20\%$, угол при кручении до $640\text{--}670^\circ$.

Метод порошковой металлургии позволяет также видоизменять свойства металла путем увеличения количества дисперсионно распределенных в нем упрочняющих окисных включений, а также путем введения любых легирующих добавок в исходный порошок.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. H. Hausner and J. L. Zambrow. Nucl. Sci. and Engng, *1*, 92—101 (1956).
2. Б. Копельман. Основные вопросы теории процессов восстановления тория и урана. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955, P/531, т. 8, М., Metallurgizdat, 1958, стр. 213.
3. J. H. Buddery and H. J. Hedger. Progress in Nuclear Energy, Metallurgy and Fuels, S. V., vol. *1*, No. 1, London, 1956, pp. 3—15.
4. J. H. Buddery and H. J. Hedger. Progress in

- Nuclear Energy, Metallurgy and Fuels, S. V., vol. *1*, No. 1—3, London, 1956, pp. 24—32.
5. J. Dubuisson, A. Honyvet, E. Le Bulbin, R. Lucas et C. Moranville. Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, P/1162, United Nations, New York (1959).
 6. Four vertical pour la preparation des metaux reduceurs, Description, Exposition de Geneva, ONU, France, Commissariat a l'energie atomique (1958).
 7. H. Lloyd and J. Williams. Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, P/1470, United Nations, New York (1959).
 8. Г. А. Меерсон и А. Н. Зеликман. Металлургия редких металлов. М., Metallurgizdat, 1955.
 9. Г. А. Меерсон. Порошковая металлургия тория. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, 1955, P/635, т. 8, М., Metallurgizdat, 1958, стр. 213.
 10. G. Gizeron und J. Peix. Planseeber. Pulvermetallurgie, *10*, 137—143 (1962).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/336 USSR

Uranium prepared by powder metallurgy techniques

By G. A. Meerson *et al.*

The preparation of uranium by powder metallurgy techniques, and its thermomechanical treatment, have been under study for many years in a number of countries.

The powder metallurgy method makes it possible, by controlling the particle size of the starting powder, to influence both the grain size of the metal in solid bodies made of uranium and the number of oxide inclusions and the way in which they are distributed through the metal. The inclusions are introduced into the structure of the solid metal from oxide films formed on the starting-powder particles.

The network of oxide films pervading the structure of dense sintered or hot-pressed billets reduces their ductility and strength. Study of this point was one of the aims of the work described in this paper, which gives the results of experiments carried out on metal obtained by hot-pressing uranium powder.

Billets produced by hot pressing in stainless steel dies are practically non-porous. Its high stability under cyclic temperature changes results from the fine-grained quasi-isotropic structure of the hot-pressed metal.

Variation of the conditions of thermomechanical treatment of hot-pressed billets causes a change in their structure, eliminates the embrittling effect of the oxide inclusions and enables the properties of the solid metal to be varied over a wide range.

Tables and figures presented in the paper show the effect of the amount of flux (CaCl_2) in the charge ($\text{UO}_2 + \text{Ca}$) on the uranium-powder particle-size distribution, as well as on the shape of the particles, on the structure of the metal, on the way in which

the oxide inclusions are distributed, and, finally, on the mechanical properties of uranium prepared by powder metallurgy techniques as a function of thermomechanical treatment conditions.

A/336 URSS

Préparation d'uranium par métallurgie des poudres

par G. A. Meerson *et al.*

Les recherches sur l'uranium fritté et son traitement thermomécanique se poursuivent depuis de nombreuses années dans différents pays.

Dans la méthode de la métallurgie des poudres on peut, en réglant la dimension des particules de la poudre de départ, agir sur la grosseur des grains dans les pièces fabriquées en uranium de même que sur la quantité et le caractère de la distribution des inclusions d'oxydes introduites dans la structure métallique compacte sous la forme de films d'oxydes revêtant les particules de la poudre initiale.

Le réseau de films d'oxydes intégré à la structure des pièces compactes frittées ou pressées à chaud diminue leur plasticité et leur solidité. Ce problème constitue l'un des objets des travaux décrits dans le mémoire. Les auteurs donnent les résultats d'études sur le métal obtenu par pressage à chaud de poudre d'uranium.

Le pressage à chaud de la poudre dans des matrices en acier inoxydable donne des billettes pratiquement non poreuses. La structure à grains fins quasi-isotrope du métal pressé à chaud lui assure une bonne tenue aux variations cycliques de température.

La variation des conditions du traitement thermomécanique des billettes pressées à chaud produit une modification de leur structure, élimine l'influence fragilisante des inclusions de films d'oxydes et permet

de modifier dans de larges limites les propriétés du métal compact.

Les tableaux et les figures du mémoire montrent l'influence de la quantité de fondant (CaCl_2) dans la charge initiale ($\text{UO}_2 + \text{Ca}$) sur la composition granulométrique de la poudre d'uranium réduit, la forme des particules de poudre, la structure du métal, la distribution des inclusions d'oxyde et les propriétés de l'uranium fritté en fonction des conditions du traitement thermomécanique.

A/336 URSS

El uranio metalocerámico

por G. A. Meerson *et al.*

Se han realizado investigaciones sobre el uranio metalocerámico y su elaboración termomecánica durante muchos años, en diversos países.

El método de la metalurgia de polvos, mediante el control de las dimensiones de las partículas del polvo de partida, permite influir, tanto en el tamaño de grano de las piezas de uranio, como en la cantidad y en la naturaleza de la dispersión de las inclusiones de óxidos, introducidas en la estructura del metal compacto por las películas de óxido de la partículas del polvo de partida.

La red de películas de óxido que atraviesa la estructura de los materiales sinterizados reduce su plasticidad y su resistencia. El estudio de este problema constituye uno de los temas del presente trabajo. En la memoria se describen las investigaciones sobre el metal obtenido a partir del material preparado por presión en caliente del polvo de uranio.

Por prensado del polvo en caliente, en moldes de acero, se obtienen materiales prácticamente sin poros. La estructura de grano fino, casi isotrópica, del metal prensado en caliente, le proporciona su gran estabilidad frente a las variaciones cíclicas de la temperatura.

La variación de las condiciones de elaboración termomecánica de los materiales obtenidos por prensado en caliente produce la variación de su estructura, elimina la tendencia a la fragilidad que producen las películas de óxido y permite variar las propiedades del metal compacto dentro de amplios límites.

Las tablas y las figuras de la memoria muestran la influencia de la cantidad de fundente (CaCl_2) de la carga inicial ($\text{UO}_2 + \text{Ca}$) sobre la composición granulométrica del polvo de uranio reducido, la forma de las partículas del polvo, la estructura del metal, la dispersión de las inclusiones de óxido y las propiedades del uranio metalocerámico en función de las condiciones de elaboración termomecánica.

Diffusion bonding of uranium and magnesium by means of intermediate layers

By V. Kraus*

The immiscibility of uranium and magnesium in the solid state excludes the possibility of their direct diffusion bonding. Joints of uranium and magnesium of a certain strength obviously could be obtained by means of the pressure welding technique; however, a large amount of local deformation would result which is not always permissible for practical applications.

The research carried out was aimed mainly at verifying the possibility of diffusion welding of uranium and magnesium by means of thin intermediate layers of a third metal. The shear strength of the welds was tested at room temperature and temperatures around 500 °C and the stability of the welds in the course of prolonged annealing at these temperatures was examined.

MATERIALS AND EXPERIMENTAL PROCEDURE

The selection of metals for use as intermediate layers, was restricted by two fundamental requirements:

(a) A relatively low absorption cross section for thermal neutrons;

(b) Metallurgical affinity to uranium and magnesium, which would permit the assumption of interdiffusion.

The following metals were thus selected for the intermediate layer: aluminium, copper, nickel and zirconium.

All materials used were of high purity grade (>99.85%). Uranium and magnesium were in the form of cylinders, 6 mm in diameter and 2 to 8 mm high; aluminium and zirconium intermediate layers were formed from metal foils; copper and nickel layers were obtained by electroplating the uranium. The thickness of the copper, nickel and zirconium intermediate layers was about 15 μ , and the aluminium intermediate layers 8 and 42 μ thick. The adhesion of electroplated copper and nickel layers to the uranium cylinders was enhanced by short-time vacuum annealing (about 1 h) at 600 °C.

Weld surfaces were mechanically polished, the last operation being fine grinding with abrasive paper. Samples were then degreased in absolute ethyl alcohol.

The assemblies, uranium-intermediate layer-magnesium, were pressed in special containers under a

specific load of 1 000 kg/cm² (in this operation, the height of magnesium cylinder was reduced by about 5%); this initial pressure was fixed in the containers by means of a threaded sleeve.

Diffusion welding of the samples in the containers was carried out in a tube furnace at temperatures of 400 to 600 °C (according to the type of intermediate layer) usually for a time of 2 h, in vacuum or in a stream of argon. The temperature was controlled to within ± 5 °C.

After diffusion welding, part of the samples were subjected to prolonged heating. The uranium-intermediate layer-magnesium weldments were sealed in steel tubes filled with technical argon, and these tubes were then annealed in a chamber furnace for 810 h at 500 °C.

Heat treatment of the samples was followed by measurement of the shear strength of the bond and metallographic observation of the weld zone.

The shear strength was measured by means of a special arrangement (Fig. 1) on a tensile test machine of 0.5 ton maximum load. The magnesium cylinder was clamped in the measuring arrangement and the free uranium cylinder was radially loaded by a movable jaw, whose edge was placed against the weld boundary. The strength of some of the samples was measured at 500 °C; a divided heating furnace with protective atmosphere was used for this purpose, the clamping arrangement with samples and thermocouple being inserted into this furnace.

Measurements were repeated, usually three to five times, for constant diffusion annealing parameters. The strength values given are the arithmetic mean of all measurements carried out under the same conditions. The mean scatter of the values observed was relatively high, generally in the range of 20-30%.

RESULTS OF EXPERIMENTS

Uranium-aluminium-magnesium bonds

Even during initial sorting experiments, substantial differences were observed in the results, depending on the thickness of the aluminium foil used. Shear strength tests of the welds were therefore carried out for two thicknesses of the foil, 8 and 42 μ .

Results of cold strength measurements of welds after 2 h of diffusion annealing and after prolonged

* Institute of Nuclear Research, Řež, near Prague.

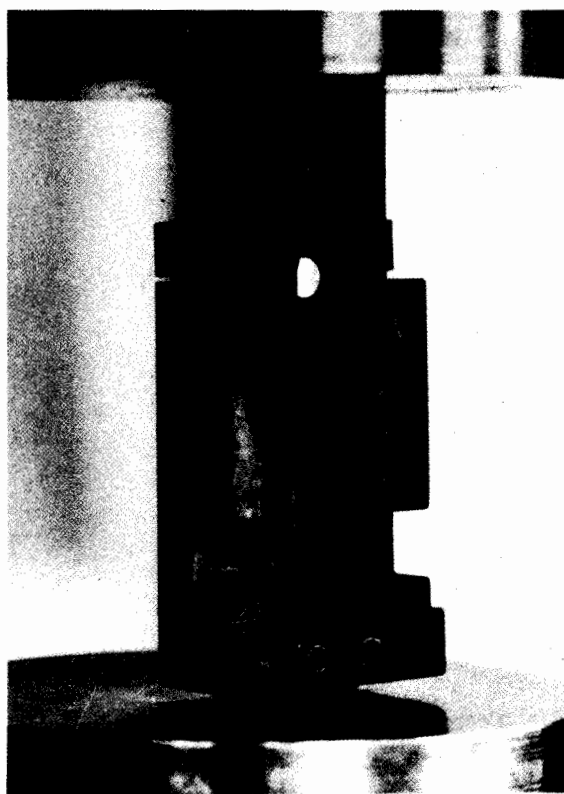


Figure 1. Apparatus for diffusion bond shear strength measurements

annealing for 810 h at 500 °C are given in Table 1, and strength values at 500 °C after the same heat treatment are given in Table 2. The results indicate that thin aluminium intermediate layers (8 μ) form more stable welds of uranium with magnesium than do the thick layers. The reason for this was found by microscopic investigation.

On diffusion at temperatures above 410 °C, growth of the layer of uranium-aluminium intermetallic compounds is very rapid. The reaction of a thin aluminium layer with uranium predominates over its interaction with magnesium. The appearance of the weld zone after two or more hours of diffusion annealing at temperatures above and below the eutectic point of the aluminium-magnesium system (437 °C) is the same (Fig. 2), and does not vary even in the course of prolonged annealing at 500 °C.

Table 1. Cold shear strength of uranium-aluminium-magnesium bonds after diffusion welding for 2 h and prolonged annealing for 810 h at 500 °C

Aluminium interlayer thickness (μ)	Temperature of diffusion welding (°C)	Shear strength (kg/cm ²)	
		After welding	After prolonged annealing
8	410	314	—
	465	461	483
42	410	127	122
	465	675	544

Table 2. Shear strength of uranium-aluminium-magnesium bonds at 500 °C after diffusion welding for 2 h and prolonged annealing for 810 h at 500 °C

Aluminium interlayer thickness (μ)	Temperature of diffusion welding (°C)	Shear strength (kg/cm ²)	
		After welding	After prolonged annealing
8	415	54	—
	465	55	—
	495	61	—
	465	—	72
	495	—	70
42	~ 30% of samples lost cohesion during heating up to the test temperature		

The single component of the diffusion zone is in this case a layer of stable intermetallic compounds of uranium and aluminium. The cohesion of this layer with uranium is greater than with magnesium; in strength tests, rupture always took place near the boundary of the layer with magnesium.

Aluminium intermediate layers of greater thickness (42 μ) contain larger amounts of free aluminium: by sub-eutectic welding (i.e., below 437 °C), layers of solid solutions and intermetallic phases are formed and at welding temperatures above 437 °C a layer of a eutectic alloy is formed at the aluminium-magnesium interface in addition to a layer of uranium-aluminium intermetallic compounds. The strength of the weld is in these cases given mainly by the properties of the aluminium-magnesium phases: the strength of the eutectic alloy is far greater than that of layers formed by sub-eutectic treatment. At temperatures above 437 °C the strength of the bond is of course minimal, due to the presence of a liquid phase. On prolonged heating around 500 °C, the aluminium portion, which has not reacted with the uranium, passes gradually into a solid solution with magnesium. It is interesting, that this process does not essentially influence the shear strength of the welds, as shown in Table 1.

Uranium-copper-magnesium and uranium-nickel-magnesium bonds

Results of experiments with copper and nickel intermediate layers are similar; shear strength values under differing conditions of diffusion treatment and measuring conditions are given in Tables 3-6.

The results show that shear strength increases with the temperature of diffusion annealing, especially when welding is carried out under the eutectic point of the CuMg₂-Mg or Mg₂Ni-Mg systems (485 or 507 °C). At sub-eutectic diffusion welding temperatures, interaction of the intermediate layer with magnesium prevails—the rate of the diffusion reaction of copper and nickel with magnesium is evidently substantially greater than with uranium. With diffusion treatment at super-eutectic temperatures, the region around the boundary of the intermediate layer with magnesium melts, and then solidifies as

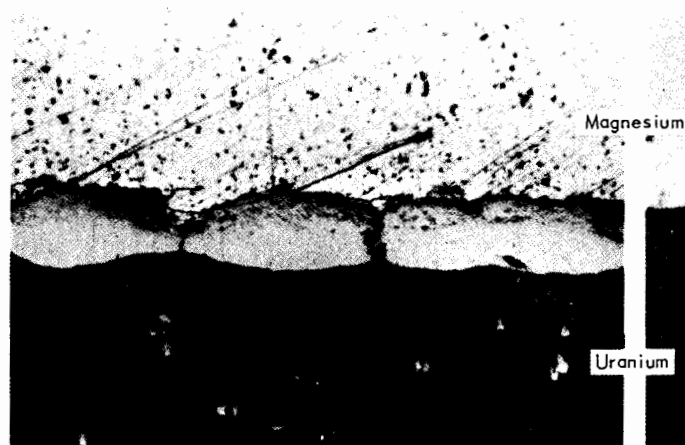


Figure 2. Diffusion bond between uranium and magnesium formed by an 8μ thick aluminium intermediate layer after annealing for 1 h at 435°C (unetched, $\times 380$)

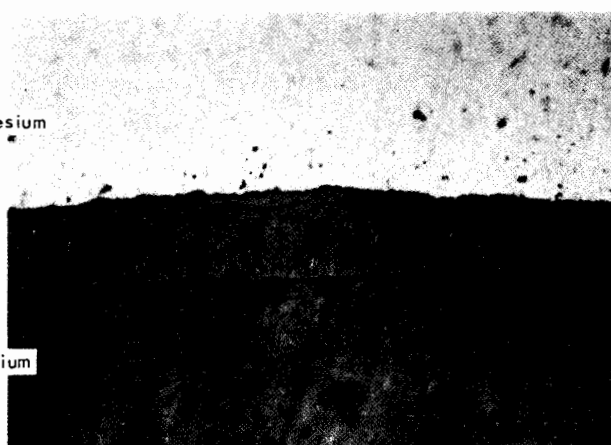


Figure 3. Diffusion bond uranium-zirconium-magnesium after annealing for 4 h at 550°C (unetched, $\times 460$)

Table 3. Cold shear strength of uranium-copper-magnesium and uranium-nickel-magnesium bonds after diffusion welding for 2 h

Temperature of diffusion welding ($^\circ\text{C}$)	Shear strength (kg/cm^2)	
	U-Cu-Mg bonds	U-Ni-Mg bonds
440	130	—
450	169	—
460	178	—
475	204	173
490	298	276
515	406	286
530	385	—
570	—	397

Table 4. Cold shear strength of uranium-copper-magnesium and uranium-nickel-magnesium bonds after diffusion welding for 2 h and prolonged annealing for 810 h at 500°C

Temperature of diffusion welding ($^\circ\text{C}$)	Shear strength (kg/cm^2)	
	U-Cu-Mg bonds	U-Ni-Mg bonds
470	608	571
535	552	606

Table 5. Shear strength of uranium-copper-magnesium bonds at 500°C after diffusion welding for 2 h and prolonged annealing for 810 h at 500°C

Temperature of diffusion welding ($^\circ\text{C}$)	Shear strength (kg/cm^2)	
	After welding	After prolonged annealing
455	All samples lost cohesion during heating up to the test temperature	—
530	Half of samples lost cohesion during heating up to the test temperature	—
530	—	27

Table 6. Shear strength of uranium-nickel-magnesium bonds at 500°C after diffusion welding for 2 h and prolonged annealing for 810 h at 500°C

Temperature of diffusion welding ($^\circ\text{C}$)	Shear strength (kg/mm^2)	
	After welding	After prolonged annealing
475	25	—
530	61	—
530	—	74

a eutectic alloy forms. On prolonged heating to around 500°C the behaviour of both intermediate layers differs according to the temperature of the eutectic point. The uranium-copper-magnesium joint is already above the $\text{CuMg}_2\text{-Mg}$ eutectic point at 500°C . Since copper (and nickel) does not form solid solutions with magnesium, the volume of the eutectic alloy does not decrease in the course of annealing as in the case of aluminium layers. The eutectic alloy, however, penetrates rapidly into the magnesium along grain boundaries. During this process, the thickness of the eutectic alloy layer decreases at some points of the weld boundary to a minimum, and at these points magnesium adheres directly to a thin UCu_5 layer. This may explain the fact which is evident in Table 5, that during prolonged annealing the uranium-copper-magnesium joints attain some hot strength. In the case of uranium-nickel-magnesium joints, eutectic Mg_2Ni lamellae coagulate during the course of annealing at 500°C into smaller or larger rounded particles, which, however, penetrate into the magnesium far deeper than the original thickness of the eutectic alloy layer. When the temperature of 507°C is exceeded, penetration of the molten eutectic alloy into magnesium may be expected, as in the case of the copper interlayer.

Uranium-zirconium-magnesium bonds

Since phase transformations only take place in the uranium-zirconium and magnesium-zirconium

systems at temperatures above 600 °C, and interdiffusion of these metals is relatively slow, it was possible to study the treatment of uranium-zirconium-magnesium welds over a wider range of temperatures and times. Shear strength values are shown in Tables 7-9.

Table 7. Cold shear strength of uranium-zirconium-magnesium bonds after diffusion welding under various conditions

Diffusion welding		Shear strength (kg/cm ²)
Temperature (°C)	Time (h)	
500	2	55
550	2	115
575	2	162
585	3	207
	5	245
	17	322
590	1	153
	2	192
	4	245
	24	331

Table 8. Cold shear strength of uranium-zirconium-magnesium bonds after diffusion welding for 2 h and prolonged annealing for 810 h at 500 °C

Temperature of diffusion welding (°C)	Shear strength (kg/cm ²)
550	314
570	282

Table 9. Shear strength of uranium-zirconium-magnesium bonds at 500 °C after diffusion welding for 2 h and after prolonged annealing for 810 h at 500 °C

Temperature of diffusion welding (°C)	Shear strength (kg/cm ²)	
	After welding	After prolonged annealing
550	46	—
570	44	—
590	37	—
570	—	50

From Table 7, a distinct dependence of shear strength on duration and temperature of the diffusion treatment was observed. No separate phases were observed in the weld zone in microsections; interaction of zirconium with uranium and magnesium evidently was limited to the formation of solid solutions, as was also indicated by microhardness measurements. A typical cross section of the weld zone is shown in Fig. 3. In strength tests, rupture usually occurred along both weld boundaries, i.e., the uranium-zirconium and magnesium-zirconium boundaries (at higher temperatures and longer durations of diffusion annealing, the portion of rupture

along the zirconium-magnesium boundary was slightly greater). This shows, that the strengths of diffusion bonds of uranium-zirconium and magnesium-zirconium are close.

TIME-TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE BOND STRENGTH

The experiments carried out—especially with the uranium-zirconium-magnesium bonds, which were investigated over a wider range of diffusion welding conditions—have shown the dependence of the shear strength of the bond on the temperature and duration of the diffusion treatment.

Two stages are usually distinguished [1] when explaining the mechanism of diffusion welding:

(a) When the welded pair are compressed, surface irregularities are flattened, primary points of contact are formed, their area depending on the magnitude of the applied pressure. However, the deformation caused, does not exceed the value at which spontaneous welding of the pair would occur in the case under consideration.

(b) In the subsequent heating period, the diffusion of material forms transition regions between the crystal lattices at their points of contact and real welding is accomplished. Gaps between primary contact bridges are at the same time filled with diffusing atoms and thus the welded area gradually increases in size; macroscopically this means that the axial or shear strength of the weld increases.

A relation based on this conception of the mechanism of diffusion welding has been derived, describing the dependence of the bond strength on the time and temperature of the diffusion treatment. In this derivation, some simplifying assumptions have been made:

(a) In the course of the diffusion process no Kirkendall porosity occurs and no brittle intermetallic phase is formed, which would decrease the strength of the joint.

(b) In the temperature range under investigation, no phase changes occur in the system, which would influence the kinetics of the diffusion process (i.e., its activation energy does not vary).

(c) For the formation of transition regions and for filling the gaps between crystal lattices to be joined, a certain amount of material is required, which is transported by diffusion into the neighbourhood of the interface. The amount of material, which is instrumental in attaining and further increasing the cohesion of the joint, may be expressed in terms of the amount of the diffusing component in a thin layer of discrete thickness l on the weld boundary (of unit area $q = 1 \text{ cm}^2$). Thus

$$s = \int_0^l c dx \quad (1)$$

where c is the concentration of the diffusing substance in the vicinity of the weld. The limiting amount of substance, which will fill all the cavities by diffusion transport into the weld zone, and form a weld along the whole boundary area (and thus lead to maximum

Table 10. Dependence of the diffusion bond relative strength on the magnitude of $K\sqrt{t}$

$K\sqrt{t}$	$\left(\frac{\tau}{\tau_{\max}}\right)^n$	$K\sqrt{t}$	$\left(\frac{\tau}{\tau_{\max}}\right)^n$	$K\sqrt{t}$	$\left(\frac{\tau}{\tau_{\max}}\right)^n$	$K\sqrt{t}$	$\left(\frac{\tau}{\tau_{\max}}\right)^n$	$K\sqrt{t}$	$\left(\frac{\tau}{\tau_{\max}}\right)^n$
0.05	0.0282	0.70	0.3870	1.7	0.6860	4.0	0.8604	12	0.9530
0.10	0.0564	0.75	0.4110	1.8	0.7018	4.5	0.8757	14	0.9598
0.15	0.0846	0.80	0.4338	1.9	0.7160	5.0	0.8879	16	0.9648
0.20	0.1128	0.85	0.4556	2.0	0.7291	5.5	0.8980	18	0.9687
0.25	0.1410	0.90	0.4761	2.2	0.7520	6.0	0.9063	20	0.9718
0.30	0.1693	0.95	0.4956	2.4	0.7715	6.5	0.9136	30	0.9810
0.35	0.1975	1.00	0.5140	2.6	0.7882	7.0	0.9197	40	0.9859
0.40	0.2256	1.1	0.5476	2.8	0.8027	7.5	0.9250	50	0.9887
0.45	0.2537	1.2	0.5776	3.0	0.8153	8.0	0.9297	60	0.9908
0.50	0.2816	1.3	0.6042	3.2	0.8265	8.5	0.9337	70	0.9918
0.55	0.3090	1.4	0.6281	3.4	0.8364	9.0	0.9375	80	0.9931
0.60	0.3359	1.5	0.6494	3.6	0.8453	9.5	0.9407	90	0.9936
0.65	0.3619	1.6	0.6687	3.8	0.8532	10.0	0.9437	100	0.9944

strength of the joint) is then given by the limiting relation

$$s_{\max} = c'l$$

where c' is the limiting concentration of the diffusing component.

(d) Depending on the duration of the diffusion process (t) and the distance (x) from the boundary (for $x > 0$), the concentration of the diffusing substance in the vicinity of the weld varies according to the relation

$$c = c' \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (2)$$

D being the coefficient of diffusion at the given temperature.

(e) It is assumed, that the strength of the joint (τ) is a function of the amount of substance which passes into the weld zone by diffusion and that this function can be approximated to a parabolic relation:

$$\tau^n = a s \quad (3)$$

n and a being constants.

(f) The deformation, which takes place during the initial compression of the pair to be welded, is far smaller than the threshold deformation, under which spontaneous pressure welding takes place.

By combining Eqs. (1) and (2) the amount of material which has diffused into a layer of thickness l (for $q = 1 \text{ cm}^2$) is obtained:

$$s = c' \int_0^l \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] dx = 2c' \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} I \left(\frac{l}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (4)$$

where

$$I \left(\frac{l}{2\sqrt{Dt}} \right) = \left[1 - \exp \left(-\frac{l^2}{4Dt} \right) \right] + \left(\frac{l}{2\sqrt{Dt}} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{l}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

With respect to Eq. (3), the following applies for the strength of the weld:

$$\tau^n = 2ac' \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} I \left(\frac{l}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (5)$$

and for the maximum strength of the joint

$$\tau_{\max}^n = a c' l \quad (6)$$

By introducing and inserting a single parameter for l and D

$$K = (2\sqrt{D})/l \quad (7)$$

the relation for relative strength is finally obtained:

$$\left(\frac{\tau}{\tau_{\max}} \right)^n = \frac{K\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} I \left(\frac{1}{K\sqrt{t}} \right) \quad (8)$$

The form of the dependence of relative strength on $K\sqrt{t}$ is shown in Table 10. It appears that for short durations of diffusion treatment, namely $t < \sim 0.4/K^2$, $I(1/K\sqrt{t})$ is approximately equal to unity and, therefore, the strength depends on time according to a simple exponential relation

$$\tau^n = \text{const} \sqrt{t} \quad (9)$$

The dependence of K on temperature follows from the temperature dependence of the diffusion coefficient, i.e.,

$$D = D_0 \exp [-Q/(RT)]$$

so that by inserting Eq. (7), the relationship

$$K = K_0 \exp [-Q/(2RT)] \quad (10)$$

is obtained.

Equations (8) and (10) thus give the dependence of the relative strength of the weld on the duration and temperature of the diffusion treatment, as long as the assumptions listed above are fulfilled.

The strength of a diffusion bond, uranium-intermediate layer-magnesium, is determined by the strength of the weaker joint of one of the two pairs. The validity of Eq. (8) for the time-temperature dependence of this type of diffusion bond also may be assumed therefore.

The data on uranium-zirconium magnesium bonds given in Table 7 were interpreted according to the theoretical derivation of the time-temperature dependence of the diffusion weld strength. By calculation and graphical comparison of the theoretical dependence given by Eqs. (8) and (10) with experimental results, the constants of these equations were determined for welds formed in the temperature range 500 to 590 °C:

$$n = 1$$

$$\tau_{\max} = 415 \text{ kg/cm}^2$$

$$K_0 = 5.7 \times 10^2$$

$$Q = 37\,500 \text{ cal/g atom.}$$

The comparison, shown in Fig. 4, indicates that there is good agreement between experimental results and the theoretically derived dependence.

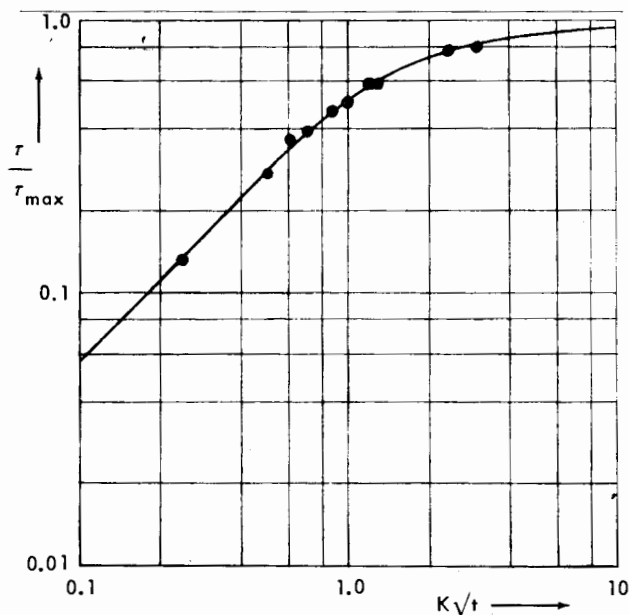


Figure 4. Comparison of measured uranium-zirconium-magnesium cold shear bond strength (experimental points) with the theoretical time-temperature dependence given by Eq. (8) (continuous curve)

DISCUSSION

The results of cold shear strength measurements of uranium-intermediate layer-magnesium welds have shown that all the materials selected for investigation as possible intermediate layers were satisfactory, their cold shear strength decreasing in the order: copper, nickel, aluminium, zirconium. Sufficient strength at 500 °C has been found only for welds with aluminium layers 8 μ in thickness, with zirconium, and with nickel layers: in the latter, however, heating to the nickel-magnesium eutectic temperature (507 °C) and above leads without doubt to a loss of cohesion, as in the case of thicker aluminium layers and copper layers.

The requirement of long-time stability at a temper-

ature of around 500 °C has been fulfilled adequately only by the 8 μ aluminium intermediate layers, and by zirconium layers. In the case of copper and nickel, both cold and hot strength values increased noticeably after prolonged annealing for 810 h at 500 °C. At the same time, however, the unfavourable influence of the insolubility of these metals in solid magnesium became evident, the eutectic alloy penetrating deep into the magnesium along grain boundaries, thus endangering its mechanical and corrosion properties.

The theoretically derived time-temperature dependence of the strength of the diffusion bond corresponds well with the results obtained by measuring the strength of uranium-zirconium-magnesium welds, carried out with a large number of samples for various times and temperatures of diffusion annealing. It would be interesting to verify its validity also for other welds formed by the diffusion method, also possibly for the density and strength of parts pressed from powders as a function of the conditions of the sintering process.

CONCLUSIONS

The diffusion welding of uranium and magnesium by means of thin intermediate layers of metals, having a low absorption cross section for thermal neutrons has been investigated. Metals included in the work were aluminium, copper, nickel and zirconium. Results have shown, that a stable diffusion bond with sufficient shear strength up to temperatures of about 500 °C may be obtained by means of thin aluminium intermediate layers (8 μ), and zirconium layers.

The experiments performed have shown the dependence of the shear strength of the bond on the temperature and duration of the diffusion treatment. A relation has been derived, describing the time-temperature dependence of the bond strength based on the assumption that the strength of the weld depends on the diffusion transport of a certain amount of material required to form a cohesive transient region. The validity of this relation has been verified for the shear strength of the uranium-zirconium-magnesium bond, which was studied over a wide range of temperatures and times of diffusion treatment.

REFERENCES

1. Erdmann-Jesnitzer, F., *Aluminium*, 33, 730 (1957).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБСТРАКТ—RESUMEN

A/526 Tchécoslovaquie

Liaison métallurgique par diffusion entre l'uranium et le magnésium au moyen de couches intermédiaires

par V. Kraus

Étant donné que l'uranium et le magnésium ne sont pas miscibles à l'état solide, il n'est pas possible

de lier ces deux métaux sans provoquer une forte déformation aux joints.

Le mémoire décrit les résultats d'expériences de soudure par diffusion de l'uranium et du magnésium au moyen de couches intermédiaires minces. On a choisi à cet effet des métaux à faible section efficace d'absorption pour les neutrons thermiques, notamment le zirconium, l'aluminium, le nickel et le cuivre, dont les propriétés métallurgiques laissent prévoir

une interaction par diffusion avec l'uranium et le magnésium. Le zirconium et l'aluminium ont été utilisés sous forme de feuilles; le nickel et le cuivre, sous forme de dépôt électrolytique sur l'uranium. La couche intermédiaire avait normalement une épaisseur de 15 μ environ. On a soudé les échantillons uranium-couche intermédiaire-magnésium par diffusion à une pression initiale constante et à diverses températures et avec diverses durées du recuit. On a contrôlé la qualité de la soudure en mesurant sa résistance au cisaillement (à la température ambiante et à haute température) et en appliquant les méthodes de métallographie.

Lors de la diffusion du zirconium dans l'uranium et le magnésium à des températures de 500 à 590 °C, on a observé surtout la formation de solutions solides limitées d'uranium et de magnésium dans le zirconium. Après recuit, la résistance au cisaillement a atteint jusqu'à 300 kg/cm² et davantage (à la température ambiante). Cette résistance s'est maintenue même après un chauffage prolongé (810 h) à 500 °C. La résistance de la soudure uranium-zirconium-magnésium a atteint environ 45 kg/cm² à 500 °C. Cette résistance n'a pratiquement pas varié non plus après le recuit prolongé mentionné ci-dessus.

Des couches intermédiaires d'aluminium ont donné des résultats différents selon l'épaisseur de la feuille employée. Pendant ce traitement par diffusion à une température de 410 à 500 °C, la formation de composés intermétalliques d'uranium et d'aluminium est très rapide. Avec une couche intermédiaire d'aluminium de 8 μ d'épaisseur, la réaction entre l'aluminium et l'uranium s'achève avant même qu'une interaction notable ne se produise entre l'aluminium et le magnésium. Les soudures obtenues par cette méthode présentent une résistance au cisaillement de près de 500 kg/cm², qui ne varie pas après un chauffage prolongé. La résistance à 500 °C a atteint dans ce cas des valeurs allant jusqu'à 70 kg/cm². En employant des couches intermédiaires d'aluminium plus épaisses (42 μ), on a observé la formation, à la surface de contact avec le magnésium, de plusieurs couches de solutions solides et de phases intermétalliques; à une température de soudage supérieure à 437 °C, il se forme une couche d'eutectique. Dans ce cas, on détermine la résistance de la soudure essentiellement d'après les propriétés de ces phases. A la température ambiante, les couches de diffusion sous-eutectiques offrent une résistance au cisaillement d'environ 130 kg/cm²; l'eutectique, une résistance supérieure à 500 kg/cm². A 500 °C, cependant, la résistance est minimale par suite de la présence d'une phase liquide. Après un chauffage prolongé à 500 °C, une partie importante de l'aluminium qui n'a pas réagi avec l'uranium forme une solution solide avec le magnésium sans que cela affecte sensiblement la résistance de la soudure.

Les soudures uranium-magnésium obtenues au moyen de couches intermédiaires de nickel et de cuivre ont des propriétés fort semblables. Après un chauffage de courte durée à une température inférieure au point d'eutexie (507 °C pour le système nickel-

magnésium et 485 °C pour le système cuivre-magnésium), on obtient des couches de diffusion ayant une résistance au cisaillement d'environ 200 kg/cm². Lorsque le recuit se fait à une température supérieure au point d'eutexie, il se forme surtout un eutectique dont la résistance atteint 400 kg/cm² à la température ambiante. Un chauffage prolongé à environ 500 °C améliore encore quelque peu cette résistance, mais l'eutectique pénètre rapidement dans le magnésium le long des joints de grains et compromet ainsi gravement les propriétés du matériau de gainage.

Ces résultats montrent qu'il est possible d'obtenir par diffusion des liaisons magnésium-uranium suffisamment solides et durablement stables au moyen de couches intermédiaires minces d'aluminium (environ 8 μ) et de zirconium.

Les expériences ont confirmé que la résistance de la liaison dépend de la température et de la durée du traitement de diffusion. En supposant que cette résistance ne puisse être obtenue que s'il y a transfert par diffusion de la masse nécessaire à la formation d'une région intermédiaire cohésive entre les deux réseaux cristallins à lier, on a établi une relation qui exprime les variations de la résistance de la liaison en fonction du temps et de la température. On a vérifié expérimentalement la validité de cette relation en l'appliquant à la résistance au cisaillement du système uranium-zirconium-magnésium qui a été étudié dans de plus grands intervalles de température et de durée du traitement de diffusion.

A/526 Чехословакия

Диффузионная сварка урана и магния посредством промежуточных слоев

В. Краус

Вследствие взаимной несмешиваемости урана и магния в твердом состоянии соединение этих металлов без высокой деформации места сцепления оказывается невозможным.

В настоящем докладе описываются результаты экспериментов по диффузионной сварке урана и магния с помощью тонких промежуточных слоев. В качестве материала прослойки выбирались металлы с низким сечением захвата тепловых нейтронов: цирконий, алюминий, никель и медь, металлургические свойства которых позволяют предполагать наличие способности диффузионного взаимодействия как с ураном, так и с магнием. Цирконий и алюминий применялись в виде фольги, никель и медь наносились на уран электролитическим методом. Толщина промежуточного слоя составляла обычно около 15 мк. Образцы (уран — прослойка — магний) подвергали диффузионной сварке при постоянном исходном давлении и различных температурах и времени отжига. Качество

соединения определялось по прочности сцепления на сдвиг при комнатной и повышенной температурах и металлографическим методом.

При взаимной диффузии циркония, урана и магния при температурах 500—590°С возникают главным образом ограниченные твердые растворы урана и магния в цирконии. После диффузионного отжига прочность сцепления на сдвиг достигала 300 кг/см² и больше (при комнатной температуре). Эта прочность сцепления сохраняется даже после длительного отжига (810 ч) при 500°С. Прочность соединения U—Zr—Mg при температуре 500°С — около 45 кг/см², эта прочность при длительном отжиге также значительно не меняется.

Алюминиевые прослойки давали разные результаты в зависимости от толщины примененной фольги. При диффузионной обработке в диапазоне 410—500°С происходит очень быстрое образование интерметаллических соединений урана с алюминием. Алюминиевая прослойка толщиной 8 мк прореагирует полностью с ураном раньше, чем произойдет значительное взаимодействие алюминия с магнием. Такое соединение дает прочность на сдвиг почти 500 кг/см², которая при длительном отжиге не меняется. Прочность при 500°С достигает 70 кг/см². Алюминиевые прослойки большей толщины (42 мк) создают на границе с магнием ряд слоев твердых растворов и интерметаллических соединений; если температура диффузионного отжига выше 437°С, то возникает слой эвтектического сплава. Прочность сцепления определяется прежде всего свойствами этих фаз. В холодном состоянии доэвтектические диффузионные слои дают прочность на сдвиг около 130 кг/см², эвтектический сплав — выше 500 кг/см². При температуре 500°С, конечно, прочность соединения ничтожна из-за наличия жидкой фазы. После длительного отжига при 500°С большая часть алюминия, не взаимодействующего с ураном, переходит в твердый раствор с магнием без существенного влияния на прочность сцепления.

Свойства соединений урана с магнием посредством никелевых и медных промежуточных слоев очень близки друг к другу. После кратковременного диффузионного отжига при температуре ниже эвтектической (507°С для системы Ni—Mg и 485°С для системы Cu—Mg) образуются диффузионные слои с прочностью на сдвиг около 200 кг/см², при температуре отжига выше эвтектической в месте контакта преобладает эвтектический сплав с прочностью при комнатной температуре до 400 кг/см². В результате длительного отжига при температуре около 500°С прочность несколько повышается, но эвтектический сплав глубоко проникает в магний по границам зерен, чем может существенно ухудшить надежность покрытия.

Эти результаты показывают, что достаточно прочное и устойчивое диффузионное сцепление урана с магнием можно получить при помощи

тонких алюминиевых (около 8 мк) или циркониевых промежуточных слоев.

Проведенные опыты подтвердили зависимость прочности сцепления от температуры и продолжительности диффузионной обработки. На основании предположения, что прочность сцепления зависит от диффузионного переноса определенной массы, необходимой для создания переходного слоя между соединениями кристаллических решеток, выведена формула зависимости прочности соединения от времени и температуры. Правильность выведенного соотношения проверена опытным путем для системы U—Zr—Mg в широком диапазоне температур и времени диффузионной обработки.

A/526 Checoslovaquia

Soldadura por difusión de uranio y magnesio por medio de capas intermedias

por V. Kraus

Debido a la falta de solubilidad mutua en estado sólido entre el uranio y el magnesio, la soldadura de estos metales es imposible a no ser que se sometan conjuntamente a un tratamiento que produzca sobre ambos una gran deformación.

La presente memoria describe resultados previos de la soldadura por difusión de uranio y magnesio por medio de capas intermedias delgadas. Para formar estas capas intermedias se eligieron metales que tengan bajas secciones eficaces de absorción para neutrones térmicos; tales como circonio, aluminio, níquel y cobre, cuyas propiedades metalúrgicas los hacen aptos para que se produzca difusión tanto con el uranio como con el magnesio. El circonio y el aluminio se emplean en forma de hojas, el níquel y el cobre se depositan electrolíticamente sobre el uranio. El espesor de la capa intermedia es generalmente de unas 15 micras. Las muestras de uranio-capa intermedia-magnesio, fueron soldadas por difusión bajo la misma presión inicial variando la temperatura y el tiempo de recocido. La calidad de la soldadura se determinó midiendo, a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas, la resistencia al cizallamiento y empleando métodos metalográficos.

Durante el proceso de interdifusión del circonio con uranio y magnesio, en el intervalo de temperaturas de 500 a 590 °C, domina la formación de soluciones sólidas limitadas de uranio y magnesio en circonio. La resistencia al cizallamiento a temperatura ambiente, tras un recocido de difusión, dió valores de 300 kg/cm² o aún más. Esta resistencia se conservaba aún después de un calentamiento muy prolongado (810 h) a 510 °C. La resistencia a 500 °C de la soldadura uranio-circonio-magnesio, era de 45 kg/cm² aproximadamente, la cual se mantenía prácticamente constante tras el recocido de larga duración citado más arriba.

Las capas intermedias de aluminio dieron resultados diferentes de acuerdo con el grosor de la hoja

empleada. Cuando el tratamiento de difusión se realiza en el intervalo de 410 a 500 °C, la formación de compuestos intermetálicos de uranio y aluminio es muy rápida. Una lámina intermedia de aluminio de 8 micras de grosor reacciona por entero con el uranio antes de que dé lugar a una interacción estimable con el magnesio. Las soldaduras obtenidas por este sistema muestran una resistencia al cizallamiento de casi 500 kg/cm², sin que cambie tras un recocido de larga duración. La resistencia a 500 °C alcanzó en este caso valores cuyo límite superior era 70 kg/cm². Las láminas de aluminio más gruesas (42 micras) dan lugar a varias capas de soluciones sólidas y fases intermetálicas en la interfase con el magnesio; cuando la temperatura de soldadura es superior a los 437 °C se obtiene una capa de eutéctico. La resistencia de las soldaduras viene determinada en este caso por las propiedades de estas fases. Las capas de difusión subeutécticas muestran, a temperatura ambiente, una resistencia de 130 kg/cm² aproximadamente. La aleación eutéctica tiene una resistencia superior a los 500 kg/cm². Sin embargo, a 500 °C la resistencia al cizallamiento se hace mínima debido a la presencia de una fase líquida. Tras un tratamiento prolongado a 500 °C gran parte del aluminio que no ha reaccionado con el uranio pasa a formar solución sólida con el magnesio, sin afectar esencialmente la resistencia de la soldadura.

Las características de las soldaduras de uranio con magnesio empleando níquel y cobre como capas de difusión son muy similares. Tras un recocido breve

por debajo de la temperatura eutéctica (507 °C para níquel-magnesio y 485 °C para cobre-magnesio) se obtienen soldaduras con una resistencia al cizallamiento de 200 kg/cm² aproximadamente. Con recocidos realizados a temperaturas hipereutécticas se produce una aleación eutéctica, que alcanza resistencias, a temperatura ambiente, de 400 kg/cm². Un tratamiento de larga duración a 500 °C aumenta todavía más esta resistencia, pero la aleación eutéctica penetra rápidamente a lo largo de los bordes de grano del magnesio y afecta fuertemente a las propiedades de las vainas.

Estos resultados muestran que se pueden obtener soldaduras de uranio con magnesio, suficientemente estables y resistentes por medio de capas intermedias delgadas de aluminio y circonio.

Los experimentos llevados a cabo muestran que existe dependencia entre la resistencia y la temperatura y duración del tratamiento de difusión. Suponiendo que la resistencia de la soldadura dependa de la transferencia por difusión de una determinada masa para que se forme una región intermedia coherente entre las estructuras cristalinas adyacentes, se ha obtenido una relación que muestra la dependencia existente entre la resistencia y la temperatura y duración del tratamiento. La validez de esta relación se comprobó experimentalmente para el caso de la resistencia al cizallamiento de la unión uranio-circonio-magnesio, que se estudió con tratamientos de difusión más amplios en lo que a temperatura y tiempo respecta.

Самодиффузия в α - и β -фазах урана

А. А. Бочвар, В. Г. Кузнецова, В. С. Сергеев, Ф. П. Бутра

Результаты исследования самодиффузии урана впервые были сообщены нами на Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве 1958 г., на которой авторы данного доклада доложили результаты исследования самодиффузии в кубической γ -фазе урана, а также привели значения коэффициентов самодиффузии и значение энергии активации¹. Позднее были опубликованы работы^{2, 3}, результаты которых находятся в хорошем согласии с приведенными в докладе. Результаты исследования самодиффузии в α - и β -фазах были опубликованы в работах⁵⁻⁹.

Низкая симметрия решетки α -урана позволяла сделать предположение о зависимости скорости самодиффузии от кристаллографического направления. Впервые такое предположение о зависимости скорости самодиффузии от кристаллографического направления в α -уране было высказано Сейглем и Опинским⁴. На основании теоретического анализа кристаллической решетки α -урана они пришли к выводу, что коэффициенты самодиффузии по осям a , b и c будут относиться как 1 : 0 : 0,8.

Исходя из такой зависимости коэффициента самодиффузии, ими был предложен диффузионный механизм радиационного роста урана. Об экспериментальном исследовании самодиффузии в α -уране сообщалось ранее^{5, 6, 9}. Резник и Сейгл⁵ исследовали самодиффузию на монокристаллах по трем главным кристаллографическим направлениям. Коэффициент самодиффузии определялся по скорости изменения α -активности на поверхности монокристаллов в процессе отжига (абсорбционный метод). В качестве радиоактивного индикатора служил U^{233} . Интенсивность α -излучения с поверхности образца определялась путем подсчета числа треков α -частиц на фотоэмульсии. Ими были получены следующие значения коэффициентов: $D_{(100)} = 1,8 \times 10^{-14}$ см²/сек; $D_{(010)} = 0,72 \cdot 10^{-14}$ см²/сек; $D_{(001)} = 0,66 \cdot 10^{-14}$ см²/сек.

Как отмечают авторы, разница в значениях лежит в пределах ошибки измерения. Адда и др.⁶ проводили изучение на поликристаллическом α -уране. В качестве индикатора служил U^{235} . Получена температурная зависимость коэффициента самодиффузии, которая имеет вид $D = 2 \cdot 10^{-3} \exp(4000/RT)$.

На основании автордиографических исследований делается указание о преимущественной

самодиффузии по границам зерен (особенно при температурах ниже 600°С). Зависимость коэффициента самодиффузии от кристаллографического направления, как и в работе⁵, не подтверждается. Различие в коэффициентах самодиффузии по главным кристаллографическим направлениям установили Ротман и др.⁹. По их данным значение коэффициента по направлениям (100) и (001) одинаково и равно $1,95 \times 10^{-13}$ см²/сек, тогда как по направлению (010) дается величина 10^{-14} см²/сек.

Результаты исследования самодиффузии в β -фазе сообщаются в работах Адда⁷ и Ротмана⁸. В работе⁷ приводится температурная зависимость коэффициента самодиффузии $D = 1,35 \times 10^{-2} \exp(42000/RT)$, в работе⁸ на основании анализа кривых проникновения и автордиограммы с одного образца авторы приходят к выводу, что самодиффузия в β -уране неизотропна. Таким образом, в литературе о характере самодиффузии в α - и β -уране существуют противоречивые данные.

В настоящем докладе основное внимание уделено изучению зависимости скорости самодиффузии от кристаллографического направления в обеих низкотемпературных фазах урана методом автордиографии, так как этот метод при соответствующем оформлении дает наиболее наглядные результаты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕТОД

Предварительные исследования самодиффузии в поликристаллическом α -уране показали, что коэффициент при 650°С составляет менее 10^{-11} см²/сек. В связи со сравнительно низким значением коэффициента самодиффузии был использован метод диффузии из тонкого слоя в полубесконечное пространство. При этом расчет коэффициента производился по скорости изменения α -радиоактивности на поверхности образца в процессе отжига (абсорбционный метод), а также по автордиограммам, снятым с поверхности образца. Методы расчета коэффициента самодиффузии по изменению α -активности и по автордиограммам даны в приложении. В качестве радиоактивного индикатора служил U^{233} .

При диффузии из тонкого слоя основная ошибка при измерении коэффициента может быть следствием окисления поверхностного слоя.

Учитывая большую склонность урана к окислению, была изготовлена установка, в которой такие операции, как нанесение тонкого слоя изотопа на поверхность образцов, отжиг и измерение α -активности в процессе отжига, проводятся без нарушения вакуума в системе. Вакуум при проведении всех операций поддерживался рав-

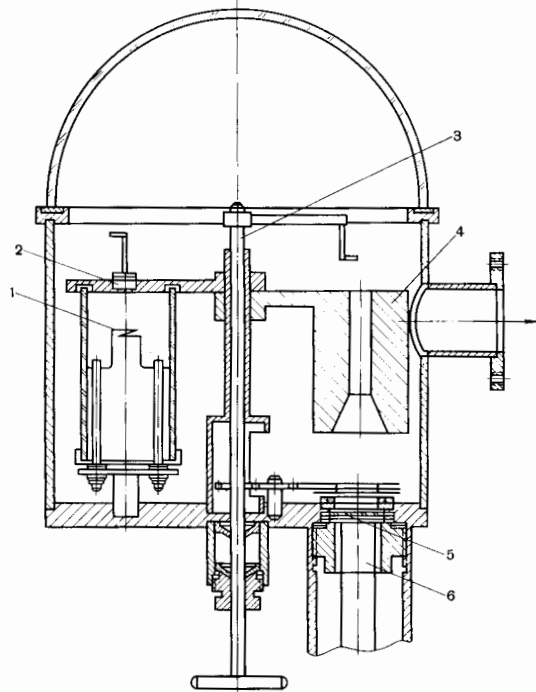


Рис. 1. Принципиальная схема установки для определения коэффициента самодиффузии абсорбционным методом:

1 — вольфрамовая спираль; 2 — образец; 3 — штوك для загрузки образцов в печь; 4 — печь; 5 — сцинтиллятор; 6 — фотоэлектронный умножитель

ным $4-6 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. Принципиальная схема установки приведена на рис. 1. Внутри корпуса размещено приспособление для термического распыления U^{233} с вольфрамовой спирали и печь для отжига. В дне корпуса смонтированы люминофор и фотоумножитель для регистрации α -излучения. Загрузка образцов в печь и их выгрузка производятся штоком, который вводится в систему через вильсоновское уплотнение. Образцы отжигались при $640^\circ C$, длительность отжига составляла 10–50 ч.

Исследования проводили на монокристаллах, поликристаллических образцах с крупными совершенными зернами и поликристаллических образцах с укрупненными несовершенными зернами. Все образцы готовили из металла, химический состав которого приведен в табл. 1.

Несовершенные монокристаллы получали методом фазовой перекристаллизации. Как показывают лауэграммы, монокристаллы состоят из отдельных субзерен, разориентация которых не превышает 3° . Закалка монокристаллов из β -фазы и последующий отжиг при $620-640^\circ C$ при-

Таблица 1. Химический состав урана, применявшегося в исследованиях

Элемент	Fe	Si	Mn	Cu	Al	Ni	C
Содержание, вес. %	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	10^{-4}	$1,6 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$3 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$

водили к образованию поликристаллов с крупными зернами. Размеры отдельных зерен достигали 2–3 мм. Зерна представляют собой совершенные монокристаллы, ориентированные самыми различными кристаллографическими направлениями относительно внешней поверхности образца. Кристаллографическую ориентировку монокристаллов и отдельных зерен в поликристаллах определяли по лауэграммам обратной съемки. Образцы монокристаллов и поликристаллов с совершенными зернами представляли собой пластинки размером $5 \times 5 \times 0,5$ мм. Поверхность образцов перед нанесением изотопа электрополировали в электролите состава: H_2CrO_4 — 10 мл; CH_3COOH — 10 мл; H_2O — 20 мл.

После отжига, в процессе которого измеряли α -активность с поверхности образца, в поликристаллических образцах исследовали распределение изотопа путем последовательного удаления слоев с поверхности и снятия автордиограмм. Тонкие слои толщиной $0,5 \div 1$ мк снимали электролитически в электролите, состав которого приведен выше. При снятии автордиограмм поверхность образца приводили в непосредственный контакт с эмульсией фотопластинок. Использовались мелкозернистые эмульсии с большим содержанием галоидного серебра. Толщина эмульсионного слоя пластинок не превышала 10 мк. Плотность почернения измеряли на микрофотометре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Самодиффузия в α -уране

Определение коэффициентов самодиффузии на монокристаллах по изменению α -активности в процессе отжига показало, что по кристаллографическим направлениям (100) и (001) значение коэффициента одинаково и равно $4-6 \times 10^{-13}$ см²/сек. По направлению (010) величину коэффициента самодиффузии этим методом определить не удалось, так как в процессе отжига изменение α -активности в монокристалле с этой ориентировкой за указанное выше время отжига не наблюдалось. Результаты, полученные этим методом, хорошо согласуются с данными работы⁹. Более подробно на них останавливаться не будем.

При разработке метода автордиографии исходили из следующих соображений. Если в кристаллической решетке α -урана существует зависимость скорости самодиффузии от кристал-

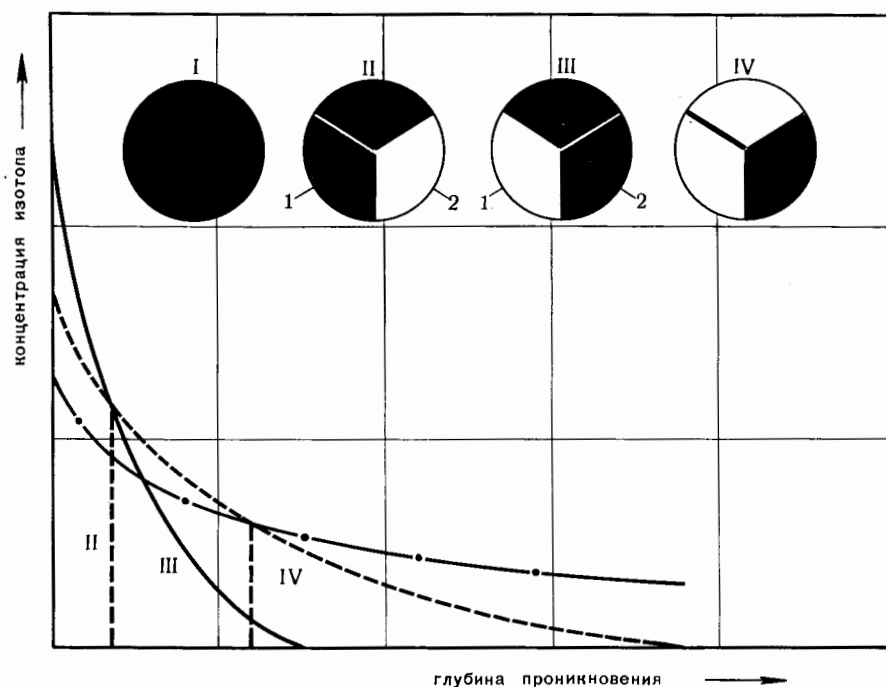


Рис. 2. Схема изображения автордиограмм при наличии анизотропии самодиффузии:
 — в зерне 1; - - - в зерне 2; - · - по границам зерен

логографического направления (анизотропия самодиффузии), то после отжига распределение изотопа в различно ориентированных зернах поликристаллического образца будет различно. Чем меньше коэффициент самодиффузии, тем на меньшую глубину произойдет диффузия изотопа, а на автордиограмме, полученной с исходной поверхности поликристаллического образца после отжига, это зерно будет давать большую плотность почернения. Схематически это показано на рис. 2, где представлены концентрационные кривые 1, 2 для зерен и границы зерен и получаемый при этом характер автордиограмм. До отжига поверхность образца будет показывать равномерную плотность почернения (позиция I), после отжига автордиограмма с этой же поверхности будет иметь вид II. Зерно 1 дает большую плотность почернения, так как в нем значение коэффициента самодиффузии меньше, чем в зерне 2. Если теперь с поверхности образца удалить слои и снимать автордиограммы с вновь получаемых поверхностей, то подобное распределение плотности почернения в зернах 1 и 2 будет наблюдаться примерно до точки пересечения концентрационных кривых. Далее картина должна измениться на обратную (позиция III), так как концентрация в зерне 1 на этом расстоянии от исходной поверхности становится меньше, чем в зерне 2. Если по границам зерен скорость самодиффузии будет больше, нежели по зернам, то на большой глубине

максимальную плотность почернения будут показывать границы зерен (позиция IV). Такое распределение плотности почернения на автордиограммах будет являться убедительным доказательством анизотропии самодиффузии в α -уране.

На рис. 3 приведены автордиограммы поликристаллического образца после отжига. Автордиограмма *a* получена с исходной поверхности, *b* и *в* — после снятия слоев толщиной 1,5 и 8 $\mu\text{м}$ соответственно. Как нетрудно видеть, распределение плотности почернения на этих автордиограммах соответствует описанной выше схеме. Зерно 1 на рис. 3, *a* дает максимальную плотность почернения, тогда как уже на глубине 1,5 $\mu\text{м}$ (рис. 3, *b*) изотоп в этом зерне практически отсутствует. Это свидетельствует о низком значении коэффициента самодиффузии в этом зерне. Подобная картина наблюдается и в других образцах.

На рис. 4 и 5 приведены автордиограммы поликристаллических образцов с совершенными зернами (*a-5* и *a-6*). Характер распределения плотности почернения в них такой же, как и на рис. 3. В табл. 2 помещены вычисленные по автордиограммам коэффициенты самодиффузии для отдельных зерен образца *a-5* и кристаллографические ориентировки зерен. На рис. 6 приведены лауэграммы некоторых зерен. На автордиограммах рис. 4 видно, что наименьшая глубина проникновения изотопа наблюдается в

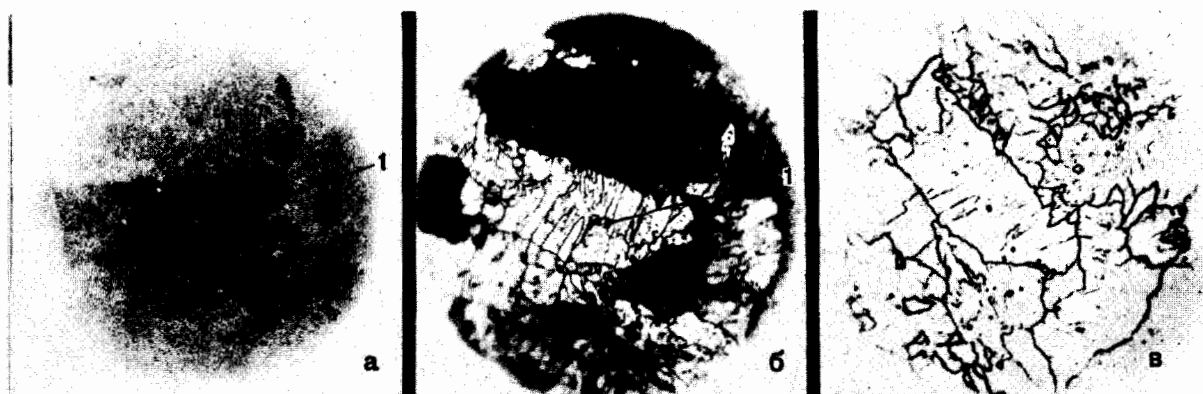


Рис. 3. Авторадиограммы поликристаллического образца после отжига при 640°C в течение 10 ч: *a* — с исходной поверхности; *b* — на глубине 1,5 мм; *в* — на глубине 8 мм

зернах 2 и 8. Эти зерна ориентированы плоскостью (010) параллельно поверхности образца. Наибольшая глубина наблюдается в зерне 3, ориентированном плоскостью (001) параллельно поверхности. Хотя методом изменения α -активности было получено одинаковое значение коэф-

Таблица 2. Значения коэффициентов самодиффузии по различным кристаллографическим направлениям в α -уране

Номер зерен	Кристаллографическое направление	Коэффициент самодиффузий D , $\text{см}^2/\text{сек}$
2	(010)	$\leq 10^{-15}$
8	(010)	$\leq 10^{-15}$
1	(021)	$6,3 \cdot 10^{-14}$
5	(240)	$6,4 \cdot 10^{-14}$
7	(130)	10^{-13}
6	(153)	$1,6 \cdot 10^{-13}$
4	(111)	$1,8 \cdot 10^{-13}$
3	(001)	$2,1 \cdot 10^{-13}$

фициентов самодиффузии по направлениям (100) и (001), однако на авторадиограммах рис. 5 видно, что и по этим направлениям глубина проникновения изотопа несколько различается. Количественно различие в коэффициентах самодиффузии не определено. Этим методом, так же как и по изменению α -активности, величину коэффициента по направлению (010) определить не удалось вследствие малой глубины проникновения изотопа. Приближенная оценка дает величину $10^{-14} \text{ см}^2/\text{сек}$. Аналитическая зависимость α -активности на поверхности зерна, а следовательно, и плотности почернения от этого зерна в зависимости от расстояния от исходной поверхности дается в приложении. Это уравнение позволяет графически рассчитать коэффициент самодиффузии в различных зернах по плотности почернения, которая ими создается на авторадиограммах.

Анализ авторадиограмм, полученных со многих образцов, позволяет сделать вывод, что ко-

эффициент самодиффузии по какому-либо кристаллографическому направлению зависит от угла между данным направлением и осью (010) и в первом приближении не зависит от углов с осями (100) и (001). Минимальная величина коэффициента наблюдается по направлению (010), максимальная — по направлениям (100) и (001). Величина коэффициента по этим направлениям, равная $2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{сек}$, хорошо совпадает с полученной в работе⁹ ($1,95 \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{сек}$).

В табл. 2 приведены значения коэффициентов самодиффузии в α -уране по различным кристаллографическим направлениям. Приведенные авторадиограммы свидетельствуют о преимущественной самодиффузии по границам зерен и субзерен, а также о зависимости скорости самодиффузии по границам от взаимной ориентации зерен. Последнее вытекает из рис. 3, б и 3, в. Глубина проникновения изотопа по границам субзерен внутри зерна 1 гораздо меньше, чем по границе этого зерна с соседними зернами.

Самодиффузия в β -уране

Исследование самодиффузии в β -уране проводили теми же методами, что и в α -уране. На рис. 7 приведены авторадиограммы образца, отжигавшегося при 720°C в течение 3 ч. Характер этих авторадиограмм такой же, как и в случае α -урана. Это свидетельствует об анизотропии и преимущественной самодиффузии по границам зерен в β -уране. Поскольку исследование проводилось на чистом уране, в котором β -фаза при комнатной температуре не фиксируется, направления с максимальной и минимальной величиной коэффициента самодиффузии определить не удалось. Величина коэффициента для области температур $700\text{--}750^{\circ}\text{C}$, полученная по изменению α -активности в процессе отжига, лежит в пределах $2 \div 6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$.

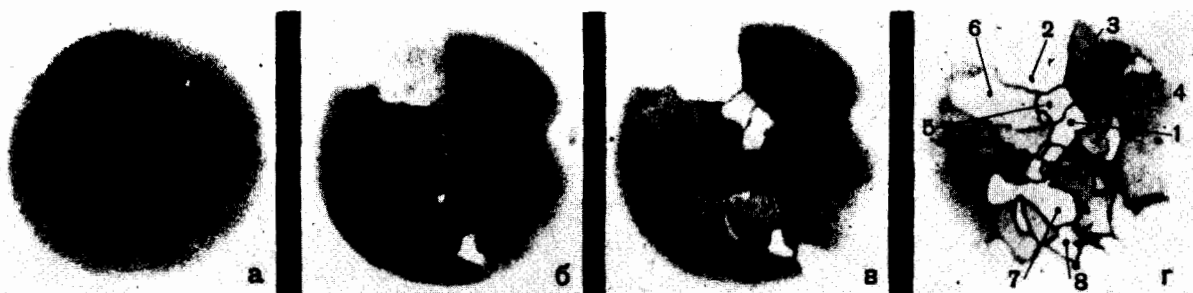


Рис. 4. Авторадиogramмы поликристаллического образца а-5 с совершенными зернами после отжига при 640°C в течение 40 ч:

а — с исходной поверхности; б — на глубине 0,7 мм; в — на глубине 3 мм; г — на глубине 7 мм

Обсуждение результатов

Приведенные экспериментальные результаты убедительно свидетельствуют о наличии анизотропии самодиффузии в α - и β -фазах урана. В α -урани скорость самодиффузии по какому-либо кристаллографическому направлению определяется углом между этим направлением и осью (010) и в первом приближении не зависит от углов по отношению к осям a и c . Это значит, что по кристаллографическим направлениям, лежащим на поверхности конуса с осью (010), значения коэффициентов самодиффузии будут одинаковы. Минимальное значение коэффициента наблюдается в направлении (010), приближенная оценка дает величину $D \leq 10^{-15}$ см²/сек при 640°C. По направлениям (100) и (001) $D = 2 \cdot 10^{-13}$ см²/сек. Эта величина хорошо согласуется с полученной в работе⁹, где она оценивается равной $1,95 \times 10^{-13}$ см²/сек. Наличие анизотропии и граничной самодиффузии делает коэффициент самодиффузии очень чувствительным к структуре образцов. Чем мельче структура, тем больший вклад в диффузионный поток вносят границы

зерен. Такая же зависимость наблюдается и при понижении температуры. Структурная зависимость коэффициента самодиффузии не позволяет определить энергию активации на поликристаллических образцах, которая содержала бы какой-либо физический смысл. В случае исследования на мелкозернистых образцах энергия активации может в какой-то степени характеризовать только граничную диффузию.

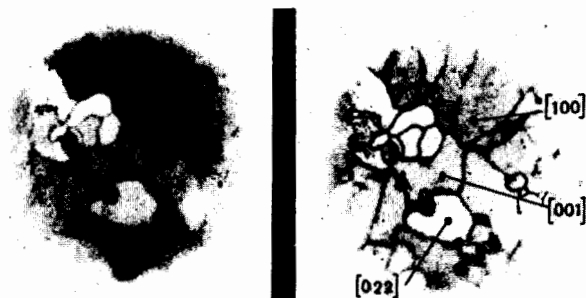


Рис. 5. Авторадиogramмы поликристаллического образца а-6 с совершенными зернами после отжига при 640°C в течение 30 ч:

а — на глубине 1,7 мм; б — на глубине 7 мм



Рис. 6. Лауэграммы зерен 2 и 3 образца а-5

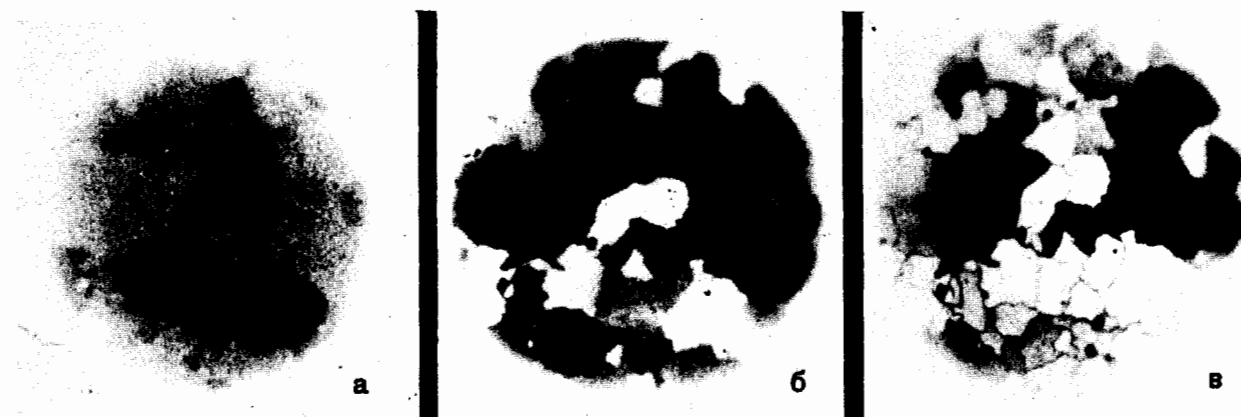


Рис. 7. Авторадиограммы образца, отжигавшегося при 720°C в течение 3 ч: а — с исходной поверхности; б — на глубине 4 мм; в — на глубине 12 мм

Полученное в работе⁶ значение энергии активации, равное 40 ккал/г·атом, очевидно, соответствует данному случаю, так как судя по приведенной авторадиограмме исследование проводилось на мелкозернистом уране.

Необходимо отметить, что изучение самодиффузии в α -уране представляет большие экспериментальные трудности. Прежде всего это связано с сильной окисляемостью урана. Способность урана к активному взаимодействию с газом могла явиться одной из причин того, что в работе⁵ не была обнаружена анизотропия самодиффузии в α -уране.

Таким образом, результаты, полученные в представленной работе, убедительно подтверждают наличие зависимости коэффициента самодиффузии в α - и β -уране от кристаллографического направления. Эти результаты могли бы свидетельствовать в пользу предложенного в работе⁴ диффузионного механизма радиационного роста урана, однако резкое увеличение коэффициента радиационного роста при низких температурах, полученное в работе¹⁰, не позволяет сделать такой вывод.

В последнее время после некоторого усовершенствования методики были измерены коэффициенты самодиффузии α -урана по направлениям, перпендикулярным плоскостям, близким к плоскостям (100) и (001), в интервале температур 560—660°C. Полученные результаты дали возможность определить энергию активации самодиффузии по этим направлениям, равную $67 \pm 2,5$ ккал/г·атом. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии по указанным направлениям описывается уравнением $D = 9,1 \cdot 10^2 \exp(-67000/RT)$ см²/сек. Выявлена тенденция снижения энергии активации по мере уменьшения угла между данным направлением и направлением (010).

ПРИЛОЖЕНИЕ

МЕТОДЫ РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТОВ САМОДИФфуЗИИ

Абсорбционный метод

При изучении диффузии абсорбционным методом на поверхность исследуемого образца наносит тонкий слой радиоактивного изотопа. В процессе отжига часть изотопа уходит в глубь образца, в результате чего α -радиоактивность на поверхности уменьшается. Изменение радиоактивности со временем будет описываться уравнением

$$A/A_0 = \operatorname{erf}(\epsilon) - \frac{1}{\epsilon \sqrt{\pi}} (1 - e^{-\epsilon^2}), \quad (1)$$

где A — радиоактивность поверхности после отжига в течение времени t ; A_0 — исходная радиоактивность; $\epsilon = \frac{\lambda}{2\sqrt{Dt}}$; λ — длина пробега α -частиц; $\operatorname{erf}(\epsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\epsilon e^{-x^2} dx$.

Уравнение (1) справедливо в том случае, когда измерение активности производится в телесном угле, равном 2π . В нашем случае регистрации α -излучения производится в телесном угле $< 2\pi$ и, следовательно, уравнение (1) не может быть использовано. Изменение α -активности на поверхности образца будет регистрироваться счетной системой только тогда, когда максимальный угол выхода α -частиц на поверхности образца станет меньше угла счета (рис. 8).

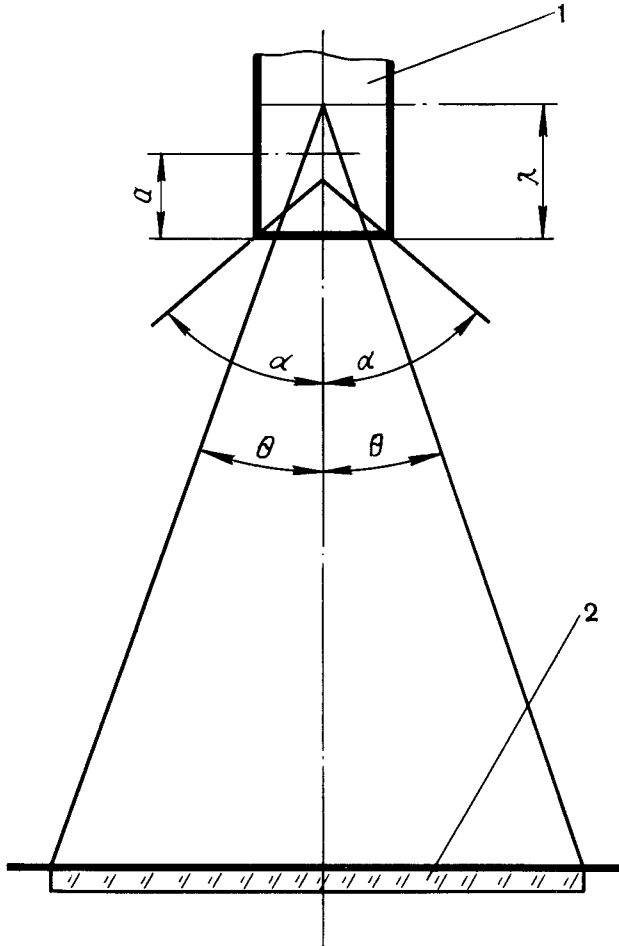


Рис. 8. Схема к выводу расчетного уравнения:
1 — образец; 2 — сцинтиллятор

Уравнение в этом случае примет вид

$$A = \int_1^a c(x, t) dx + \int_0^{\lambda_{\text{эфф}}} c(xt) \left(1 - \frac{x}{\lambda}\right) dx,$$

где a — расстояние от поверхности образца, при котором максимальный угол выхода α -частиц (угол α на рис. 8) будет равен углу счета θ ;

$\lambda_{\text{эфф}}$ — эффективная длина пробега α -частиц в образце;

$$A = \lambda k; \quad k = \cos \theta; \quad c(xt) = \frac{A_0}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}.$$

$$A/A_0 = \left\{ \operatorname{erf}(P) - \frac{1}{P\sqrt{\pi}} (e^{-q^2} - e^{-P^2}) \right\}, \quad (2)$$

где
$$P = \frac{\lambda}{2\sqrt{Dt}}; \quad q = \frac{k\lambda}{2\sqrt{Dt}}.$$

Расчет коэффициента самодиффузии по уравнению (2) производится графически по экспериментально полученному значению A/A_0 . Эффективная длина пробега определялась экспериментально.

Метод автордиографии

Если в решетке α -урана наблюдается зависимость скорости самодиффузии от кристаллографического направления, то на автордиограмме, снятой с поверхности поликристаллического образца после отжига, отдельные зерна будут давать различную плотность почернения. Путем удаления слоев определенной толщины с поверхности можно будет получить полную картину распределения изотопа в отдельных зернах. Изменение активности на поверхности отдельного зерна, а следовательно, и плотности почернения от этого зерна в зависимости от расстояния от первоначальной поверхности будет описываться уравнением

$$A/A_0 = \int_a^{a+\lambda} c(xt) \left(1 - \frac{x}{\lambda}\right) dx; \quad c(xt) = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}},$$

$$A/A_0 = \left(1 + \frac{a}{\lambda}\right) \left\{ [\operatorname{erf}(z+P) - \operatorname{erf}(z)] - \frac{1}{P\sqrt{\pi}} (e^{-z^2} - e^{-(z+P)^2}) \right\}, \quad (3)$$

где a — расстояние исследуемой поверхности от первоначальной;

$$z = \frac{a}{2\sqrt{Dt}}; \quad P = \frac{\lambda}{2\sqrt{Dt}}.$$

Получив серию автордиограмм с поверхностей, расположенных на различном расстоянии от исходной поверхности, по плотности почернения графически по уравнению (3) производится расчет коэффициентов самодиффузии в отдельных зернах.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Бочвар, В. Г. Кузнецова, В. С. Сергеев. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958, Доклады советских ученых, P/2306, т. 3, стр. 370, Атомиздат, Москва (1959).
2. I. Adda and A. Kirianenka. *J. Nucl. Mat.*, 3, 120 (1959).
3. S. J. Rothman, L. Lloyd and A. Harkness. *Trans. AIME*, 218, 605—607 (1960).
4. L. L. Seigle and A. L. Opinsky. *Nucl. Sci. and Eng.*, 2, 38 (1957).
5. R. Resnick, L. S. Castleman and L. L. Seigle. *J. Nucl. Mat.*, 5, 5—11 (1962).
6. I. Adda, A. Kirianenka et C. Mairy. *Compt. rend.*, 253, No. 3 (1961).
7. I. Adda, A. Kirianenka and C. Mairy. *J. Nucl. Mat.*, 1, 300 (1959).
8. S. J. Rothman, J. Gray and A. L. Harkness. *J. Nucl. Mat.*, 3, No. 1 (1961).
9. S. J. Rothman, J. J. Hines, J. Gray and A. L. Harkness. *J. Appl. Phys.*, 33, No. 6 (1962).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/333 USSR

Self-diffusion in α - and β -uraniumBy A. A. Bochvar *et al.*

The main object of the work reported in this paper was to study the anisotropy of self-diffusion in α - and β -uranium.

Owing to the readiness with which uranium oxidises, experiments designed to study self-diffusion in the α - and β -phases present considerable difficulties. Conditions have to be established under which oxidation of the surface layer of the specimen is kept to a minimum throughout the experiment. In addition, the method of measuring the self-diffusion coefficient must be sensitive enough to enable the differences in the coefficients in different crystallographic directions to be observed.

With this end in view, a procedure was developed for depositing an active isotope on the surface of the specimen, followed by diffusion annealing, and for measuring the α -activity during the annealing process in a high vacuum (4 to 6×10^{-7} mm Hg) without the vacuum being broken between the individual operations. Uranium-233 was used as marker. The self-diffusion coefficients were calculated from the change in the α -activity of the specimen during annealing (an adsorption method) and from autoradiographs taken from the surface of the specimens after annealing.

The anisotropy of α -uranium self-diffusion was studied in single crystals and in coarse-grained polycrystal specimens the grains of which were themselves perfect single crystals. The crystallographic orientation of the single crystals and individual grains was determined from back-reflection Laue patterns. In the case of β -uranium, the experiments were carried out on polycrystal specimens alone.

The difference in the density of the blackening according to the orientation of the grains, in both the α - and β -phases, is clearly visible in the autoradiographs produced by the polycrystal specimens. This is conclusive proof of the anisotropy of self-diffusion in the two phases. In this connexion, it is to be noted that in none of the studies on self-diffusion in uranium published hitherto has the autoradiographic method afforded convincing proof of the anisotropy of self-diffusion in both phases. In the present study, autoradiographs were obtained for the first time that show the dependence of the self-diffusion coefficient on crystallographic direction.

As a result of the work done, it was established that in α -uranium the self-diffusion coefficient was identical along the (100) and (001) crystallographic axes, being equal to 2×10^{-13} cm²/s to a first approximation, whereas in the (010) direction it was at a minimum, and, at an approximate estimation, less than 10^{-15} cm²/s. In the other crystallographic directions, the coefficient is a function of the angle between a given

direction and the (010) axis. Self-diffusion occurs preferentially along the grain and sub-grain boundaries, where it is also anisotropic, being a function of the mutual orientation of adjacent grains.

The crystallographic directions corresponding to the maximum and minimum values of the coefficient of self-diffusion in β -uranium have not yet been determined. But in this phase, too, self-diffusion occurs preferentially along the grain boundaries.

A/333 URSS

L'autodiffusion dans l'uranium α et β par A. A. Bochvar *et al.*

Le but principal de cette étude était la connaissance de l'anisotropie de l'autodiffusion dans les phases α et β de l'uranium.

Étant donné que l'uranium est facilement oxydable, les expériences sur l'autodiffusion dans ces phases présentent de grosses difficultés. Il fallait trouver des conditions telles que l'oxydation des échantillons en surface soit réduite au minimum durant toute l'expérience. D'un autre côté, la méthode de détermination des coefficients d'autodiffusion doit être suffisamment sensible pour qu'on puisse différencier les coefficients des différentes directions cristallographiques.

A cette fin, on a mis au point une méthode de dépôt de l'isotope sur la surface des échantillons, de recuit par diffusion et de mesure de l'activité alpha au cours du recuit, sous vide poussé (4 à 6×10^{-7} mm Hg) sans rupture du vide entre les différentes opérations. L'uranium 233 servait de traceur radioactif. On a calculé les coefficients d'autodiffusion d'après la variation de l'activité alpha des échantillons au cours du recuit (par la méthode de l'adsorption) et d'après les autoradiogrammes obtenus à la surface des échantillons après le recuit.

On a étudié l'anisotropie de l'autodiffusion en phase α sur des monocristaux et sur des échantillons polycristallins dont les grains, assez gros, étaient des monocristaux parfaits. L'orientation cristallographique de monocristaux et de grains pris séparément était déterminée à l'aide de diagrammes de Laue avec réflexion vers l'arrière. Dans l'uranium β , on a effectué les expériences sur des échantillons polycristallins.

On observe très distinctement sur les autoradiogrammes des échantillons polycristallins la différence de densité de noircissement due aux différences d'orientation des grains aussi bien dans la phase α que dans la phase β , ce qui est une preuve convaincante de l'anisotropie de l'autodiffusion dans ces phases. Il faut noter que, dans aucune des études publiées sur l'autodiffusion dans l'uranium, l'utilisation de la méthode d'autoradiographie n'avait donné de preuves certaines de l'anisotropie de l'autodiffusion dans les phases α et β .

Au cours du travail présenté ici, on a obtenu pour la première fois des autoradiogrammes qui montrent que le coefficient d'autodiffusion dépend de la direction cristallographique.

Il résulte de l'étude effectuée que, dans l'uranium α , les coefficients d'autodiffusion dans les directions (100) et (001) sont, en première approximation, identiques et de l'ordre de 2×10^{-13} cm²/s et que celui dans la direction (010) est le plus petit, inférieur à 10^{-15} cm²/s environ. Pour ce qui est des autres directions, le coefficient d'autodiffusion dépend de l'angle qu'elles font avec l'axe (010). On a établi qu'il existe une autodiffusion préférentielle aux joints des grains et des sous-grains. L'autodiffusion aux joints est également anisotrope et dépend de l'orientation mutuelle des grains environnants.

Pour l'uranium β , les orientations cristallographiques à coefficient d'autodiffusion minimal et maximal n'ont pas été déterminées. On observe également une autodiffusion préférentielle aux joints des grains.

A/333 URSS

La autodiffusion en las fases α y β del uranio

por A. A. Bochvar *et al.*

El objeto fundamental de la presente memoria es el estudio de la anisotropía de la autodifusión en las fases α y β del uranio.

A causa de la gran tendencia a la oxidación del uranio, la realización de los experimentos para el estudio de la autodifusión en dichas fases presenta considerables dificultades. Han de establecerse las condiciones en que sea mínima la oxidación de la capa superficial de las probetas durante todo el transcurso de la experimentación. Además, el método para determinar los coeficientes de autodifusión debe proporcionar una sensibilidad suficiente para poder observar las diferencias de los coeficientes en las distintas direcciones cristallográficas.

Con este fin se ha elaborado una técnica para realizar la operación de depositar el isótopo en la superficie de las probetas, el recocido de difusión y la medición de la actividad α durante el proceso de recocido en alto vacío (4 a 6×10^{-7} mm Hg), sin alterar el vacío entre las distintas operaciones. Como

marcador se ha utilizado uranio-233. El cálculo de los coeficientes de autodifusión se ha basado en la variación de la actividad α de las probetas durante el recocido (método de adsorción) y en las autorradiografías que se obtienen de la superficie de las probetas después del recocido.

Para el estudio de la anisotropía de la autodifusión en el uranio α se han utilizado monocristales y probetas policristalinas de granos gruesos que parecían monocristales perfectos. La orientación cristalográfica de los monocristales y de los distintos granos se determinaba mediante lauegramas de retroceso. Para los experimentos correspondientes al uranio β se emplearon probetas policristalinas.

En las autorradiografías de las probetas policristalinas se observa claramente la diferencia de la densidad de ennegrecimiento correspondiente a los granos con distinta orientación, tanto en la fase α como en la β , lo que es una demostración concluyente de la anisotropía de la autodifusión en dichas fases. Es necesario indicar que en ninguno de los trabajos publicados sobre la autodifusión en el uranio, la aplicación del método de autorradiografía conducía a pruebas concluyentes de la anisotropía de la autodifusión en las fases α y β . En el presente trabajo se han obtenido por primera vez autorradiografías que muestran cómo varía el coeficiente de autodifusión según la dirección cristalográfica.

Como resultado de la investigación realizada se ha determinado que, en el uranio α , en las direcciones cristalográficas [100] y [001] el coeficiente de autodifusión es, en primera aproximación, el mismo e igual a 2×10^{-13} cm²/s, y en la dirección [010] es mínimo y se estima, aproximadamente, menor que 10^{-15} cm²/s. En las demás direcciones cristalográficas, el coeficiente de autodifusión depende del ángulo que forma la dirección dada con el eje [010]. Se ha comprobado la autodifusión preferente a lo largo de los bordes de los granos y de los subgranos. La difusión a lo largo de los bordes de grano también es anisótropa y depende de la orientación relativa de los granos adyacentes.

No se han determinado las direcciones cristalográficas a las que corresponden los valores máximo y mínimo del coeficiente de autodifusión en el uranio β . También en este caso se observa una autodifusión preferente a lo largo de los bordes de los granos.

Строение и свойства тройных сплавов с торием

Т. А. Бадаева, Г. К. Алексеенко, Р. И. Кузнецова

В настоящем докладе рассматриваются экспериментальные данные авторов по строению тройных сплавов с торием в твердом состоянии в системах: торий — цирконий — титан, торий — цирконий — церий, торий — цирконий — ниобий, торий — цирконий — молибден. Уделяется внимание изучению метастабильных фаз, условиям их образования и связи со свойствами сплавов. Результаты исследования представлены главным образом по данным рентгеновского и микроструктурного анализов, а также твердости на закаленных после длительной выдержки образцах.

Вместе с ранее опубликованными данными по диаграммам состояния тройных систем торий — цирконий — уран¹ и торий — цирконий — ниобий², строению сплавов торий — цирконий — углерод по разрезу торий — карбид циркония², торий — бериллий — уран¹ по разрезу ThBe_{13} — UBe_{13} , торий — кремний — уран² по разрезу ThSi_2 — USi_2 , а также результатам изучения некоторых механических и коррозионных свойств этих сплавов² настоящее исследование дает представление о характере взаимодействия тория в тройных сплавах с рядом наиболее интересных элементов, а также позволяет отметить некоторые особенности их свойств. При выборе системы принималась во внимание возможность образования обширных областей твердых растворов с торием, улучшения его коррозионных свойств, а также относительно малая величина захвата тепловых нейтронов легирующими элементами.

1. СИСТЕМА ТОРИЙ — ЦИРКОНИЙ — ТИТАН

Система торий — цирконий — титан характеризуется наличием при высоких температурах, в том числе при 1000°C , широкой области твердых растворов на основе объемноцентрированной кубической решетки $\beta_{\text{Th-Zr-Ti}}$. Это обусловлено существованием непрерывных рядов твердых растворов между β -модификациями металлов в двойных ограничивающих системах торий — цирконий и цирконий — титан. Торий и титан, как известно, образуют

между собой диаграмму простого эвтектического типа с весьма ограниченными областями твердых растворов. $\beta_{\text{Th-Zr-Ti}}$ — твердый раствор в дальнейшем обозначается как β_{Zr} , если он содержит более 50 ат. % циркония; содержащий менее 50 ат. % циркония и примыкающий по составам к двойной системе торий — цирконий обозначается как β_{Th} ; содержащий менее 50 ат. % циркония и прилегающий к стороне цирконий — титан обозначается как β_{Ti} .

Особенностью системы является также наличие области распада на два твердых раствора $\beta_{\text{Th-Zr}} + \beta_{\text{Zr}}$ с одинаковой кристаллической решеткой, но различным содержанием компонентов. Эта область распада при высоких температурах ограничивает область $\beta_{\text{Th-Zr-Ti}}$ твердого раствора, как это видно на рис. 1, где представлены изотермические сечения диаграммы состояния системы торий — цирконий — титан при $930, 900, 800$ и 600°C ; границы фазовых областей при 1000°C нанесены пунктирными линиями на проекции диаграммы состояния системы (рис. 2). При понижении температуры до 930°C (см. рис. 1, а) область $\beta_{\text{Th-Zr-Ti}}$ твердого раствора уменьшается за счет слияния области распада $\beta_{\text{Th-Zr}} + \beta_{\text{Zr}}$ в тройной системе с областью распада $\beta_{\text{Th-Zr}} + \beta_{\text{Zr}}$ в двойной системе торий — цирконий. При 900°C (см. рис. 1, б) широкая двухфазная область $\alpha_{\text{Th}} + \beta_{\text{Zr-Ti}}$ проходит от двойной системы торий — цирконий до двойной системы торий — титан. При этой температуре в тройной системе уже не существует области распада $\beta_{\text{Th-Zr}} + \beta_{\text{Zr}}$, что указывает на то, что в район низких температур область распада $\beta_{\text{Th}} + \beta_{\text{Zr}}$ из двойной системы торий — цирконий в тройную торий — цирконий — титан не распространяется.

При 800°C (см. рис. 1, в) область $\beta_{\text{Zr-Ti}}$ твердого раствора заметно сужается, а при 600°C (см. рис. 1, г) большинство изученных сплавов находится в двухфазных областях $\alpha_{\text{Th}} + \alpha_{\text{Zr}}$, $\alpha_{\text{Th}} + \beta_{\text{Zr-Ti}}$ и $\alpha_{\text{Th}} + \alpha_{\text{Ti}}$. Границы трехфазных областей на изотермических сечениях диаграммы состояния торий — цирконий — титан при 800 и 600°C намечены пунктиром, поскольку в этих областях концентраций исследовались лишь отдельные сплавы. При 500°C все изученные сплавы находятся в двух-

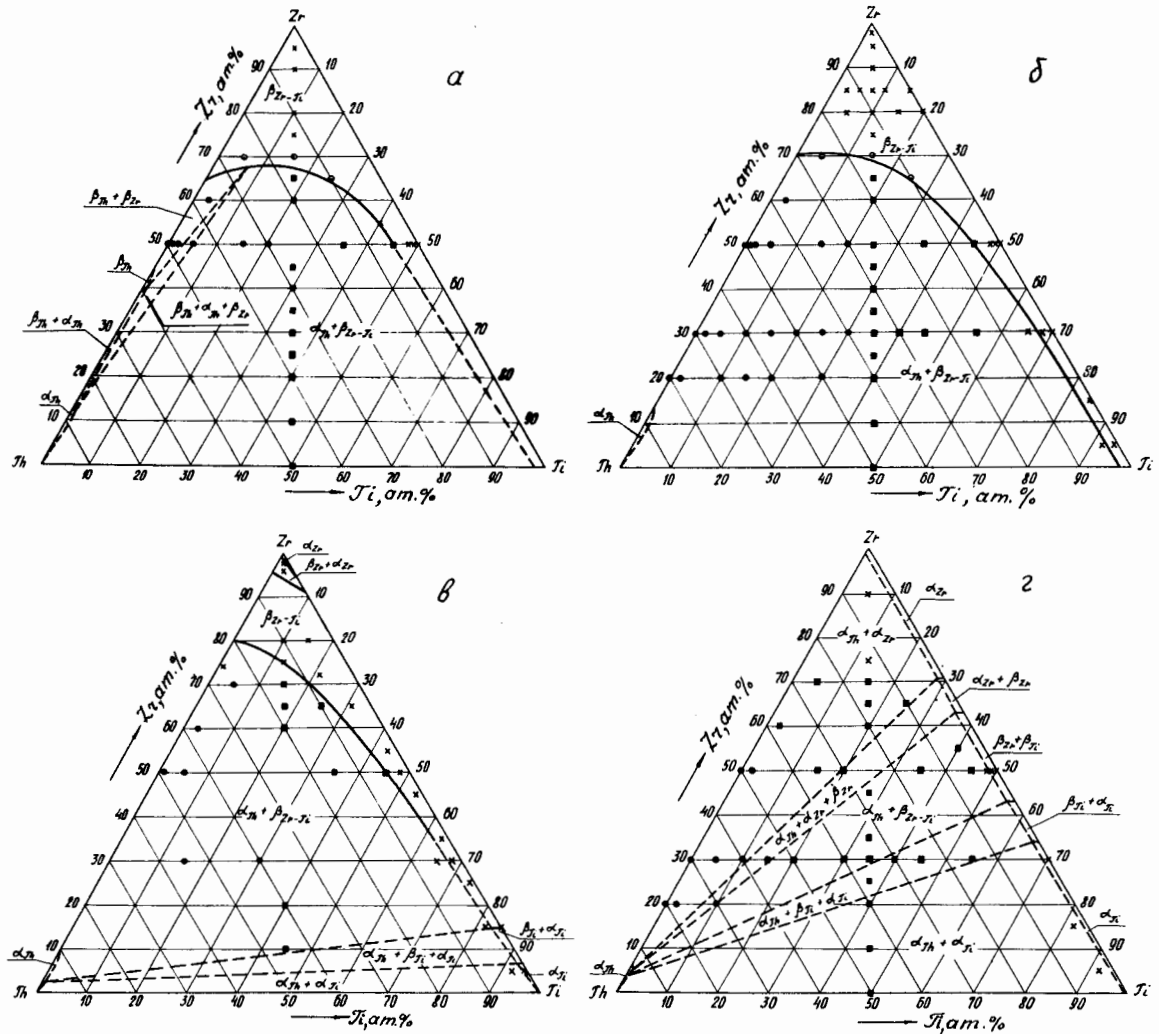


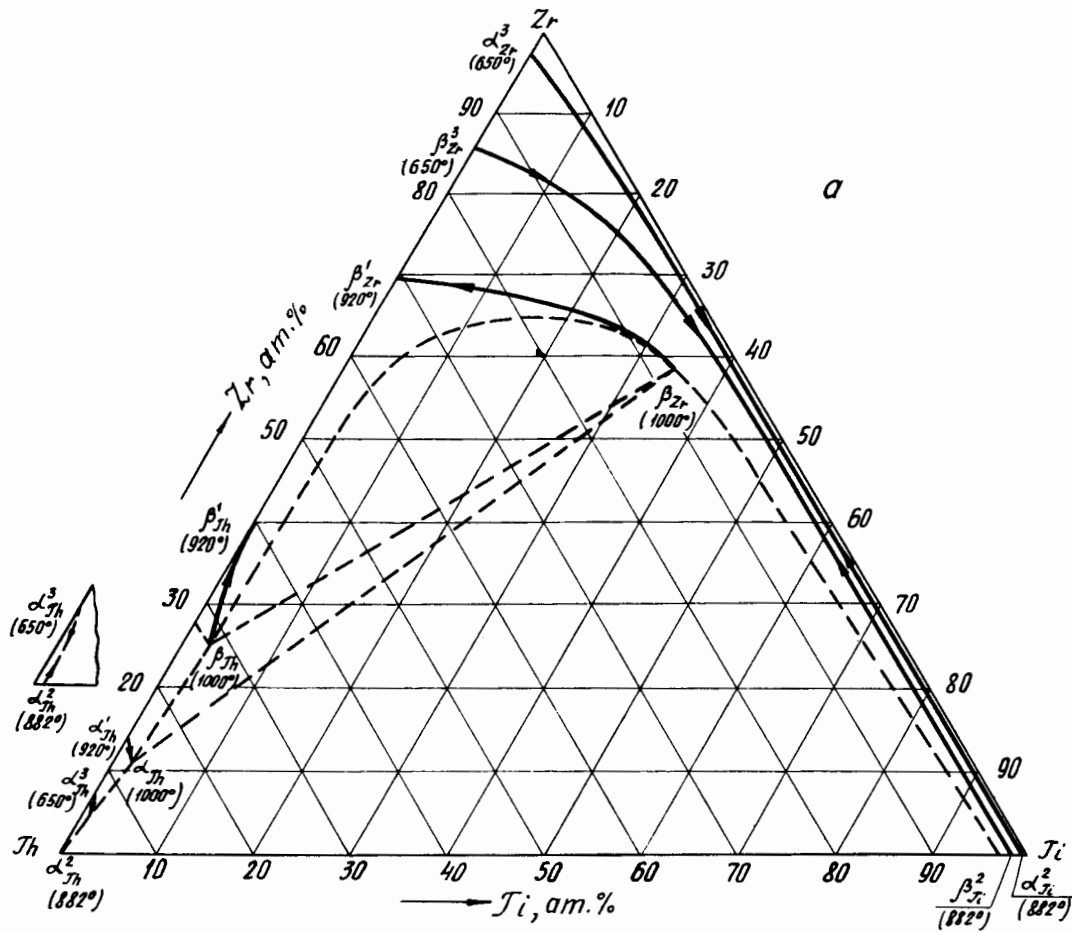
Рис. 1 Изотермические сечения диаграммы состояния системы торий — цирконий — титан: 930° С (а); 900° С (б); 800° С (с); 600° С (д); × — г. п. у.; ● — г. ц. к.; ■ — г. ц. к.; + — г. п. у.; ○ — о. ц. к.

фазном состоянии $\alpha_{Th} + \alpha_{Zr-Ti}$; имеются лишь весьма ограниченные области твердых растворов α_{Th} и α_{Zr-Ti} , тесно прилегающие к двойным системам торий—цирконий и цирконий—титан.

Кристаллическая структура сплавов, закаленных с различных температур в интервале 1000—600° С, показана на изотермических сечениях диаграммы состояния (см. рис. 1). В сплавах $\beta_{Th-Zr-Ti}$ -твердого раствора, богатых цирконием и титаном, она характеризуется гексагональной решеткой α'_{Zr} или α'_{Ti} , представляющих собой пересыщенные двумя другими компонентами твердые растворы на основе гексагональной решетки соответственно α_{Zr} или α_{Ti} . Наличие гексагональной решетки в этих сплавах обусловлено $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращением, идущим в них в момент закалки. В сплавах β_{Zr} -твердого раствора с 15 ат. % титана + 70 ат. % циркония, 25 ат. % титана + 65 ат. % циркония и 40 ат. % титана + 44 ат. % циркония, близких по составу к предельному насыщению, после закалки с 1000—900° С наблюдает-

ся объемноцентрированная кубическая решетка β_{Zr} -твердого раствора. В сплавах, закаленных из области β_{Th} , а также β_{Zr} -твердых растворов с 50 и 60 ат. % циркония и содержащих менее 3 ат. % титана, фиксируется гранецентрированная кубическая решетка α_{Th} вследствие концентрационного распада, наблюдаемого также в двойных сплавах торий — цирконий этих же концентраций¹.

В соответствии с кристаллическими решетками закаленных из области $\beta_{Th-Zr-Ti}$ -твердого раствора сплавов в двухфазных областях $\beta_{Th-Zr} + \beta_{Zr}$ и $\alpha_{Th} + \beta_{Zr-Ti}$ наблюдаются гранецентрированные кубические решетки α_{Th} и объемноцентрированные кубические решетки β_{Zr} , а также α_{Th} , β_{Zr} и гексагональная решетка α'_{Ti} . Сплавы этих областей, богатые торием, имеют решетку α_{Th} ; в области $\alpha_{Th-Zr} + \beta_{Zr}$ сплав с 60 ат. % циркония по разрезу, секущему циркониевый угол системы с соотношением Th : Ti = 1 : 1, имеет объемноцентрированную кубическую решетку β_{Zr} ; в области



Zr - Ti	Th - Zr	Th - Ti	Th - Zr - Ti
Непрерывный ряд твердых растворов в β и α модификациях			$\alpha_{Th} + \beta_{Th} + \beta_{Zr} (1000^\circ)$
	$\beta^1_{Th} = \alpha^1_{Th} + \beta^1_{Zr} (920^\circ)$		
		$\beta^2_{Ti} = \alpha^2_{Th} + \alpha^2_{Ti} (882^\circ)$	
			$\beta^{3-2}_{Zr-Ti} = \alpha^{3-2}_{Zr-Ti} + \alpha^{3-2}_{Th} \sim (520^\circ)$

Рис. 2. Проекция диаграммы состояния системы торий — цирконий — титан (а) и схема реакций (б)

$\alpha_{\text{Th}} + \beta_{\text{Zr-Ti}}$ сплавы, лежащие на разрезе, секущем циркониевый угол системы с соотношением $\text{Th} : \text{Ti} = 1 : 1$, и содержащие до 55 ат. % титана, имеют две решетки α_{Th} и α'_{Ti} . С увеличением содержания титана в сплавах этой области фиксируется лишь решетка α'_{Ti} .

При закалке сплавов из области β_{Zr} -твердого раствора с 800°C не удается фиксировать объемноцентрированную кубическую решетку ни в одном из изученных сплавов. В соответствии с этим и в сплавах, закаленных из двухфазных областей $\alpha_{\text{Th}} + \beta_{\text{Zr-Ti}}$ и $\alpha_{\text{Th}} + \alpha_{\text{Ti}}$ с 800°C , наблюдаются решетки α_{Th} и α'_{Ti} — в сплавах, расположенных на разрезе, секущем циркониевый угол системы с соотношением $\text{Th} : \text{Ti} = 1 : 1$, и в сплавах с 5–25 ат. % тория и 50 ат. % и более циркония, α_{Th} — в сплавах, расположенных от разреза, секущего циркониевый угол системы с соотношением $\text{Th} : \text{Ti} = 1 : 1$, в сторону увеличения содержания тория, α'_{Ti} — в сплавах, прилегающих по составу к границам $\beta_{\text{Ti}}/\alpha_{\text{Th}} + \beta_{\text{Zr-Ti}}$ и $\alpha_{\text{Ti}}/\alpha_{\text{Th}} + \alpha_{\text{Ti}}$. Изучение кристаллических решеток сплавов, закаленных с 600 и 500°C , не показывает чего-либо нового по сравнению с сплавами, закаленными с 800°C .

На основании данных, полученных при изучении строения закаленных сплавов торий — цирконий — титан, построена проекция диаграммы состояния и составлена схема реакций (см. рис. 2, б).

Линии на проекции диаграммы (см. рис. 2, а) описывают процессы превращения в твердом состоянии в интервале температур от 1000 до 500°C . При температуре 1000°C в результате наличия в тройной системе области расслоения $\beta_{\text{Th-Zr}} + \beta_{\text{Zr}}$ существует равновесие $\alpha_{\text{Th}} + \beta_{\text{Th}} + \beta_{\text{Zr}}$. При понижении температуры это равновесие выходит в двойную систему торий — цирконий (кривые $\beta_{\text{Zr}} - \beta'_{\text{Zr}}$, $\beta_{\text{Th}} - \beta'_{\text{Th}}$ и $\alpha_{\text{Th}} - \alpha'_{\text{Th}}$) и заканчивается в ней при температуре 920°C по реакции $\beta'_{\text{Th}} \rightleftharpoons \alpha'_{\text{Th}} + \beta'_{\text{Zr}}$. В результате наложения трехфазного равновесия $\beta'_{\text{Ti}} \rightleftharpoons \alpha'_{\text{Th}} + \alpha'_{\text{Ti}}$ при 882°C , идущего из двойной системы торий — титан, и трехфазного равновесия $\beta'_{\text{Zr}} \rightleftharpoons \alpha'_{\text{Th}} + \alpha'_{\text{Zr}}$, исходящего из двойной системы торий — цирконий (кривые $\beta'_{\text{Ti}} - \beta'_{\text{Zr}}$ и $\alpha'_{\text{Ti}} - \alpha'_{\text{Zr}}$), в тройной системе устанавливается трехфазное равновесие $\beta'_{\text{Zr-Ti}} \rightleftharpoons \alpha'_{\text{Zr-Ti}} + \alpha'_{\text{Th}} \sim 520^\circ\text{C}$. Это равновесие в тройной системе распространяется и в район более низких температур, вплоть до комнатной.

2. СИСТЕМА ТОРИЙ — ЦИРКОНИЙ — ЦЕРИЙ

В системе торий — цирконий — церий не существует широкой области тройных твердых растворов на основе объемноцентрированной кубической решетки β -циркония. Эта область ограничивается очень малой растворимостью

церия в цирконии в твердом состоянии. Область распада β -твердого раствора на два твердых раствора $\beta_{\text{Th}} + \beta_{\text{Zr}}$ в двойной системе торий — цирконий не распространяется в тройную систему торий — цирконий — церий ниже 920°C ; при 930°C сплавы этой области содержат менее 1 ат. % церия. Область $\alpha_{\text{Th-Zr-Ce}}$ -твердого раствора в тройной системе прилегает по составу к двойной системе торий — церий; при 930°C кривая растворимости приближается к аддитивной прямой и проходит от 13,5 ат. % циркония в двойной системе торий — цирконий до 7 ат. % циркония по разрезу, секущему циркониевый угол системы с соотношением $\text{Th} : \text{Ce} = 1 : 1$. С понижением температуры до 600°C область $\alpha_{\text{Th-Zr-Ce}}$ -твердого раствора заметно сужается; содержание циркония в сплавах этой области уменьшается с 6 ат. % в двойной системе торий — цирконий до 1 ат. % по разрезу, секущему циркониевый угол системы с соотношением $\text{Th} : \text{Ce} = 1 : 1$.

Изотермические сечения диаграммы состояния системы торий — цирконий — церий при 930 , 900 , 680 и 600°C представлены на рис. 3. При 930 и 900°C изотермические сечения характеризуют строение тройных сплавов, богатых торием.

Предварительными опытами по закалке сплавов торий — цирконий — церий с 1000°C было установлено, что область тройного твердого раствора на основе β_{Zr} по разрезу, секущему циркониевый угол системы с соотношением $\text{Th} : \text{Ce} = 1 : 1$, не превышает 1 ат. % ($\text{Th} + \text{Ce}$); область тройного β -твердого раствора при этой температуре тесно примыкает к двойной системе торий — цирконий.

При 930°C (см. рис. 3, а) существует очень узкая область β -твердого раствора на основе объемноцентрированной кубической решетки β -циркония, тесно примыкающая по составу к двойной системе торий — цирконий, с содержанием более 66 ат. % циркония и менее 0,5 ат. % церия. Область тройного твердого раствора $\alpha_{\text{Th-Zr-Ce}}$ распространяется от 13,5 ат. % циркония в двойной системе торий — цирконий до 7 ат. % циркония по разрезу, секущему циркониевый угол системы с соотношением $\text{Th} : \text{Ce} = 1 : 1$; кривая совместной растворимости циркония и тория при этой температуре выражает зависимость, близкую к аддитивной. При этой же температуре от двойной системы торий — цирконий в интервале концентраций от 43 до 68 ат. % циркония в тройную систему распространяется узкая область распада на два твердых раствора $\beta_{\text{Th}} + \beta_{\text{Zr}}$; сплавы этой области содержат менее 1 ат. % церия. Намечена очень узкая область трехфазного состояния сплавов $\alpha_{\text{Th}} + \beta_{\text{Th}} + \beta_{\text{Zr}}$, которая ограничивается тремя двухфазными областями $\beta_{\text{Th}} + \beta_{\text{Zr}}$, $\alpha_{\text{Th}} + \beta_{\text{Th}}$ и широкой областью $\alpha_{\text{Th-Zr-Ce}} + \beta_{\text{Zr}}$. При 930°C сплавы, богатые церием, а также прилегающие по составу к двойной системе цирконий — церий, содержат жидкую фазу.

Все сплавы, показанные на рис. 3, а, закаленные с 930°C , имеют гранецентрированную структуру $\alpha_{\text{Th-Zr-Ce}}$ -твердого раствора. В сплавах разреза с постоянным содержанием тория, равным 55 ат.%, находящиеся в двухфазной области $\beta_{\text{Th}} + \beta_{\text{Zr}}$, наличие решетки α_{Th} связано с концентрационным распадом β_{Th} -фазы в этой области составов¹.

При 900°C (см. рис. 3, б) двухфазная область $\alpha_{\text{Th-Zr-Ce}} + \beta_{\text{Zr}}$ доходит до двойной системы торий — цирконий, что указывает на то, что реакция распада β_{Zr} -твердого раствора с объемноцентрированной кубической решеткой на два твердых раствора с такой же решеткой, но с различным содержанием компонентов $\beta_{\text{Th}} + \beta_{\text{Zr}}$, не распространяется в тройную систему торий — цирконий — церий с понижением температуры до 900°C . Как следует из рис. 3, б, при 900°C область β_{Zr} -твердого раствора несколько уменьшается по сравнению с этой областью при 930°C (минимальное содержание циркония в нем увеличивается до 72 ат.%). Область $\alpha_{\text{Th-Zr-Ce}}$ -твердого раствора ограничивается параболической кривой, проходя-

щей от 13 ат.% циркония в двойной системе торий — цирконий до 6 ат.% циркония по разрезу, секущему циркониевый угол системы с соотношением $\text{Th} : \text{Ce} = 1 : 1$. Кристаллическая решетка изученных сплавов, закаленных с 900°C , такая же, как и сплавов, закаленных с 930°C , — гранецентрированная кубическая. Так же как и при 930°C , при 900°C существует область сплавов, богатых церием и цирконием, содержащих жидкую фазу.

При 680°C сплавы системы торий — цирконий — церий во всем интервале концентраций находятся в твердом состоянии. Как следует из рис. 3, в, широкую область концентраций занимает двухфазная область $\alpha_{\text{Th-Zr-Ce}} + \beta_{\text{Zr}}$, к которой примыкает узкая область $\alpha_{\text{Th-Zr-Ce}}$ -твердого раствора. Намечена область трехфазного состояния сплавов $\beta_{\text{Zr}} + \alpha_{\text{Zr}} + \alpha_{\text{Ce}}$; состав β_{Zr} отвечает 89 ат.% циркония + 0,5 ат.% церия, α_{Zr} — 98,5 ат.% циркония + 0,5 ат.% церия, α_{Ce} по составу приближается к нелегированному церию. Трехфазная область $\beta_{\text{Zr}} + \alpha_{\text{Zr}} + \alpha_{\text{Ce}}$ ограничивается тремя двухфазными областями $\alpha_{\text{Th-Zr-Ce}} + \beta_{\text{Zr}}$, $\alpha_{\text{Zr}} + \beta_{\text{Zr}}$

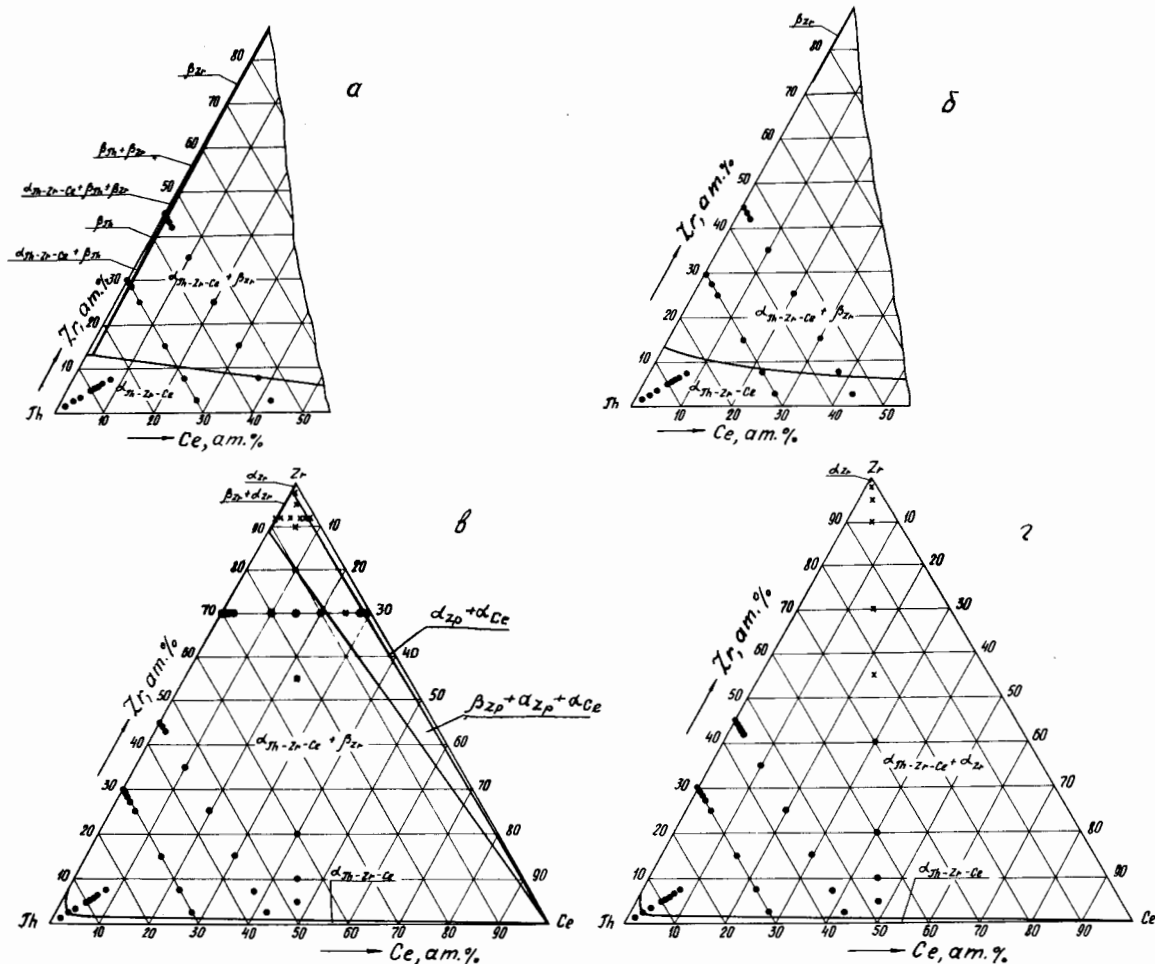


Рис. 3. Изотермические сечения диаграммы состояния системы торий — цирконий — церий: 930°C (а); 900°C (б); 680°C (в); 600°C (з); × — г. п. у.; ● — г. ц. к.; ■ — г. ц. к. + г. п. у.

и $\alpha_{Zr} + \alpha_{Ce}$. Наличие сплавов в трехфазном состоянии хорошо подтверждается данными микроструктуры. Однако на рентгенограммах этих сплавов наблюдаются либо две решетки, одна из которых принадлежит $\alpha_{Th-Zr-Ce}$ -твердому раствору, а другая — α_{Zr} , либо одна решетка α_{Zr} . Сплавы из двухфазной области $\alpha_{Th-Zr-Ce} + \beta_{Zr}$, богатые торием, имеют решетку $\alpha_{Th-Zr-Ce}$ -твердого раствора; рентгенограммы сплавов этой области, содержащих более 70 ат. % циркония, обнаруживают одновременное присутствие двух решеток, одна из которых принадлежит $\alpha_{Th-Zr-Ce}$ -твердому раствору, а другая — α_{Zr} (в связи с $\beta \rightarrow \alpha$ -превращением, идущим при закалке).

При 600°С существует область $\alpha_{Th-Zr-Ce}$ -твердого раствора, которая отделяется от очень маленькой области α_{Zr} -твердого раствора широкой двухфазной областью $\alpha_{Th-Zr-Ce} + \alpha_{Zr}$ (см. рис. 3,2). Граница совместной растворимости циркония и церия в тории при 600°С проходит от 7 ат. % циркония в двойной системе торий — цирконий к 5 ат. % (Zr + Ce) по разрезу, секущему ториевый угол системы с соотношением Zr : Ce = 1 : 1, и затем идет вблизи двойной системы торий — церий; $\alpha_{Th-Zr-Ce}$ -твердый раствор по разрезу, секущему циркониевый угол системы с соотношением Th : Ce = 1 : 1, содержит около 1 ат. % циркония. Сплавы, закаленные с 600°С, обнаруживают две кристаллические решетки: гранцентрированную кубическую $\alpha_{Th-Zr-Ce}$ -твердого раствора и гексагональную α_{Zr} . Одновременно эти две решетки наблюдаются лишь в сплаве с 60 ат. % (Th + Ce) по разрезу, секущему циркониевый угол системы с соотношением Th : Ce = 1 : 1. На рентгенограммах же остальных изученных сплавов фиксируется решетка той фазы, количество которой преобладает в данном сплаве.

3. СИСТЕМА ТОРИЙ — ЦИРКОНИЙ — НИОБИЙ

В некоторых из изученных тройных систем с торием при исследовании кристаллической структуры сплавов β_{Zr} -твердого раствора были установлены области сплавов, в которых при закалке возникает гексагональная решетка метастабильной ω -фазы^{1,2}. Образование ω -фазы в сплавах сопровождается значительным повышением их твердости.

В системе торий — цирконий — ниобий было изучено влияние скорости на образование ω -фазы при закалке сплавов из области β_{Zr} -твердого раствора и прослежена кинетика распада метастабильной β -фазы при отпуске. Опыты проводились на трех сериях образцов: закаленных с 1000°С после выдержки их при этой температуре в течение 48 ч в ледяную воду с разбиванием ампулы; закаленных с 1000°С в ледяную воду без разбивания ампулы и закаленных с 1300°С после выдержки их при этой

температуре в течение 3 ч в ледяную воду с разбиванием ампулы.

На основании данных рентгеновского анализа и твердости сплавов, закаленных с 1000°С в ледяную воду с разбиванием ампулы, на рис. 4, а показано распределение метастабильных фаз в системе торий — цирконий — ниобий в области тройного твердого раствора на основе β_{Zr} . В сплавах с 98, 96 и 95 ат. % циркония, расположенных по разрезу, секущему циркониевый угол системы с соотношением Th : Nb = 1 : 1, при закалке идет мартенситное превращение $\beta \rightarrow \alpha'$. Это же превращение идет и в сплавах с 2 и 4 ат. % ниобия, расположенных на разрезе с постоянным содержанием циркония, равным 90 ат. %. Увеличение содержания ниобия в сплавах этого разреза до 5 ат. % приводит к образованию некоторого количества ω -фазы в связи с развитием превращения $\beta \rightarrow \omega$. Количество ω -фазы увеличивается в сплавах этого разреза с дальнейшим повышением содержания ниобия в них. В этих сплавах, так же как и в двойном сплаве циркония с 10 ат. % ниобия, наблюдаются решетки β - и ω -фаз. В сплавах с 1 и 3 ат. % ниобия, расположенных по разрезу с постоянным содержанием циркония, равным 85 ат. %, при закалке происходит $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращение. При содержании ниобия, равном 5 ат. %, происходит частичная стабилизация β -фазы. Во всех остальных изученных сплавах, расположенных по разрезам с постоянным содержанием циркония, равным 80, 75 и 70 ат. %, стабилизируется β -фаза.

В соответствии с наблюдаемыми после закалки метастабильными фазами изменяется и твердость сплавов. В сплавах, в которых идет $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращение, твердость несколько повышается. Резкое возрастание твердости, достигающей в тройных сплавах 320 кг/мм², наблюдается с развитием $\beta \rightarrow \omega$ -превращения и нарастанием количества образующейся ω -фазы. Стабилизация β -фазы вызывает снижение твердости. Повышение твердости сплавов, расположенных по разрезам с 80 и 75 ат. % циркония, с увеличением содержания ниобия, в которых при закалке фиксируется β -фаза, связано с легированием β -твердого раствора. В двойных сплавах циркония с 3—5 ат. % ниобия твердость повышается в связи с прохождением в них $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращения. Дальнейшее возрастание твердости сплавов, содержащих до 10 ат. % ниобия, до 310 кг/мм² обусловлено образованием ω -фазы. Частичная стабилизация β -фазы вызывает снижение твердости сплавов, содержащих до 15 ат. % ниобия, до 190 кг/мм².

Таким образом, в сплавах, закаленных с 1000°С в ледяную воду с разбиванием ампулы, ω -фаза, образующаяся в двойной системе цирконий — ниобий в интервале концентраций от 5 до 15,5 ат. % ниобия, распространяется в тройную систему торий — цирконий — ниобий по разрезу с 90 ат. % циркония до 5,5 ат. %

тория, а по разрезу с 85 ат.% циркония — до 9 ат.% тория; в остальных сплавах этих разрезов, так же как и в сплавах, богатых цирконием, наблюдается α' -фаза; в сплавах, расположенных по разрезам с 80, 75 и 70 ат.% циркония, стабилизируется β -фаза.

При закалке с 1300°C в ледяную воду с разбиванием ампулы наблюдается несколько иная картина распределения метастабильных фаз в системе торий — цирконий — ниобий, как это видно на рис. 4,б. Уже в сплавах с 96 и 95 ат.% циркония по разрезу, секущему циркониевый угол системы с соотношением $\text{Th} : \text{Nb} = 1 : 1$, происходит частичное подавление $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращения превращением $\beta \rightarrow \omega$. В сплаве с 2 ат.% ниобия по разрезу с постоянным содержанием циркония, равным

90 ат.%, также происходит частичное подавление $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращения. Увеличение содержания ниобия в сплавах этого разреза приводит к развитию $\beta \rightarrow \omega$ -превращения, в результате которого уже в сплаве с 5 ат.% ниобия наблюдаются решетки β - и ω -фаз. В сплаве с 3 ат.% ниобия по разрезу с 85 ат.% циркония наряду с $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращением частично стабилизируется β -фаза; в сплавах с 7 и 8,5 ат.% ниобия $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращение полностью подавляется $\beta \rightarrow \omega$ -превращением, а в сплаве с 10 ат.% ниобия опять наблюдаются β -, ω - и α' -фазы. В двойном же сплаве циркония с 15 ат.% ниобия стабилизируется решетка β -фазы. Следует заметить, что при закалке с 1300°C в двойных сплавах цирконий — ниобий область распространения ω -фазы также расширяется;

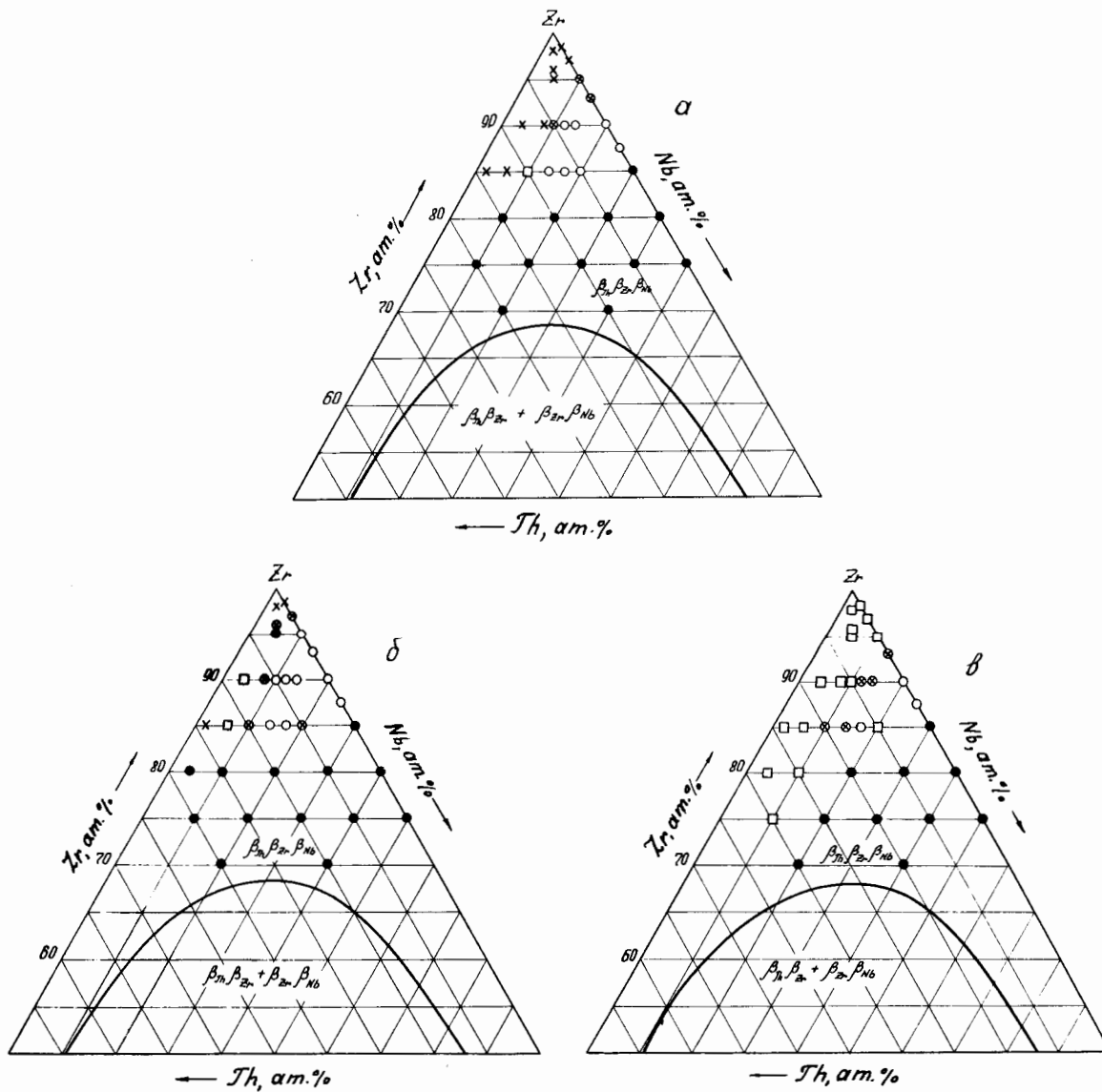


Рис. 4. Распределение метастабильных фаз в системе торий — цирконий — ниобий после закалки с 1000°C в ледяную воду с разбиванием ампулы (а), без разбивания ампулы (б), после закалки с 1300°C с разбиванием ампулы (в), \times — α' ; \otimes — $\alpha' + \beta + \omega$; \square — $\alpha' + \beta$; \circ — $\beta + \omega$; \bullet — β

ω -фаза наблюдается уже в сплаве с 3 ат.% ниобия.

Таким образом, при закалке с 1300°С по сравнению с закалкой с 1000°С в ледяную воду с разбиванием ампулы наблюдается распространение области образования ω -фазы в сторону большего содержания циркония как в сплавах двойной системы цирконий — ниобий, так и в сплавах тройной системы торий — цирконий — ниобий. Так, в двойных сплавах цирконий — ниобий при закалке с 1300°С область распространения ω -фазы начинается уже с 2,5 ат.% ниобия вместо 5 ат.% ниобия при закалке с 1000°С. В тройных сплавах, расположенных по разрезу, секущему циркониевый угол системы с соотношением Th : Nb = 1 : 1, $\beta \rightarrow \omega$ -превращение при закалке с 1300°С начинается уже в сплаве с 96 ат.% циркония, в то время как при закалке с 1000°С в этих сплавах идет только $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращение. В сплавах, расположенных по разрезам с постоянным содержанием циркония, равным 90 и 85 ат.%, ω -фаза при закалке с 1300°С образуется в сплавах соответственно с 2,5 и 4 ат.% ниобия вместо 4,5 и 6 ат.% ниобия при закалке с 1000°С. Во всех этих сплавах при закалке с 1300°С образование ω -фазы происходит за счет частичного подавления $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращения и развития $\beta \rightarrow \omega$ -превращения. Можно полагать, что расширение области образования ω -фазы при закалке с 1300°С обусловлено возрастанием термоупругих напряжений, способствующих развитию мартенситного превращения $\beta \rightarrow \omega$, связанного с перестройкой кубической решетки β -фазы в гексагональную решетку ω -фазы.

На рис. 4,8 показано распределение метастабильных фаз в сплавах торий — цирконий — ниобий, закаленных с 1000°С в ледяную воду без разбивания ампулы. В отличие от данных, полученных при закалке с 1000°С в ледяную воду с разбиванием ампулы, в сплавах с 96—98 ат.% циркония по разрезу, секущему циркониевый угол системы с соотношением Th : Nb = 1 : 1, наблюдается не только решетка α' -фазы, но и некоторые линии решетки β -фазы. Такая же картина наблюдается и в сплавах с 2 и 4 ат.% ниобия разреза с 90 ат.% циркония, а также с 1 и 3 ат.% ниобия разреза с 85 ат.% циркония, в которых наряду с $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращением частично стабилизируется β -фаза.

В сплавах с 2 и 5 ат.% ниобия по разрезу с 80 ат.% циркония и с 5 ат.% ниобия по разрезу с 75 ат.% циркония, в которых при закалке с 1000°С в ледяную воду с разбиванием ампулы стабилизируется β -фаза, при меньшей скорости охлаждения (закалка без разбивания ампулы) частично происходит $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращение, в результате которого указанные сплавы содержат α' - и β -фазы. В сплавах с 6 и 7 ат.% ниобия по разрезу с 90 ат.% циркония образуется ω -фаза, однако в отличие от сплавов,

закаленных с 1000°С с разбиванием ампулы, в которых наблюдаются ω - и β -фазы, в этом случае имеется также и α' -фаза, как результат частично идущего $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращения. Аналогичная картина наблюдается и в сплавах с 5 и 7 ат.% ниобия по разрезу с 85 ат.% циркония.

Таким образом, при уменьшении скорости охлаждения при закалке сплавов с 1000°С в ледяную воду без разбивания ампулы в области сплавов, богатых цирконием и примыкающих по составам к двойной системе торий — цирконий, где при большей скорости охлаждения наблюдалась α' -фаза, кроме α' -фазы фиксируется β -фаза. Можно полагать, что это обусловлено наличием диффузионных процессов, приводящих к перераспределению легирующих компонентов в микрообъемах сплавов с концентрациями устойчивости β -фазы. ω -фаза, образующаяся в двойной системе цирконий — ниобий в интервале концентраций от 5 до 13 ат.% ниобия, распространяется в тройную систему торий — цирконий — ниобий по разрезу с 90 ат.% циркония до 4,5 ат.% тория и по разрезу с 85 ат.% циркония — от 5 до 12 ат.% тория, что не указывает на заметное изменение области ее распространения по сравнению с этой областью при закалке с 1000°С в ледяную воду с разбиванием ампулы.

Известно, что ω -фаза может возникать как бездиффузионным путем при закалке и деформации, так и при отпуске метастабильной β -фазы, где образование ω -фазы связывается с диффузионным процессом. С целью выяснения процессов перехода от метастабильной β -фазы в смесь стабильных фаз в системе торий — цирконий — ниобий был изучен отпуск сплавов при температурах 100, 200, 300, 400 и 500°С с выдержкой в течение 0,25; 0,5; 1; 5; 10; 50 и 100 ч при каждой из этих температур. Перед отпуском сплавы закалялись с 1000°С в ледяную воду с разбиванием ампулы из области устойчивости β -фазы. Процесс распада контролировался методами рентгеновского анализа и твердости. Для изучения распада β -фазы были выбраны один двойной сплав циркония с 20 ат.% ниобия, три сплава с постоянным содержанием циркония, равным 80 ат.%, с 5, 10 и 15 ат.% ниобия, а также сплавы с постоянным содержанием ниобия, равным 10 ат.%, с 70 и 75 ат.% циркония. Все они закаляются с сохранением β -фазы.

При отпуске сплавов на 100°С только в сплаве с 80 ат.% циркония + 5 ат.% ниобия после выдержки его в течение 50 ч наблюдается появление ω -фазы, количество которой нарастает после 100 ч вместе с увеличением его твердости до 120 кг/мм². Все остальные сплавы при этой температуре отпуска сохраняют решетку β -фазы и практически не изменяют твердость по сравнению с закаленным состоянием. При отпуске на 200°С во всех сплавах, кроме двойного сплава циркония с 20 ат.% ниобия, β -фаза

распадается с образованием ω -фазы. В сплавах, расположенных по разрезу с 80 ат.% циркония, стабильность β -фазы возрастает с повышением содержания ниобия. Так, в сплаве с 5 ат.% ниобия $\beta \rightarrow \omega$ -превращение начинается уже после отпуска в течение 0,25 ч; в сплаве с 10 ат.% ниобия — после 5 ч; в сплаве с 15 ат.% ниобия — после 10 ч. В двойном же сплаве этого разреза с 20 ат.% ниобия β -фаза при этой температуре отпуска остается стабильной в течение всего времени испытаний (100 ч). Образование ω -фазы фиксируется как на рентгенограммах рассмотренных тройных сплавов появлением линий решетки ω -фазы, так и повышением твердости сплавов. В сплаве с 75 ат.% циркония + 10 ат.% ниобия $\beta \rightarrow \omega$ -превращение наблюдается уже после выдержки в течение 50 ч. Увеличение времени выдержки до 100 ч приводит к возрастанию количества образующейся фазы, что подтверждается дальнейшим возрастанием твердости сплава. В сплаве с 70 ат.% циркония + 10 ат.% ниобия при отпуске на 200°С после выдержки в течение 5 ч происходит распад β -фазы не только с образованием ω -фазы, но и равновесной при низких температурах α_{Th} -фазы. На рентгенограмме этого сплава наблюдаются линии β -, ω - и α_{Th} -фаз. С увеличением времени отпуска твердость сплава вначале резко возрастает, а затем это возрастание замедляется, что связано с началом процесса коагуляции α_{Th} -фазы.

При отпуске на 300°С во всех сплавах, кроме двойного сплава циркония с 20 ат.% ниобия, происходит распад β -фазы с образованием как ω -фазы, так и α_{Th} -фазы. По разрезу с 80 ат.% циркония $\beta \rightarrow \omega$ -превращение наблюдается после 0,25 ч отпуска в сплаве с 5 ат.% ниобия, после 1 ч — в сплавах с 10 и 15 ат.% ниобия и после 50 ч — в двойном сплаве с 20 ат.% ниобия. При отпуске на 300°С в этих же сплавах появляется и α_{Th} -фаза, выделение которой приводит к резкому возрастанию твердости в результате дисперсионного твердения. С увеличением времени отпуска в результате процесса коагуляции тонкодисперсных выделений α_{Th} -фазы происходит некоторое смягчение сплавов. В сплавах с 75 ат.% циркония + 10 ат.% ниобия и 70 ат.% циркония + 10 ат.% ниобия одновременно с $\beta \rightarrow \omega$ -превращением идет выделение α_{Th} -фазы. При отпуске сплавов на 400°С распад β -фазы в изученных тройных сплавах происходит так же, как и при 300°С, — через образование ω -фазы вследствие $\beta \rightarrow \omega$ -превращения. Одновременно идет процесс выделения α_{Th} -фазы. При отпуске на 500°С распад β -фазы происходит с образованием равновесных фаз системы. В сплавах с 5 и 10 ат.% ниобия, расположенных по разрезу с 80 ат.% циркония, после отпуска в течение 0,25 ч наблюдается образование α_{Th} - и α_{Zr} -фаз; в сплаве с 15 ат.% ниобия β -фаза стабильна в течение 10 ч. После выдержки при 500°С в течение 50 ч твердость начинает по-

вышаться, что связано с выделением равновесных фаз α_{Th} и α_{Zr} . В двойном сплаве с 20 ат.% ниобия распад β -фазы наблюдается после отпуска в течение 5 ч с выделением α_{Zr} -фазы. В сплавах с 75 ат.% циркония + 10 ат.% ниобия и 70 ат.% циркония + 10 ат.% ниобия в начале отпуска наблюдается выделение α_{Th} -фазы с возрастанием твердости и последующим некоторым ее снижением в связи с частичной коагуляцией тонкодисперсных выделений α_{Th} . Через 1 ч отпуска происходит новое возрастание твердости в связи с выделением α_{Zr} -фазы.

Таким образом, отпуск изученных сплавов торий — цирконий — ниобий на 100—500°С в течение 100 ч показал, что распад β -фазы в них при температурах 100—400°С, в результате диффузионных процессов, приводящих к образованию в микрообъемах сплавов различных концентраций легирующих компонентов, происходит через образование ω -фазы вследствие $\beta \rightarrow \omega$ -превращения, сопровождающегося повышением твердости. В тех сплавах, где распад β -фазы при отпуске на 200—400°С происходит не только с образованием ω -фазы, но и с выделением равновесной α_{Th} -фазы, процесс отпуска состоит из двух стадий: «упрочняющей», при которой твердость сплавов возрастает в связи с $\beta \rightarrow \omega$ -превращением и выделением тонкодисперсных частиц α_{Th} -фазы, и «смягчающей», при которой твердость сплавов снижается в связи с процессами коагуляции тонкодисперсных выделений α_{Th} -фазы. При отпуске на 500°С в течение 100 ч β -фаза распадается с образованием фаз равновесной системы α_{Th} и α_{Zr} .

4. СИСТЕМА ТОРИЙ — ЦИРКОНИЙ — МОЛИБДЕН

В системе торий — цирконий — молибден при 1000°С установлены пределы распространения области тройного Th — Zr — Mo-твердого раствора на основе объемноцентрированной кубической решетки, распространяющейся от циркониевого угла системы по разрезу, секущему этот угол с соотношением Th : Mo = 1 : 1, до 15,5 ат.% (Th + Mo); при увеличении содержания молибдена граница твердого раствора проходит к двойной системе цирконий — молибден, в которой растворимость молибдена при 1000°С ограничивается 10,5 ат.%; при увеличении содержания тория граница тройного твердого раствора приближается к двойной системе торий — цирконий (рис. 5, а).

В сплавах этого твердого раствора, закаленных с 1000°С в ледяную воду с разбиванием ампулы, была обнаружена область сплавов, в которых в результате частичного мартенситного превращения наряду с объемноцентрированной кубической решеткой β -фазы наблюдается гексагональная решетка ω -фазы (см. рис. 5, а). На рис. 5, а показаны также и дру-

гие метастабильные фазы в закаленных сплавах β_{Th} β_{Zr} β_{Mo} -твердого раствора.

Совместное рассмотрение данных рентгеновского анализа и твердости позволяет сделать заключение о том, что при закалке с 1000°C в ледяную воду с разбиванием ампулы в двойных сплавах циркония с молибденом ω -фаза наряду с β -фазой в связи с $\beta \rightarrow \omega$ -превращением образуется в области концентраций от 1,5 до 6 ат. % молибдена; в сплавах с меньшим содержанием молибдена при закалке происходит $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращение, а в сплавах с 6 ат. % молибдена и более стабилизируется β -фаза. В тройных сплавах тория с цирконием и молибденом по разрезу, секущему циркониевый угол системы с соотношением $Th : Mo = 1 : 1$, ω -фаза наряду с β -фазой распространяется от 3,5 до 8,5 ат. % ($Th + Mo$); при меньших содержа-

ниях легирующих добавок наблюдаются и α' - и β -фазы; в сплавах же с 9 ат. % ($Th + Mo$) и более стабилизируется β -фаза. ω -Фаза наблюдается также в сплавах разрезов с постоянным содержанием циркония, равным 95 ат. %, в области концентраций от 1,5 до 5 ат. % молибдена, 93 ат. % — от 1 до 4 ат. % молибдена; по разрезу с 90 ат. % циркония ω -фаза наблюдается в сплавах с 1,5 и 2 ат. % молибдена. По изученным разрезам с постоянным содержанием циркония, равным 95 и 90 ат. %, в сплавах, содержащих соответственно более 5,4 и 2 ат. % молибдена, стабилизируется β -фаза; в сплавах же разрезов с 95 и 93 ат. % циркония, содержащих соответственно менее 1,5 и 1 ат. % молибдена, в связи с $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращением наблюдается α' -фаза.

Увеличение скорости охлаждения при за-

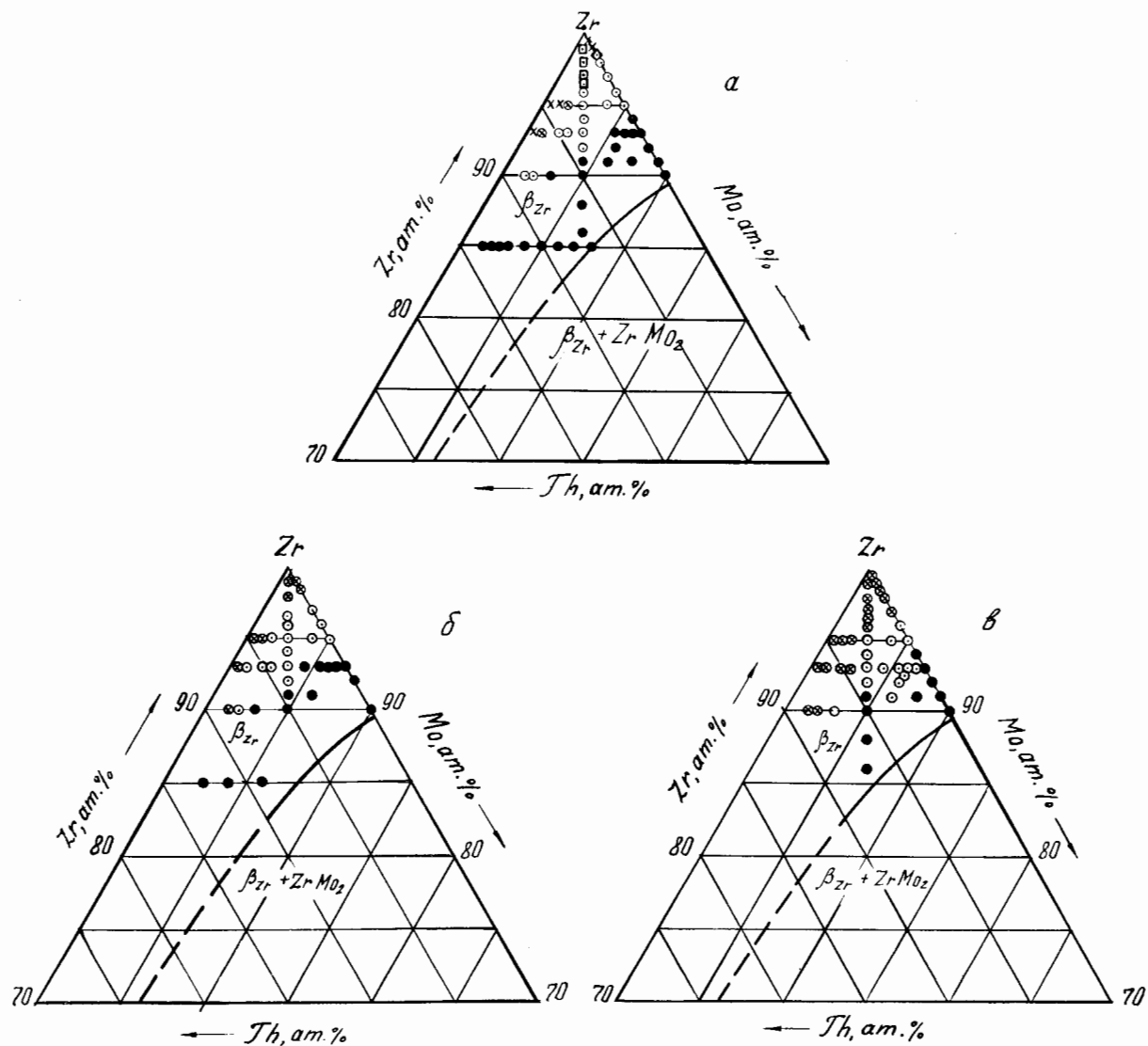


Рис. 5. Распределение метастабильных фаз в системе торий — цирконий — молибден после закалки с 1000°C в ледяную воду с разбиванием ампулы (а), без разбивания ампулы (б), после закалки с 1300°C с разбиванием ампулы (в): \times — α' ; \otimes — $\alpha' + \beta + \omega$; \square — $\alpha' + \beta$; \circ — $\beta + \omega$; \bullet — β

калке сплавов с 1300°C приводит к расширению области образования ω -фазы как в сторону увеличения содержания циркония, так и тория. Как видно на рис. 5,б, где показано распределение метастабильных фаз в системе Th — Zr — Mo при закалке с 1300°C , в двойных сплавах циркония с молибденом область ω -фазы расширяется в сторону сплавов, богатых цирконием, до 99 ат.% циркония.

В тройных сплавах по разрезу, секущему циркониевый угол системы с соотношением Th : Mo = 1 : 1, область ω -фазы распространяется до 99 ат.% циркония вместо 96 ат.% при закалке с 1000°C . В сплавах этого разреза с 1 и 2 ат.% (Th + Mo) увеличение скорости охлаждения при закалке приводит к развитию $\beta \rightarrow \omega$ -превращения наряду с $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращением, а в сплавах с 3 и 3,5 ат.% (Th + Mo) $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращение полностью подавляется $\beta \rightarrow \omega$ -превращением. В сплавах, расположенных по разрезам с 95 и 93 ат.% циркония, также наблюдается расширение области образования ω -фазы в сторону больших содержаний тория как за счет частичного, так и полного подавления $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращения $\beta \rightarrow \omega$ -превращением. В сплавах этого разреза, содержащих всего 0,5 ат.% молибдена, уже образуется ω -фаза.

Таким образом, увеличение скорости охлаждения при закалке сплавов цирконий — молибден и торий — цирконий — молибден с 1300°C приводит к расширению области образования ω -фазы в сторону увеличения содержания циркония, так и тория. Можно полагать, что это обусловлено возрастанием термоупругих напряжений, способствующих развитию мартенситного превращения $\beta \rightarrow \omega$, связанного с перестройкой кубической решетки β -фазы в гексагональную решетку ω -фазы.

Уменьшение скорости охлаждения при нерезкой закалке сплавов с 1000°C без разбивания ампулы также приводит к расширению области образования ω -фазы в сторону сплавов, более богатых цирконием, как в двойных сплавах циркония с молибденом, так и в тройных сплавах циркония с торием и молибденом, расположенных по разрезу, секущему циркониевый угол системы с соотношением Th : Mo = 1 : 1 (см. рис. 5,а). Во всех изученных сплавах, расположенных по разрезам с постоянным содержанием циркония, равным 95 и 93 ат.%, наблюдается образование ω -фазы. Добавление молибдена к двойным сплавам циркония с торием, в которых при этой скорости закалки фиксируется α' -фаза, уже в количестве 0,5 ат.% приводит к образованию β - и ω -фаз. По-видимому, расширение области образования ω -фаз при нерезкой закалке связано с наличием диффузионных процессов, благодаря которым происходит перераспределение легирующих компонентов в микрообъемах сплавов до «критической» концентрации, при которой идет мартенситное $\beta \rightarrow \omega$ -превращение.

С целью выяснения процесса распада метастабильной β -фазы в системе торий — цирконий — молибден был изучен отпуск закаленных сплавов при температурах 100, 200, 300, 400, 500 и 600°C с выдержкой в течение 0,25; 0,5; 1; 10; 50 и 100 ч при каждой из этих температур. Для изучения распада β -фазы были выбраны один двойной сплав циркония с 7 ат.% молибдена, четыре сплава по разрезу с постоянным содержанием циркония, равным 93 ат.%, с 0,5; 1; 1,5; 2 ат.% тория, а также сплав с 92 ат.% циркония и 2 ат.% тория. Все эти сплавы закаляются с сохранением β -фазы.

При отпуске на 100°C в течение 100 ч во всех изученных сплавах сохраняется метастабильная β -фаза. Твердость сплавов при этом остается практически постоянной. При отпуске на 200°C β -фаза сохраняется только в двойном сплаве с 7 ат.% молибдена; добавление тория к этому сплаву уже в количестве 0,5 и 1 ат.% приводит к распаду β -фазы с образованием ω -фазы в течение соответственно 100 и 50 ч. Увеличение содержания тория в сплавах разреза с 93 ат.% циркония до 1,5 ат.% вызывает распад β -фазы после 5 ч отпуска. Распад β -фазы наблюдается за это же время и в сплаве с 95 ат.% циркония и 2 ат.% тория. При отпуске на 300°C во всех изученных тройных сплавах распад β -фазы с образованием ω -фазы наблюдается уже после первых 0,25 ч отпуска; в двойном сплаве с 7 ат.% молибдена этот распад начинается после 1 ч отпуска. Твердость всех изученных сплавов после 100 ч отпуска достигает $\sim 440 \text{ кг/мм}^2$.

При отпуске на 400°C распад β -фазы с образованием ω -фазы наблюдается во всех сплавах также уже через 0,25 ч. Однако нарастание твердости при этой температуре происходит более быстро и достигает 480—500 кг/мм^2 в тройных сплавах и 560 кг/мм^2 в двойном сплаве с 7 ат.% молибдена. При отпуске на 500°C в двойном сплаве с 7 ат.% молибдена в течение 0,5 ч наблюдается образование ω -фазы, а после выдержки в течение 1 ч и более в этом сплаве образуется равновесная α_{Zr} -фаза. Твердость этого сплава возрастает в связи с образованием ω - и α_{Zr} -фаз, а затем снижается в связи с коагуляцией тонкодисперсных выделений α_{Zr} -фазы. Во всех тройных изученных сплавах сравнительно небольшое повышение твердости в первые часы отпуска (до $\sim 380 \text{ кг/мм}^2$) связано с образованием ω -фазы и выделением равновесной α_{Zr} -фазы; снижение твердости вызывается коагуляцией тонкодисперсных выделений α_{Zr} -фазы. При отпуске на 600°C во всех изученных сплавах β -фаза распадается с образованием равновесной α_{Zr} -фазы уже после выдержки в течение 0,25 ч. Повышение твердости до $\sim 420 \text{ кг/мм}^2$ в двойном сплаве циркония с 7 ат.% молибдена и до 340—360 кг/мм^2 в тройных сплавах связано с образованием тонкодисперсных выделений α_{Zr} -; коагуляция их приводит к снижению твердости.

ВЫВОДЫ

1. Построена проекция диаграммы состояния системы торий — цирконий — титан в интервале температур от 1000 до 500° С. Показано существование при высоких температурах широкой области твердых растворов на основе объемноцентрированной кубической решетки, ограниченной областью распада на два твердых раствора $\beta_{\text{Th-Zr}} + \beta_{\text{Zr}}$.

2. В системе торий — цирконий — церий область тройных твердых растворов на основе объемноцентрированной кубической решетки β -циркония ограничивается малой растворимостью церия в цирконии при изученных температурах. Область $\alpha_{\text{Th-Zr-Ce}}$ -твердого раствора в тройной системе прилегает по составам к двойной системе торий — церий; при 930° С кривая растворимости приближается к аддитивной прямой.

3. В системах торий — цирконий — ниобий и торий — цирконий — молибден установлены области сплавов β -твердого раствора, в которых при закалке с различной скоростью охлаждения образуется метастабильная ω -фаза. Показан процесс распада метастабильной β -фазы в этих системах при отпуске.

Авторы выражают благодарность руководителю лаборатории проф., д-ру хим. наук О. С. Иванову за ценные советы при выполнении данных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Структура сплавов некоторых систем с ураном и торием. Труды Института металлургии им. А. А. Байкова АН СССР. М., Госатомиздат, 1961.
2. Структура и свойства сплавов урана, тория и циркония. Сборник статей. Под ред. О. С. Иванова. М., Госатомиздат, 1963.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/337 USSR

Structure and properties of ternary alloys including thorium

By T. A. Badaeva *et al.*

The paper presents experimental data obtained on the structure of ternary alloys including thorium in the following systems: thorium-zirconium-titanium; thorium-zirconium-cerium; thorium-zirconium-niobium; thorium-zirconium-molybdenum. Consideration is also given to the study of metastable phases, the conditions under which they are formed, and their relation to the properties of the alloys. Information is given on the hardness of alloys quenched from the β -solid solution and tempered at 100-600 °C.

A projection of the equilibrium diagram for the thorium-zirconium-titanium system was constructed, together with the reaction diagram for the temperature range 1 000-500 °C.

In the thorium-zirconium-cerium system no broad region of solid ternary solutions based on a body-centred cubic lattice of β -zirconium was observed.

The elements of the equilibrium diagram for the thorium-zirconium-cerium system were constructed over the temperature range 930 °C-room temperature.

In the thorium-zirconium-molybdenum system a region of ternary β -Th-Zr-Mo solid solution based on a body-centred cubic lattice was observed at 1 000 °C. A region of alloys of this solution was established, in which, when the alloy was quenched from a high temperature, a metastable ω -phase was observed, alongside a body-centred cubic lattice, resulting from a partial martensitic transformation.

Alloys in the thorium-zirconium-niobium systems quenched from the solid-solution region on the basis of a body-centred cubic lattice of β -zirconium were

studied to establish how the cooling rate in quenching affects the formation of a ω -phase. The process of decomposition of the β -phase in these alloys tempered at 100-600 °C was also investigated.

A/337 URSS

Structure et propriétés des alliages ternaires contenant du thorium

par T. A. Badaeva *et al.*

On passe en revue les données expérimentales obtenues par les auteurs sur la structure des alliages ternaires de thorium dans les systèmes thorium-zirconium-titane, thorium-zirconium-cérium, thorium-zirconium-molybdène, thorium-zirconium-niobium. Les auteurs ont également étudié les phases métastables, les conditions de leur formation et leur relation avec les propriétés de l'alliage. On communique les données sur la dureté des alliages trempés depuis la région β de la solution solide avec revenu de 100 à 600°.

On a construit, dans le système thorium-zirconium-titane, la projection du diagramme des phases et on donne le schéma des réactions pour les températures de 1 000 à 500 °C.

Il n'existe pas dans le système thorium-zirconium-cérium de domaine étendu de solutions solides ayant pour base le réseau cubique centré du zirconium β . On a construit pour ce système des éléments du diagramme des phases pour les températures allant de 930 °C jusqu'à la température ambiante.

Dans le système thorium-zirconium-molybdène à 1 000 °C on a constaté l'existence d'un domaine de solution ternaire solide Th β -Zr-Mo basée sur un réseau cubique centré.

On a déterminé la zone des alliages de cette solution où lors de la trempe à partir de hautes températures à la suite d'une transformation martensitique partielle, on observe une phase ω en même temps que le réseau cubique centré.

Les alliages des systèmes thorium-zirconium-molybdène et thorium-zirconium-niobium, trempés à partir de la région des solutions solides basées sur le réseau cubique centré du zirconium β , ont permis de montrer l'influence de la vitesse de refroidissement pendant la trempe sur la formation de la phase ω . On a étudié également le processus de destruction de la phase β dans ces alliages lors d'un revenu de 100 à 600 °C.

A/337 URSS

Estructura y propiedades de las aleaciones ternarias del torio

por T. A. Badaeva et al.

La memoria presenta los resultados experimentales obtenidos sobre la estructura de las aleaciones ternarias del torio en los sistemas torio-circonio-titanio, torio-circonio-cerio, torio-circonio-molibdeno, y torio-circonio-niobio. Se presta atención también al estudio de las fases metastables, a las condiciones de su formación y a su relación con las propiedades de las aleaciones. Se presentan datos sobre la dureza

que se obtiene por temple desde la zona de solución sólida β de las aleaciones y revenido a 100-600 °C.

En el sistema torio-circonio-titanio se ha trazado una proyección del diagrama de equilibrio y se da un esquema de las reacciones correspondientes al intervalo de temperaturas comprendido entre 1 000 y 500 °C.

En el sistema torio-circonio-cerio no hay una zona amplia de soluciones sólidas a base de la red cúbica centrada en el cuerpo del circonio β .

En el sistema torio-circonio-cerio se han determinado los elementos del diagrama de equilibrio en el intervalo de temperaturas comprendido entre 930 °C y la temperatura ambiente.

En el sistema torio-circonio-molibdeno a 1 000 °C se ha determinado la existencia de una zona de solución sólida ternaria β -Th-Zr-Mo a base de la red cúbica centrada en el cuerpo. Se ha determinado el intervalo de aleaciones de esta solución, en las cuales, por temple desde altas temperaturas, como resultado de una transformación martensítica parcial, junto con la red cúbica centrada en el cuerpo se observa la fase ω .

En las aleaciones de los sistemas torio-circonio-molibdeno y torio-circonio-niobio, templadas desde la zona de solución sólida a base de la red cúbica centrada en el cuerpo del circonio β , se demuestra la influencia de la velocidad de enfriamiento durante el temple sobre la formación de la fase ω . Se estudia también el proceso de descomposición de la fase β en estas aleaciones, por revenido a 100-600 °C.

Теория наспухания делящихся материалов

В. М. Агранович, Э. Я. Михлин, Л. П. Семенов, В. Я. Пупко,
Ю. И. Лихачев, В. П. Звонарев

§ 1. ВВЕДЕНИЕ *

Радиационное наспухание делящихся материалов за последнее время привлекает к себе большое внимание, так как именно это явление препятствует достижению глубокого выгорания и создает, таким образом, трудности для экономически выгодного использования ядерной энергии. Наспухание может происходить двояким образом: с одной стороны, увеличение объема делящегося материала возникает за счет превышения суммарного объема продуктов деления над объемом, который занимали поделившиеся атомы горючего. Вклад в полное увеличение объема, обусловленный этой причиной, обычно называют «увеличением объема за счет твердых осколков». С другой стороны, увеличение объема может быть вызвано распадом пересыщенного твердого раствора «газовых» продуктов деления, главным образом криптона и ксенона, который сопровождается образованием и последующим ростом зерен новой фазы — газовых пор. Это так называемое газовое наспухание. Оно начинает играть заметную роль лишь при достаточно высоких температурах, тогда как при низких температурах изменение объема обусловлено продуктами деления, внедрившимися в кристаллическую решетку.

Для расчета увеличения объема, вызванного «твердыми» продуктами деления, необходимо знание межатомных сил, действующих в кристалле с внедренным атомом примеси. Поскольку эти силы в настоящее время неизвестны, обычно используется приближенное правило, в соответствии с которым предполагается, что атом примеси в «чужой» кристаллической решетке занимает тот же объем, что и в кристаллической решетке, где такие атомы являются основными. Такой подход неявно предполагает линейную зависимость увеличения объема за счет твердых осколков от выгорания. Кроме того, он не позволяет учесть специфику межатомных связей, возникающих в кристалле с примесью, и результаты, полученные на его основе, следует рассматривать лишь как ориентировочную оценку, точность которой, к сожа-

лению, неизвестна. Это обстоятельство делает такой подход особенно ненадежным в условиях высоких выгораний, когда увеличение объема за счет твердых осколков уже не является линейной функцией выгорания¹.

При изучении газового наспухания в зависимости от условий следует различать два режима: режим облучения и режим отжига. В первом случае материал облучается в условиях достаточно высокой температуры, когда диффузионная подвижность образующихся при делении газовых атомов также высока. При этом наспухание происходит непосредственно в процессе облучения. Во втором случае материал облучается при более низких температурах. При этом также образуется сильно пересыщенный твердый раствор атомов газовых продуктов деления. Однако подвижность их мала, так что выделение из раствора газовой фазы не происходит. Тем не менее наспухание может происходить и в этом случае, если после облучения подвергнуть материал более или менее длительному подогреву (отжигу). При нагревании подвижность растворенных атомов возрастает, в связи с чем становится возможным выделение их из раствора в пузырьки.

Кардинальным для всей проблемы газового наспухания является вопрос о механизмах, за счет которых осуществляется зарождение и рост газовых пузырьков. Говоря о росте газовых пор, следует заметить, что механизм этого процесса зависит как от особенностей рассматриваемого материала, так и от условий опыта. Согласно одному из представлений² газ, накапливаясь в порах, создает в них значительное давление, под действием которого происходит крип (а в некоторых случаях и пластическая деформация) окружающего материала. С точки зрения этого представления рост газового наспухания с температурой обусловлен главным образом уменьшением сопротивления ползучести материала с увеличением температуры.

Иная точка зрения^{3,4} состоит в том, что рост газовых пор, конечно, если говорить о достаточно маленьких порах, может происходить за счет диффузионного притока вакансий. При этом приток вакансий в пору скоррелирован с притоком газовых атомов так, что давление газа в поре поддерживается

* §§ 1—4 написаны В. М. Аграновичем, Э. Я. Михлиным и Л. П. Семеновым, § 5 написан В. Я. Пупко, Ю. И. Лихачевым и В. П. Звонаревым.

на уровне сил поверхностного натяжения и поэтому в основном уравнивается ими. Сторонники этой точки зрения используют для ее обоснования результаты экспериментов по распуханию урана и его сплавов^{4,6}. Как показал Гринвуд и др.³, скорость подхода вакансий при наличии определенных условий может оказаться достаточно большой для того, чтобы в пределах 10% давление в порах поддерживалось на уровне сил поверхностного натяжения. То обстоятельство, что давление газа в порах может уравниваться силами поверхностного натяжения, получило убедительное подтверждение в опубликованной недавно работе Барнса и Мэзи⁷, в которой наблюдалось движение и объединение газовых пор. Оказалось, что при объединении общая поверхность газовых пор сохраняется. Именно такой результат и должен получиться, если предположить, что газ идеальный, а давление его в поре уравнивается поверхностным натяжением матрицы.

Наряду с упомянутыми выше механизмами роста пор изменение размера пор может происходить также за счет процессов их объединения.

Процесс газового распухания протекает по-разному в материалах пористых и непористых. В материалах с хорошо развитой пористостью образование новых пор невелико и не вносит существенного вклада в распухание. Напротив, в непористых материалах образование пор является необходимой составной частью всего процесса газового распухания. Роль процессов зарождения пузырьков становится особо существенной, если все зарождающиеся пузырьки доживают до конца облучения, то есть если пренебречь процессами объединения пузырьков или процессами, когда рост одних пузырьков осуществляется за счет других. К сожалению, вопрос о зарождении пузырьков разработан пока еще слабо. К тому же зарождение и ранние стадии роста фактически не наблюдались. Поэтому здесь мы ограничимся перечислением основных возможных механизмов зарождения.

Это прежде всего гомогенное зарождение, существенное в случае, когда концентрация растворенного в материале газа сильно превышает равновесную. Возникновение зародыша в этом случае определяется образованием комплекса, содержащего такое число l газовых атомов, чтобы комплекс этот имел достаточно большое время жизни и успевал захватить $(l+1)$ атом.

Зарождение пор может происходить также на группах вакансий, образующихся благодаря пикам деления. Попадание в такую группу одного или нескольких газовых атомов может сделать ее устойчивой. Сюда же следует отнести механизм зарождения пор, связанный с локальным плавлением материала в термодинамиках⁵.

В свою очередь гетерогенное зарождение может происходить на линиях дислокаций, включениях второй фазы, границах зерен и других неоднородностях среды. Скорость образования зародышей новой газовой фазы, по-видимому, особенно велика вблизи дислокаций. Так, согласно оценкам Гринвуда и др., на расстояниях, не превышающих трех межатомных расстояний от оси дислокаций, концентрация газа в 10^5 раз выше, чем в других местах³. Ниже мы более подробно остановимся на теоретическом аспекте проблемы газового распухания. Кроме того, в § 5 будет рассмотрен вопрос о внутренних напряжениях, которые в некоторых условиях могут возникать в деформируемой среде при наличии неравномерного распределения числа делений.

§ 2. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕОРИИ ГАЗОВОГО РАСПУХАНИЯ

В связи с тем что равновесная растворимость инертных газов очень мала, большие пересыщения возникают уже на самых ранних стадиях облучения. Образующуюся при распаде пересыщенного твердого раствора пористость будем характеризовать функцией $f(\vec{r}, \rho, t)$, где ρ — радиус поры. Эта функция определяет распределение пор по размерам в точке материала \vec{r} в момент времени t . При этом полное число пор на единицу объема материала в точке \vec{r} определяется соотношением

$$N(\vec{r}, t) = \int_0^{\infty} f(\vec{r}, \rho, t) d\rho. \quad (1)$$

Знание функции распределения позволяет вычислить увеличение объема материала, вызванное образованием газовых пор

$$\Delta V = \frac{4\pi}{3} \int_V \int_0^{\infty} \rho^3 f(\vec{r}, \rho, t) d\rho d\vec{r}. \quad (2)$$

Функция распределения может быть определена из следующего уравнения:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \rho} (fV_\rho) + \operatorname{div}(f\vec{U}) = \Psi(\vec{r}, \rho, t) + I_{\text{ст}}. \quad (3)$$

Здесь $V_\rho = \frac{d\rho}{dt}$ — скорость перемещения пор в пространстве размеров; $\vec{U}(\rho, \vec{r}) = \frac{d\vec{r}}{dt}$ — скорость перемещения поры в координатном пространстве. Для определения V_ρ нужно задаться конкретным представлением о механизме роста газовых пор.

Так, например, в случаях, когда рост пор обусловлен диффузионным притоком вакансий, скорость роста поры

$$V_p = \frac{3DkT}{4\gamma} C(t) \frac{\left(1 + \frac{2\gamma V_0}{kT\varrho}\right)^2}{\left(1 + \frac{3\gamma V_0}{kT\varrho_0}\right)}, \quad (4)$$

где $C(t)$ — концентрация атомов газа в твердом растворе; D — коэффициент диффузии атомов газа в материале; γ — коэффициент поверхностного натяжения; T — абсолютная температура; k — константа Больцмана; V_0 — объем порядка объема атома газа.

При выводе этого выражения¹ учитывалось отклонение газа от идеальности. (Идеальному газу соответствует приближение $V_0 = 0$). В случаях, когда рост пор происходит за счет ползучести окружающего их материала, а газ в порах подчиняется уравнению состояния идеального газа¹,

$$V_p = \frac{\varrho}{2A} \left[\frac{9kT}{8\pi S} \frac{m(t)}{\varrho^3} \right]^S. \quad (5)$$

Здесь A , S — эмпирические параметры, описывающие ползучесть материала в соответствии с законом с $\dot{\epsilon}_{rr} = -\frac{(\sigma_\theta - \sigma_r)^S}{A}$. В этом выражении σ_θ , σ_r — диагональные компоненты тензора напряжений (в сферической системе координат); $\dot{\epsilon}_{rr}$ — диагональная компонента тензора скоростей деформации; $m(t)$ — число атомов газа в поре в момент времени t . Это число можно определить с помощью уравнения

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi D \varrho C(\vec{r}, t). \quad (6)$$

Величина $\Psi(\vec{r}, \varrho, t)$, входящая в уравнение (3), определяет скорость рождения пор радиуса ϱ в момент времени t в точке \vec{r} материала; $I_{ст}$ — величина, учитывающая изменение функции распределения за счет объединения пор.

Для окончательной формулировки задачи к этим уравнениям следует добавить еще одно соотношение, связывающее ϱ и $C(\vec{r}, t)$. Так, например, в случае режима, когда рождение газовых атомов происходит с постоянной скоростью, а условия облучения и свойства материала одинаковы во всех его точках, изменение концентрации растворенного газа описывается уравнением

$$\frac{dC}{dt} = a - 4\pi DC(t) \int_0^\infty \varrho f(\varrho, t) d\varrho. \quad (7)$$

Совокупность уравнений (3), (7) совместно с уравнением (4) или с уравнениями (5) и (6), позволяет в принципе определить $C(t)$, $N(t)$, ΔV . К сожалению, решение этой проблемы, сформулированной в столь общей форме, наталкивается на трудности. Указанная система уравнений, однако, может быть решена численными методами. Тем не менее в некоторых частных случаях задача может упроститься настолько, что оказывается возможным найти ее аналитическое решение или по крайней мере

его асимптотический вид. В следующем параграфе указаны некоторые асимптотические решения сформулированной проблемы.

§ 3. АСИМПТОТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ

Асимптотические решения, в частности, могут быть найдены для случая, когда член $I_{ст}$, входящий в уравнение (3), равен нулю. Кроме того, будем считать, что все поры в момент рождения имеют одинаковый радиус ϱ_0 . Тогда входящий в уравнение (3) член

$$\Psi(\varrho, t) = \psi(t) \delta(\varrho - \varrho_0). \quad (8)$$

Различные механизмы зарождения пор приводят, вообще говоря, к различной функциональной зависимости $\psi(t)$ от $C(t)$. Можно, однако, не вдаваясь в анализ микропроцессов, приводящих к образованию пор, воспользоваться следующим разложением, позволяющим представить довольно широкий класс функций:

$$\psi(t) = \sum_{l=1}^{\infty} \xi_l (C - C_0)^l. \quad (9)$$

Здесь C_0 — равновесная концентрация газа в материале. Поскольку, как это отмечалось выше, обычно $C(t) \gg C_0$, величиной C_0 пренебрегаем. В этих предположениях после ряда преобразований (см.¹) задача сводится к решению нелинейного интегро-дифференциального уравнения

$$BC \frac{dC}{d\Phi} = a - 4\pi DC(t) \times \\ \times \int_0^\infty \varrho (\Phi - y) \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\xi_l}{B} C^{l-1}(y) dy \quad (10)$$

(случай, когда V_p определяется соотношением (4)). Здесь

$$\Phi = B \int_0^t C(t) dt, \quad B = \text{const}. \quad (11)$$

Аналогичное уравнение можно получить и для случая, когда V_p определяется выражением (5).

В работе¹ были найдены асимптотические решения этих уравнений. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что кинетика набухания существенно зависит как от механизма зарождений, так и от механизма роста газовых пор. В случае, когда рост пор обусловлен диффузией вакансий, при достаточно больших временах увеличение объема в зависимости от характера зарождения пор может следовать одному из трех асимптотических законов

$$\Delta V \sim t^{4/3}, \quad \text{при } l_1 = 1, \\ \Delta V \sim \Phi^3 (\ln \Phi)^{1/2}, \quad \text{где } t \sim \Phi^2 (\ln \Phi)^{1/2}, \quad \text{при } l_1 = 2, \\ \Delta V \sim t^{3/2} \quad \text{при } l_1 \geq 3. \quad (12)$$

Здесь l_1 — индекс первого отличного от нуля члена в разложении (9).

В случае, когда поры растут за счет механизма ползучести,

$$\Delta V \sim t^v, \quad \text{где } v = \frac{S+1}{S} \quad (13)$$

и не зависит от характера рождения пор.

Таким образом, экспериментальное исследование кинетики распухания при больших временах позволило бы сделать некоторые выводы о механизме роста газовых пор. Если же рост этот обусловлен диффузионным притоком вакансий, можно было бы судить и о характере зарождения пор. Кроме того, полученные результаты говорят о том, что величина распухания не является линейной функцией выгорания. Как отмечалось выше, решение уравнения (10) или уравнений, аналогичных ему (при другом V_p), можно искать и численными методами. В качестве примера приведем зависимость $C(t)$, полученную с помощью электронно-вычислительной машины (рис. 1) для случая, когда $\psi(t) = \xi_2 C^2(t)$.

Если пересыщение образовавшегося при делении твердого раствора газовых атомов становится небольшим, возникает возможность для процесса диффузионного перехода газа из маленьких пор в большие через раствор (коалесценция газовых пор). В этих условиях в уравнении (3) $I_{ст} = 0$, $\Psi(\rho, t) = 0$.

Случай, когда изменение размера пор происходит благодаря диффузионному притоку вакансий рассматривался в работах ^{8,9}. При этом

$$V_p = \frac{d\rho}{dt} = \frac{3DkT}{4\gamma} \left(C - \frac{\alpha}{\rho} \right), \quad (14)$$

где $\alpha = \text{const}$.

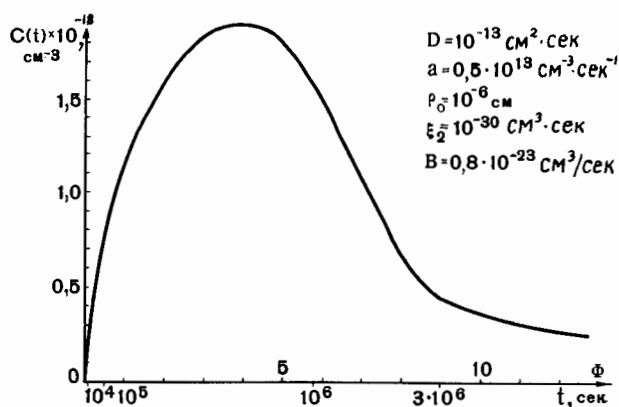


Рис. 1. Зависимость концентрации газовых атомов $C(t)$ от времени

В этих работах, в частности, было показано, что в режиме отжига число газовых пор убывает, а их средний размер растет как $t^{1/2}$. Кроме того, для режима отжига в работе ⁹ было найдено, что асимптотически число пор убывает как $1/t$, а изменение объема растет как \sqrt{t} . В работе ⁹ изучался также процесс коалесценции в условиях, когда полное количество газа в материале растет по линейному закону. В этом случае асимптотически число пор стремится к конечному пределу, а изменение объема следует закону $t^{3/2}$.

§ 4. ДВИЖЕНИЕ ГАЗОВЫХ ПОР

Выше уже говорилось, что поры в материале могут перемещаться. В зависимости от условий перемещение это может быть связано с различными механизмами. Возможен, в частности, связанный с градиентом температуры механизм переноса атомов, окружающего пору вещества, испаряющихся с более нагретой половины ее поверхности и конденсирующихся на менее нагретой ¹⁰.

С другой стороны, градиент температуры может привести к перемещению поры, связанному с переносом атомов окружающего вещества по ее поверхности. Этот механизм перемещения пор рассматривался в работе ¹¹, в которой предпринята также попытка теоретической интерпретации экспериментов Барнса и Мэзи по движению пор ⁷. Кроме того, попытка интерпретации этих экспериментов, правда на несколько иной основе, содержится в работе ¹². В обеих работах было найдено, что скорость перемещения пор должна быть обратно пропорциональной их радиусам, что совпадает с результатами, полученными в работе ⁷. В работе ¹¹, в частности, на основе простых соображений показано, что скорость перемещения поры

$$V = -\frac{2\Omega}{\rho} j_m, \quad (15)$$

где Ω — объем, приходящийся на один атом в кристаллической решетке, а j_m — поверхностный поток атомов через окружность, образованную центральным сечением поверхности поры, перпендикулярным направлению градиента температуры. Этот результат является общим в том смысле, что он никак не зависит от используемых представлений о структуре поверхности и о способе перемещения атомов вдоль нее. Величина j_m вычислялась на основе существующих в настоящее время модельных представлений о структуре поверхности ¹². Показано, что для пор, наблюдавшихся в работе ⁷, она не зависит от их радиусов и имеет вид

$$j_m = \frac{a^2 e^{\alpha}}{\sqrt{2\pi m k T^3}} \left[\frac{\Delta\Phi_3 - \Delta\Phi_D - k\beta}{kT} + \frac{1}{2} \right] \times \\ \times e^{\frac{\Delta_3\Phi - \Delta\Phi_D - k\beta}{kT}} \frac{dT}{dx}. \quad (16)$$

Здесь $\Delta\Phi_3$ — высота барьера свободной энергии, который нужно преодолеть адсорбированному на поверхности атому при его испарении; $\Delta\Phi_D$ — высота барьера свободной энергии, разделяющего два соседних положения равновесия атома на поверхности; α , β — эмпирические константы, определяющие температурную зависимость давления насыщенных паров; a — постоянная решетки. Результаты численных оценок скорости, произведенных с помощью выражений (15) и (16), находятся в разумном согласии со значениями, наблюдавшимися в работе ⁷.

В связи с вопросом о возможности движения пор отметим, что столкновительный член в кинетическом уравнении (8), вообще говоря, является следствием двух возможных процессов. Один из них не связан с возможностью движения пор, а обусловлен слиянием газовых пор, приходящих в соприкосновение за счет их роста. Другой процесс — это процесс объединения движущихся пор. В простейшем газокинетическом приближении, если предположить, что сечение столкновения пор с радиусами q_1 , q_2 равно $\pi(q_1 + q_2)^2$ и при столкновении общая поверхность пор не изменяется

$$I_{ст} = \int_{\rho_{min}}^{\rho/\sqrt{2}} f(\vec{r}, q', t) f(\vec{r}, \sqrt{q^2 - q'^2}) |\vec{U}(\vec{r}, q') - \vec{U}(\vec{r}, \sqrt{q^2 - q'^2})| \pi(q' + \sqrt{q^2 - q'^2})^2 dq' - \int_{\rho_{min}}^{\infty} f(\vec{r}, q, t) f(\vec{r}, q', t) \pi(q + q')^2 |\vec{U}(\vec{r}, q) - \vec{U}(\vec{r}, q')| dq'. \quad (17)$$

Ясно, что анализ применимости этого выражения представляет интерес, однако этот вопрос в настоящем докладе не рассматривается.

§ 5. ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ, ВЫЗВАННЫЕ НЕРАВНОМЕРНЫМ РАСПУХАНИЕМ ДЕЛЯЩЕГОСЯ МАТЕРИАЛА

Ход плотности делений по сечению теплового элемента зависит от свойств реактора * (род замедлителя, обогащение делящегося материала, состав делящейся композиции и т. п.) и может быть определен либо экспериментально, либо теоретически. Различное по сечению теплового элемента число делений должно привести к неравномерному по объему теплового элемента распуханию,

* В частности, в гетерогенных реакторах на медленных нейтронах поток нейтронов, вызывающих деление, уменьшается от поверхности теплового элемента к центру, в связи с чем количество разделившихся ядер (и количество появившихся продуктов деления) будет также уменьшаться от поверхности теплового элемента к центру.

что может вызвать появление макронапряжений, аналогичных напряжениям от неравномерного нагревания тела.

Если распухание в малом объеме считать изотропным, то, используя принцип Дюгамеля — Неймана ¹⁴, можно найти напряжения от неравномерного распухания известными методами определения температурных напряжений. Для этого в выражениях для термонапряжений тепловое линейное расширение (αt) следует заменить линейной деформацией распухания

$$\beta_s = \sqrt[3]{1+S} - 1. \quad (18)$$

Для небольших степеней выгорания (когда относительное увеличение объема S порядка нескольких процентов) можно принять

$$\beta_s \approx \frac{1}{3} S.$$

При сравнительно невысоких температурах указанные напряжения в основном определяются распуханием от твердых продуктов деления. При высоких температурах макронапряжения в теплоделяющем элементе будут определяться как неравномерностью делений, так и неравномерным распределением температуры (от уровня температуры зависит величина давления газообразных продуктов деления в порах и сопротивление ползучести материала композиции).

Ниже в качестве примера рассмотрено определение напряжений от неравномерного низкотемпературного распухания в теплоделяющем элементе в виде длинного сплошного стержня цилиндрической формы со следующим распределением плотности делений по сечению теплового элемента:

$$Q(\rho) = Q_0 I_0(c\rho), \quad (19)$$

где Q_0 — плотность делений в центре топливного блока; ρ — безразмерный радиус; c — параметр, зависящий от состава и обогащения делящейся композиции.

Из опубликованных экспериментальных данных ² следует, что при делении 1% атомов при температуре не более 400° С и для невысоких степеней выгорания объем чистого урана увеличивается примерно на 3%. Учитывая это, линейную деформацию распухания делящейся композиции можно записать в следующем виде

$$\beta_s \approx \frac{Q(\rho) \tau a_T}{\rho U},$$

где τ — время облучения сек; a_T — объемная доля горючего; ρU — концентрация ядер U^{235} в композиции.

Используя известные формулы температурных напряжений в стержне со свободными тор-

нами¹⁵, получаем безразмерные напряжения от неравномерного распухания:

$$\bar{\sigma}_\theta^s = \frac{\sigma_\theta^s}{K^s} = \left[\frac{1}{c} I_1(c) + \frac{1}{cQ} I_1(cQ) - I_0(cQ) \right];$$

$$\bar{\sigma}_r^s = \frac{\sigma_r^s}{K^s} = \left[\frac{1}{c} I_1(c) - \frac{1}{cQ} I_1(cQ) \right];$$

$$\bar{\sigma}_z^s = \frac{\sigma_z^s}{K^s} = \left[\frac{1}{c} I_1(c) - I_0(cQ) \right],$$

где $K^s = \frac{E}{1-\mu} \cdot \frac{Q_0 \tau a r}{Q U}$; E — модуль Юнга; μ — коэффициент Пуассона.

Тепловыделению (2) соответствует тепловое поле в тепловыделяющем элементе

$$t(\rho) - t(1) = \frac{q_{v0}}{\lambda c^2} [I_0(c) - I_0(cQ)]$$

и безразмерные термические напряжения:

$$\bar{\sigma}_\theta^T = \frac{\sigma_\theta^T}{K^T} = -\bar{\sigma}_\theta^s;$$

$$\bar{\sigma}_r^T = \frac{\sigma_r^T}{K^T} = -\bar{\sigma}_r^s;$$

$$\bar{\sigma}_z^T = \frac{\sigma_z^T}{K^T} = -\bar{\sigma}_z^s,$$

где

$$K^T = \frac{E}{1-\mu} \frac{q_{v0}}{\lambda c^2};$$

λ — коэффициент теплопроводности; q_{v0} — плотность теплового потока в центре блока; α — коэффициент термического расширения.

На рис. 2 приведены эпюры относительной плотности делений $\bar{Q} = \frac{Q(\rho)}{Q_0}$, относительной температуры $\bar{t} = \frac{t(\rho) - t(1)}{q_{v0}} \lambda c^2$ и безразмерных

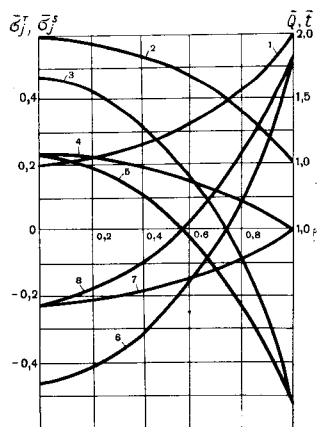


Рис. 2. Распределение по сечению цилиндрического топливного блока безразмерных компонентов:

1 — плотности делений \bar{Q} ; температуры \bar{t} ; 3, 4, 5 — напряжений от неравномерного деления ($\bar{\sigma}_z^s$, $\bar{\sigma}_r^s$, $\bar{\sigma}_\theta^s$); 6, 7, 8 — термических напряжений ($\bar{\sigma}_z^T$, $\bar{\sigma}_r^T$, $\bar{\sigma}_\theta^T$)

напряжений $\bar{\sigma}_i^s$ и $\bar{\sigma}_i^T$ ($i = r, z, \theta$). Расчеты, проведенные для тепловыделяющего элемента, состоящего из UO_2 , с обогащением до 10% по U^{235} , показали, что напряжения от неравномерного распухания при выгорании 10% по U^{235} равны по абсолютной величине термическим напряжениям при перепаде температуры по сечению блока $420^\circ C$.

При выходе реактора на мощность термические напряжения достигают полной величины. Напряжения от неравномерного распухания растут от нуля с увеличением выгорания, уменьшая величину термических напряжений, так что с ростом выгорания сердечник теплового элемента разгружается. При остановке реактора остаточными напряжениями будут напряжения от неравномерного распухания, величина которых (в зависимости от выгорания и скорости ползучести материала тепловыделяющего элемента) может достигать значительной величины. К тому же эти остаточные напряжения вызывают трехосное растяжение в центре тепловыделяющего элемента, так что напряжения от неравномерного распухания могут вызывать хрупкое разрушение сердечника тепловыделяющего элемента.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Агранович, Э. Я. Михлин и Л. П. Семенов. Атомная энергия, 15, 393 (1963).
2. S. F. Pugh. Damage Occuring in uranium during Burnup, Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1955, P/443, vol. VII, United Nations, New York (1956); P. C. Бернс, А. Т. Черчман, Г. К. Кертис, В. У. Элдред, И. А. Эндерби, А. Дж. Э. Формэн, О. С. Плейл, С. Ф. Пью, Г. Н. Уолтон и Л. М. Уатт. Распухание облученного урана и диффузия инертного газа в нем, Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958, Доклады советских ученых, P/81, т. 6, М., Атомиздат, 1959, стр. 325.
3. G. W. Greenwood, A. J. Foreman and O. E. Rimmer. J. Nucl. Mat., 1, 305 (1959).
4. S. F. Pugh. J. Nucl. Mat., 4, 177 (1961).
5. А. М. Косевич и Л. В. Танатаров. Физика твердого тела, 2, 3012 (1960).
6. G. W. Greenwood. J. Nucl. Mat., 6, 26 (1962).
7. R. S. Barnes and D. J. Mazouy. Proc. Roy. Soc. 275, 47, (1963).
8. G. W. Greenwood and A. Voltax. J. Nucl. Mat., 5, 404 (1963).
9. Л. П. Семенов. Атомная энергия, 15, 404 (1963).
10. А. А. Черпов. Ж. эксперим. и теор. физ., 31, 709 (1956).
11. Э. Я. Михлин. О движении пор в твердом теле, вызванном термической миграцией атомов по поверхности. Препринт ФЭИ, 1963; Э. Я. Михлин. Физика твердого тела (в печати).
12. G. W. Greenwood and N. Speight. J. Nucl. Mat., 10, 140 (1963).
13. J. Hirth and J. POUND. J. Chem. Phys., 26, 1216 (1957).
14. Н. Н. Лебедев. Температурные напряжения в теории упругости. М.—Л., Гостоптехиздат, 1937.
15. Прочность и деформации в неравномерных температурных полях. Под ред. Я. Б. Фридмана. М., Атомиздат, 1962.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/338a USSR

Theory of the swelling of fissionable materials

By V. M. Agranovich *et al.*

The paper presents the results of theoretical investigations into a number of processes occurring in fissionable materials. In particular, theoretical consideration is given to processes fundamental to the more complete process of the gaseous swelling of nuclear fuels. Among such processes are: pore generation, pore coagulation, and the growth of large pores consequent upon the dissolution of small ones (coalescence of gas bubbles).

The kinetics of gaseous swelling are also treated, in the light of the contribution of the fundamental processes, together with some typical features which may occur in dispersion systems. For certain combinations, formulae are given for calculating the extent of swelling for engineering purposes.

Lastly, the report gives the results of experiments carried out on the stability of certain fissionable materials; the results are discussed in the light of contemporary ideas on the subject.

A/338a URSS

Théorie du gonflement des matières fissiles

par V. M. Agranovich *et al.*

Le mémoire expose les résultats de l'étude théorique de divers processus qui se produisent dans les matières fissiles. On a notamment procédé à un examen théorique des processus qui sont élémentaires en comparaison du processus plus complexe du gonflement gazeux du combustible nucléaire. Parmi ces processus, figurent la germination, la fusion et la dissolution des pores et leur croissance aux dépens des pores de petites dimensions (coalescence de pores gazeux).

La cinétique du gonflement gazeux est étudiée en tenant compte de la contribution de ces processus élémentaires ainsi que de certaines caractéristiques qui peuvent se rencontrer dans les systèmes dispersés. Pour certaines conditions, on donne des formules permettant de calculer le gonflement à des fins pratiques.

La dernière partie du mémoire contient les résultats d'expériences sur la stabilité de certains matériaux fissiles; ces résultats sont discutés à la lumière des connaissances actuelles en la matière.

A/338a URSS

Teoría de la hinchazón de los materiales fisibles

por V. M. Agranovich *et al.*

La memoria expone los resultados de algunas investigaciones teóricas sobre varios procesos que tienen lugar en los materiales fisibles. En particular, se han estudiado desde el punto de vista teórico procesos que revisten importancia fundamental en el proceso más complejo de la hinchazón gaseosa de los combustibles nucleares. Entre ellos figuran los siguientes: la producción de poros; la coagulación de poros, y el crecimiento de grandes poros a consecuencia de la disolución de los pequeños (coalescencia de las burbujas de gas).

A la luz de la contribución de los procesos fundamentales, se considera también la cinética de la hinchazón gaseosa juntamente con algunas características típicas que pueden presentarse en los sistemas en que hay dispersión. Para ciertas combinaciones se dan fórmulas para el grado de hinchazón con fines técnicos.

Por último, la memoria presenta los resultados de experimentos sobre la estabilidad de determinados materiales fisibles; se discuten esos resultados a la luz de las ideas contemporáneas acerca del asunto.

Phase equilibria between intermetallic compounds in uranium alloys

By G. Petzow and S. Steeb*

Uranium intermetallic compounds are of great practical importance as:

- (a) Constituents in most uranium alloys;
- (b) Fissionable substances dispersed in metals of suitable nuclear properties;
- (c) Reaction products between uranium-containing fuels and can materials;
- (d) Potential fuel materials.

In the first three cases, the properties of uranium alloys, matrix materials of dispersion-type fuel elements and cans are only more or less influenced by the uranium intermetallic compounds, while in the last case the properties of the fuel materials are completely determined by them. In order to use the uranium intermetallic compounds practically, one must be sure of their constitution and properties under equilibrium conditions. A contribution to this knowledge is given in this paper.

The constitution and properties of more than thirty multi-component alloy systems of uranium have been studied by microscopic, X-ray, thermal, chemical, electrical and technological techniques.

QUASI-BINARY EQUILIBRIA

In many of the ternary systems investigated quasi-binary phase relations were found. Considering all the known data in this field [1-5], the quasi-binary systems can be classified into the following three types:

Type 1: Quasi-binary equilibria between intermetallic compounds of the two uranium-containing binary systems;

Type 2: Quasi-binary equilibria between one component and the intermetallic compounds of the other uranium-containing binary systems;

Type 3: Quasi-binary equilibria between intermetallic compounds of the uranium-free and of one of the uranium-containing binary systems.

Figure 1 shows these three types of quasi-binary equilibria schematically. The alloying components in the uranium are marked X and Y and the intermetallic phases of the binary systems are called UX, XY and UY regardless of their real composition. Thereby X and Y may be metallic or nonmetallic elements. The classification given is also valid for quasi-binary equilibria of cermets and ceramics

containing uranium [6-10]; however, they are not dealt with in this paper.

The quasi-binary alloys of type 1 are of greatest interest because of their relatively high uranium content. Alloys of type 2 are important in the case where an intermetallic compound of uranium is dispersed in a matrix of suitable nuclear properties. Type 3 is only of interest if unusually good technological properties exist or if there is a large solid solubility of the third component in the uranium-containing intermetallic phase. In this case, the properties of the binary phase can be influenced by ternary additions.

CONSTITUTION OF QUASI-BINARY URANIUM SYSTEMS

In a ternary system with ternary phases of non-quasi-binary composition, the number of possible quasi-binary equilibria is equal to the number of congruently melting binary compounds. By applying the general laws of alloying, one can to some extent predict which of the possible quasi-binary equilibria will occur. However, the constitution of quasi-binary sections could not yet be predicted since thermochemical and constitutional data were lacking. After having thoroughly investigated several quasi-binary uranium systems during the past few years we now are able to propose some general relations.

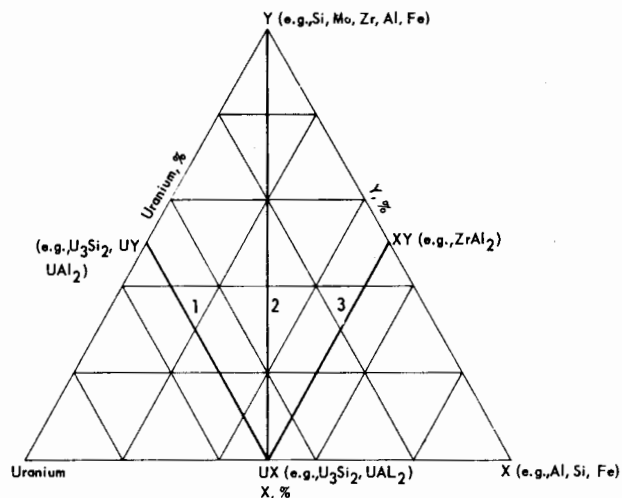


Figure 1. The three types of quasi-binary equilibria in uranium alloy systems

* Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart.

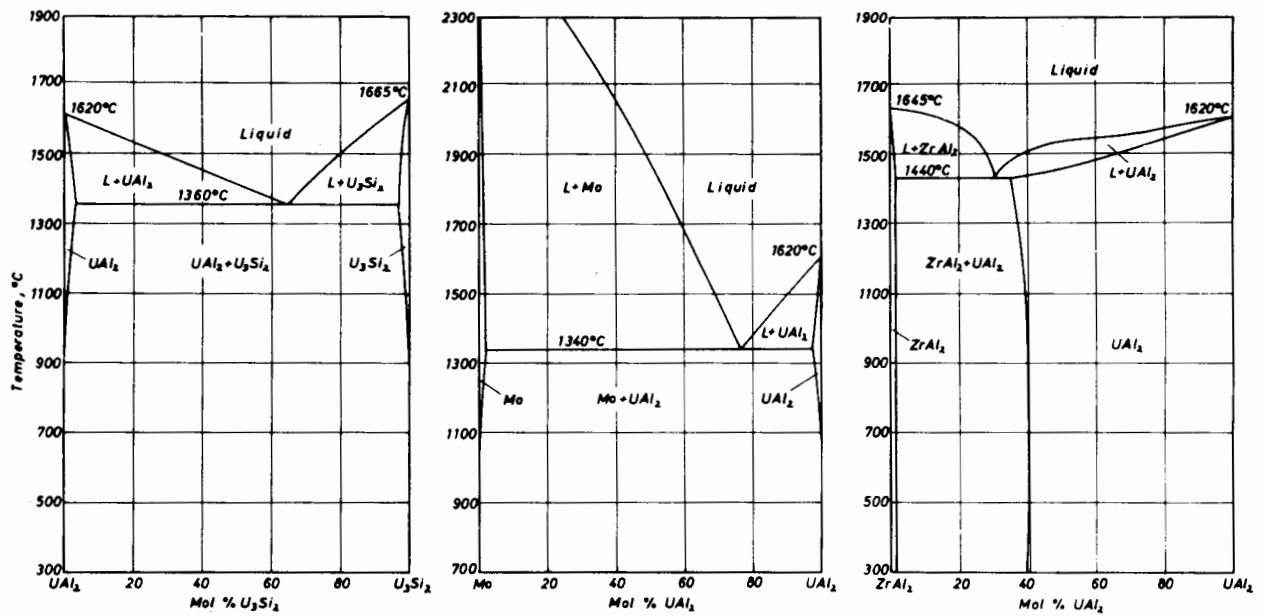


Figure 2. Examples of quasi-binary systems with one miscibility gap

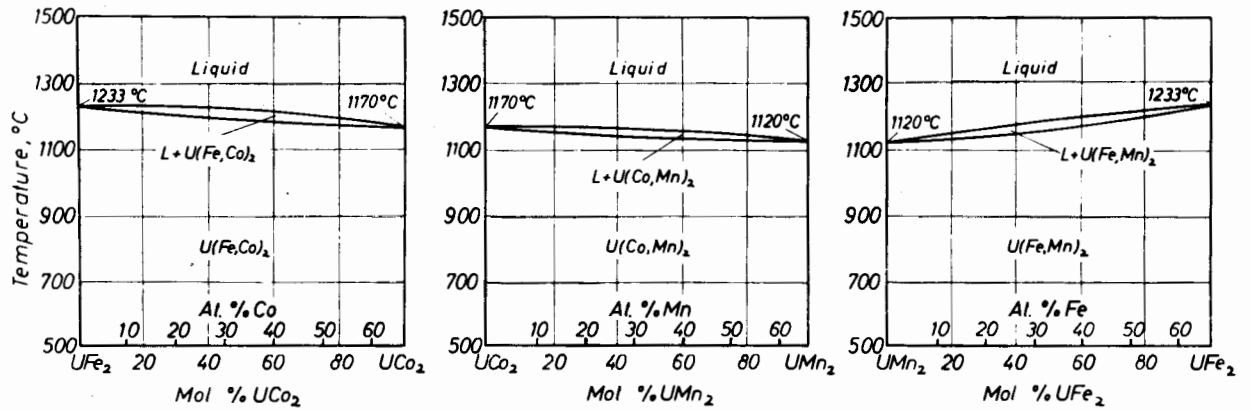


Figure 3. Examples of quasi-binary systems with complete solid solution

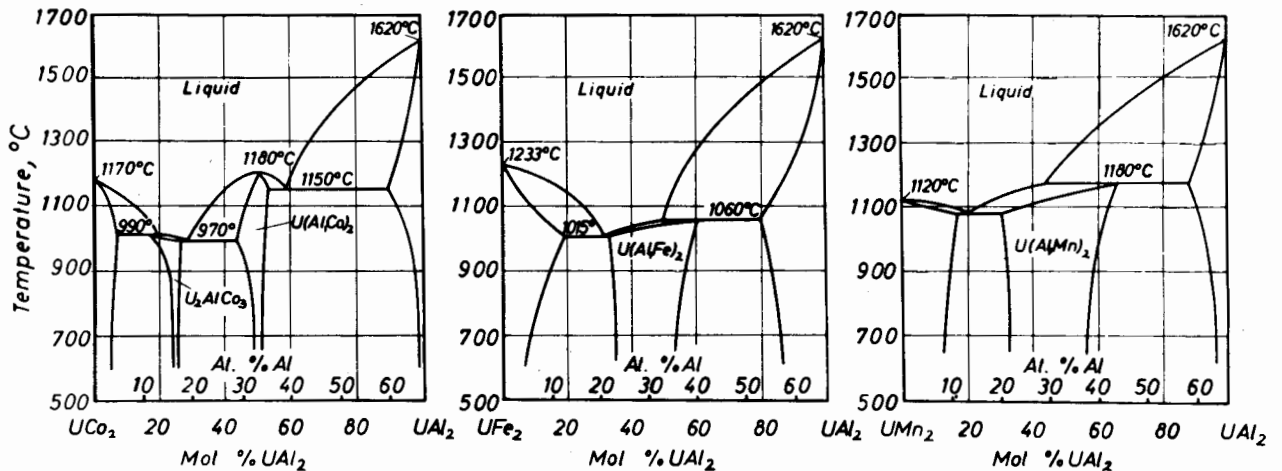


Figure 4. Examples of quasi-binary systems with ternary compounds

Table 1. Classification of the quasi-binary systems investigated according to their constitution

Miscibility gap	Quasi-binary systems with:	
	Complete solid solution	Ternary compounds
1 UAl ₂ -U ₃ Si ₂ [11]	UCo ₂ -UFe ₂ [13]	1 UAl ₂ -UCo ₂ UAl ₂ -UFe ₂ [14] UAl ₂ -UIr ₂ UAl ₂ -UOs ₂ UAl ₂ -UNi ₅ UCo ₂ -UNi ₅ UFe ₂ -UNi ₅ UMn ₂ -UNi ₅
2 UAl ₂ -Mo	UCo ₂ -UMn ₂ [13]	
3 UAl ₂ -UZr ₂ [12]	UCo ₂ -UIr ₂	
1 UAl ₂ -URE ₂ UCo ₂ -URE ₂ UFe ₂ -URE ₂ UIr ₂ -URE ₂ UMn ₂ -URE ₂ UOs ₂ -URE ₂	UCo ₂ -UOs ₂	
	UFe ₂ -UMn ₂ [13]	
	UFe ₂ -UIr ₂	
	UFe ₂ -UOs ₂	
	UMn ₂ -UIr ₂	
	UMn ₂ -UOs ₂	
	UIr ₂ -UOs ₂	

With regard to the constitution of the solid state the quasi-binary systems investigated can be classified into three groups:

Group 1: Systems with a miscibility gap between the binary phases;

Group 2: Systems with complete solid solution between the binary phases;

Group 3: Systems with ternary phases.

In Table 1, the known quasi-binary systems are arranged in accord with this grouping and the equilibrium type is indicated by numerals. In principle, each of the types of quasi-binary equilibria defined above can be placed into one of these groups. So far, only in the case of type 1 examples have all the three groups been found (e.g., UAl₂-U₃Si₂, UCo₂-UFe₂ and UAl₂-UCo₂), whereas in alloy systems of types 2 and 3 examples of group 1 only are known as yet (UAl₂-Mo and UAl₂-UZr₂). In ceramic systems of type 3, group 2 has been found often [9, 10].

Quasi-binary systems with a miscibility gap between the binary phases are formed in cases in which the binary phases differ in their crystal structure. The two-phase regions in the solid state generally extend over a wide range of concentration. In the case of solid solutions of the terminal phases, the largest solubility is always observed for the phase with the highest symmetry of crystal structure. Examples of this group are given in Fig. 2. As can be seen, all the systems are simple eutectic ones. Non-eutectic systems have not yet been observed.

Quasi-binary systems with complete solid solution as well as *quasi-binary systems with ternary phases* occur in cases in which the binary phases exhibit the same crystal structure. Examples of these two groups are given in Figs. 3 and 4.

If the binary phases are arranged according to their valency electron concentration (VEC), one can predict whether complete solid solution or ternary phases will occur. In order to calculate the VEC of the phases, the following numbers of valency electrons per atom were used [15]:

U	Al	Co	Fe	Mn	Ni	Ir	Os
2	3	1.5	0.7	0.7	2	1.5	0.7

As shown in Fig. 5, complete solid solution will occur if the VEC values of the boundary phases are between 1.13 and 1.66. In the case where the VEC

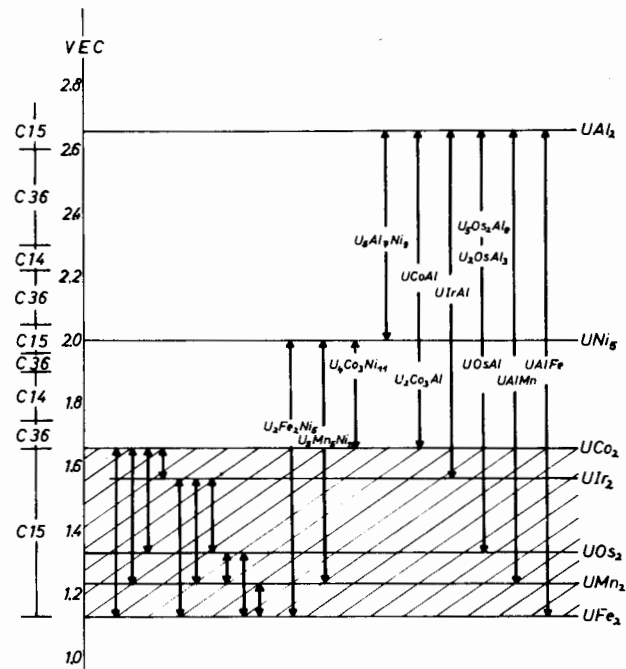


Figure 5. Quasi-binary equilibria between C 15 type Laves phases as a function of VEC

values of one or both boundary phases are outside this range, ternary phases will form.

The validity of this relation is restricted by the fact that the quasi-binary systems given in columns 2 and 3 of Table 1 generally exhibit boundary phases which are Laves phases with the C 15 (MgCu₂) structure with uranium as A-atom. UNi₅ is the only exception, but its structure is very similar to that of the Laves phases.

TERNARY LAVES PHASES WITH URANIUM AS A-ATOM

In Table 2 the boundary phases of the quasi-binary equilibria investigated and the ternary phases found are arranged according to their VEC. In addition, the crystal structures and the lattice constants of the individual phases are indicated.

All the twelve ternary phases observed are hexagonal Laves phases of either C 14 (MgZn₂) or C 36 (MgNi₂) structure. As Table 2 furthermore shows, the crystal

Table 2. The binary and ternary phases of the quasi-binary systems investigated as a function of the VEC

VEC	Phase	Binary	Ternary	Lattice parameters (kX) and crystal structure		
				C 15	C 36	C 14
2.66	UAl ₃	[12]	x	a = 7.748		
2.36	U ₅ Os ₂ Al ₆		x		a = 6.813 c = 26.345	
2.33	U ₅ Al ₇ Ni ₉ [(U ₅ Ni ₉)Al ₇ Ni ₇]		x		a = 6.918 c = 19.582	
2.28	U ₂ OsAl ₃		x			a = 5.369 c = 8.465
2.20	UCoAl		x		a = 6.501 c = 21.371	
2.16	UIrAl		x		a = 6.854 c = 24.643	
2.00	UNi ₅ (UNi)Ni ₄	[16]	x	c.f.c. ~ C 15 a = 6.7693		
1.92	U ₄ Co ₃ Ni ₁₁ [(U ₄ Ni ₉)Co ₃ Ni ₉]	[1] 1	x		a = 4.953 c = 16.362	
1.90	UOsAl		x		a = 9.312 c = 34.634	
1.90	U ₂ Co ₃ Al		x			a = 5.110 c = 7.677
1.90	UAlFe		x			a = 5.240 c = 8.391
1.90	UAlMn		x			a = 5.240 c = 8.391
1.71	U ₂ Fe ₂ Ni ₅ [(U ₂ Ni)Fe ₂ Ni ₄]	[1]	x		a = 4.961 c = 16.391	
1.69	U ₅ Mn ₅ Ni ₁₁ [(U ₅ Ni ₉)Mn ₅ Ni ₉]	[1]	x		a = 4.976 c = 16.42	
1.66	UIr ₂	[17]	x	a = 7.494		
1.66	UCo ₂	[1]	x	a = 6.991		
1.13	UOs ₂	[18]	x	a = 7.4939		
1.13	UFe ₂	[19]	x	a = 7.036		
1.13	UMn ₂	[20]	x	a = 7.160		

structure of the phases varies, (depending on the value of their VEC) according to general rules [15, 21-24], in the sequence

C 15 → C 36 → C 14 → C 36 → C 15, etc.

In principle we can expect as many ternary phases in a given quasi-binary system of this kind as there are ranges of VEC with a definite structure between boundary phases. In fact, only a few of the possible ternary phases exist. One can estimate that phases with a simple composition will form in preference (Table 2). An exception to this seems to exist with nickel phases. However, if we assume that nickel atoms can partly occupy the positions of the A and the B atoms in the crystal, then the nickel-containing phases also have simple compositions which can be explained by the formulae A(B', B'')₂ or (AB'') (B', B'')₄ (compare with the formulae in brackets in Table 2). In Table 2, the lattice parameters of

the phases U₄Co₃Ni₁₁, U₂Fe₂Ni₅ and U₅Mn₅Ni₁₁ are given, which Brook, Williams and Smith [1] measured using alloys with compositions on the section between UNi₂ and UCo₂, UFe₂ or UMn₂. These authors assumed therefore that the compositions of the ternary phases found correspond to the formulae U(Co,Ni)₂, U(Fe,Ni)₂ and U(Mn,Ni)₂. Our investigations, however, indicate that the three ternary phases belong to the quasi-binary systems between UNi₅ on the one hand and UCo₂, UFe₂ or UMn₂ on the other hand and that their compositions correspond to the formulae given in Table 2. Since both sections do not differ very much with concentration in the range under investigation one cannot expect greater changes of the lattice constants. UNi₂, which melts peritectically at 985 °C [25], cannot in any case act as a boundary phase in a quasi-binary system.

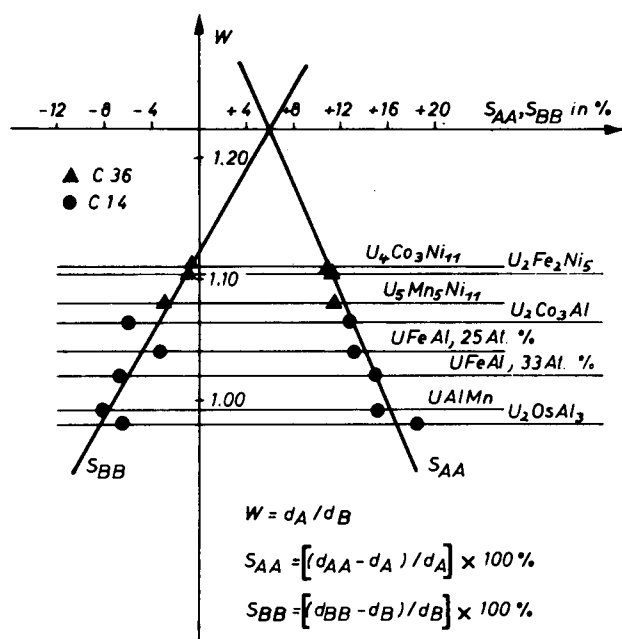


Figure 6. $W(S)$ diagram of ternary Laves phases containing uranium as A-atom

Taking into consideration the views of Berry and Raynor [26] demonstrated in Fig. 6, one can show that the new ternary phases (Table 2) also agree with the general laws of Laves phases with respect to their lattice geometry. The plot of W against S_{AA} or S_{BB} in the case of Laves phases with a common A or B component gives a straight line ideally [23, 26]. Deviations from this linearity in the $W(S)$ diagram indicate that besides the tendency to close packing, other influences are important. The meaning of W and S is obvious from the relations given in Fig. 6 in which d_A and d_B represent the atomic diameters and d_{AA} and d_{BB} the distances between the A or B atoms in the lattice [23].

Figure 6 shows the simple $W(S)$ diagram of some of the ternary Laves phases which contain uranium as the A atom. Almost all values calculated for the individual phases are situated on one of the two straight lines. The ternary phase data mentioned in Table 2 but not plotted in Fig. 6 intersect at $W = 1.225$ and $S = +32$. All the ternary phases of Table 2 fit in one complex $W(S)$ diagram [26].

PROPERTIES OF QUASI-BINARY URANIUM ALLOYS

A systematic investigation of the properties of quasi-binary uranium alloys is still in progress. Although the properties so far depend to some extent on the composition of the individual alloys, we can already make the following general statements.

The preparation of the alloys is not difficult and can be affected by melting.

The alloys can be fabricated by employing plastic deformation and machining, by casting and by powder metallurgical methods. It is, however, very difficult to use the plastic deformation because of the brittleness of the alloys. For example the eutectic

alloy of the system Mo-UAl₂ can only be deformed up to 5% at 1200 °C. In order to investigate the machining behaviour of the alloys drilling experiments have been carried out [27]. Drilling of specimens produced by casting is satisfactory whereas the same property of specimens produced by powder metallurgy is good. The quasi-binary alloys can be drilled better than the boundary phases. The casting properties of the alloys are in general good, especially the eutectic alloys which can be cast into complicated shapes under the usual conditions. And the powder metallurgical preparation of pellets of required dimensions is always possible by cold pressing and sintering under suitable conditions. The preparation of powder is easy because of the brittleness of the alloys, although in order to avoid self-ignition protective measures must be applied.

In general the pressure applied should not fall below 8 t/cm² otherwise the pellets will not be sintered at the edges. Sintering always begins at $0.87 T_s =$ melting point in degrees Kelvin). The time of sintering is between 6 and 8 h. The pellet densities attained for all samples examined at about 90% of the theoretical densities.

All the alloys except the quasi-binary alloys with rhenium do not show any transformation in the solid state. Contrary to the boundary phases, the average thermal coefficients of expansion of the ternary phases depends only little on the temperature. For example in the case of U(Fe, Al)₂ this coefficient only changes from 10×10^{-6} to $12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ between room temperature and 900 °C. The corrosion behaviour of the quasi-binary alloys has only been investigated so far in static dry air at atmospheric pressure and 500 °C. Under these conditions some of the alloys are oxidation resistant. For example, the weight of UAl₂-UZr₂ alloys containing 11.4 at.% Zr (see Fig. 2) showed a weight increase of $<0.1 \text{ mg/cm}^2$ after 100 min.

At room temperature, the electrical resistivity of the quasi-binary alloys is comparable with that of uranium, e.g., the value for a UAl₂-UZr₂ alloy containing 5 at.% Zr is $4.67 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ and that for U(Fe,Al)₂ is $3.1 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$. Density of the alloys and parasitic absorption of neutrons depend largely on the components of the quasi-binary systems; in some cases, their effects are favourable.

CONSTITUTION OF QUASI-TERNARY EQUILIBRIA

In the case of complete solid solution of the boundary phases, the findings obtained for ternary systems can be easily transferred to investigations of quaternary systems. All binary Laves phases with a VEC between 1.13 and 1.66 (see Table 2) can be expected to form quasi-ternary systems with complete solid solution. This assumption has been proved and confirmed for the system UFe₂-UMn₂-UCo₂ [13]. One can combine the five intermetallic phases UFe₂, UMn₂, UCo₂, UIr₂, and UOs₂ into ten quasi-ternary systems. The corresponding quaternary systems are clearly subdivided which facilitates the reliable

investigation of parts of the system, for example the uranium corner.

REFERENCES

1. Brook, G. B., Williams, G. T., and Smith, E. M., *J. Inst. Metals*, **83**, 271 (1954/55).
2. Rough, F. A., and Bauer, A. A., USAEC report BMI-1300, 84-88 (1958).
3. Wilkinson, W. D., *Uranium Metallurgy*, Vol. 2 (*Uranium Corrosion and Alloys*), 1062-1078, Interscience Publishers, New York (1962).
4. Steinkopf, H., and Hüttig, W., *Kernenerg.*, **6**, 180 (1963).
5. Darby, J. B., and Lam, D. J., USAEC report ANL-6516, 213 (1961).
6. Briggs, G., Barta, J., and White, J., *Pulvermetallurgie in der Atomkerntechnik*, Vol. 4, 249-266, Plansee Seminar, Springer-Verlag, Wien (1962).
7. Benesovsky, F., and Rudy, E., *Planseeberichte für Pulvermetallurgie*, **9**, 65 (1961).
8. Rudy, E., and Benesovsky, F., *Monatsch.*, **94**, 85 (1963).
9. Rudy, E., *Z. Metalk.*, **54**, 213 (1963).
10. Badajewa, T. A., and Kusnjezowa, R. I., *Structure of Alloys with Uranium and Thorium Base* (Ivanov, O. S. ed.), 423-427, Gosatomizdat, Moscow (1961).
11. Petzow, G., and Kvernes, I., *Z. Metalk.*, **50**, 693 (1961).
12. Petzow, G., Steeb, S., and Ellinghaus, I., *J. Nuclear Materials*, **4**, 316 (1961) and *Naturwiss.*, **48**, 450 (1961).
13. Petzow, G., Steeb, S., and Kiessler, G., *Z. Metalk.*, **54**, 473 (1963).
14. Petzow, G., Steeb, S., and Tank, R., *ibid.*, **53**, 526 (1962).
15. Pfeil, P. C. L., and Waldron, M. B., UKAEA report AERE M/R 581 (1950).
16. Baenziger, N. S., Rundle, R. E., Snow, A. I., and Wilson, A. S., *Acta Cryst.*, **3**, 34 (1950).
17. Heal, T. J., and Williams, G. I., *Acta Cryst.*, **8**, 494 (1955).
18. Knapton, A. G., *J. Nuclear Materials*, **9**, 73 (1963).
19. Katz, G., and Jacobs, A. J., *ibid.*, **5**, 338 (1962).
20. Wilhelm, H. A., and Carlson, N. O., *Trans. Amer. Soc. Metals*, **42**, 1311 (1950).
21. Laves, F., and Witte, H., *Metallw.*, **15**, 840 (1936).
22. Gorla, C., and Venturello, G., *Metallurg. Ital.*, **32**, 47 (1940).
23. Steeb, S., Petzow, G., and Tank, R., *Acta Cryst.*, **17**, 90 (1964).
24. Elliot, R. P., and Rostoker, W., *Trans. Amer. Soc. Metals*, **50**, 617 (1958).
25. Hansen, M., and Anderko, K., *Constitution of Binary Alloys*, 1054-1055, McGraw-Hill Book Comp., New York (1958).
26. Berry, R. L., and Raynor, G. V., *Acta Cryst.*, **6**, 178 (1953).
27. Ondracek, G., private communication.
28. Thümmel, F., private communication.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/475 République fédérale d'Allemagne

Les équilibres de phases entre des composés intermétalliques dans les alliages d'uranium

par G. Petzow et S. Steeb

Les composés intermétalliques de l'uranium ont une grande importance pratique:

a) Comme constituants de la plupart des alliages de l'uranium.

b) Comme substances fissiles dispersées dans des métaux ayant des propriétés nucléaires appropriées.

c) Comme produits de réactions entre les combustibles contenant de l'uranium et les matériaux de gainage.

d) Comme combustibles nucléaires potentiels.

Dans tous les cas, les composés intermétalliques peuvent avoir de l'influence sur les propriétés des alliages de l'uranium, des matériaux de gainage et de matrice des combustibles du type à dispersion. C'est pourquoi l'utilisation des alliages contenant de l'uranium exige de bonnes connaissances sur la structure, les propriétés, les relations entre les phases et les conditions de stabilité des composés intermétalliques de l'uranium. La première étape en vue d'acquérir ces connaissances consiste normalement à faire des recherches minutieuses sur la constitution des composés, avec mesurages correspondants des propriétés les plus intéressantes. Le but du mémoire est d'apporter une contribution à ce sujet.

Les auteurs ont étudié plus de trente diagrammes de phase de systèmes d'alliages d'uranium à plusieurs constituants.

On a constaté que les relations quasi-binaires, quasi-ternaires, etc., entre phases étaient fréquentes et on a observé quelques composés ternaires de l'uranium.

En se fondant sur les travaux qui ont déjà été effectués sur ce sujet, on peut classer les systèmes quasi-binaires de l'uranium en trois types:

Type 1: Systèmes constitués par des composés intermétalliques de l'uranium.

Type 2: Systèmes constitués par un composé intermétallique de l'uranium et un composant pur.

Type 3: Systèmes constitués par un composé intermétallique de l'uranium et un composé intermétallique sans uranium.

Si les phases limites des systèmes quasi-binaires ont des structures cristallines différentes, on obtient des systèmes eutectiques simples pour les trois types (par exemple: U_3Si_2 - UAl_2 , Mo - UAl_2 , UZr_2 - UAl_2 , UIr_2 - URe_2 , etc.). En général, les régions à deux phases s'étendent, dans ces systèmes eutectiques, dans de larges domaines de concentration et de température.

Si les phases limites des systèmes quasi-binaires ont la même structure cristalline, il se forme soit des séries ininterrompues de solutions solides (par exemple: UFe_2 - UMn_2 , UFe_2 - UO_2 , UCO_2 - UIr_2 , etc.), soit des composés ternaires d'uranium (par exemple: UFe_2 - UNi_5 , UAl_2 - UNi_5 , UAl_2 - UFe_2 , etc.). On a

trouvé et déterminé en tout douze nouveaux composés ternaires.

Il est possible de faire un classement systématique des résultats expérimentaux par rapport à la concentration des électrons de valence, ce qui permet certaines prévisions sur la structure des systèmes quasi-binaires et la nature des phases ternaires, de plus, cela permet d'identifier des phases intermétalliques inconnues de l'uranium dans des alliages techniques.

On a étudié les conditions de préparation de fabrication et de coulée, les points de fusion, la dilatation thermique, la résistance à la corrosion et le mode de transformation, ainsi que d'autres propriétés de quelques alliages quasi-binaires et de composés ternaires de l'uranium. On a constaté que quelques-uns de ces alliages possèdent des propriétés remarquables qui en font des combustibles nucléaires potentiels intéressants.

A/475 ФРГ

Фазовое равновесие между интерметаллическими соединениями в урановых сплавах

Г. Петцов, С. Стийб

Интерметаллические урановые соединения имеют большое практическое значение: 1) как составная часть большинства урановых сплавов; 2) как делящееся вещество, диспергированное в металлах, обладающих соответствующими ядерными свойствами; 3) как продукты реакции между топливом, содержащим уран, и материалом оболочки тепловыделяющего элемента; 4) как потенциальное ядерное топливо.

Во всех случаях интерметаллические соединения влияют на свойства урановых сплавов, материалов оболочки и матричного материала тепловыделяющих элементов дисперсионного типа. В этой связи практическое использование сплавов, содержащих уран, требует хороших знаний строения, свойств, фазовых соотношений и стабильности интерметаллических урановых соединений. Тщательное исследование строения наряду с соответствующим измерением наиболее интересных свойств является обычно первым шагом для получения необходимых сведений. В настоящем докладе этому вопросу и уделено основное внимание.

Авторы изучили более тридцати фазовых диаграмм многокомпонентных систем урановых сплавов. Посредством этого были найдены многие квазибинарные, квазитретичные и т. д. фазовые соотношения, а также некоторые третичные урановые соединения.

При рассмотрении всех известных данных в этой области квазибинарные системы можно разделить на три типа.

Тип I. Системы между интерметаллическими урановыми соединениями.

Тип II. Системы между одним интерметаллическим урановым соединением и одним из чистых компонентов.

Тип III. Системы между одним интерметаллическим урановым соединением и одним интерметаллическим соединением, не содержащим урана.

Все эти квазибинарные системы являются простыми эвтектическими системами, если пограничные соединения обнаруживают различные кристаллические структуры (например, $U_3Si_2 - UAl_2$, $Mo - UAl_2$, $UZr_2 - UAl_2$, $UIr_2 - URe_2$ и т. д.). В целом двухфазовые области в этих эвтектических системах выходят за пределы довольно широкого диапазона концентрации и температуры.

В квазибинарных системах, имеющих пограничные соединения с той же самой кристаллической структурой, были обнаружены полная растворимость твердого вещества (например, $UFe_2 - UMn_2$, $UFe_2 - UOs_2$, $UCO_2 - UIr_2$ и т. д.) или третичные урановые соединения (например, $UFe_2 - UNi_5$, $UAl_2 - UNi_5$, $UAl_2 - UFe_2$ и т. д.). К настоящему времени найдено и определено 12 новых третичных соединений.

Возможно дать систематическое обобщение экспериментальных результатов и выразить их в виде концентрации валентных электронов, которая, в свою очередь, дает некоторую возможность предсказать строение квазибинарных систем и природу третичных фаз. Более того, на этой основе возможно идентифицировать неизвестные интерметаллические урановые фазы в технических сплавах.

Изучены методы приготовления, обрабатываемость способности к литью, точки плавления, тепловое расширение, коррозионные свойства, условия превращения фаз и другие свойства некоторых квазибинарных урановых сплавов и третичных соединений. Установлено, что некоторые из этих сплавов обнаруживают интересные свойства, которые позволяют рассматривать эти сплавы как потенциальное ядерное горючее.

A/475 República Federal de Alemania

Equilibrio de fases entre compuestos intermetálicos en aleaciones de uranio

por G. Petzow y S. Steeb

Los compuestos intermetálicos del uranio son de gran importancia práctica:

a) Como constituyentes de la mayoría de las aleaciones de uranio;

b) Como materias fisibles dispersas en metales de propiedades nucleares convenientes;

c) Como productos de reacción entre combustibles que contienen uranio y los materiales de la vaina;

d) Como posibles materiales combustibles.

En todos los casos los compuestos intermetálicos influyen sobre las propiedades de las aleaciones de uranio, vainas, y material matriz en los elementos combustibles de tipo disperso. Por consiguiente, el empleo eficaz de aleaciones que contienen uranio requiere un buen conocimiento de la constitución, propiedades, relaciones entre las fases y estabilidades de los compuestos intermetálicos de uranio. Una investigación cuidadosa sobre su constitución, combinada con la medida de las propiedades más interesantes, constituyen normalmente el primer paso que se requiere para alcanzar los conocimientos deseados. Esta memoria representa una contribución en ese sentido.

Hemos estudiado más de 30 diagramas de fase de aleaciones de uranio con varios componentes. Así se han encontrado muchas relaciones de fase cuasibinarias, cuasiternarias, etc. y algunos compuestos de uranio ternarios.

Si se consideran todos los datos conocidos en este campo, los sistemas cuasibinarios se pueden dividir en tres tipos:

Tipo 1: Sistemas entre compuestos intermetálicos de uranio;

Tipo 2: Sistemas entre un compuesto intermetálico de uranio y uno de los componentes puro;

Tipo 3: Sistemas entre un compuesto intermetálico de uranio y un compuesto intermetálico exento de uranio.

Todos estos sistemas cuasibinarios forman euté-

cticos sencillos si los compuestos contiguos presentan estructuras cristalinas diferentes (por ejemplo: U_3Si_2 - UAl_2 , $Mo-UAl_2$, UZr_2-UAl_2 , UIr_2-URE_2 etc.). Generalmente las regiones de dos fases en estos sistemas eutécticos se extienden en un amplio margen de concentraciones y temperaturas.

En los sistemas cuasibinarios que tienen compuestos colindantes, con la misma estructura cristalina, se ha observado solubilidad sólida completa (por ejemplo: UF_2-UMn_2 , UF_2-UOs_2 , UCO_2-UIr_2 etc.) o compuestos ternarios de uranio (por ejemplo: UF_2-UNi_5 , UAl_2-UNi_5 , UAl_2-UF_2 , etc.). Se han encontrado y determinado hasta 12 compuestos ternarios nuevos.

Es posible dar una clasificación sistemática de los resultados experimentales en relación con la concentración de electrones de valencia, que permita hacer algunas predicciones sobre la constitución de los sistemas cuasibinarios y sobre la naturaleza de las fases ternarias. Además, es posible así la identificación de fases intermetálicas de uranio desconocidas, en aleaciones de interés industrial.

Se han examinado la preparación, facilidad de trabajo, propiedades de colada, puntos de fusión, dilatación térmica, corrosión y posibilidad de transformación, y otras propiedades de algunas aleaciones de uranio cuasibinarias y compuestos ternarios. Se ha encontrado que algunas de estas aleaciones presentan propiedades muy destacadas que las hacen atractivas como posibles materiales de combustibles.

Uranium alloys

By A. Bar-Or, G. Hirsch, I. Goldstein and P. Wynblatt*

This paper reviews laboratory studies on physical metallurgical aspects of the behaviour of uranium fuel elements, in particular on the $\beta \rightarrow \alpha$ transformation and grain refinement in some uranium-chromium alloys, and on γ decomposition in a U-10.8 wt% Mo alloy.

URANIUM-CHROMIUM SYSTEM

Columnar grains in uranium-chromium alloys

The effect of temperature on grain size may provide information on the mechanism of grain refinement in uranium-chromium alloys. Grain refinement was determined experimentally as a function of isothermal transformation in the temperature range 500-600 °C [1]. However, measurements of rates of growth (G) and nucleation (N_v) in this temperature range were unsuccessful due to the high rate of transformation at these temperatures. At temperatures above 605 °C, where transformation is slower, columnar grains were found growing inward from the edges of the specimen (Fig. 1). These grains appear in uranium-chromium alloys made from both nuclear purity and electrolytic uranium when they are isothermally transformed at 605-635 °C.

Measurements on grain size at the surface and interior of the specimens indicated that the appearance of the columnar grains is due to the high rate of nucleation at the specimen surface rather than to the thermal gradient [2].

Observation of the isothermal growth of columnar grains provides a basis for measuring growth rate in these alloys. The rates of nucleation can be measured by detecting equiaxed α grains in the β matrix transformed at room temperature in alloys of high chromium content.

The rates of growth, G , in a U-0.45 at.% Cr alloy were determined by measuring changes in length of columnar grains as a function of time at various temperatures [3]. The rates of growth and nucleation were also measured in U-1.1 at.% Cr and 1.35 at.% Cr alloys.

The results for the U-1.1 at.% Cr alloy are presented in Figs. 2 and 3. Similar results were obtained for the other alloy.

It is evident that both the rate of growth and the rate of nucleation depend on the temperature of the

isothermal transformation, and that, after a certain incubation period, they increase linearly with time.

Theoretical interpretation

The linear dependence found in our experiments of $\log G$ vs. $\frac{T_e}{T} \frac{1}{\Delta T}$ and $\log N_v$ vs. $\frac{T_e}{T} \frac{1}{\Delta T^2}$ in the β - α transformation (Figs. 4 and 5), is in accordance with the classical theories of Volmer [4] and Hollomon and Turnbull [5] concerning rates of crystal growth and nucleation. These theories may be represented by the formulae:

$$N_v = k \exp \left(-a \sigma^3 \frac{T_e}{T} \frac{1}{\Delta T^2} \right)$$

$$G = kl \exp \left(-a \sigma^2 \frac{T_e}{T} \frac{1}{\Delta T} \right)$$

where T is expressed in °K, T_e is the eutectoid temperature, ΔT is the degree of undercooling, $\sigma_{\alpha\beta}$ is the interfacial energy, and k, a are constants.

Inserting the experimental values of G and N_v in the Volmer, Hollomon and Turnbull formulae, we derive $G\sigma_{\alpha\beta}$ and $N_v\sigma_{\alpha\beta}$, the interfacial energies of the various alloys. $G\sigma_{\alpha\beta}$ increases appreciably with increase in chromium content, while $N_v\sigma_{\alpha\beta}$ seems to be constant. If both are extrapolated linearly to zero chromium, as in Fig. 6, these quantities can be evaluated for pure uranium and a value of 6 ergs/cm² is found. The fact that these two extrapolations give $\sigma_{\alpha\beta}$ values for pure uranium that are almost identical is of great interest and supports

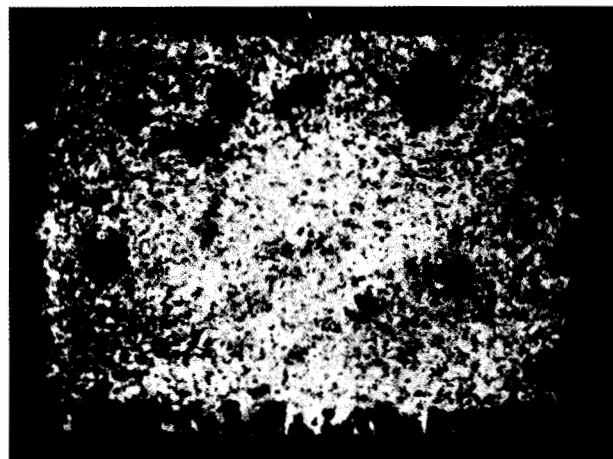


Figure 1. Columnar grain frame with numerous equiaxed α grains at centre

* Israel Atomic Energy Commission.

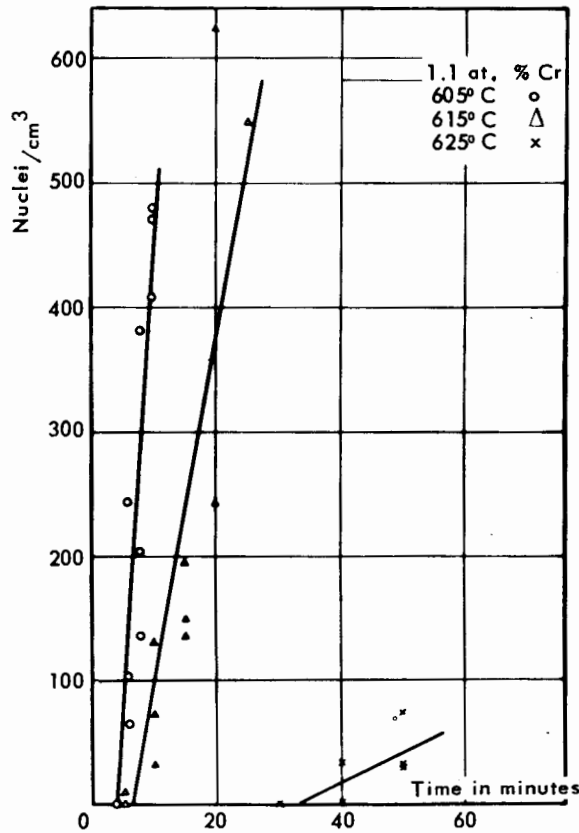


Figure 2. Nucleation of columnar grains as function of time U-1.1 at.% Cr alloy, solution treated at 720 °C for 15 min followed by isothermal transformation at 605-625 °C

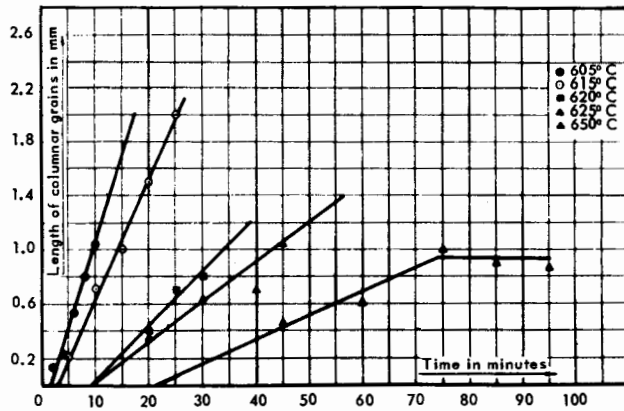


Figure 3. Growth of columnar grains as function of time U-1.1 at.% Cr alloy, solution treated at 720 °C for 15 min followed by isothermal transformation at 605-625 °C

our interpretation of the nucleation and growth mechanisms.

Comparison between calculated and experimental overall transformation results

The over-all reaction rates in uranium-chromium alloys were calculated from N_v and G and compared

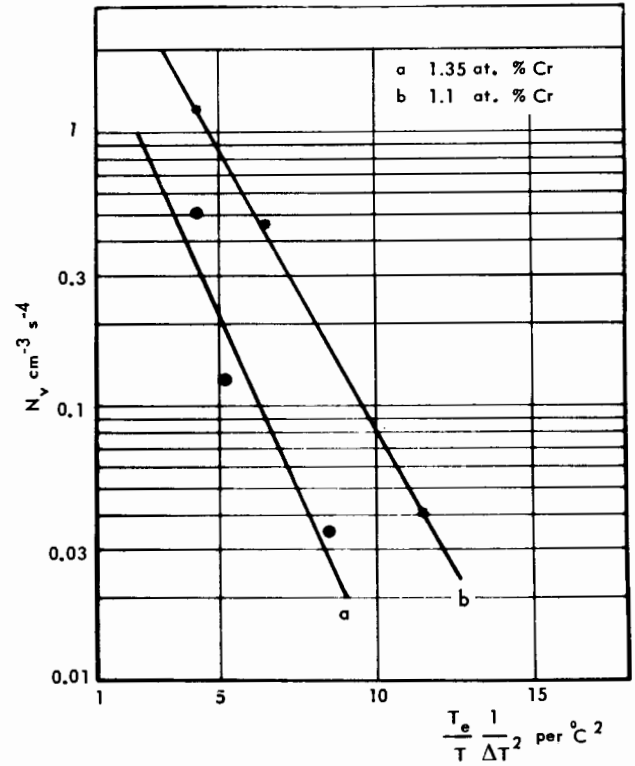


Figure 4. The effect of undercooling on the rate of nucleation in two uranium-chromium alloys

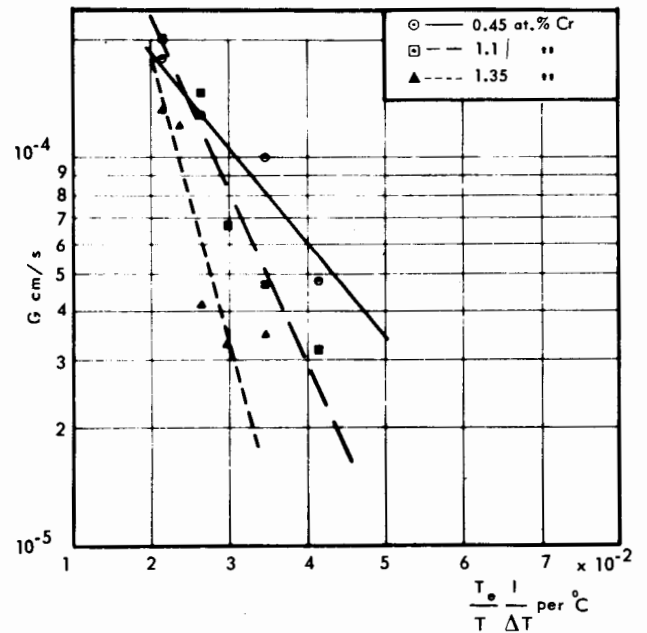


Figure 5. The effect of undercooling on the rate of growth for various uranium-chromium alloys

with the experimental values. The over-all reaction rate (S curve) was calculated using the well-known Johnson and Mehl formulation [6]:

$$f(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} G^3 N_v t^4\right)$$

where $f(t)$ is the fraction transformed as a function of time t , measured by dilatation.

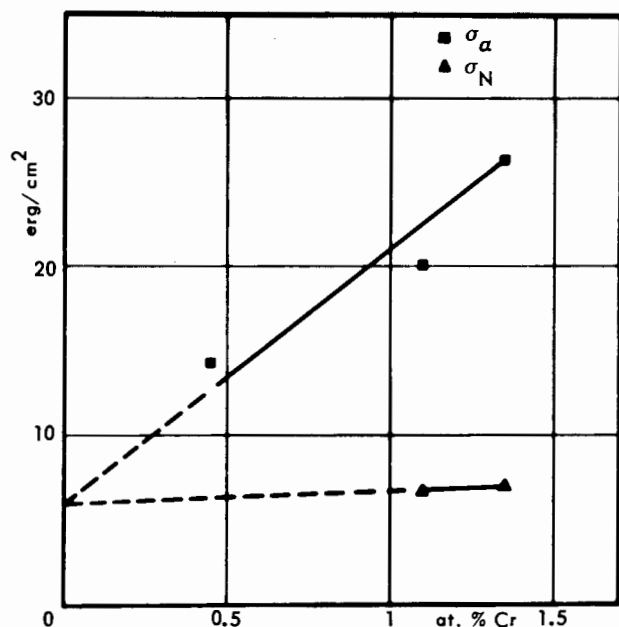


Figure 6. Values of σ , calculated from growth and nucleation rate curves using the equations of Volmer and of Hollomon and Turnbull

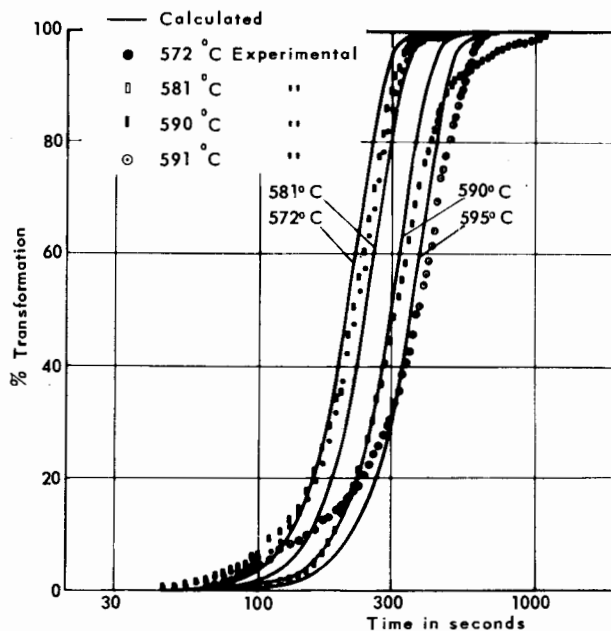


Figure 7. Comparison of experimental dilatation curves with those calculated from N_v and G using Johnson and Mehl's equations. U-1.1 at.% Cr alloy

The over-all reaction rates were measured by standard dilatation methods. The measured and the calculated rates are compared in Fig. 7 for the U-1.1 at.% Cr alloy. Results for the 1.35 at.% alloy were similar. The S curves were compared only over a limited temperature range, since columnar grains, which may interfere with dilatation measurements, appear at temperatures above 605 °C, while extrapolation of values of G and N_v at temperatures below 570 °C may not be valid.

The correspondence between the measured and the calculated over-all reaction curves confirmed the measurements of N_v and G and showed that this transformation is quantitatively described by the rates of G and N_v .

The small discrepancies at the beginning and at the end of the transformation may be ascribed to difficulties in measuring N_v or to the non-spherical shape of the developing grains. Further investigation, especially at lower temperatures, is necessary.

Comparison of measured and calculated macro-grain sizes

Grain size was calculated from the measured values of N_v and G , using the relation given by Mehl [7], modified to

$$l^4 = \frac{N_v}{G},$$

where l = the largest macro grain diameter.

The values of l were determined experimentally in both U-1.1 at.% Cr and U-1.35 at.% Cr alloys at various temperatures after completion of the transformation. In Fig. 8, the calculated and measured grain sizes are compared. There is fair correspondence, despite difficulties in measuring l and N_v .

Lamellar structure

The eutectoid precipitation of chromium in uranium-chromium alloys was investigated to ascertain if there is any relation between this precipitate and the rate of growth of α from the β phase.

In a U-0.45 at.% Cr alloy made from electrolytic uranium transformed isothermally at 630 °C, characteristic lamellae were detected (Fig. 9) which do not resemble the chromium precipitate found by Aubert [8].

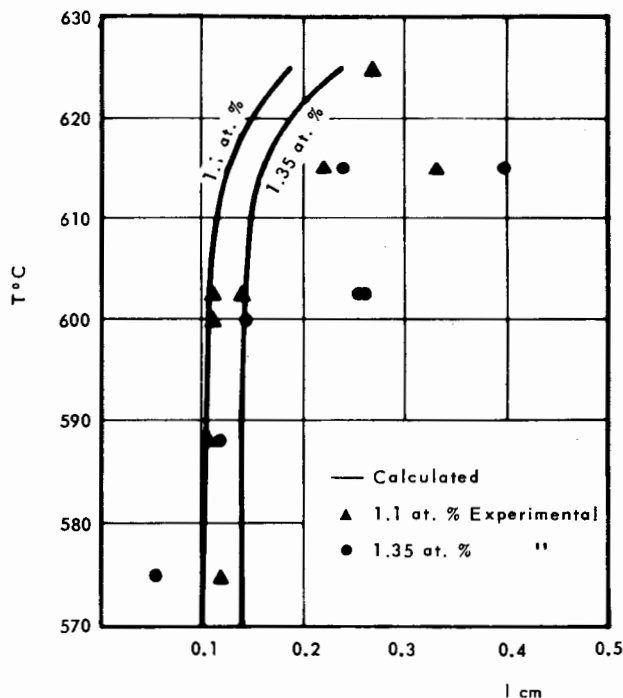


Figure 8. Comparison of calculated and measured macro-grain sizes



Figure 9. Lamellae with two different directions in one crystal and dihedral angle ($\times 730$)



Figure 10. Lamellar precipitation parallel to twins ($\times 730$)

These lamellae appear only in alloys made from electrolytic uranium and only at temperatures high in the α range. In alloys made from nuclear pure uranium transformed at 605-630 °C in those from electrolytic uranium at temperatures below 610 °C, the structure of the chromium precipitate cannot be clearly detected using an optical microscope.

The orientation of the chromium precipitate is clearly related to the crystallographic orientations of the α phase. In some cases the precipitate appears in more than one direction in one grain (Fig. 9); sometimes it appears along twins (Fig. 10).

Interlamellar spacing was measured in 50 different grains in a U-0.45 at.% Cr alloy (isothermally transformed at 630 °C for 50 min). The minimum interlamellar spacing was $7 \cdot 10^{-5}$ cm.

Dihedral angles and the $\alpha\alpha$ surface energy

The appearance of columnar grains under conditions of isothermal equilibrium produced dihedral angles between α , β and α , α grains (Fig. 9). From measurements of these dihedral angles, we determined the $\alpha\alpha$ interfacial energy in a U-0.45 at.% Cr alloy transformed for 50 min at 630 °C. Most of the 50 angles measured were between 90 and 130 °C (Fig. 11).

Since growth rate measurements give $G_{\sigma\alpha\beta} = 14$ ergs/cm² for this alloy, $\sigma_{\alpha\alpha}$ was computed to be 12-20 ergs/cm².

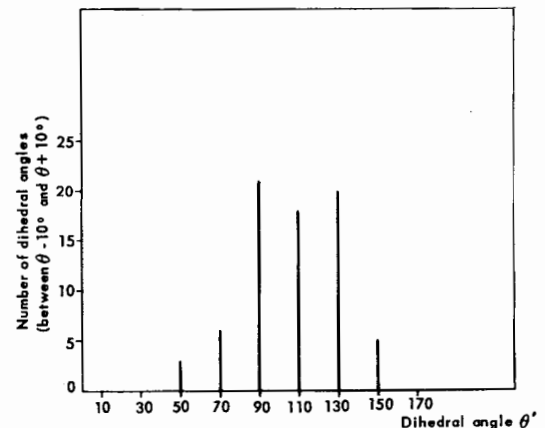


Figure 11. Nomogram of dihedral angles in a U-0.45 at.% Cr alloy

URANIUM-MOLYBDENUM SYSTEM

Decomposition of U-10.8 wt% Mo alloy

The kinetics of γ decomposition in a U-10.8 wt% Mo alloy were studied using an X-ray powder method. The powders were prepared in vacuum from homogeneous specimens and inserted into silica capsules, which were closed under vacuum and gettered before heat treatment.

Using the powder method, we detected two C curves (Fig. 12). At 550 °C the $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ transformation proceeds directly, while at and below 500 °C the $\alpha + \gamma'$ is preceded by the appearance of $\alpha + \gamma$.

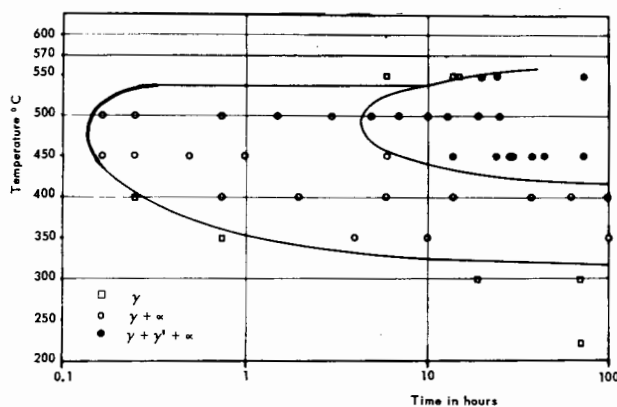


Figure 12. TTT curves for U-10.8 wt% Mo alloy

The lines of the γ' in the upper part of the C curve to the right are sharp and appear suddenly, while the lines of the γ in the left-hand C curve broaden before splitting, indicating that a different mechanism is operating in the two cases.

It is interesting that in Shoudy's study [9], the swelling of fuel elements made from this alloy was greatest in specimens irradiated at temperatures near the maximum of the left-hand C curve. This supports the hypothesis that the appearance of the α phase on irradiation is responsible for the increased swelling of this alloy. Heat treatment or addition of alloying elements which would cause a shift of this curve to the right should extend the life of fuel elements made of this material.

SUMMARY

In our study of β - α transformation we measured both the rate of nucleation and the rate of growth in some uranium-chromium alloys. Using the measured values, we attempted to calculate the over-all transformation rate and grain size, using the accepted formulae employed for similar calculations in the study of eutectoid decomposition of steel. The correlation between the calculated and the experimental values of the over-all transformation rate confirms the measured values of N_v and G , and also serves

as evidence that the β - α transformation in the range studied can be described quantitatively by N_v and G .

The poorer correlation found between the calculated and measured largest grain sizes may be accounted for by difficulties in measuring the largest macro grain.

Direct measurement of N_v and G , at temperatures below 600 °C, is difficult, if not impossible. These values may be obtained by extrapolating from measured values of N_v and G at high temperatures, since the mode of temperature dependence of these functions is known. However, clearly this extrapolation is permissible only in the range in which the established temperature-dependence operates, the lower limit of which is not known.

In order to calculate growth rate from fundamental data, information on the interlamellar spacing in the alloys was needed. It was found that lamellae do appear in uranium-chromium alloys, but only under closely defined conditions of temperature and composition. As it is unlikely that a small amount of impurity or a small change in temperature has drastic effects on growth, it is suggested that the interlamellar spacing cannot be a major factor controlling the rate of growth.

REFERENCES

1. Wynblatt, P., and Bar-Or, A., Atomic Energy Commission report IA 744 (1962).
2. Bar-Or, A., and Wynblatt, P., *J. Inst. Metals*, 92, 183 (1964).
3. Bar-Or, A., Wynblatt, P., and Hirsch, G., *Nature*, 199, 585 (1963).
4. Volmer, M., *Kinetik der Phasenbildung*, p. 174, Steinkopf (1939).
5. Hollomon, J. H., and Turnbull, D., *Prog. in Metal Physics*, 4, 343 (1953).
6. Mehl, R. F., and Johnson, W. A., *Trans. AIMME*, 135, 416 (1939).
7. Mehl, R. F., and Hagel, W. C., *Prog. in Metal Physics*, 6, 85 (1956).
8. Aubert, H., French Atomic Energy Commission report CEA 2186 (1962).
9. Shoudy, A. A., et al., *Radiation Damage in Reactor Materials*, p. 133, IAEA, Vienna (1963).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБНОТАЦІЯ—RESUMEN

A/506 Israël

Alliages d'uranium par A. Bar-Or et al.

Dans une étude des alliages d'uranium, nous avons examiné deux façons d'améliorer le comportement de l'uranium métallique sous irradiation. On a examiné le mécanisme de diminution de la taille du grain en étudiant la transformation β - α dans des alliages uranium-chrome dilué et la stabilisation de la phase γ dans les alliages uranium-molybdène à haute concentration a été examinée en suivant le mécanisme de la décomposition $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$.

En ce qui concerne la transformation β - α , la vitesse de croissance G et la vitesse de nucléation N ont été mesurées pour quelques alliages différents, la première par le changement de la longueur des grains en colonnes produits isothermalement. On a trouvé que les résultats pouvaient être exprimés suivant les théories de Volmer-Turnbull sur la nucléation et la croissance. Les énergies interfaciales $\sigma_{\alpha\beta}$ des divers alliages ont été calculées sur cette base à partir de mesures de nucléation et de croissance; elles se sont révélées être du même ordre de grandeur. En admettant que l'on peut faire une extrapolation linéaire des valeurs de $\sigma_{\alpha\beta}$ trouvées pour les différents alliages

jusqu'à une teneur nulle en chrome, la valeur de l'énergie interfaciale pour l'uranium pur obtenue par les mesures de nucléation et les mesures de croissance est 6 erg/cm^2 .

L'apparition de grains en colonne a permis de mesurer des angles dièdres et d'après ces mesures on a pu calculer les valeurs du rapport $\sigma_{\alpha\beta}/\sigma_{\alpha\alpha}$, où $\sigma_{\alpha\alpha}$ est l'énergie de la limite interfaciale α, α des grains.

La structure interne de ces alliages a été examinée, en employant de l'uranium de haute pureté pour la préparation des alliages. Une structure clairement perlitique s'est manifestée et on a mesuré l'intervalle entre lamelles.

On a aussi essayé, d'après la théorie Johnson-Mehl, de calculer la transformation totale sur la base des valeurs de G et N .

La transformation $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ a été étudiée pour des alliages d'uranium et de molybdène, et on a employé des techniques cristallographiques pour déterminer les deux courbes TTT pour la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$; $\gamma \rightarrow \gamma'$. On estime que l'apparition de la phase α accroît le gonflement de l'alliage.

A/506 Израиль

Урановые сплавы

A. Бар-Ор et al.

В связи с исследованием урановых сплавов рассмотрены два метода, улучшающие свойства металлического урана под облучением. Рассмотрен механизм очистки зерен при изучении преобразования $\beta-\alpha$ в разбавленных сплавах U—Cr. Стабилизация γ -фазы в U—Mo сплавах высокой концентрации исследовалась на основе механизма распада $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$.

Что касается преобразования $\beta-\alpha$, то были измерены скорость роста зерен G и скорость образования зародышей кристаллов N для нескольких сплавов, в первом случае путем изменения длины изотермически полученных зерен столбчатой структуры. Найдено, что результаты можно выразить в соответствии с теорией Вольмера—Тернбалла образования зародышей и роста зерен. Исходя из этого, были вычислены величины энергии межфазового взаимодействия $\sigma_{\alpha\beta}$ различных сплавов; оказалось, что их значения представляют величину того же порядка. Если предположить, что линейная экстраполяция величин $\sigma_{\alpha\beta}$, найденных для различных сплавов при нулевом значении хрома, является допустимой, то величина энергии межфазового взаимодействия для чистого урана, полученная на основании измерений скоростей образования зародышей и роста зерна, равна 6 эрг/см^2 .

Появление зерен столбчатой структуры позволило измерить двугранные углы, которые могут быть вычислены из соотношения $\sigma_{\alpha\beta} : \sigma_{\alpha\alpha}$,

где $\sigma_{\alpha\alpha}$ — энергия межфазового взаимодействия на границе зерен α, α .

Изучалась также внутренняя структура этих сплавов с использованием урана высокой чистоты для изготовления сплавов. Обнаружена ясно выраженная перлитная структура и измерено расстояние между пластинками. Предпринята также попытка вычислить на основании теории Джонсона — Мела общее превращение по величинам G и N .

Превращение $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ для U—Mo сплавов было изучено с помощью кристаллографического метода определения двух кривых TTT для превращения $\gamma \rightarrow \alpha$; $\gamma \rightarrow \gamma'$. Отмечено, что появление α -фазы обусловлено распуханием сплава.

A/506 Israel

Aleaciones de uranio

por A. Bar-Or et al.

En relación con una investigación sobre aleaciones de uranio, se estudiaron dos maneras de mejorar el comportamiento del uranio metal bajo irradiación. El mecanismo de afino de grano fue investigado estudiando la transformación $\beta-\alpha$ en aleaciones de uranio-cromo diluidas, y la estabilización de la fase γ , en aleaciones de uranio-molibdeno de alta concentración, siguiendo el mecanismo de descomposición $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$.

Respecto a la transformación $\beta-\alpha$, se midió en varias aleaciones la velocidad de crecimiento G , y la velocidad de nucleación, N , la primera a partir de la variación longitudinal de granos columnares formados isotérmicamente. Se encontró que los resultados podrían expresarse utilizando la teoría de nucleación y crecimiento de Volmer-Turnbull. La energía interfacial $\sigma_{\alpha\beta}$ de las diversas aleaciones se calculó sobre esta base, a partir de datos de nucleación y crecimiento, y se encontró que eran del mismo orden de magnitud. Suponiendo que la extrapolación lineal de los valores $\sigma_{\alpha\beta}$ encontrados para las diversas aleaciones hasta contenidos cero de cromo sea permisible, el valor de la energía interfacial para uranio puro a partir de medidas de nucleación y crecimiento es de 6 ergs/cm^2 .

La aparición de granos columnares permitió la medida de ángulos diédricos, a partir de los cuales podrían calcularse los valores de la relación $\sigma_{\alpha\beta}/\sigma_{\alpha\alpha}$ donde $\sigma_{\alpha\alpha}$ es la energía interfacial del límite de grano α, α .

Fue también examinada la estructura interna de estas aleaciones utilizando uranio de gran pureza en las aleaciones. Se encontró una clara estructura perlítica y se midió el espaciamiento interlaminar.

Se intentó calcular, tomando los valores de G y N , la transformación global sobre la base de la teoría de Johnson y Mehl.

El estudio de la transformación $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ se realizó con aleaciones de uranio y molibdeno utilizando técnicas cristalográficas para determinar las dos curvas TTT para la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$; $\gamma \rightarrow \gamma'$. Se llegó a la conclusión de que el aumento del hinchamiento de la aleación se debe a la aparición de la fase α .

Metallurgical properties of some uranium alloys

By B. Djurić, Dj. Drobnyak, Dj. Lazarević, S. Malčić, A. Mihailović, Dj. Milosavljević and S. Milošević*

The development of fuel for gas-cooled reactors has led to the examination of as-cast uranium-molybdenum alloys which have shown excellent swelling resistance to relatively high burn-ups [1]. Although at low molybdenum concentrations deformation occurs in the growth range, an increase in molybdenum content is inconvenient because of the consequent reactivity losses. Bowing of fuel should certainly be ascribed to the low quasi-isotropy of the U-0.5 wt% Mo alloy consisting of heterogeneous grains ranging from about 0.02 to 0.2 mm in size. It also seems likely that small quantities of low solubility alloying additions, such as aluminium and iron, could provide nucleation centres in the β phase and prevent growth of α grains. An attempt was made to verify this since at the time this work was initiated experimental uranium containing impurities in larger quantities than generally present in standard metallic uranium was available. Similarly a ternary addition of aluminium was considered worth investigation. At the same time, the behaviour of a quenched and isothermally treated alloy was investigated for comparison with results on the uranium-molybdenum alloys previously examined [2].

Uranium-niobium alloys and uranium ternary systems with niobium additions have been intensively investigated in recent years as potential fuels. When a higher percentage of niobium is present it stabilizes the γ phase and improves the corrosion resistance of the fuel. The results reported here are an attempt to provide more information on the influence of the cooling rate and niobium additions up to 5 wt % on the transformation kinetics of uranium-niobium alloys.**

MATERIALS AND METHODS

Uranium from the experimental "Derby process" (8-10 kg batches) used for the preparation of uranium-molybdenum and uranium-molybdenum-aluminium alloys was of the following purity:

	ppm		ppm
Fe.....	175-235	Co.....	15-40
Ni.....	250-300	Cu.....	10-25
Si.....	100-150	Al.....	10-20
C.....	40-130	Mn.....	3-15
Pb.....	40-80	B.....	0.15
Cr.....	35-70	Cd.....	0.10

The purity of molybdenum and aluminium was better than 99.9%.

The preparation of the alloys by a high frequency induction vacuum melting is reported elsewhere [3]. The alloying elements were added in the form of concentrated master alloys obtained by arc-melting. The cooling rate of the castings, 8 and 12 mm in diameter, was about 22 °C/min down to 500 °C. The carbon content in the alloys was up to 300 ppm.

Before subsequent treatments the alloys were homogenized at 900 °C for 24 h.

The uranium used for the preparation of the uranium-niobium alloys contained less than 500 ppm of impurities. The alloys were melted in an induction vacuum furnace, cold swaged and homogenized at 850-900 °C [4].

Conventional metallographic techniques were used to prepare specimens the final mechanical polish being with diamond powder which was then followed by electropolishing in a chromium trioxide-acetate bath. Electroetching of the polished specimens in citric acid solutions was found to be effective for revealing detailed structural characteristics of the uranium-niobium alloys [4].

For heat treatment of the specimens, standard equipment such as vacuum furnaces and tin and Li-Na-Co₃ base salt baths were used. A modified Jominy test which provides a wide range of cooling rates along the test bar [5] was also used.

EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

A typical microstructure of the cast U-0.5 wt% Mo alloy is shown in Fig. 1. It consists of rounded fairly equiaxed grains ranging from 150 to 200 microns in diameter. The grains consist of pearlite lamellæ.

Quenching

Specimens annealed at 800 °C for 10 min and quenched in oil retained pure β phase which decomposed into twinned α'_a at room temperature in about four months. Quenching in water and salt water (15% NaCl) yielded a mixture of β and martensitic

* Boris Kidrić Institute of Nuclear Sciences, Belgrade-Vinča.

** Research on uranium-niobium alloys was initiated in 1962 under W. D. Wilkinson at the International Institute of Nuclear Sciences and Engineering, Argonne National Laboratory.

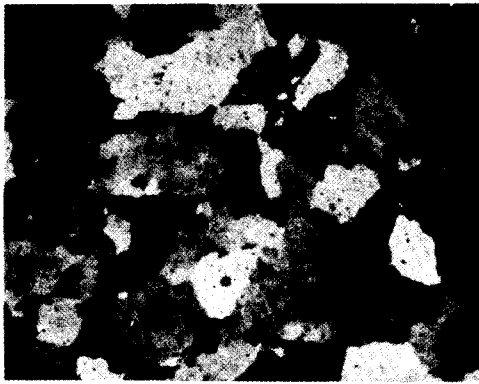


Figure 1. Cast U-0.5 wt% Mo alloy. Polarised light ($\times 60$)



Figure 2. U-0.5 wt% Mo alloy annealed for 10 min at 800 °C and quenched into salt water. Polarised light ($\times 120$)

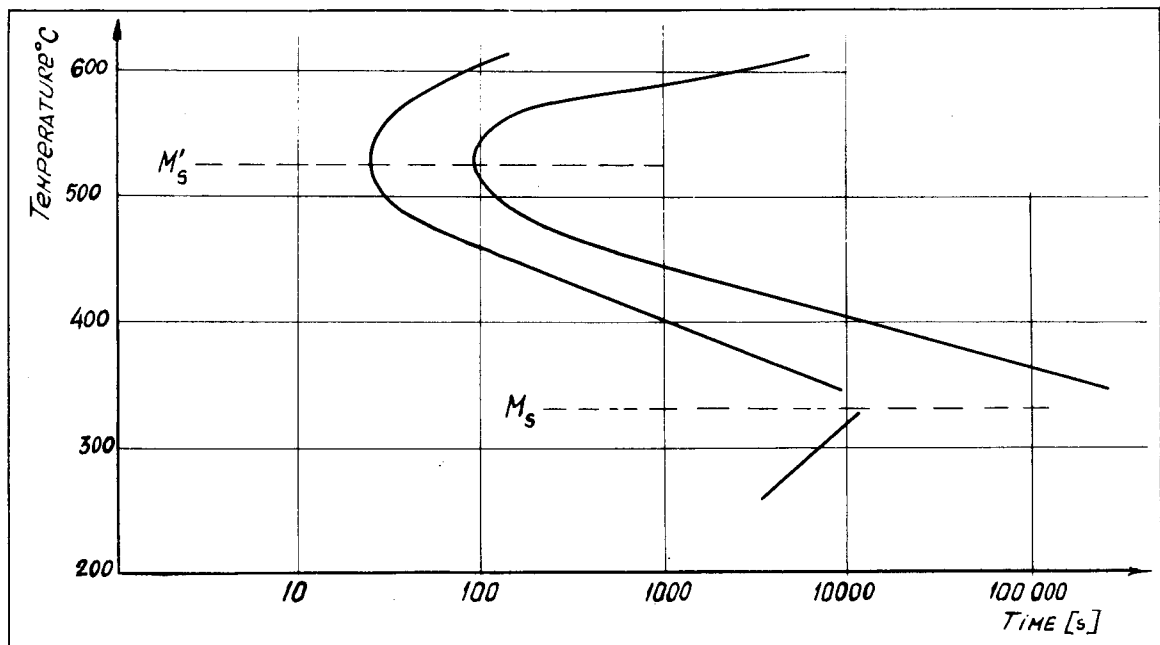


Figure 3. TTT diagram for the U-0.5 wt% Mo alloy

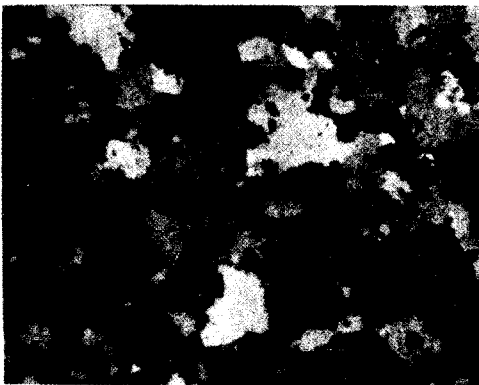


Figure 4. Cast U-0.2 wt% Mo alloy containing 310 ppm Al. Polarised light ($\times 50$)

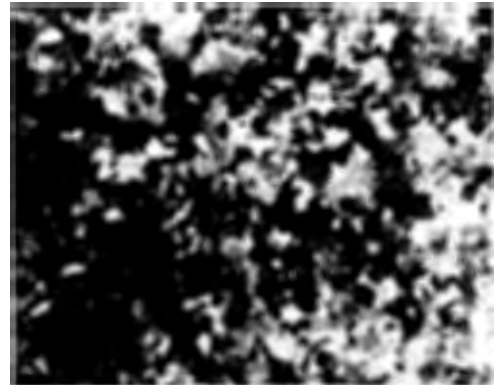


Figure 5. Cast U-0.58 wt% Mo alloy containing 360 ppm Al. Polarised light ($\times 50$)

α phases. This martensite was athermal and usually occupied the circumferential regions of the specimen. It consisted of fine tangled needles which did not change at room temperature. The β phase transformed gradually so that, beside athermal, isothermal martensite was obtained (Fig. 2).

The structures obtained by quenching from the $(\beta + \gamma)$ phase field in oil and water was dependent on the holding time at 700 °C. For 1-3 h the β phase was retained, but often in addition some individual martensitic needles appeared. A shorter time (10-15 min) gave a Widmanstätten type of structure; small plate-like α grains were homogeneously arranged and orientation related to the β matrix. These α grains grew at room temperature and after about a month the β phase matrix had completely transformed. All these quenched specimens contained a γ phase dispersion in the structures which could not be detected by the X-ray diffraction.

By quenching in oil and water from the β field, the β phase was retained. Gamma phase dispersion, undetectable by X-ray diffraction was also present.

In the preceding quenching experiments the β phase was completely or partially retained. Since by quenching from the β and $(\beta + \gamma)$ phase fields athermal martensite did not appear, Zucas's [6] statement that athermal martensite resulted from the $\gamma \rightarrow \alpha'$ reaction is confirmed.

Isothermal transformation

In a number of experiments the isothermal behaviour of the U-0.5 wt % Mo alloy was investigated. The upper C curve and the M_s temperature were determined (Fig. 3). Particular attention was paid to the grain characteristics after complete transformation above the M_s point. The shape of the upper C curve coincides closely to that obtained by Lehmann [2]. The M_s point obtained is somewhat lower but there are other features, discussed below, which differ from the well-known behaviour and are presumably caused by the higher impurity level in the alloy investigated here.

A striking feature was a decrease in the grain size with decreasing isothermal transformation temperature in the region between 600 °C and the M_s point, contrary to results obtained earlier by Lehmann. The grains possessed a regular shape at higher temperatures but were slightly irregular close to the M_s temperature. They consisted of fine lamellar pearlite. At 600 °C, the grains varied in size, ranging from 30 to 200 microns, the majority being larger than 100 microns. Smaller grains were located in randomly distributed groups. At 550 °C, equiaxed grains of average size 35 microns were obtained. With a further decrease of temperature, the average grain size became 30 microns at 450 °C, and continued decreasing to temperatures below 400 °C.

The M_s temperature was estimated to be about 330 °C. Below this point, martensitic α phase formed at a relatively slow rate. Beside this isothermally formed martensite an athermal martensite was

obtained when quenching from the vacuum furnace into a bath of molten tin even at a temperature as high as 500 °C. The M_s point for this transformation lies between 500 and 550 °C. The occurrence of two distinct sorts of martensite with separate M_s points makes the present alloy similar to the U-1.0 wt % Mo alloy investigated by Lehmann.

Thermal stability

Several authors have reported that the U-0.5 wt % Mo alloy has good thermal stability. Lehmann [7] has found that annealing in the range 450-550 °C for 1 700 h does not affect the grain size or the pearlitic structure. Stohr *et al.* [8] have reported that long-term annealing between 450 and 550 °C causes the pearlite lamellae to thicken.

The grain size of the present alloy, when subjected to long-term annealing at 450, 500, 550 and 600 °C for 4 000, 2 500, 2 500 and 1 000 h, respectively, did not undergo any pronounced enlargement. On annealing at 550 °C for 3 500 h, observable grain growth took place throughout the specimen. The resulting grain size was approximately 450 microns. If annealing at 550 °C was prolonged to 4 500 h, the grains became several times larger than in the cast alloy, having an average size of 1 000 microns.

The pearlite lamellae did not undergo any pronounced change on annealing at 450, 500, 550 and 600 °C for 2 800, 2 500, 1 500 and 260 h, respectively, except for a slight spheroidisation in the specimens treated at the higher temperatures. If the annealing time at 450 and 550 °C was prolonged to 4 500 h pronounced coalescence took place. This was more pronounced after annealing at 600 °C for 1 000 h.

Uranium-molybdenum-aluminium system

Gittus *et al.* [9] have shown that the alloying additions in the dilute ternary uranium-molybdenum-aluminium as-cast alloys exert a co-operative influence on the grain size. In preliminary experiments, the

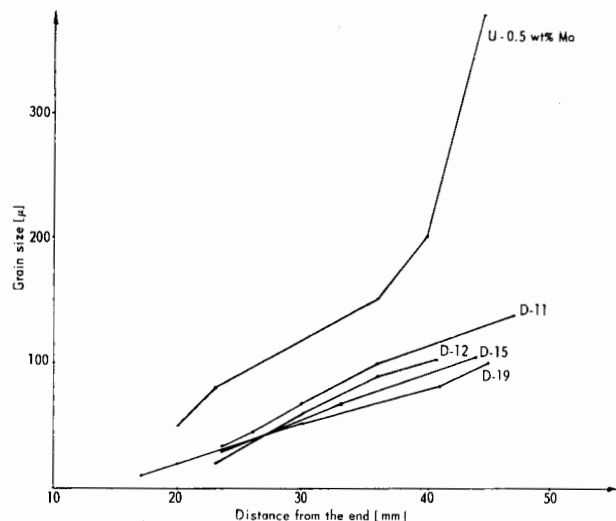


Figure 6. Grain size variation along the Jominy test bar

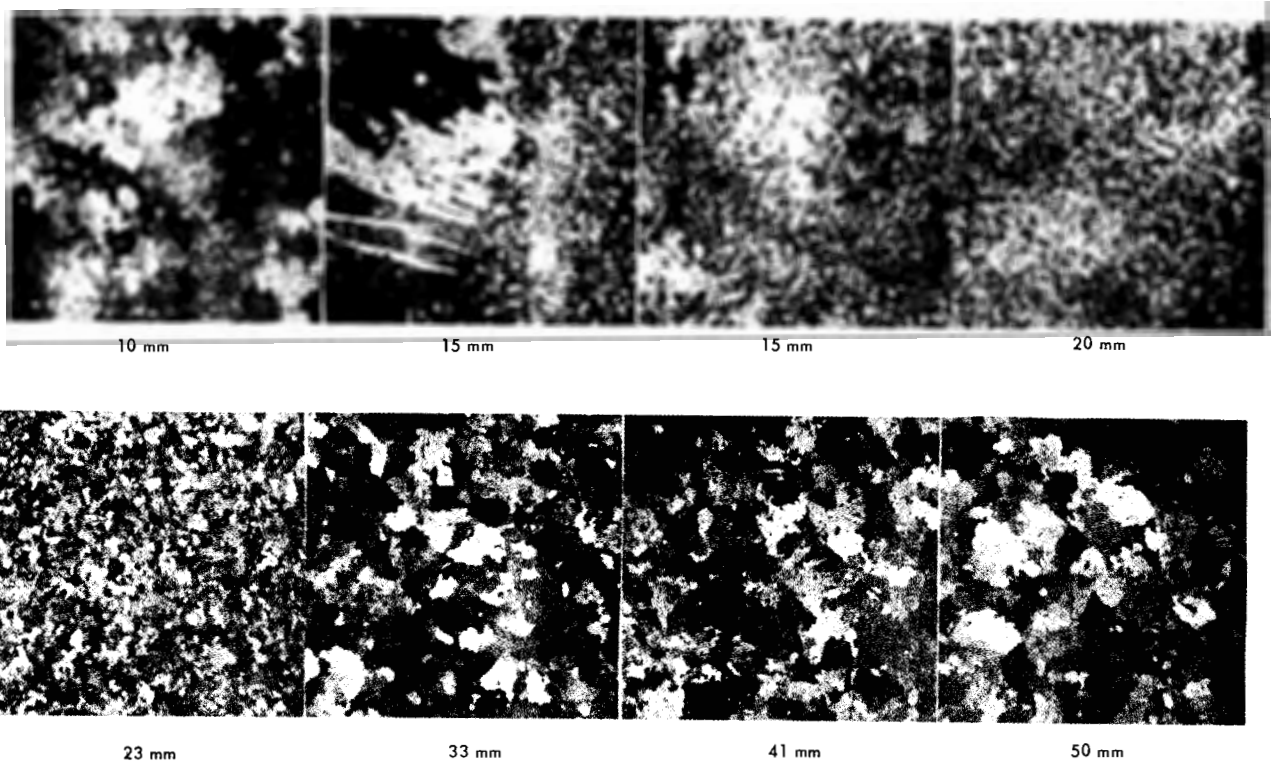


Figure 7. U-0.58 wt% Mo alloy containing 360 ppm Al. Microstructures along the Jominy test bar

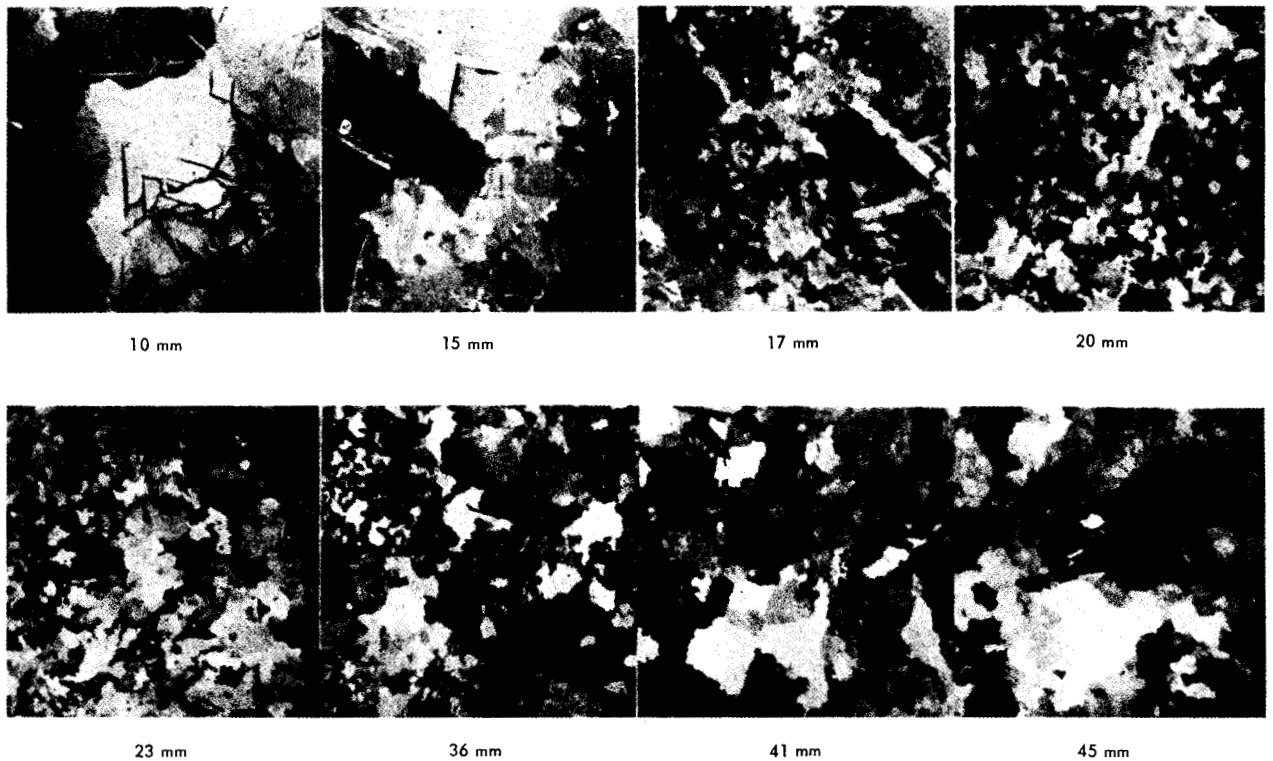


Figure 8. U-0.5 wt% Mo alloy. Microstructures along the Jominy test bar

Table 1. The influence of molybdenum and aluminium on the microstructure

Specimen	Molybdenum (wt%)	Aluminium (ppm)	Grain size (microns)	Metallographic features
D-16	0.20	310	90-170	Equiaxed grains
D-17	0.37	370	90-120	Irregular grains
D-18	0.39	560	90-170	Acicular grains; twins at some places
D-15	0.43	720	60-250	Poorly resolved grain boundaries; many curved twins
D-12	0.49	890	90-250	Irregular grains; many twins
D-13	0.49	1 100	60-120	Irregular grains; few twins
D-11	0.50	850	90-210	Irregular grains
D-20	0.57	460	60-150	Irregular grains; few twins
D-19	0.58	360	30-60	Less irregular grains
D-22	0.61	800	90	Poorly resolved grain boundaries

grain refining effect of small aluminium additions to the uranium-molybdenum system was indicated [10]. The present experiments concern grain structures of as-cast alloys with different quantities of molybdenum and aluminium and the grain sizes obtained by continuous cooling.

According to the results obtained by Gittus *et al.* and those presented in Table 1, the effect of aluminium appears to be rather ambiguous suggesting that it has a complex role depending on its concentration. The Table shows a favourable effect of small aluminium additions (see also Figs. 4 and 5). An increase of the aluminium content leads to very irregular grain boundaries. The latter effect appears to be modified by an increase of the molybdenum content.

A modified Jominy test has revealed that aluminium present even in small quantities produces grain refinement and effectively prevents grain growth (Figs. 6 and 7). In the absence of aluminium heterogeneous grains are obtained at higher cooling rates while with slower cooling exaggerated grain growth takes place (Fig. 8).

Work is proceeding to examine the influence of these impurities in more detail.

Uranium-niobium system

Earlier investigations [4] may be summarized as follows: In U-0.5 wt% Nb the two-phase structure ($\alpha + \gamma_3$) appears, regardless of the cooling rate. U-1.0 wt% Nb and U-2.0 wt% Nb alloys quenched in oil, water or mercury from 850 °C transform to acicular α'_a structure, as opposed to the 3, 4 and 5 wt% alloys which transform to α'_b martensite. Alloys either transform completely or they partly retain the high temperature γ phase depending on the cooling rate and the niobium concentration (Figs. 9 and 10).

Argon cooling of the 3, 4 and 5 wt% alloys from 850 °C gives a rather complex structure which could not be identified as one of the known structures. Intense development of the subgrains particularly in the 3 and 4 wt% alloys is a pronounced characteristic of these microstructures (Fig. 11).

During recent experiments, special care has been taken in the X-ray diffraction examination of quenched alloys. Martensitic α' phase was identified in all alloys containing 1-5 wt% Nb. There is an indication of discontinuity of the a and c lattice parameters between 2.0 and 3.0 wt% Nb. A sharp decrease in the b parameter has been observed in the same concentration



Figure 9. U-2 wt% Nb alloy water quenched from 850 °C. Citric acid electroetching, oblique illumination ($\times 1\ 000$)

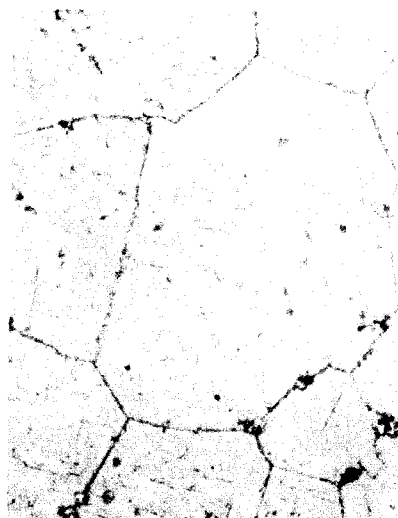


Figure 10. U-2 wt% Nb alloy oil quenched from 850 °C. Citric acid electroetching, oblique illumination ($\times 500$)

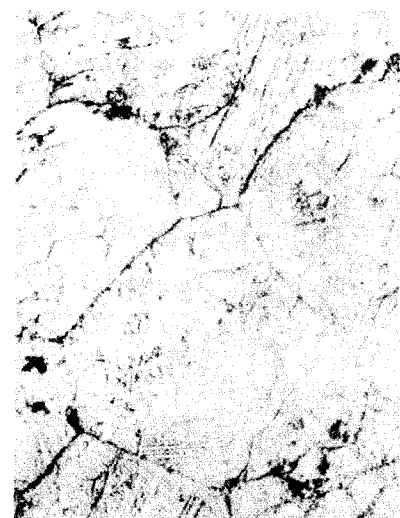


Figure 11. U-4 wt% Nb alloy cooled in argon from 850 °C. Citric acid electroetching, oblique illumination ($\times 500$)

range. Specimens cooled in argon from 850 °C or annealed at 700 °C and water quenched show splitting of the γ lines. This might be a result of an ordering reaction as reported by Dwight [11].

Broadening of the (110) α , (111) α , (112) α and (131) α diffraction lines of the banded martensitic phase was noticed, which could indicate the presence of the α''_b phase. A detailed investigation is required to verify this.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are indebted to their colleagues of the Department of Analytical Chemistry and Metrology for the analytical determination of the materials used in this work.

REFERENCES

1. Englander, M., and Stohr, J. A., *Properties of Reactor Materials and Effects of Radiation Damage* (Litter. D. J. ed.), 483-504, Butterworths, London (1962).
2. Lehmann, J., report CEA-1261 (1959).
3. Milosavljević, Dj., Sofrenović, R., and Lazarević, Dj., Technika, to be published.
4. Mihajlović, A., Drobñjak, Dj., and Wilkinson, W. D., Argonne National Laboratory, internal report (1962).
5. Lazarević, Dj., Boris Kidrić Institute of Nuclear Sciences internal report, to be published.
6. Zucas, E. G., in *Advances in Nuclear Engineering*, Vol. 2, 173-183, Second Nuclear Engineering and Science Congress, Philadelphia, Symposium Publication Division, Pergamon Press, New York (1957).
7. Lehmann, J., report CEA-920 (1959).
8. Stohr, J. A., Englander, M., and Gauthron, M., in *Metalurgy and Fuels* (Finniston, H. M., and Howe, J. P., eds.), Vol. 4, 610-638, Pergamon Press, London (1961).
9. Gittus, J. H., Eldred, V. W., Stuttard, A., Raraty, L. E., Slattery, G., and Chatterley, F., *Radiation Damage in Reactor Materials*, 109-132, IAEA, Vienna (1963).
10. Lazarević, Dj., Thirty-fourth International Congress of Industrial Chemistry, Belgrade, 20-29 September 1963, to be published.
11. Dwight, A. E., USAEC report ANL-5581 (1957).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/701 Yougoslavie

Propriétés métallurgiques de quelques alliages d'uranium

par D. Djurić *et al.*

Le mémoire décrit le travail expérimental effectué sur quelques alliages d'uranium, en particulier sur le système uranium-molybdène.

Un alliage à 0,5% de Mo en poids (impuretés totales dans l'uranium original 1 000 ppm environ) à l'état coulé a des grains fins assez équiaxiaux de 150 à 200 microns de diamètre. Les grains sont complètement occupés par une perlite lamelleuse. Cet alliage a été exposé à un recuit prolongé dans les hautes températures du domaine de la phase alpha. On a montré que les grains n'ont pas subi de croissance remarquable lors du recuit de 450 à 550 °C pendant une période de 2 500 h. En ce qui concerne l'alliage exposé à un recuit à 550 °C pendant plus de 2 500 h, une croissance sensible des grains a été observée. Le traitement isothermique de l'alliage dans la région supérieure de la courbe C donne, après une transformation complète, des grains alpha relativement fins dont la taille moyenne diminue lorsque la température de traitement diminue. La taille moyenne des grains de 35 microns de diamètre, obtenue lors du traitement isothermique à 550 °C, n'a pas sensiblement changé après un recuit à 550 °C pendant 2 000 h. La phase β est complètement ou partiellement retenue par trempe dans le domaine β , ($\beta + \gamma$) ou γ . Dans certains cas, outre la phase β , on obtient de la martensite athermique par la réaction $\gamma \rightarrow \alpha'_a$. Dans d'autres cas, on observe une structure du type Widmanstätten.

Le système ternaire avec l'aluminium présente un effet coopératif prononcé du molybdène et de l'alu-

minium sur la taille des grains de l'alliage à l'état coulé. On obtient les grains les plus petits (50 microns de diamètre en moyenne) avec l'alliage à 0,6% de Mo en poids et 360 ppm d'aluminium. Il a été constaté par l'essai de Jominy modifié que la présence d'aluminium donne des grains plus fins pour un intervalle étendu de vitesses de refroidissement continu et empêche efficacement la croissance des grains.

Les recherches actuelles sur la cinétique de transformation des phases dans le système uranium-niobium (jusqu'à 5% de Nb en poids) indiquent une discontinuité pour les paramètres a et c du réseau entre 2 et 3% de Nb en poids. La trempe à l'eau à partir de 700 °C produit une décomposition des raies gamma qui pourrait être le résultat d'une réaction de réarrangement.

A/701 Югославия

Металлургические свойства некоторых урановых сплавов

Б. Джурич *et al.*

Сообщаются результаты экспериментальных исследований урановых сплавов с небольшими присадками, в особенности системы уран — молибден.

Сплав с 0,5 вес. % Мо (общее количество примесей в исходном уране составляет 0,1%) после отливки состоит из мелких почти равноосных зерен диаметром от 150 до 200 мк. Зерна почти полностью заполнены пластинчатым перлитом. Этот сплав был подвергнут длительному отжигу в высоком температурном интервале α -фазы. Достаточно убедительно показано,

что после отжига в течение 2500 ч при температуре от 450 до 550°С заметного увеличения размеров зерен не происходило. Однако в сплаве, подвергнутом отжигу при 550°С в течение более 2500 ч, произошло заметное увеличение размера зерен. Изотермическая обработка сплава в диапазоне верхней кривой *C* дает после полного окончания превращения относительно мелкие α -зерна, размер которых уменьшается по мере снижения температуры обработки. Средний размер зерен, полученных при изотермической обработке при 550°С, составлял 35 мк, и этот размер заметно не изменялся после отжига в течение 2000 ч при температуре 550°С.

При закалке из β , ($\beta + \gamma$) и γ -фаз частично или полностью сохраняется β -фаза. В некоторых случаях при реакции $\gamma \rightarrow \alpha'_a$ кроме β -фазы получается атермальная мартенситная фаза. В некоторых случаях появляется видманштеттовская структура.

Тройная система с алюминием показывает сильное совместное воздействие молибдена и алюминия на размер зерен в отливке. Наиболее мелкие зерна (в среднем размером 50 мк) получаются при содержании в сплаве 0,6 вес. % Мо и 0,36% Al. Исследования показывают, что присутствие Al способствует очистке зерен в широком диапазоне скоростей охлаждения и препятствует росту зерен.

Настоящее исследование кинетики превращения фаз системы уран — ниобий (до 5 вес. % Nb) указывает на значительное изменение параметров решетки *a* и *c* при содержании 2—3 вес. % Nb. Закалка в воде при 700°С вызывает разделение гамма-линий, что может являться результатом упорядочения реакции.

A/701 Yugoslavia

Propiedades metalúrgicas de algunas aleaciones de uranio

por B. Djurić et al.

En la memoria se describen los trabajos experimentales realizados con algunas aleaciones de uranio, en particular, del sistema uranio-molibdeno.

La aleación que contiene 0,5% en peso de Mo (impurezas totales, del uranio, 1 000 partes por millón, aproximadamente), en estado bruto de colada, presenta granos finos sensiblemente equiaxiales de 150 a 250 micrones de diámetro. Los granos están totalmente ocupados por una perlita laminar. Esta aleación se sometió a un recocido prolongado a temperaturas correspondientes a la parte superior de la fase alfa. Se ha demostrado de manera bastante convincente que los granos no experimentan un crecimiento sensible por recocido a temperaturas comprendidas entre 450 y 550 °C durante 2 500 h. En cambio, se ha observado un notable crecimiento de los granos en la aleación sometida a recocido a 550 °C durante más de 2 500 h. El tratamiento isotérmico de la aleación en la región superior de la curva « C » produce, una vez completada la transformación, granos alfa relativamente finos cuyo tamaño disminuye con la temperatura del tratamiento. El tamaño medio de los granos, obtenido por tratamiento isotérmico a 550 °C, fue de 35 micrones de diámetro y no varió sensiblemente después de un recocido a 550 °C durante 2 000 h. Templando las regiones β , ($\beta + \gamma$) o γ se conservó total o parcialmente la fase β . En algunos casos, además de la fase β , se obtiene la fase martensítica atérmica mediante la reacción $\gamma \rightarrow \alpha'_a$. En otros casos aparece la estructura de tipo Widmanstätten.

El sistema ternario con aluminio presenta un efecto cooperativo acusado del molibdeno y del aluminio sobre el tamaño del grano en el estado bruto de colada. Los granos más pequeños y regulares (50 micrones de diámetro, por término medio), se obtienen con una aleación de 0,6% en peso de Mo y 360 partes por millón de Al. Se ha comprobado, por el ensayo de Jominy modificado, que la presencia de aluminio hace los granos más finos en un amplio intervalo de la velocidad de enfriamiento continuo e impide eficazmente el crecimiento de los granos.

Las investigaciones actuales sobre la cinética de transformación de las fases en el sistema uranio-niobio (hasta 5% en peso de Nb) indican una discontinuidad de los parámetros *a* y *c* de la red entre el 2 y el 3% en peso de Nb. El temple con agua desde los 700 °C produce la descomposición de las líneas gamma que puede ser el resultado de la reacción de ordenación.

Fundamental metallurgical studies for the improvement of metallic uranium fuel elements

By M. R. Bastelli,* C. D'Amato,* G. C. Giacchetti,* S. Granata,* R. Renzoni,* F. S. Saraceno,* T. B. Wilson,* G. Piatti** and R. Theisen**

The problem of improving metallic uranium fuel elements, to obtain better fuel cycle economy, has been investigated in the SNAM research and development laboratories (SNAM-LRSR). A large amount of work of a technological nature as well as the necessary related fundamental research have been carried out particularly on the development of fuel elements for Latina type and advanced graphite-moderated, gas-cooled reactors. This paper reviews results from the two topics upon which the greater part of the fundamental research effort has been directed. The first part of the paper concerns the study of uranium-rich niobium alloys while the second part,*** deals with the indirect bonding between uranium fuel and the Magnox AL80 can which was investigated in collaboration with the Metallurgical Department of CCR (EURATOM), Ispra.

URANIUM-NIOBIUM ALLOY STUDIES

Up to the present, two types of alloy ("adjusted" uranium, containing aluminium and iron, and uranium-low molybdenum alloys), having superior irradiation stability to that of pure uranium, have been used to improve the performance of metallic uranium fuel elements in power reactors. Other alloying elements, such as niobium, zirconium and titanium, result in structures similar to those in uranium-molybdenum alloys, and their low capture cross sections could justify their use as a substitute for molybdenum. Irradiation experience indicates, however, that the structural analogy between uranium-molybdenum and uranium-niobium (zirconium or titanium) alloys is not reflected in similar irradiation stability at high temperatures (above 450 °C), uranium-molybdenum alloys giving much better results. The present paper reviews the results of research performed in the framework of a larger programme, carried out in collaboration by CNEN, SNAM-LRSR and TNPG [1], having as its scope the irradiation of uranium binary alloys. This research, which was effected to examine the analogy between uranium-

molybdenum and uranium-niobium alloys in the range 0.2-7.0 wt%, should permit conclusions of a general nature regarding the factors affecting irradiation damage at high temperatures and burn-ups, and should also assist the development of uranium-niobium base ternary alloys having equal or better irradiation stability than uranium-molybdenum alloys but with lower capture cross sections.

Equilibrium diagram

Investigations to clarify the disagreement between the various diagrams published since 1957 [2-4], have shown that the $\beta \rightarrow \alpha$ transformation is eutectoidal and occurs at about 655 °C under equilibrium conditions. As a result of the lower solubility of niobium in the α than in the β phase, the reaction is accompanied by the precipitation of very fine particles (approximately 0.1 μ diam.) of γ_1 phase in the α phase. In addition it was found that the formation of the γ_2 phase, in equilibrium below the monotectoid temperature (650 °C), is invariably preceded by the formation of a metastable b.c.c. phase, having a much higher concentration of uranium than the equilibrium phase (≈ 90 wt% in comparison with ≈ 50 wt%). The transformation of this metastable phase, which has been termed γ_1 , to the equilibrium condition γ_2 , as indicated by X-ray diffraction, requires approximately 20 h annealing at 620 °C, the resulting decrease in volume of the γ phase being accompanied by spheroidisation [5]. The behaviour of uranium-niobium alloys is, in these two respects, very similar to that of uranium-molybdenum alloys and it is possible that the analogy can be further extended to a δ phase, there being valid indications that the γ_2 phase should have a composition approximating to that of U_2Nb [6].

Transformation kinetics

The interrupted quenching and continuous cooling treatments from the γ phase, which were employed to study the $\gamma \rightarrow \beta$ and $\beta \rightarrow \alpha$ transformations in the 1 and 2 wt% Nb alloys, showed that, as in uranium-molybdenum alloys, different mechanisms operate at different transformation temperatures.

Figure 1 shows the TTT diagram of the 1 wt% Nb alloy. Above 695 °C, the β phase is nucleated hetero-

* SNAM, Milan.

** CCR (EURATOM), Ispra.

*** This work forms part of the contract EURATOM/CNEN/SNAM-LRSR N.009/62/6/RGZI, which is concerned with the development of fuel elements for graphite-moderated, gas-cooled reactors.

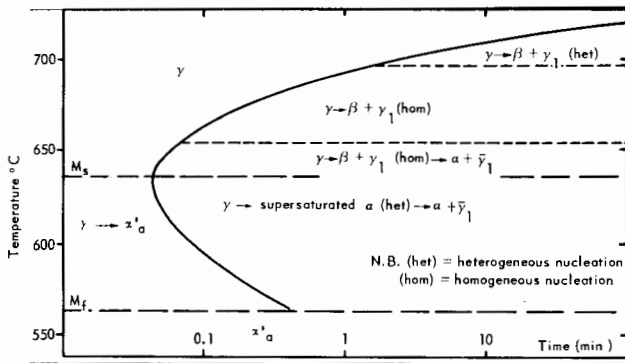


Figure 1. TTT curve for U-1 wt% Nb alloy

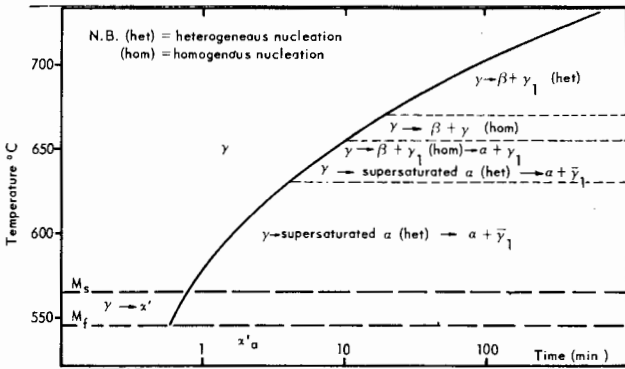


Figure 2. TTT curve for U-2 wt% Nb alloy

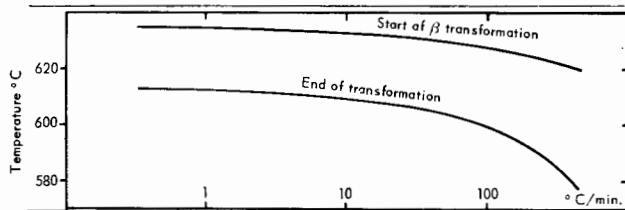


Figure 3. Continuous cooling diagram from the $(\beta + \gamma_1)$ field for U-1 wt% Nb alloy

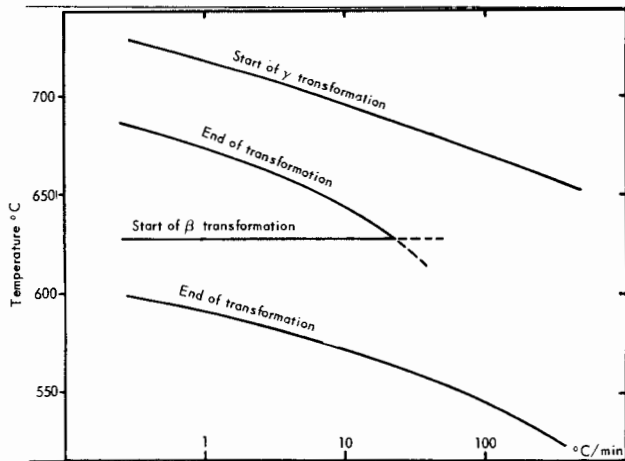


Figure 4. Continuous cooling diagram from the γ field for U-1 wt% Nb alloy

generously at the γ grain boundaries and the non-metallic inclusions and then grows slowly into the γ grains along preferred planes in a lamellar form. Coalescence of the β lamellae leads to a final structure consisting of coarse non-continuous lamellae of γ_1 in a β matrix. Between 695 and 655 °C, the nucleation of β is homogeneous and occurs at random in the γ grains. Both nucleation and growth of the β lamellae are very rapid and the final structure, although of a similar type to that obtained above 695 °C, is much finer. At the lower end of the temperature range the lamellae tend to radiate from the nucleation points and extend along preferred planes of the γ phase, so that the structure after transformation has a "star-like" appearance. In the range 655 to about 560 °C, the formation of a completely different type of structure accompanies that of the "star" structure, the volume of the latter formed decreasing with decreasing transformation temperature. This new type of structure which is nucleated at the γ grain boundaries and is composed of packets of very fine lamellae or droplets often radiating from a central spine, could not be related to the crystallographic system of the γ phase. The "star" structure produced in this temperature range (i.e., below the $[\beta-\alpha]$ equilibrium temperature) appears to be the result of a rapid $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ transformation, the orientation relationships of the lamellae depending upon the $\gamma \rightarrow \beta$ transformation, while the very fine structure is the result of the transformation of γ directly into super-saturated α which then precipitates $\bar{\gamma}_1$ very rapidly along habit planes of the α crystallographic structure. The latter reaction is similar to the bainite reaction in steels.

The structures described above become further complicated below 635 °C by the appearance of plates and needles resulting from the $\gamma \rightarrow \alpha'_a$ martensitic transformation ($M_s \approx 635$ °C, $M_f \approx 560$ °C). As the holding time, after the completion of transformation, increases, the lamellar structures undergo gradual spheroidisation while the martensitic structure tends to decompose very slowly with the precipitation of γ_1 phase.

The scheme of transformations for the 2 wt% Nb alloy (Fig. 2) is completely analogous to that of the 1% alloy, the main differences in detail being that β nucleation becomes predominantly homogeneous below 670 °C instead of 695 °C and that the martensitic $\gamma \rightarrow \alpha'_a$ transformation range ($M_s \approx 565$ °C, $M_f \approx 545$ °C) is lower and much narrower.

The continuous cooling diagrams obtained by dilatometry followed by metallography for the 1 wt% Nb alloy from the β phase and for the 1 and 2 wt% Nb alloys from the γ phase are shown in Figs. 3-5. The $\beta \rightarrow \alpha$ transformation in the 1% alloy is undercooled by about 20 °C by cooling rates as slow as 0.5 °C/min, but is further undercooled only very slightly (about 5 °C) as the cooling rate is increased to 100 °C/min, in contrast with the U-1 wt% Mo alloy, the corresponding interval for which is about 70 °C [6]. The α grain size is only slightly influenced in the range 0.5 to 300 °C/min, but the

twinning density and the degree of grain boundary irregularity increase. At low rates, the α matrix contains islands composed of lamellae of α and $\bar{\gamma}_1$, resulting from the monotectoid decomposition of the pre-existing γ_1 , while a very fine precipitate of $\bar{\gamma}_1$ occurs in the inter-island space due to the $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ eutectoid reaction. As the cooling rate increases, the degree of both precipitation and monotectoid decomposition decrease producing at high rates an α matrix slightly supersaturated in niobium containing $\bar{\gamma}_1$ islands supersaturated in uranium, with the probability that at very high rates (e.g., water quenching) the islands transform into highly supersaturated α phase. The structural changes occurring in the 2 wt% Nb alloy during cooling from the $(\beta + \gamma_1)$ field are identical to those in the 1% alloy but due to the much higher $\gamma : \beta$ ratio the dilatometric curves tend to become complicated by the change-over from the $\gamma_1 \rightarrow \beta$ to the $\gamma_1 \rightarrow \alpha$ transformation as the cooling rate is increased. Therefore the continuous cooling diagram is not presented.

The transformations $\gamma \rightarrow \beta$ and $\beta \rightarrow \alpha$ occurring in the 1 wt% Nb alloy during cooling from the γ phase can be separated dilatometrically at rates below 25 °C/min, while at higher rates these two transformations and subsequently the direct $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation are superimposed. The degree of undercooling of the γ phase increases significantly with cooling rate, while that of the β phase remains substantially unaltered. Increase in the cooling rate causes refinement of the α grains accompanied by a change in their form from large equiaxed with regular boundaries to fine non-equiaxed with serrated boundaries. Under slow cooling conditions, the β phase grows into the γ in a lamellar form and becomes the matrix containing a dispersion of discontinuous lamellae of γ_1 . The subsequent $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ eutectoid and $\gamma_1 \rightarrow (\alpha + \bar{\gamma}_1)$ monotectoid reactions lead to the precipitation of very fine $\bar{\gamma}_1$ in the α matrix and to the degeneration of the lamellae. With increased cooling rates, the β (later α) and γ_1 lamellae become increasingly finer and the fine precipitate and decomposition of the gamma lamellae disappear, while at high rates the direct $\gamma \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ transformation (described in relation to the TTT curve) becomes prevalent, extremely fine lamellae of $\bar{\gamma}_1$ in an α matrix being obtained. The transformations occurring during the cooling of the 2 wt% Nb alloy from the γ phase are all superimposed in the range 0.5 to 400 °C/min. The increase of γ phase undercooling with cooling rate is of the same order as that in the 1 wt% alloy. The α grain size, which is relatively fine after slow cooling, decreases only slightly as the rate is increased, while the $(\alpha + \bar{\gamma}_1)$ structures are similar to those found in the 1 wt% alloy, allowing for the different $\bar{\gamma}_1 : \alpha$ ratio, and are in agreement with those used to interpret the TTT diagram.

Quenched and aged structures

The following metastable structures [7], analogous to those found in similarly treated uranium-molyb-

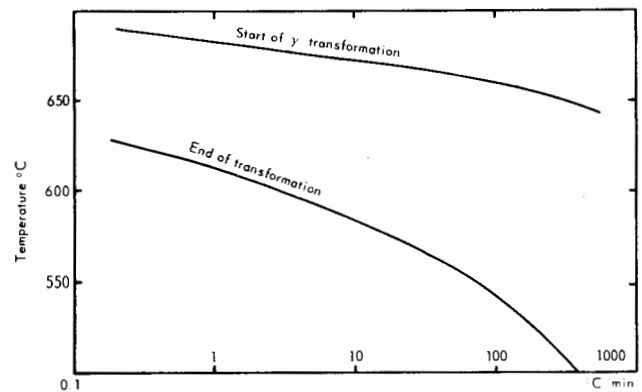


Figure 5. Continuous cooling diagram from the γ field for U-2 wt% Nb alloy

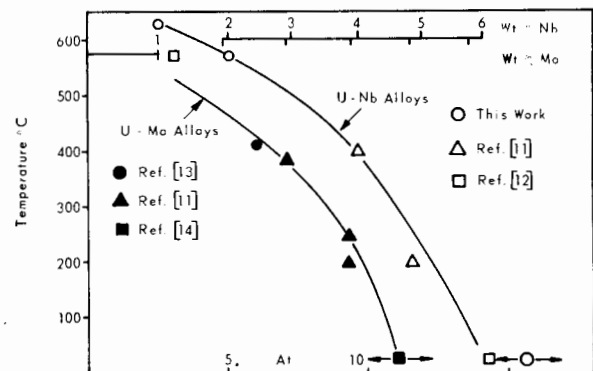


Figure 6. Variation of M_s temperature with alloy content in uranium-niobium and uranium-molybdenum alloys

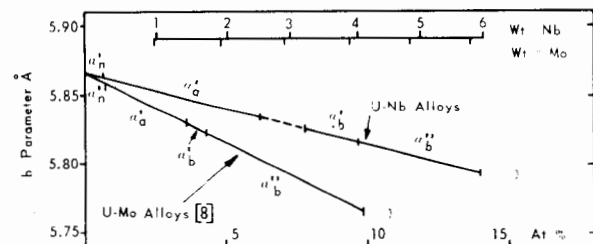


Figure 7. Variation of b parameter of the α lattice with alloy content in γ quenched uranium-niobium and uranium-molybdenum alloys

- denum alloys [8-10], are obtained in uranium-niobium alloys by water quenching from the γ phase:
- up to 0.2 wt% Nb: α'_n - orthorhombic, granular in polarised light;
 - 0.3-2.5 wt% Nb: α'_a - orthorhombic, acicular in polarised light;
 - 3.2-3.7 wt% Nb: α'_b - orthorhombic, banded in polarised light;
 - 4.0-5.9 wt% Nb: α''_b - monoclinic, banded in polarised light;
 - 7.2 wt% Nb: γ - body centred cubic, no response to polarised light.

The α'_n structure is formed by a rapid $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha_n$ transformation as in the case of pure uranium, while

the α'_a , α'_b and α''_b structures appear to be formed by direct $\gamma \rightarrow \alpha$ martensitic transformations. In contrast with uranium-molybdenum alloys [8-10] no evidence of the $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha'_a$ transformation was found. The M_s temperatures of both types of alloy decrease with increasing alloy content (Fig. 6), but for a given alloy content the M_s temperature is always lower for the uranium-molybdenum alloys. The metastable α phases are characterised by a contraction of the b parameter of the orthorhombic lattice (Fig. 7) and here also the major difference between the two types of alloy is that the effect of molybdenum is greater, i.e., less molybdenum than niobium is required to obtain a given contraction. From the data shown in Fig. 7, apart from the general sequence of the phases, there seems to be no correlation between the two alloys with regard to the degree of b contraction and the appearance of a new phase. A plot of hardness of the metastable phases in uranium-niobium alloys vs. alloy content gives a curve similar to that obtained for uranium-molybdenum alloys, in that the hardness of the α'_a structure increases while that of the α'_b and the α''_b structures decreases with alloy content, giving a hardness peak as the structure passes from α'_a to α'_b . This peak is higher in the case of the uranium-molybdenum alloys.

Ageing the single phase α'_a and α''_b structures in uranium-niobium alloys at temperatures high in the $(\alpha + \gamma_2)$ field (450-620 °C) leads to gradual relaxation of the strained lattice as a result of the precipitation of $\bar{\gamma}_1$. In the α'_a structure, this occurs initially at the original γ grain boundaries and in the fine structure between the martensitic plates, prior to extending throughout the whole volume of the structure as the ageing time increases. Two precipitation reactions occur during the ageing of the α''_b structure, the initially rejected fine $\bar{\gamma}_1$ particles throughout the structure being taken into solution and reprecipitated in a pearlitic form. The pearlite is nucleated at the original γ grain boundaries and grows slowly into the grains as the ageing proceeds. Gradual transformation of the $\bar{\gamma}_1$ precipitate into γ_2 phase takes place in all of the alloys as the ageing time is extended.

Hardness versus ageing time curves show that the changes observed metallographically are accompanied by normal age-hardening and over-ageing effects. The hardness peak of the originally α'_a alloys moves to a lower ageing time as the ageing temperature or the alloy content is increased and the hardening process in these alloys (0.3-2.5 wt% Nb) appears to obey a law of the type $t_m = t_0 \exp(-E/KT)$, where t_m is the time of the hardness peak; t_0 is a frequency constant equal to the time to the hardness peak at $T = \infty$, K is Boltzmann's constant, T is the absolute temperature and E is an energy of the activation type. A value of about 1.5 eV for E is obtained for these alloys while the value of t_0 decreases from about 3.8×10^{-6} to 3.4×10^{-8} as the niobium content increases from 0.3 to 2.5 wt%. The hardness versus ageing time curve of the 5.2 wt% alloy (initially α''_b) was more complex than the curves of the alloys con-

taining the α'_a structure prior to ageing, due to the superimposition of two different mechanisms of precipitation.

Metallurgical condition for irradiation

The foregoing work served as a basis for the selection of heat treatments for the production of structures considered of interest with regard to irradiation experiments. Four different types of structure were obtained in the alloys containing 0.2 to 3.7 wt% Nb, depending upon the heat treatment and the alloy content as follows:

(a) 0.3-2.5%, water quenched from the γ phase and aged at 620 °C — a fine dispersion of $\bar{\gamma}_1$ in an α matrix;

(b) 0.2-1.0%, slowly cooled from the γ phase — a sparse distribution of globules and interrupted lamellae of $\bar{\gamma}_1$ in an α matrix;

(c) 2.0-3.7%, slowly cooled from the γ phase — a uniform distribution of $\bar{\gamma}_1$ and α lamellae;

(d) 2.0-3.2%, step-annealed in the $(\beta + \gamma_1)$ field from the γ phase — islands of α containing fine $\bar{\gamma}_1$ precipitate, surrounded by very fine lamellae of $\bar{\gamma}_1$ and α .

These structures were subjected to long-term annealing tests in the high $(\alpha + \gamma_2)$ field to evaluate their morphological stability. As a result of the $\bar{\gamma}_1 > \gamma_2$ transformation the volume of γ phase present decreased and there was a tendency for the lamellae in types (b), (c) and (d) to break up. Spheroidisation also took place, being most marked in types (b) and (d), while some coalescence of the fine precipitate also occurred. These changes were complete within 50 h at 620 °C, after which time the structures could be considered stable and can be described respectively as follows:

- (i) A uniform very fine dispersion of γ_2 in α ;
- (ii) A uniform coarse dispersion of γ_2 in α ;
- (iii) A uniform dispersion of fine degenerated lamellae of γ_2 in α ;
- (iv) A dispersion of γ_2 in α , non-uniform both in size and distribution.

Types (i) and (ii) in 1 wt% Nb alloy and type (iii) in 2 wt% Nb alloy were selected for irradiation tests for comparison with similar structures obtained in uranium-molybdenum alloys [1]. Type (iv) was eliminated from consideration as it was thought that difficulties could arise in the interpretation of irradiation effects occurring in non-uniform structures.

INDIRECT METALLURGICAL BONDING BETWEEN URANIUM AND MAGNOX AL80

Since it is impossible to obtain direct metallurgical bonding between uranium and Magnox AL80, the feasibility was investigated of achieving indirect bonding by the insertion of a thin layer of titanium. A study of diffusion in couples of uranium-titanium and titanium-Magnox AL80 was therefore made, commercial purity materials being used to permit the extension of results to fuel element technology.

The compositions (manufacturers specifications) of the materials used are given below in ppm, the major impurity levels being checked by chemical analysis:

Uranium: C 300, Fe 130, Si 120, Al 100, Ni 55, Cr 40, Cu 20, Mn 15;

Titanium: O 1 400, Fe 900, C 300, N 200, H 20;

Magnox AL80: Al 8 000, Zn 150, Si 100, Ca 80, Be 70, Fe 60, Cu 30, Cl 30.

The research was conducted in plane geometry using discs having their contacting faces levelled metallographically. Diffusion was "initiated" by heating under axial load in a controlled atmosphere and was subsequently extended by heating, without loading in the same atmosphere, the specimens being held at different temperatures for increasing times and then water quenched. The initiating conditions were as follows:

	Load (kg/cm ²)	Temp. (°C)	Time (h)	Atmosphere
U-Ti	324	650	2	Vacuum 10^{-6} torr
Ti-Magnox AL80	32.4	500	2	Argon 2 atm

In no case was the diffusion layer after this preliminary treatment greater than 1μ thick. After the complete diffusion treatment, the various layers observed metallographically, were interpreted using electron probe microanalysis, which showed also that, within each temperature range considered, the composition at each of the parent material-diffusion band boundaries was constant and independent of the time and the temperature of the treatment.

The reliability of the microprobe results from a modified CAMECA instrument used, was increased considerably by including recent developments in this analytical method. The rather uncommon use of the U M β line for analysis of uranium in uranium-titanium couples presented a double advantage:

(a) The simultaneous analysis of uranium and titanium (Ti K α) in the same microvolume, under appropriate and identical experimental conditions;

(b) A higher geometrical resolution of the analysis, due to the smaller electron diffusion in the target, as a consequence of the lower electron acceleration (E_k for U M β \ll E_k for U L α).

The measured X-ray intensities were corrected for diffuse electron penetration and backscattering, as well as for X-ray mass absorption, employing the recent method of Quataert and Theisen [15]. The effective diffusion bonding between titanium and Magnox AL80 as well as other phenomena described later concerning uranium-titanium diffusion were observed using a special increased sensitivity method [16, 17] which extends the range of microanalysis to the detection of trace amounts (a statistical technique involving long-time analysis and prevention of specimen surface contamination).

Uranium-titanium diffusion

Diffusion between uranium and titanium was studied in a high temperature range (960, 940 and

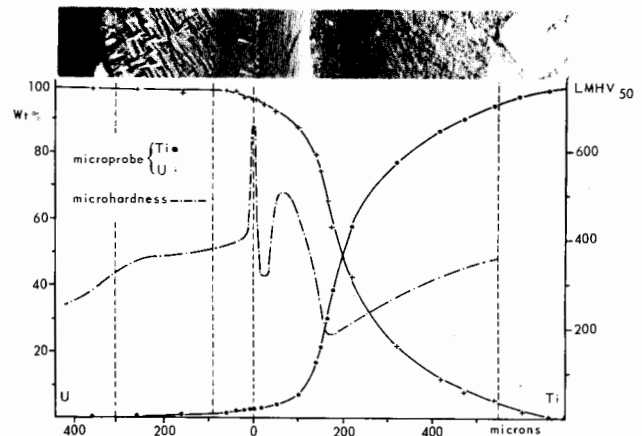


Figure 8. Uranium-titanium diffusion at 960 °C, quenching bands, microprobe analysis and microhardness results

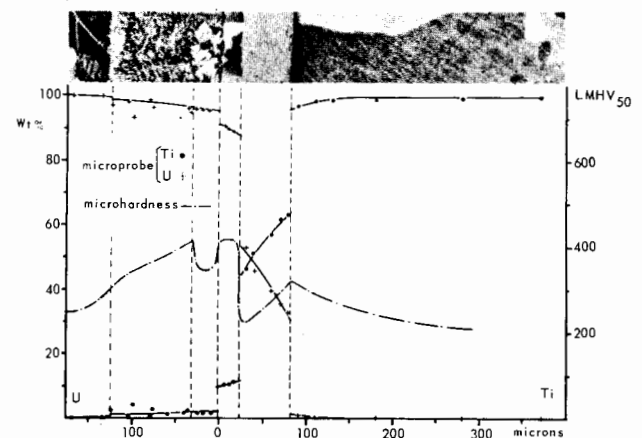


Figure 9. Uranium-titanium diffusion at 735 °C, diffusion bands, microprobe analysis and microhardness results

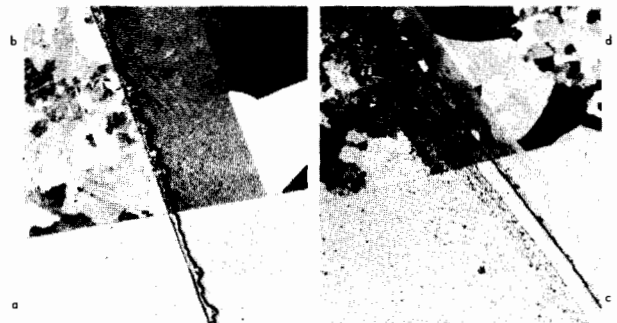


Figure 10. Uranium-titanium diffusion at 960 °C

Localisation of titanium carbides at original interface, a: Bright field; b: Polarised light. Distribution of titanium carbides in the zone of diffusion of titanium in uranium; c: Bright field; d: Polarised light

920 °C, i.e., in the region of complete solid solubility between γ uranium and β titanium) and in a low temperature range (760, 745 and 735 °C, i.e., where five intermediate phases are encountered).

The various bands observed metallographically in the high temperature specimens (Fig. 8) are due to the

effects of quenching, since the composition curves given by microprobe analysis do not contain discontinuities. This effect has also been reported by other investigators [18]. The compositions at the boundaries of the bands are consequently those at which there occurs a change in mechanism of γ transformation during water quenching. These compositions are therefore constant and independent of treatment temperature in the range of complete solid solubility. Intergranular diffusion preceded the volume diffusion in these specimens. Leitz microhardness results ($LMHN_{50}$) indicated two hardness maxima (Fig. 8), one at the original interface, where titanium carbides had formed, and the other in a narrow zone where the composition approximated to that of the intermetallic compound U_2Ti .

The results after diffusion of uranium-titanium couples in the low temperature range is shown in Fig. 9, the different zones corresponding to the following equilibrium phases present at the diffusion temperature [19]: α titanium, titanium-rich γ_2 (retained), intermetallic compound U_2Ti , uranium-rich γ_1 (transformed into supersaturated α having a martensitic structure) and β uranium (transformed into α having a granular structure). In these specimens also two microhardness maxima were found, one at the original interface where a zone dense in titanium carbides begins, and the other at the intermetallic compound U_2Ti .

It is important to note that the diffusion mechanism is sensitive to the impurity level in the base materials. The particular case of the effect of the carbon present in the uranium is examined below. In all of the diffusion couples, prepared with commercial purity uranium, carbides were formed by the combination of carbon (present in the uranium) with titanium accompanied by the consequent decarburisation of the uranium in the zone adjacent to the diffusion front. The titanium carbide distribution depended upon the carbon concentration in the uranium, the dissolution rate of uranium carbides and the relative diffusion rates of carbon and titanium in uranium.

In the high temperature range and with carbon contents between 300-400 ppm, the carbide formation is localised exclusively at the original interface, since the quantity of carbon which migrates to the interface is sufficient to trap in the form of carbide all of the titanium diffusing into the uranium, and in this case a diffusion zone of titanium in uranium is absent (Fig. 10a, b). In the low temperature range, however, the quantity of carbon arriving at the interface is insufficient to combine with all of the titanium and so some of the latter can diffuse into the uranium. The carbides in this case are distributed inside the zone of diffusion in uranium, their density decreasing with distance from the interface, (Fig. 10c, d). A similar carbide distribution to that in the latter case is obtained during diffusion in both temperature ranges when the carbon content is less than 300 ppm. Since the carbon content in commercial uranium varies between 200-400 ppm, it is therefore extremely

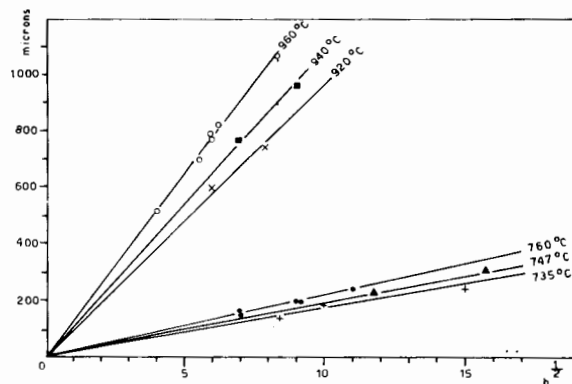


Figure 11. Uranium-titanium diffusion, penetration as a function of \sqrt{t} for various temperatures

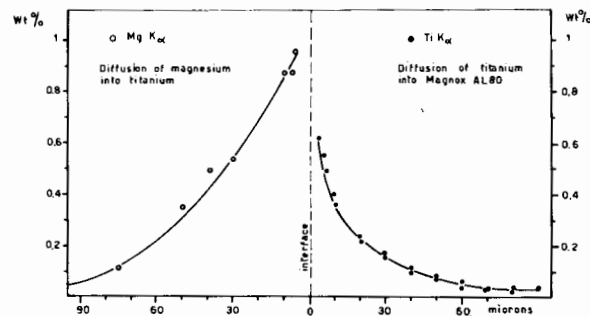


Figure 12. Titanium-Magnox AL80 diffusion, microprobe analysis results

difficult to forecast the distribution of titanium carbides in couples diffused in the high temperature range.

The diffusion kinetics in both temperature ranges were studied by measuring the penetration of diffusion, i.e., the distance between the two base material-diffusion band boundaries observed metallographically, in couples prepared with uranium having a carbon content less than 300 ppm. It is evident from Fig. 11, which shows the curves of penetration as a function of the square root of annealing time, that the points fall on a straight lines thus the value of n in the equation

$$x^n = Kt \quad (1)$$

is approximately two. In order to achieve a better approximation the data were processed in an electronic computer using a method based upon least squares, and values of the parameters n , K_0 and Q were obtained on the assumption that the parameter K of Eq. (1) is related to the temperature according to the equation

$$K = K_0 \exp(-Q/[RT]) \quad (2)$$

In the high temperature range the values are $n = 1.9$, $K_0 = 2.9 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$, $Q = -39\,000 \text{ cal/mole}$ in good agreement with those given by other investigators [18], using the Matano method, while in the low temperature range $n = 2.24$, $K_0 = 7.6 \times 10^{12} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $Q = -67\,000 \text{ cal/mole}$. The values of n very near to two indicate that the diffusion is predominantly by volume and therefore the intergranular diffusion occurring at high temperature is negligible.

Titanium-Magnox AL80 diffusion

The possibility of diffusion between titanium and Magnox AL80 was demonstrated by both the perfect adherence of the materials and the results obtained by microprobe analysis using the highly sensitive method described previously. From the curve of concentration of titanium in Magnox AL80 and of magnesium in titanium as a function of penetration, shown in Fig. 12, it was possible to deduce that the limit of solid solubility of titanium in Magnox AL80 is about 0.5 wt% at 600 °C, and about 0.4 wt% at 550 °C.

Tests of indirect bonding

Consequent upon the above study, "indirect bonding" specimens were prepared by first diffusing together discs of uranium and titanium followed by the diffusion of a disc of Magnox AL80 onto the titanium. This double procedure was necessary since the conditions for bonding titanium to each material differed considerably. The excellent adhesion between the materials, the absence of cavities in the diffusion zones and the good thermal cycling behaviour of these specimens lead to the conclusion that the results of this research will most probably be applied in fuel element technology.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank Dr. M. Cesari and his staff for the X-ray crystallography and the electron microscope work, and Dr. D. Neri for the chemical analysis of the alloys.

REFERENCES

1. Rose, H., Gibbon, R. B., Gerosa, A., Moretti, S., Tribuno, C., and Cristiani, G., International Research and Development Company report 63-75 (1963).

2. Dwight, A. E., and Mueller, M. H., USAEC report ANL-5581 (1957).
3. Rogers, B. A., Atkins, D. F., Manthos, E. J., and Kirkpatrick, M. E., Trans. Met. Soc. AIME, 212, 387 (1958).
4. Pfeil, P. C. L., Browne, J. D., and Williamson, G. K., J. Inst. Metals, 87, 204 (1959).
5. d'Amato, C., Saraceno, F. S., and Wilson, T. B., J. Nuclear Materials, to be published.
6. Unpublished SNAM-LRSR data.
7. Lehman, J., and Hills, R. F., J. Nuclear Materials, 2, 261 (1960).
8. Lehman, J., *ibid.*, 4, 218 (1961).
9. Tangri, K., and Williams, G. I., *ibid.*, 4, 226 (1961).
10. Lehman, J., Thesis, Paris (1959) and *ibid.*, 2, 151 (1960).
11. Chiswick, H. H., Dwight, A. E., Lloyd, L. T., Nevitt, M. V., and Ziegler, S. T., *Advances in the Physical Metallurgy of Uranium and its Alloys*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/713, Vol. 6, p. 394, United Nations (1958).
12. Thomas, D. E., Fillnow, R. H., Goldman, K. M., Hino, J., Van Thyne, R. J., Holtz, F. C., and McPherson, D. J., *Properties of Gamma-Phase Alloys of Uranium*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/1924, Vol. 5, p. 610, United Nations (1958).
13. Howlett, B. W., Eycott, A. J., Kang, I. K., and West, D. R. F., J. Nuclear Materials, 9, 143 (1963).
14. Tangri, K., Mem. Sci. Rev., 58, 469 (1961).
15. Quartaert, D., and Theisen, R., Proceedings of the International Conference on Electron and Ion Beam Technology, Toronto, 1960, to be published by Wiley and Sons.
16. Theisen, R., *ibid.*
17. Täuffner, K., and Theisen, R., Proceedings of the International Symposium on Microprobe Analysis, Ispra (EURATOM), to be published.
18. Adda, Y., and Philibert, J., *Colloque sur la diffusion à l'état solide*, 103-109, North Holland Publishers, Amsterdam (1959).
19. Knapton, A. G., J. Inst. Metals, 84, 532 (1959).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/864 Italie

Études métallurgiques fondamentales sur l'amélioration des éléments de combustible en uranium métallique

par M. R. Bastelli et al.

Le mémoire résume le travail de recherche effectué par la SNAM-LRSR dans le domaine de la métallurgie des éléments de combustible en uranium métallique, et se réfère en particulier à l'étude des alliages uranium-niobium riches en uranium (O, 2-7, 2% Nb en poids) et de la diffusion intermétallique uranium-titane et titane-Magnox AL80.

L'emploi des alliages uranium-molybdène riches en uranium dans les éléments de combustible des réacteurs de puissance a orienté la recherche vers les alliages uranium-niobium riches en uranium, qui ont des caractéristiques métallurgiques similaires et une

section de capture beaucoup plus faible. L'analogie entre les alliages des deux types a été examinée sur la base de la cinétique et du mécanisme des transformations lors de la trempe interrompue et du refroidissement continu des domaines γ et $\beta + \gamma_1$. On a comparé les caractéristiques des phases métastables obtenues par trempe à l'eau de la phase γ et les courbes de la température M_s en fonction de la composition des alliages. On décrit aussi les changements de dureté et de structure qui ont lieu au cours du vieillissement des phases métastables α'_a et α''_b dans les alliages uranium-niobium. Pour les expériences d'irradiation, on a examiné les diverses structures que l'on peut obtenir dans les alliages uranium-niobium par différents traitements thermiques, et la stabilité de ces structures à la température du réacteur.

En vue d'améliorer le comportement des éléments de combustible en ce qui concerne l'échange de chaleur et les propriétés mécaniques de la gaine, on a

étudié le comportement de titane comme élément de liaison entre uranium et Magnox AL80, en utilisant des matériaux de pureté commerciale. On donne les résultats de la diffusion intermétallique obtenus soit par des examens métallographiques, soit avec la microsonde électronique pour les couples uranium-titane et titane-Magnox AL80. La diffusion uranium-titane a été étudiée dans un domaine polyphase et un domaine monophasé du diagramme d'équilibre. Les résultats obtenus montrent que le carbone présent dans l'uranium joue un rôle important au cours de la diffusion. En fait le carbure de titane a tendance à s'agglomérer de façon à empêcher la diffusion du titane dans l'uranium. La diffusion en volume de ces métaux s'accompagnait d'une composante intergranulaire de diffusion, tandis qu'on observait une croissance anormale des grains dans le titane en raison probablement de contraintes durant le traitement de diffusion. Au moyen d'une technique spéciale d'analyse à la microsonde électronique il a été possible d'établir l'existence d'une diffusion du titane dans le Magnox AL80 et aussi d'évaluer les limites de solubilité solide.

A/864 Италия

Теоретические исследования в области металлургии с целью усовершенствования тепловыделяющих элементов из металлического урана

M. P. Bastelli et al.

В настоящем докладе дается обзор результатов исследований металлургии тепловыделяющих элементов из металлического урана, богатых ураном ниобиевых сплавов (0,2—7,2 вес. % ниобия) и интерметаллической диффузии систем уран — титан и титан — магнокс-AL80.

Использование богатых ураном молибденовых сплавов в тепловыделяющих элементах энергетических реакторов стимулировало исследования аналогичных с точки зрения металлургии ниобиевых сплавов с большим содержанием урана, но с меньшим сечением захвата нейтронов. Аналогия между этими двумя типами сплавов изучалась путем исследования кинетики и механизмов преобразований, имеющих место во время ступенчатой закалки и продолжительного охлаждения областей γ и $\beta + \gamma_1$. Проведено также сравнение характеристик метастабильных фаз, полученных при закалке в воде из γ -фазы, и кривых зависимости температуры от состава сплавов. Сообщается о твердости и структурных изменениях, происходящих при старении метастабильных фаз α'_a и α''_b в сплавах уран — ниобий. В экспериментах с облучением внимание уделялось различию структур, получаемых в сплавах уран — ниобий, в результате различной термообработки, и вопросу устойчивости этих структур при температурах в реакторе.

С целью улучшения свойств тепловыделяющих элементов в отношении теплопередачи и механических свойств оболочки на материалах технической чистоты изучалось поведение титана как связующего элемента между ураном и магноксом-AL80. Сообщаются результаты металлографических исследований и микроанализа интерметаллической диффузии систем уран — титан и титан — магнокс-AL80 с помощью электронного зонда. Диффузия системы уран — титан изучалась как в одно-, так и в многофазовой области диаграммы равновесия. Полученные результаты свидетельствуют о том, что углерод, присутствующий в уране, играет важную роль во время диффузии. Отмечается тенденция к образованию агломератов карбида титана в такой форме, что это препятствует диффузии титана в уране. Объемная диффузия в этих парных системах сопровождалась интергранулярной компонентной диффузией, в то время как необычный рост зерен в титане, вероятно, происходил под действием напряжений, возникавших в процессе диффузии. Специальным микроанализом с помощью электронного зонда оказалось возможным установить наличие диффузии титана в магноксе-AL80, а также дать оценку предела растворимости в твердом состоянии.

A/864 Italia

Estudios metalúrgicos fundamentales para mejorar los elementos combustibles de uranio metálico

por M. R. Bastelli et al.

Esta memoria recoge los resultados del trabajo de investigación llevado a cabo por la SNAM-LRSS en el campo de la metalurgia de elementos combustibles de uranio metálico, y comprende el estudio de aleaciones de niobio con metal base uranio en el intervalo de 0,2-7,2% en peso de niobio y la difusión intermetálica entre las parejas uranio-titanio y titanio-Magnox AL80.

El empleo de aleaciones de molibdeno y uranio como base, en elementos combustibles en reactores de potencia, estimuló la investigación en las aleaciones de niobio con uranio como base, similares metalúrgicamente, que tienen una sección eficaz menor. Se examinó la analogía entre estos dos tipos de aleaciones, estudiando la cinética y los mecanismos de las transformaciones que tienen lugar durante el temple escalonado y el enfriamiento continuo desde la región γ y desde $\beta + \gamma_1$. También se han comparado las características de las fases metastables obtenidas por temple en agua desde fase γ y las curvas en que se representan las temperaturas M_s frente a la composición. Se indican los cambios estructurales y de dureza que tienen lugar durante el envejecimiento de las fases metastables α'_a y α''_b .

en las aleaciones de uranio-niobio. Con vistas a los experimentos de irradiación se ha fijado la atención en las diferentes estructuras que se obtienen en las aleaciones de uranio-niobio por diversos tratamientos térmicos, y en la estabilidad de estas estructuras a las temperaturas del reactor.

Con la idea de mejorar el comportamiento de los elementos combustibles en cuanto a la transmisión de calor y a las propiedades mecánicas de la vaina, se ha estudiado el comportamiento del titanio como elemento de unión entre el uranio y el Magnox AL80 utilizando materiales de pureza comercial. Se describen los resultados del examen metalográfico y del análisis con micro-sonda de la difusión intermetálica que tiene lugar entre las parejas uranio-titanio y titanio-Magnox AL80. La difusión entre uranio-

titanio se ha estudiado en una zona monofásica y en una polifásica del diagrama de equilibrio. Los resultados obtenidos indican que el carbono presente en el uranio juega un papel importante en la difusión. De hecho existe una tendencia a la formación de aglomerados de carburo de titanio, que dificultan la difusión del titanio en el uranio. La difusión masiva en estas parejas va acompañada de un componente intergranular de difusión, en tanto que en el titanio tiene lugar un crecimiento anómalo del grano debido probablemente a las tensiones originadas por el tratamiento de difusión. Por medio de una técnica especial con microanalizador se ha podido establecer la existencia de la difusión del titanio en Magnox AL80 y también valorar el límite de solubilidad sólida.

Comportement de l'uranium sous irradiation

par Y. Adda, J.-P. Mustelier et Y. Quéré*

Nous avons groupé dans cette communication un ensemble d'expériences sur le comportement de l'uranium sous irradiation aux neutrons. Les études ont été menées ou bien directement sur l'uranium lui-même, ou bien, dans le cas de la diffusion des gaz rares, sur des modèles où les mécanismes sont plus faciles à mettre en relief.

DÉFAUTS DANS L'URANIUM

Avant d'interpréter correctement des expériences sur l'effet des irradiations, il faut faire le point de nos connaissances sur les défauts de réseau de l'uranium; celles-ci sont minimales. On sait en particulier fort peu de choses sur les *défauts ponctuels*. Dans les tentatives pour tremper et étudier les lacunes, il est difficile de faire la part de ce qui revient aux lacunes ou aux effets d'impuretés, le métal utilisé étant généralement très impur.

Une première nécessité absolue est donc de travailler sur un métal aussi pur que possible. Nous avons purifié de l'uranium électrolytique par fusion de zone (G. Clottes, 1963); on peut juger du degré de purification obtenu en constatant que la température de recristallisation est abaissée à 270 °C ou que la résistivité à 4,2 °K de fils tréfilés puis recuits en phase α (donc caractérisés par une forte texture [010]) est égale à 0,3 $\mu\Omega\text{-cm}$.

Cet uranium est sans doute propre à des études de lacunes, mais il ne faut pas compter faire l'expérience en trempant le métal dans l'hélium liquide. En effet, si l'on trempe de l'uranium depuis des températures aussi basses que 100 °K dans un bain d'hélium liquide, on constate que la résistivité, mesurée à 4,2 °K, augmente par trempe (J. C. Jousset, 1963). L'augmentation de résistivité est indépendante de la température avant trempe dans un large domaine de température au-dessus de 40 °K. Ce dernier point, mais surtout l'ordre de grandeur de ces températures avant trempe, montrent clairement qu'il ne s'agit pas de trempe de lacunes. On observe, de plus, que cette augmentation de résistivité est guérie par des recuits à très basse température avec des énergies d'activation d'environ 0,02, 0,05 et 0,08 eV (J. C. Jousset, 1964).

L'interprétation de ces résultats est certainement liée à l'existence nombreuses anomalies des propriétés physiques de l'uranium à 40 °K. Entre 18 et 40 °K, deux coefficients de dilatation deviennent négatifs et

le troisième fortement positif. On peut donc supposer qu'en traversant ce domaine de températures, le métal subit un léger écouissage qui produit des interstitiels. Ces interstitiels seraient retenus à 4,2 °K et c'est leur disparition par migration que l'on observerait au cours des recuits. Une telle interprétation demande à être confrontée avec des résultats d'irradiation dans l'hélium liquide.

L'écrouissage à basse température peut également fournir des renseignements sur les défauts. On a écroui de l'uranium dans l'hydrogène liquide (20 °K). Les allongements à rupture sont faibles à cette température (inférieurs à 10^{-2}), mais le point le plus remarquable est que la résistivité de l'uranium décroît notablement par écouissage. La décroissance $\Delta\rho$ est en général linéaire avec l'allongement ϵ . Elle semble cependant présenter une saturation avant la rupture dans le cas de l'uranium recuit en phase γ (fig. 1). Il est possible que l'interaction des dislocations avec le défaut de trempe signalé au paragraphe précédent (introduit lorsque l'on plonge le fil à écrouir dans l'hydrogène liquide) soit à l'origine de cette diminution anormale de résistivité. Une explication de ce type ne se suffit certainement pas car l'effet subsiste, bien qu'à un moindre degré, si l'on écrouit à une température où le phénomène de trempe n'apparaît pas (77 °K) (E. Ostertag, 1964).

Nos connaissances sur les *dislocations* sont un peu plus solides. Depuis les premières observations d'uranium par transmission en microscopie électronique (B. Hudson *et al.*, 1962), on a mis en évidence certains caractères des dislocations dans l'uranium. Ainsi les

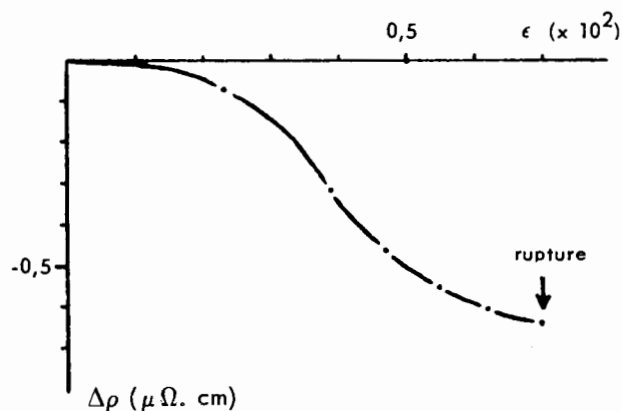


Figure 1. Variation de la résistivité à 20 °K d'uranium recuit en phase γ , par écouissage à 20 °K. ϵ est l'allongement relatif (E. Ostertag, 1964)

* Commissariat à l'énergie atomique.

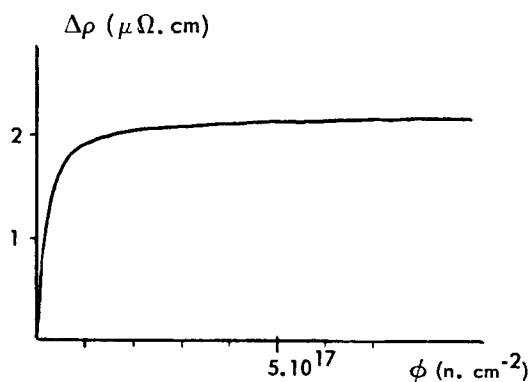


Figure 2. Variation de la résistivité à 77 °K d'uranium brut de tréfilage, par irradiation à 77 °K. ϕ = flux de neutrons thermiques

dislocations parfaites réagissent avec les dislocations de macle pour créer des dislocations de Frank, immobilisées à l'intersection du plan de glissement et du plan de macle, donc rectilignes (J. Leteurtre, 1962). On observe de nombreux dipôles souvent dans la direction [001], ainsi que des boucles dans le métal écroui. Le mouvement des dislocations s'accompagne de nombreuses déviations par exemple du plan ($\bar{1}\bar{1}0$) au plan ($\bar{1}\bar{1}1$). Quant aux dislocations de macle, on montre qu'elles doivent être non pas des dislocations simples de Shockley, mais des dislocations de zone (J. Leteurtre, 1964), telles que les déplacements atomiques accompagnant le maclage intéressent une zone d'une certaine épaisseur et non un plan. Enfin une étude de la polygonisation (G. Clottes *et al.*, 1964) a montré la formation de réseaux par recuits à températures comprises entre 150 et 300 °C. Ces réseaux avaient été précédemment observés dans de l'uranium moins pur pour des recuits à plus haute température (E. Ruedl et S. Amelinckx, 1963). La résistivité électrique, mesurée dans l'argon liquide, diminue au cours de la polygonisation. Ces mesures permettent de déterminer une énergie d'activation qui croît de 1 à 1,5 eV quand la température de traitement varie de 150 à 300 °C.

EFFETS DE COURTES IRRADIATIONS SUR L'URANIUM

En effectuant des irradiations de courte durée, on évite de manipuler des échantillons très radioactifs et en même temps on peut espérer comprendre mieux les mécanismes élémentaires de la création des défauts.

Ces courtes irradiations permettent en particulier d'étudier la *croissance*. Ce phénomène, qui se traduit par un changement de forme de l'uranium, sans changement de volume, est maintenant clairement associé à la présence après irradiation de boucles de dislocation lacunaires et interstitielles. Ces boucles n'ont pour vecteurs de Burgers possibles que [100] et $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ (J. Leteurtre, 1963), ce qui corrobore bien les prévisions de Buckley. Il est normal que la croissance soit plus forte à 77 et surtout à 20 °K qu'à plus haute température, cette dernière défavorisant la germination des petites boucles. D'autre part tous les défauts d'écroutissage peuvent faire précipiter les interstitiels focalisés ou canalisés (la canalisation étant

probablement un processus important dans l'uranium): il est donc également normal que la croissance soit accentuée par les forts écroutissages. Si l'on tient compte de corrections dues à des textures différentes, on montre que la croissance est 2 fois (à 20 °K) et 16 fois (à 300 °K) plus accentuée dans l'uranium fortement écroui que dans l'uranium recristallisé (C. Weinberg et Y. Quéré, 1962). Ceci ne semble pas être vrai si l'écroutissage est modeste (S. N. Buckley, 1961).

La croissance est mise aussi en évidence par des mesures de *résistance électrique* dans lesquelles on peut distinguer les changements de forme et les variations de résistivité. Ces dernières (fig. 2) permettent d'avoir des informations sur les défauts de réseau. Il est difficile de faire la part des défauts ponctuels, des boucles de dislocation, des amas (par exemple zones lacunaires) mais on peut dire en gros que:

a) Environ 50 000 paires de Frenkel subsistent dans le réseau après une fission, à 20 °K, en adoptant pour la résistivité d'une paire la règle de Lucasson et Walker;

b) Le modèle de la pointe de déplacement (J. A. Brinkman, 1954) s'adapte correctement au cas de l'uranium. Le volume total d'une pointe est d'environ $0,9 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3$. Il semble cependant que dans un volume plus grand et variable avec la température (quelques 10^{-16} cm^3), les défauts ponctuels soient annihilés par un processus thermique (Y. Quéré, 1963);

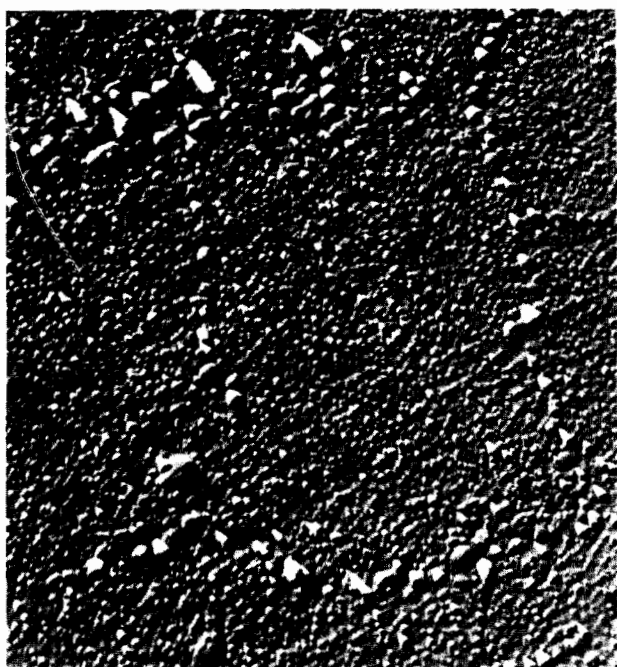
c) Tout se passe, pour l'uranium recuit, comme si les boucles formées par irradiation possédaient une faute d'empilement, effacée quand elles atteignent un rayon critique par création d'une dislocation partielle. On sait à ce sujet que les dislocations de l'uranium peuvent être dissociées.

GONFLEMENT DES ALLIAGES U-Mo EN PHASE CUBIQUE

Les alliages uranium-molybdène à 10% de Mo en poids, irradiés à 600 °, présentent des changements de volume particulièrement faibles, comme l'ont montré de nombreux auteurs (G. W. Greenwood, 1962; W. C. Hayes et B. R. Hayward, 1961; M. A. Silliman, 1960). Nous avons confirmé ces observations à la suite d'irradiations dans la pile EL3 d'alliages uranium-molybdène bruts de coulée à 11,4% de Mo en poids. L'examen au microscope électronique de ces échantillons fait apparaître une répartition très régulière de nombreuses petites bulles (fig. 3): ce sont là les conditions d'un gonflement faible. On sait en effet que l'augmentation de volume du métal est d'autant plus réduite que les sites de précipitation sont plus nombreux. On constate de plus que la germination des bulles ne se produit pas complètement au hasard; les parois de polygonisation formées dans le métal avant irradiation se distinguent en effet de la matrice par des bulles plus grosses qui les décoorent.

DIFFUSION DU XÉNON DANS L'URANIUM IRRADIÉ ET L'ALLIAGE U-Mo

On a montré que le faible gonflement des alliages U-Mo (de structure cubique centrée) ne pouvait être

Figure 3. Alliage U-Mo irradié ($\times 3\,150$)

attribué à une réduction de la vitesse de diffusion des lacunes (Y. Adda, A. Kirianenko, 1961); il peut donc être dû à un abaissement des coefficients de diffusion des gaz de fission. L'atome de molybdène étant plus petit que celui d'uranium, on peut penser a priori qu'il a tendance à s'associer aux gros atomes de gaz rares pour relâcher une partie des contraintes élastiques que ces derniers introduisent dans la matrice d'uranium (J. A. Brinkman, 1959).

Le « complexe » ainsi formé étant moins mobile qu'un atome de gaz rare isolé (il faudra fournir une énergie supplémentaire pour le « briser »), on doit donc s'attendre à un abaissement des coefficients de diffusion des gaz de fission dans l'uranium.

La détermination des coefficients de diffusion des gaz rares dans les métaux est en général très délicate car la précipitation du gaz sous forme de bulles, qui intervient souvent dans les échantillons de diffusion, conduit à des coefficients apparents qui n'ont aucune signification physique (G. Brebec *et al.*, 1962). Pour éviter cette difficulté on a cherché à effectuer des expériences sur des échantillons contenant une concentration de gaz rare extrêmement faible: 10^{-10} at.Xe/at. U; on a étudié la diffusion du xénon 133 dans l'uranium et dans un alliage U-Mo à 1% en poids de Mo, faiblement irradiés (dose inférieure à 10^{16} neutrons/cm²). La méthode expérimentale utilisée pour la détermination des coefficients de diffusion est classique (dégazage sous vide des échantillons); les résultats obtenus sont portés dans la fig. 4. On remarque que l'énergie d'activation correspondant à la diffusion du xénon dans l'uranium pur est beaucoup plus élevée pour la phase γ ($Q = 88$ kcal/at.g) que pour la phase β ($Q = 27$ kcal/at.g).

On note, de plus, qu'une faible addition de molybdène (1% en poids) réduit d'un facteur 100 environ

les coefficients de diffusion du xénon (tableau ci-dessous à titre d'exemple).

	Uranium pur		Alliage U-Mo (1%)	
	720 °C	920 °C	720 °C	920 °C
Température ...	720 °C	920 °C	720 °C	920 °C
D cm ² s ⁻¹	$8 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-14}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$

Comme il en est probablement de même pour la diffusion du krypton, on peut penser que le gonflement de l'uranium, tout au moins pour la phase cubique, est contrôlé par la diffusion des gaz de fission. La comparaison entre l'énergie d'activation pour la diffusion du xénon dans l'uranium γ (3,83 eV/at) et celle correspondant au gonflement, déterminé par Greenwood (communication personnelle) (4,3 eV) confirme ces conclusions.

MÉCANISME DE LA PRÉCIPITATION DES GAZ RARES DANS LES MÉTAUX

On a tout d'abord essayé de préciser les mécanismes de précipitation des gaz rares à partir d'alliages métal-gaz rare préparés par décharge électrique. L'étude de ces alliages au moyen de différentes techniques (microscopie électronique, rayons X, résistivité à basse température) a apporté des renseignements d'un grand intérêt sur leur structure électronique (V. Lévy *et al.*, 1964), mais peu de précisions sur les mécanismes de précipitation. L'insuccès des études de précipitation était dû essentiellement au fait qu'il était impossible dans de tels alliages de faire varier la concentration des défauts (joints de grains, dislocations) pour une teneur donnée de gaz rare. Les alliages aluminium-lithium (à faible teneur en Li) irradiés aux neutrons

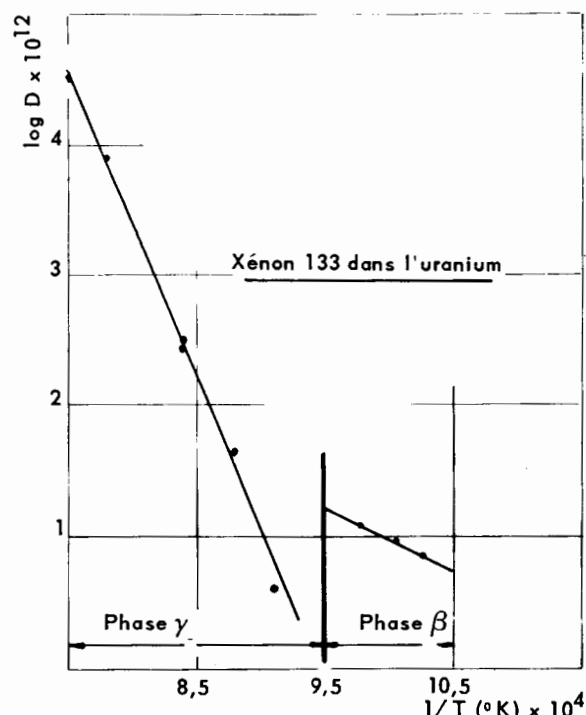


Figure 4. Variation du coefficient de diffusion en fonction de la température

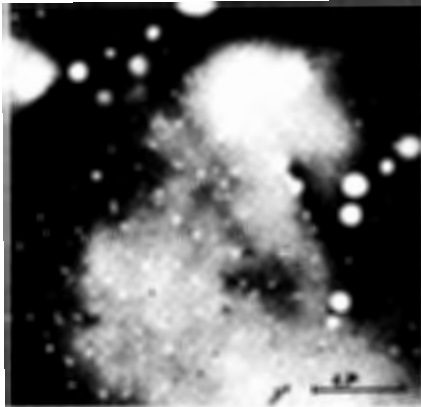


Figure 5. Alliage Al-Li irradié à 8.10^{18} n/cm, recuit à 450 °C



Figure 6. Alliage Al-Li irradié à 8.10^{18} n/cm, écroui par laminage et recuit 2 h à 450 °C. Aspect des bulles sur un sous-joint de polygonisation

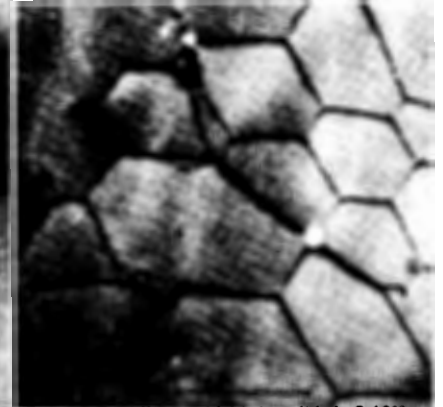


Figure 7. Alliage Al-Li irradié à 8.10^{18} n/cm faiblement écroui et recuit 2 h à 450 °C

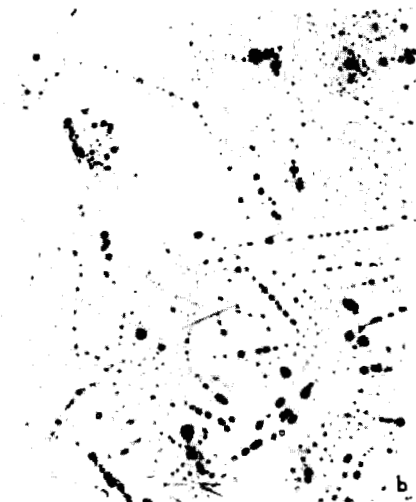


Figure 8. Influence de l'écroissage sur le nombre, la taille et la répartition des bulles d'hélium
 a) Alliage Al-Li irradié à 8.10^{18} n/cm recuit 2 h à 450 °C; b) Alliage Al-Li irradié à 8.10^{18} n/cm faiblement écroui par laminage croisé et recuit 2 h à 450 °C (polygonisé); c) Alliage Al-Li irradié à 8.10^{18} n/cm réduit de 50% par laminage et recuit 2 h à 450 °C

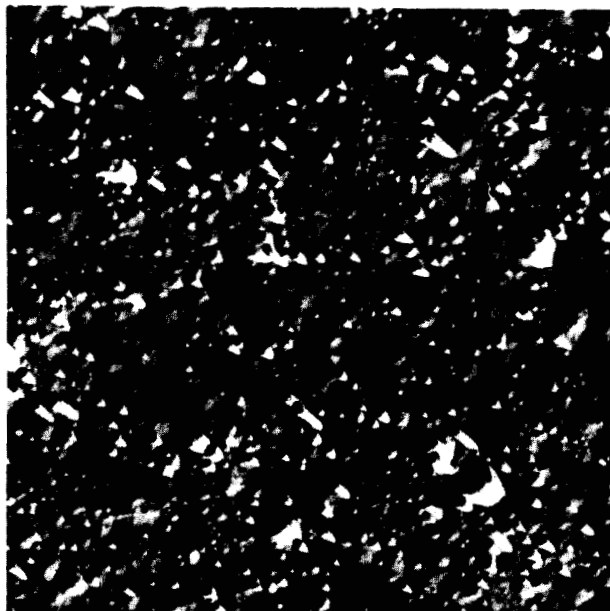


Figure 9. Uranium martelé, irradié à 370 °C ($\times 3\ 500$)

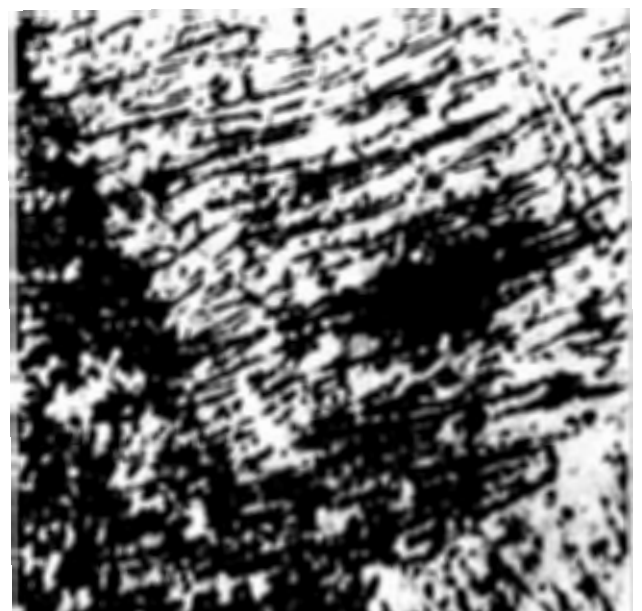


Figure 10. Uranium brut de coulée, irradié à 450 °C ($\times 600$)

nous ont semblé être un matériau de choix pour étudier le rôle de la densité et la répartition des défauts réticulaires sur la précipitation des gaz rares (V. Lévy *et al.*, 1964). Nos essais ont porté sur un alliage Al-Li contenant 1% de lithium entièrement en solution solide (enrichi à 60% en ^6Li). On sait que l'irradiation de ^6Li par des neutrons conduit à la formation d'hélium.

Germination des bulles

La plupart des observations que nous avons effectuées sur la précipitation de l'hélium dans l'alliage Al-Li semblent en accord avec les théories classiques de la germination dans les solutions solides sursaturées.

Influence de la température

Quelle que soit la concentration de l'hélium, la précipitation s'effectue toujours aux joints de grains pour les températures les plus basses. Si la concentration est suffisamment élevée, on peut observer tous les types de précipitation: germination aux joints à basse température; puis, lorsque la température s'élève, précipitation dans les dislocations; et enfin, lorsque la température est suffisamment élevée (pour que la diffusion en volume du gaz et des lacunes intervienne) on note une germination homogène. Aux températures élevées, tous ces types de précipitations peuvent être observés après une durée suffisante: les bulles associées aux joints et aux dislocations étant alors formées dans les tout premiers stades sont alors plus grosses (fig. 5).

Influence de la concentration d'hélium à une température donnée

Lorsque la sursaturation en hélium est faible, l'hélium précipite sur les joints de grains, puis lorsque la concentration croît, on observe des bulles sur les dislocations, et enfin une germination homogène (en plus des 2 modes de germination précédents).

Influence de la concentration des défauts (dislocations, joints)

Les atomes d'hélium, à cause de leur effet de taille ont tendance à ségréger dans les joints ou les dislocations. Comme, de plus, aux températures pas trop élevées la diffusion est très rapide dans ces défauts (10^5 à 10^{10} fois plus grande que dans le volume), il s'y forme rapidement des germes stables. Enfin les dislocations et les joints de grains pouvant jouer le rôle de sources de lacunes, il est évident qu'ils seront des sites préférentiels de germination.

Pour qu'une germination homogène soit possible, le temps nécessaire à la formation d'un germe stable devra être inférieur à celui mis par les atomes de gaz rare pour atteindre les dislocations. Si l'on suppose par exemple que 3 atomes de gaz rare constituent un germe stable, un calcul simple permet d'évaluer les conditions de germination homogène: pour une concentration donnée C d'hélium, la distance moyenne entre dislocations \bar{l} , doit être suffisamment grande,

par exemple pour $C = 5 \cdot 10^{-5}$ at.He/at.Al $\bar{l} > 3 \cdot 10^{-4}$ cm et pour $C = 4 \cdot 10^{-4}$ at.He/at.Al $\bar{l} > 1,5 \cdot 10^{-5}$ cm.

Ces résultats sont en assez bon accord avec nos observations. On note, de plus, qu'il est possible de modifier la répartition des bulles en agissant sur la densité et la distribution des dislocations. En effet, si l'on introduit des réseaux de dislocations en polygonisant les échantillons après irradiation (faible écrouissage suivi d'un recuit à 450 °) les bulles précipitent, essentiellement sur les réseaux de dislocations (fig. 6, 7). Une telle structure réduit les chances de germination homogène (ce qui n'est pas excellent pour la résistance au gonflement) mais aussi celles de la germination aux joints de grains. On peut donc penser que si le gonflement d'un matériau est dû essentiellement à une précipitation de bulles aux joints de grains, l'introduction de joints de polygonisation réduira peut-être le gonflement (à titre d'exemple fig. 8a et 8b).

Croissance des bulles

Il est en général difficile de séparer les processus de germination et de croissance, cependant nos observations semblent indiquer que la croissance des bulles est, suivant les conditions expérimentales, contrôlée par la diffusion du gaz rare (en volume, dans les joints de grains ou dans les dislocations) ou celle des lacunes.

De plus, nous n'avons jamais, dans nos expériences, pu mettre en évidence le phénomène de « migration » des bulles proposé par Barnes pour expliquer la croissance (R. S. Barnes, 1963). Au contraire, l'observation d'échantillons chauffés dans le microscope semble indiquer que les bulles grossissent sur place par diffusion dans les dislocations ou en volume.

Diffusion en volume

Des bulles situées au sein des grains, n'ayant pas de dislocation ou de joint de grain à leur voisinage immédiat, grossissent par traitement thermique. La diffusion en volume du gaz ou des lacunes détermine certainement leur croissance. On peut d'ailleurs penser que, dans certains cas, la diffusion en volume contribue à la croissance d'une bulle, même si celle-ci est située sur une dislocation.

Diffusion dans les dislocations

Si l'on écrouit fortement les alliages contenant une teneur élevée d'hélium (réduction d'épaisseur de 100% par laminage), on constate que la croissance des bulles est fortement accélérée par un recuit ultérieur (2 h à 450 °) (fig. 8c): la taille moyenne des bulles est de l'ordre de 2 000 Å environ alors qu'elle n'est que de 500 Å pour des échantillons identiques mais non écrouis après irradiation. Cet effet ne peut être lié à un déplacement des joints de grains, car de tels échantillons ne recristallisent pas à des températures inférieures à 600 °. Il faut noter, par contre, que la densité de dislocation s'est accrue fortement: elle passe de $10^7/\text{cm}^2$ à une valeur supérieure à $10^{10}/\text{cm}^2$, ce qui semble favoriser l'intercommunication des bulles entre elles. Cela ainsi que la distribution et

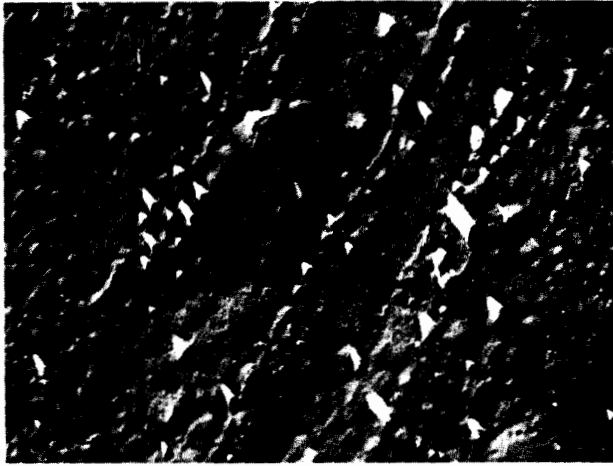


Figure 11. Uranium trempé depuis la phase β , irradié à 450 °C ($\times 3\,500$)



Figure 12. Uranium brut de coulée, irradié à 450 °C ($\times 2\,100$)



Figure 13. Uranium trempé depuis la phase β , irradié à 600 °C ($\times 350$)



Figure 14. Uranium trempé depuis la phase β , irradié à 600 °C ($\times 200$)

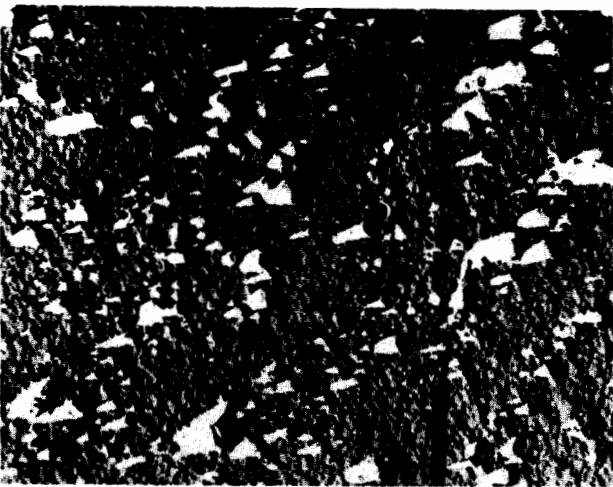


Figure 15. Uranium trempé depuis la phase β , irradié à 500 °C ($\times 900$)

l'aspect des bulles conduit à penser que les dislocations favorisent la redissolution du gaz contenu dans les petites bulles au profit des plus grosses, ce qui est

en accord avec une hypothèse d'Hasiguti (R. R. Hasiguti, N. Igata, 1962).

Diffusion aux joints de grains

Les bulles précipitées aux joints de grains grossissent plus vite que celles qui sont situées dans la matrice; cela est certainement dû au fait que la diffusion du gaz est plus rapide dans le joint que dans le volume. Si l'on provoque la recristallisation du métal (par écrouissage et recuit) après irradiation, on constate de plus que le déplacement du joint provoque une redistribution du gaz contenu dans les bulles: elles deviennent plus grosses et moins nombreuses. Comme dans le cas des dislocations, on peut penser que la présence du joint favorise la redissolution du gaz contenu dans les petites bulles au profit des plus grosses.

GONFLEMENT DE L'URANIUM EN PHASE ALPHA

Le gonflement de l'uranium en phase alpha est un phénomène beaucoup plus difficile à comprendre à cause de l'intervention de la croissance et de l'anisotropie de dilatation.

Dans ces conditions, la structure du métal avant irradiation ainsi que sa pureté semblent jouer un rôle considérable. C'est pourquoi nos observations ont porté sur des échantillons de trois types: *a*) uranium trempé depuis le domaine beta (grains sensiblement équiaxes); *b*) uranium brut de coulée (gros grains); *c*) uranium martelé à froid et recuit en phase alpha (petit grains et forte texture [010]).

Les températures d'irradiation étaient comprises entre 430 et 600 °C, les taux de combustion s'élevaient entre 1 200 et 5 500 MWj/t.

Irradiations à température comprise entre 430 et 500 °C

A ces températures, la croissance de l'uranium par irradiation qui est encore importante s'effectue sans provoquer de tensions internes dans l'uranium à forte texture recristallisé après martelage; les différents grains croissant tous dans des directions voisines de l'axe de l'échantillon. Aussi les contraintes intergranulaires et les déformations dans les grains, relativement faibles, expliquent-elles l'aspect micrographique (fig. 9): pas de fissures, peu ou pas de macles, présence de petites bulles réparties régulièrement dans les grains. Le gonflement dû en majeure partie aux bulles est dans ce cas particulièrement faible: 12% pour un taux de combustion de 3 000 MWj/t.

Le comportement de l'uranium brut de coulée ou trempé depuis la phase beta est très différent. À cause de leur cristallisation sensiblement équiaxe, la croissance et les cycles thermiques dans la pile provoquent des contraintes et des déformations importantes qui se traduisent surtout par un maillage des grains (fig. 10). Ces macles sont d'autant plus fines et plus nombreuses que la température d'irradiation est basse; leur contour est d'autant plus sinueux que l'échantillon est plus irradié. Aux faibles taux de combustion (1 000 MWj/t) les porosités ne sont visibles qu'au microscope électronique: elles apparaissent sous la forme de petites bulles dont la plupart sont alignées sur les joints de macle (fig. 11). À des taux de combustion plus élevés (2 800 MWj/t), les bulles alignées le long de certains systèmes de macles grossissent et coalescent pour former des amorfes de fissures (fig. 12). Des aspects analogues ont été décrits par R. D. Lagett, B. Mastel et J. W. Weber (1963). En outre, la matrice non maillée contient un grand nombre de bulles plus petites. La formation de fissures sur les joints de macle semble la cause du gonflement considérable que l'on observe si l'irradiation se poursuit (de l'ordre de 100% pour 5 000 MWj/t).

Irradiations à température comprise entre 575 et 600 °C

A ces températures, la croissance de l'uranium est encore notable: des échantillons recristallisés après

martelage à froid voient leur longueur augmenter de 50% pour des taux de combustion de 5 000 MWj/t. Les joints de grains des échantillons à cristallisation équiaxe sont soumis à de fortes contraintes, la température est d'autre part suffisamment élevée pour que leur déformation par cisaillement soit possible. La précipitation des gaz de fission facilite considérablement leur rupture par un mécanisme de « cavitation » souvent observé dans les expériences de fluage à haute température (A. H. Cottrell, 1961); les petites bulles de gaz qui précipitent sur les joints de grains forment des amorfes de cavités qui croissent par apport de lacunes sous l'effet des contraintes. Aussi observe-t-on dans l'uranium sans texture de larges fissures dans la plupart des joints de grains et dans certains joints de polygonisation (fig. 13) dès 2 000 MWj/t. À ces températures, la déformation des grains ne se produit plus par maillage mais par glissement. À ces glissements il semble qu'on puisse associer la précipitation de bulles de gaz dans les bandes allongées qui apparaissent en sombre sur la fig. 14. Ces bandes se présentent au microscope électronique comme des zones très riches en bulles qui traversent une matrice à peu près libre de toute précipitation (fig. 15). Cette répartition hétérogène de bulles conduit à des gonflements importants de l'ordre de 15 à 20% pour 2 000 MWj/t. La précipitation est au contraire à nouveau tout à fait régulière dans les échantillons d'uranium à forte texture. On observe cependant l'apparition progressive de la décohesion intergranulaire sans relation apparente avec les bulles; le gonflement est alors assez faible: 20% pour 5 000 MWj/t.

CONCLUSION

L'ensemble des problèmes posés par l'irradiation de l'uranium requiert un affinement de nos connaissances sur les défauts de réseau de ce métal. On est en particulier amené à travailler avec de l'uranium très pur, à étudier les défauts ponctuels (résistivité) et les dislocations (microscopie électronique).

Dans le domaine du gonflement, on peut penser que:

a) La diffusion du gaz rare en volume ou dans les défauts (plans ou linéaires) joue un rôle important sur la croissance des bulles;

b) Les défauts cristallins: joints de grains, parois de polygonisation, joints de macles, dislocations, jouent un rôle important dans la germination et la croissance des bulles;

c) Certains aspects du gonflement de l'uranium irradié en phase alpha, comme la « cavitation » aux joints de grains, ne paraissent pas être caractéristiques de la précipitation des gaz de fission mais plutôt de la fragilisation de l'uranium sous irradiation; les bulles de gaz de fission ne jouent alors qu'un rôle d'amorce dans la fissuration intergranulaire.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/62 France

A/62 Франция

Behaviour of uranium under irradiation

By Y. Adda *et al.*

The main results obtained in a study of the formation of defects caused in uranium by low-temperature fission are reported. By irradiating the metal at 20 °K it was possible to determine the number of Frenkel pairs produced by one fission. An analysis of the curves of variation in electrical resistivity enabled the size of the displacement spikes and the mechanism of defect creation resulting from fission to be established. Irradiation at 77 °K gave additional information, bringing out behaviour differences between recrystallised and cold-worked uranium.

The diffusion of rare gases was studied, using metal-rare-gas alloys obtained by electrical discharge, as well as samples of irradiated uranium. Release of the rare gases under vacuum proceeds by simple diffusion only in those cases where the rare-gas content is very low (very slightly irradiated uranium). When the concentration is higher (samples prepared by electrical discharge), the gas is evolved by the formation, growth and coalescence of bubbles; the apparent diffusion coefficient is then quite different from the true coefficient, and cannot be used in swelling calculations.

The various factors governing the phenomenon of simple diffusion were studied. It was shown in particular that the addition of a small quantity of molybdenum could reduce the diffusion coefficient by a factor of 100.

The precipitation of gas (He) in an Al-Li alloy (He) was studied by measuring the crystal parameter and the electrical resistivity, and by the examination of thin sections under the electron microscope. The important part played by dislocations in the generation and growth of bubbles was demonstrated, and it was shown also that precipitation of bubbles on the dislocation lattice could inhibit the process of recrystallisation.

The results of these studies were compared with observations on the swelling of uranium and an U-Mo alloy strongly irradiated between 400 and 700 °C.

In the case of cubic-phase alloys (U-Mo), the size and distribution of the bubbles are greatly influenced by the existence of a polygonisation lattice, formed before irradiation, inside the grains. During high-temperature annealing, the bubbles on the polygonisation lattice grow much faster than those which are scattered inside the crystal.

In the case of uranium metal, the bubbles are either scattered at random, or grouped in flat agglomerations that can give rise to transgranular cracks, according to the state of the metal and the irradiation temperature. At high temperature, intergranular decohesion is also observed.

Поведение урана под облучением

И. Адда *et al.*

Описаны основные результаты исследований образования дефектов в уране под действием деления при низкой температуре. Путем облучения при 20° К можно произвести количественное определение дефекта Френкеля, вызываемого делением. Анализ кривых изменения электрического удельного сопротивления позволяет установить точное распространение точек смещения (смещение Спайка) и механизм образования дефектов, обусловленных делением. Опыты по облучению при 77° К дали возможность уточнить и подтвердить различное поведение рекристаллизованного и холоднодеформированного урана.

Исследована диффузия редких газов в сплавах металл — редкий газ, полученных с помощью электрического разряда, и в образцах облученного урана. Выделение редких газов в вакууме объясняется механизмом простой диффузии только при очень низком содержании редкого газа (слабооблученный уран). При высоком же содержании газа (образцы, приготовленные с помощью электрического разряда) выделение газа происходит путем образования, роста и слияния пузырьков. В этом случае наблюдаемый коэффициент диффузии сильно отличается от истинного коэффициента и поэтому не может быть использован при расчетах разбухания.

Исследованы различные коэффициенты, определяющие процесс простой диффузии. Показано, в частности, что небольшая добавка молибдена может снизить коэффициент диффузии в 100 раз.

Изучено осаждение газа в сплаве алюминий — литий (гелий) путем измерения параметров кристаллической решетки и удельного электрического сопротивления, а также путем изучения тонких пластин в электронном микроскопе. Обнаружена важная роль дислокаций при зарождении и росте пузырьков. Кроме того, показано, что осаждение пузырьков на сетке дислокаций может остановить процесс рекристаллизации.

Результаты этих исследований сопоставлены с наблюдениями над разбуханием урана и сплавов уран — молибден, сильно облученных при температуре 400—700° С.

В случае сплавов с кубической структурой (уран — молибден) на распределение и размер пузырьков очень влияет наличие внутри зерен сетки полигонизации, образовавшейся перед облучением. При высокотемпературном отжиге пузырьки, расположенные на сетке полигонизации, растут значительно быстрее, чем пузырьки, находящиеся внутри кристалла.

В уране в зависимости от его фазового состояния и температуры облучения пузырьки распределены случайно или образуют плоские скопления, которые могут вызвать образование транскристаллических трещин. Кроме того, при высокой температуре отмечено нарушение межкристаллитного сцепления.

A/62 Francia

Comportamiento del uranio bajo la irradiación por Y. Adda et al.

Se exponen los principales resultados obtenidos en el estudio de la formación de defectos introducidos en el uranio por la fisión a baja temperatura. Por irradiación a 20 °K se ha podido evaluar el número de pares Frenkel producidos por cada fisión. El análisis de las curvas de variación de resistividad eléctrica ha permitido precisar la extensión de las espigas de desplazamiento y el mecanismo de creación de defectos debidos a la fisión. Irradiaciones a 77 °K han aportado datos suplementarios e indican un comportamiento diferente del uranio recristalizado y en estado de acritud.

Se ha estudiado la difusión de gases nobles a partir de aleaciones metal-gas noble obtenidas por descarga eléctrica y muestras de uranio irradiado. El desprendimiento de gases nobles en vacío no viene definido por un proceso de difusión simple más que en el caso en que la concentración de gas noble sea muy baja (uranio irradiado muy débilmente).

Por el contrario, cuando la concentración en gas noble es más alta (muestras preparadas por descarga eléctrica) el desprendimiento del gas se produce por

nucleación, crecimiento y coalescencia de burbujas; el coeficiente de difusión aparente es entonces muy diferente del coeficiente real y no puede ser utilizado en cálculos de hinchamiento.

En el caso de un proceso de difusión simple se han estudiado los diferentes factores que regulan el fenómeno. Se ha demostrado en particular que una pequeña adición de molibdeno podría reducir el coeficiente de difusión en un factor de 100.

Se ha seguido la precipitación de gas en la aleación Al-Li (He) mediante medida del parámetro de red, de la resistividad eléctrica y por examen de láminas delgadas al microscopio electrónico. Se ha puesto de manifiesto el papel importante de las dislocaciones sobre la nucleación y el crecimiento de burbujas. Se ha demostrado además que la precipitación de burbujas sobre la red de dislocaciones podía bloquear el desarrollo de la recristalización.

Se han comparado los resultados de estos estudios con las observaciones efectuadas sobre el hinchamiento del uranio y de las aleaciones U-Mo irradiadas fuertemente entre 400 y 700 °C.

En el caso de aleaciones en fase cúbica (U-Mo) la distribución y el tamaño de las burbujas están fuertemente influidos por la existencia en el interior de los granos de una red de poligonización formada antes de la irradiación. En el curso de recocidos de alta temperatura, las burbujas situadas sobre la red de poligonización, crecen mucho más deprisa que las que se distribuyen en el interior del cristal.

En el caso del uranio, según el estado del metal y la temperatura de irradiación, las burbujas se encuentran repartidas al azar o agrupadas en planos densos que pueden dar lugar a fisuras transgranulares. A alta temperatura se observa además una descohesión intergranular.

Effet de l'irradiation neutronique sur divers combustibles de la filière graphite-gaz

par M. Englander, J. Laniesse, J. Lehmann, C. Allain et H. Aubert*

La recherche des lois qui régissent les effets de l'irradiation neutronique sur un matériau combustible ne peut se faire que sur des échantillons de petites dimensions pour lesquels il est possible de fixer les principaux facteurs chacun séparément (température, contrainte, gradient thermique, etc.). Mais du fait de la complexité de l'interaction des phénomènes entre eux, et de l'hétérogénéité des conditions d'irradiation à l'intérieur d'un même élément combustible, le comportement global de celui-ci ne peut valablement s'apprécier que par des irradiations sur des éléments de vraie grandeur.

TECHNIQUES D'ESSAIS

Les canaux disponibles des réacteurs français EL3, G2 et G3 ont été chargés avec des éléments combustibles expérimentaux (dans lesquels la nuance était différente de celle du jeu normal). La forme et les dimensions extérieures étaient identiques à celles des éléments du jeu normal; par contre, les diamètres intérieurs, les enrichissements et, le cas échéant, le débit du fluide caloporteur pouvaient subir des modifications importantes. Le tableau 1 résume les conditions d'irradiation normale des éléments combustibles formant le jeu du réacteur. On voit d'après ce tableau que les irradiations sont caractérisées:

a) Dans EL3, par une vitesse d'irradiation élevée sous une pression extérieure et une température faibles;

b) Dans G2, par une pression extérieure élevée (15 kg/cm²) et une température relativement élevée.

Le tableau 2 donne en exemple la carte de températures, en régime stationnaire, d'un élément combustible placé dans le flux maximal, en fonction de son enrichissement et de son épaisseur.

Les observations après irradiation ont été principalement axées sur les déformations globales de l'élément combustible: flèches, variations de longueur et de diamètre. Ont été également examinées et évaluées les déformations de surface (peau d'orange, excroissances) et les variations de volume et la structure.

ALLIAGES IRRADIÉS

Le tableau 3 groupe quelques-uns des alliages étudiés. Ils ont été classés en deux catégories: les alliages à faibles teneurs en éléments d'addition (moins de 2 000 ppm) [1, 2] et les alliages uranium-molybdène (0,5 à 3% en poids) [3 à 7].

Les premiers ont un coût en réactivité très faible, mais nécessitent des traitements de trempe dont les conditions doivent être adaptées chaque fois à la géométrie de l'élément et à la composition du matériau. Les alliages uranium-molybdène ont une microstructure plus fine et plus homogène et, par ailleurs, des caractéristiques mécaniques élevées à haute température, ce qui leur confère un avantage dans le cas d'éléments tubulaires soumis à une pression externe.

* Commissariat à l'énergie atomique.

Tableau 1. Conditions d'irradiation

	EL3	G2-G3
Fluide caloporteur (nature)	Eau lourde	Gaz carbonique
Température de sortie	40 °C	340 °C
Pression	2 kg/cm ²	15 kg/cm ²
Débit	2,8 kg/s	0,7 kg/s
Orientation des canaux	Verticale	Horizontale
Nombre de cartouches dans un canal	4	28
Longueur du combustible	325 mm	280 mm
Diamètre extérieur maximal	29,5 mm	31 mm
Diamètre intérieur	23,3 mm	0 mm
Taux en ²³⁵ U	1,6%	0,71%
Puissance spécifique maximale	35 W/g	3,8 W/g
Flux de chaleur superficiel	200 W/cm ²	55 W/cm ²
Température point chaud U	350 °C	600 °C
Température point froid U	240 °C	470 °C
Nuance courante	U-Mo 2%	Sicral F ₁
Flux moyen en neutrons thermiques	5,6 × 10 ¹³ n/cm ² s	1,7 × 10 ¹³ n/cm ² s

Tableau 2. Carte de températures

	120°C	160	200	240	280	320	360	400	440	480	520	560	600 ext	Ø int.	
EL3	Sicral F2													29,5	23,3
EL3	Uraité/β			Sicral F1										29,5	14
EL3					U 16 Mo 0,5-1-13-2%									29,5	23,3
EL3					U 135 Mo 1-15-2-3%									29,5	23,3
G2G3										U 16 Mo 0,5-1%				31	23,5
G2G3									U 16 Mo 0,5-1-15-2%					28	20
G2G3										U 135 Mo 0,5-1%				31	16,5
G2G3										U Mo 0,5-0,8-1-1,5%				28	0
G2G3										Sicral F1/F2				31	0
EL3								U 16 Mo 1%						29,5	13

Tableau 3. Composition des alliages (% poids)

Nuances	Fe	Cr	Si	Al	Mo
U technique	0,01	0,002	0,005	0,01	—
Sicral F ₁	0,02-0,04	0,005-0,015	0,005-0,015	0,05-0,09	—
Sicral F ₂	0,02-0,04	0,01-0,03	0,03-0,05	0,07-0,09	—
U-Mo	0,005	—	0,005	0,01	0,5-0,8
U-Mo	0,005	—	0,005	0,01	1,1-1,3
U-Mo	0,005	—	0,005	0,01	1,5
U-Mo	0,005	—	0,005	0,01	2

COMBUSTIBLES A FAIBLES TENEURS

a) Uranium de pureté technique, traité

Des barreaux, diamètre 31 mm, ont été irradiés dans G2 jusqu'à 700-800 MWj/t sans déformations préjudiciables. Au-delà, la température s'élevant dans le combustible, entre 450 et 550 °C, et les grains n'ayant pu subir qu'un affinage insuffisant, il en résulte des excroissances superficielles dangereuses. Des éléments tubulaires ont subi dans EL3 un taux de combustion de 3 700 MWj/t avec des déformations assez faibles. Il faut souligner que la gaine en aluminium des cartouches EL3 possède à la température de 100 °C des caractéristiques mécaniques suffisantes pour limiter les déformations dues à la croissance. On observe en effet que la peau d'orange est moins importante que pour les cartouches G2 possédant une gaine en magnésium, chaude.

b) Sicral F₁

Ce combustible, après trempe à l'eau à partir de 720 °C, est constitué de grains dont la taille est de 0,30 mm. Industriellement, trois modes de traitement thermique ont été utilisés: a) chauffage en bain de sel suivi d'immersion rapide dans un bac d'eau; b) chauffage puis trempe du barreau entier par un inducteur douche; c) trempe au défilé par passage dans un inducteur puis dans un collier douche.

Il a été constaté [8] que les combustibles trempés au défilé ont une texture nettement plus faible et plus homogène que ceux traités par les deux autres méthodes. Il en résulte un comportement différent sous irradiation.

Dans le réacteur EL3, dans une plage de température 150-320 °C, les déformations restent faibles même jusqu'à 2 500 MWj/t.

Dans le réacteur G2 (410-530 °C et 480-600 °C) les déformations sont un peu plus importantes; la différence de textures entre le bord et le centre des barreaux traités en bain de sel provoque, après 1 200 MWj/t, une déformation en cupule des extrémités, (fig. 1). L'examen macrographique (fig. 2) d'une extrémité montre un grain très déformé et perturbé dans les parties les plus froides (fig. 3a et b), alors que la forme des grains n'a que très peu varié dans les zones les plus chaudes (fig. 3c et d) où la croissance anisotrope des cristaux α est faible. Si, par suite d'une incursion accidentelle, la température d'une zone s'est élevée temporairement au-dessus du point de transformation α/β , elle présente après refroidissement une structure à grains basaltiques grossiers et fortement fissurés (fig. 4).

c) Sicral F₂

Ce combustible, qui contient davantage d'éléments d'addition, nécessite une trempe étagée pour assurer son affinage. La taille moyenne du grain est de 0,2 mm et l'alliage obtenu possède une résistance mécanique supérieure à celle du Sicral F₁ [2]. En outre, son orientation préférentielle n'est guère détectable.

Après irradiation dans EL3 (4 200 MWj/t à 120-180 °C) et dans G2 (> 1 500 MWj/t à 480-600 °C), on n'a pas observé de déformations appréciables. Bien que son traitement thermique soit plus difficile à réaliser industriellement, cet alliage a un meilleur comportement en pile que le Sicral F₁ (fig. 5).

COMBUSTIBLES EN ALLIAGE URANIUM-MOLYBDÈNE

a) Alliage à 0,5% de Mo

Il est caractérisé par un grain grossier de l'ordre de 0,5 mm qui peut être affiné par une trempe étagée de

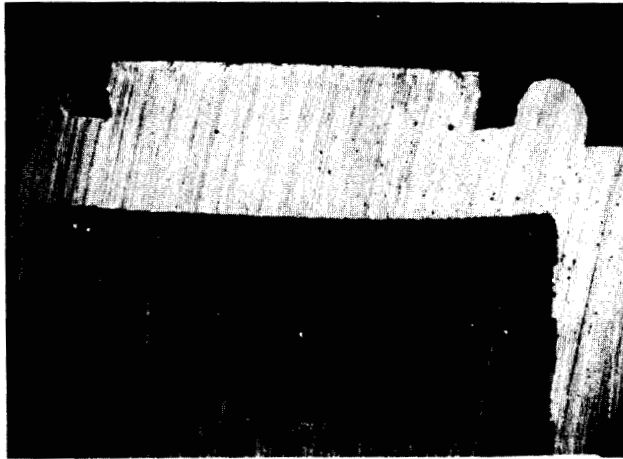


Figure 1. Extrémité du barreau G2-Sicral F₁, 1 200 MWj/t

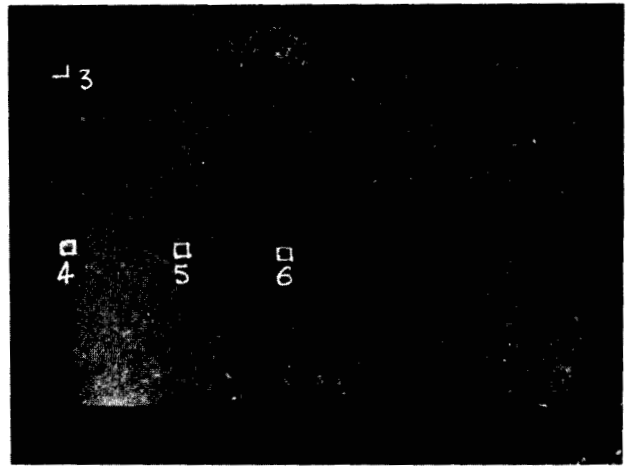


Figure 2. Macrographie de l'extrémité du barreau G2-Sicral F₁, 1 200 MWj/t

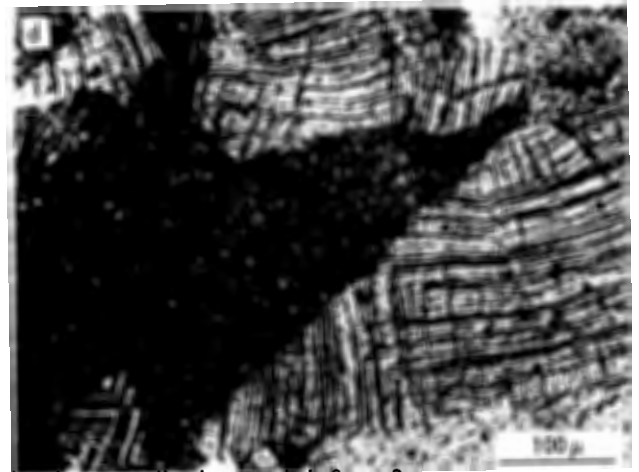
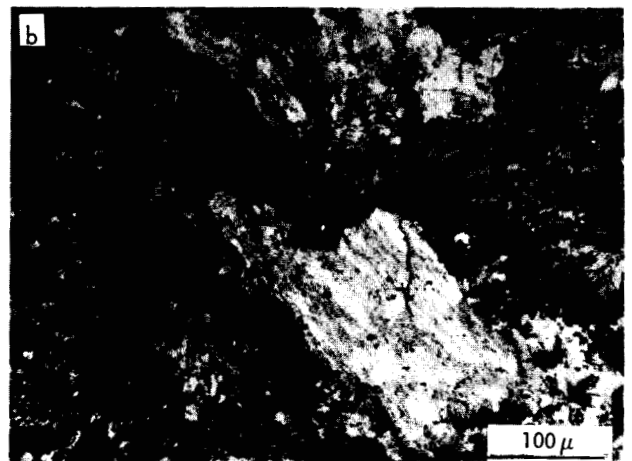
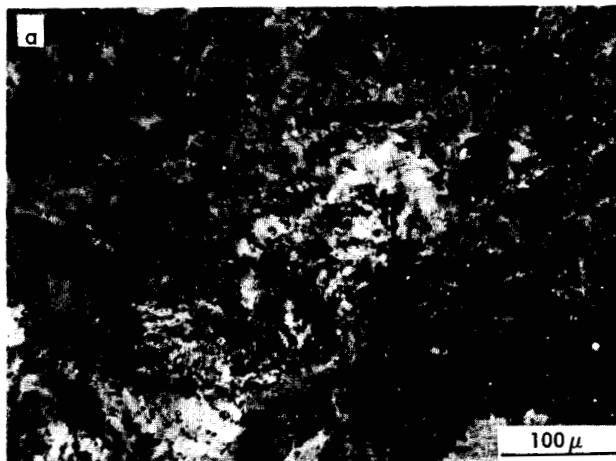


Figure 3. Évolution de la structure entre le bord et le centre d'un barreau de la figure 2
a et b: parties les plus froides; c et d: parties les plus chaudes

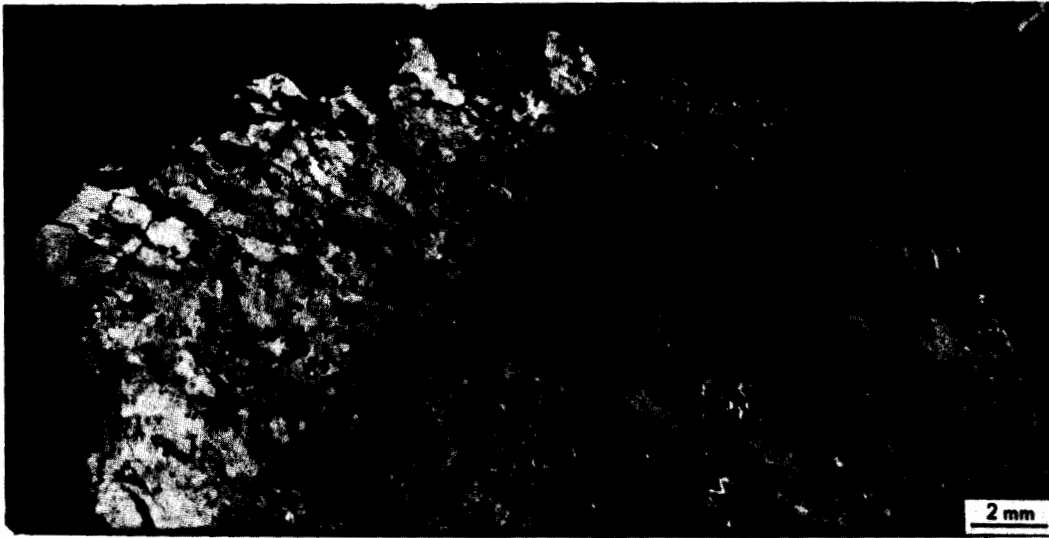


Figure 4. G2-Sicral F₁, passage en phase β

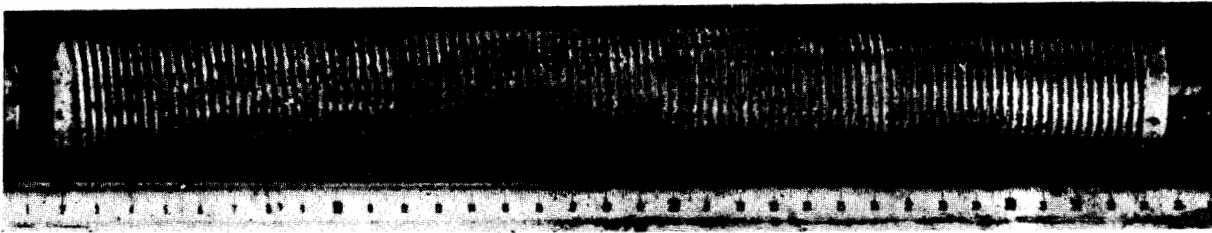


Figure 5. EL3-Sicral F₂, 4 200 MWj/t



Figure 6. EL3-U-Mo 0,5%, 5 300 MWj/t: coupe longitudinale d'un tube

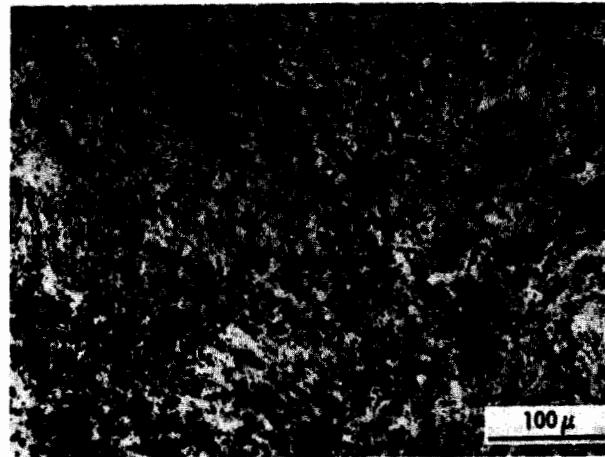


Figure 7. G2-U-Mo 0,5%, 3 000 MWj/t, 430 °C: partie poreuse

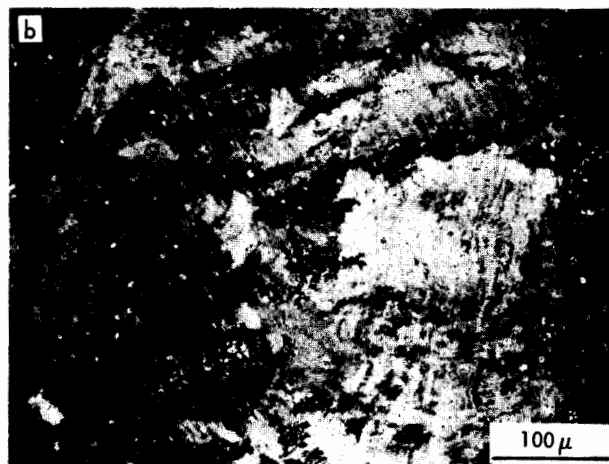
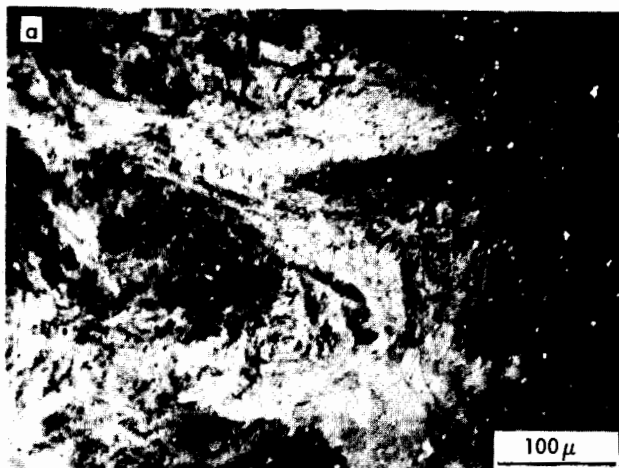


Figure 8. Coupe transversale d'un barreau G2-U-Mo 5%, 1 500 MWj/t. Évolution de la structure
a: Bord, 430 °C; b: Milieu, 500 °C;

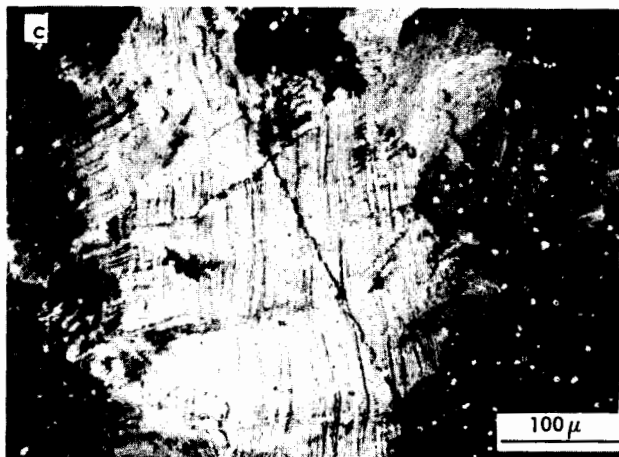


Figure 8. c: Centre, 580 °C

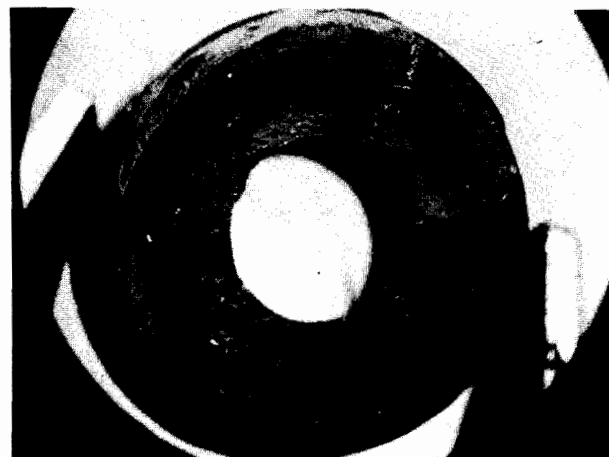


Figure 9. EL3-U-Mo 1%, 4 000 MWj/t: zone médiane poreuse

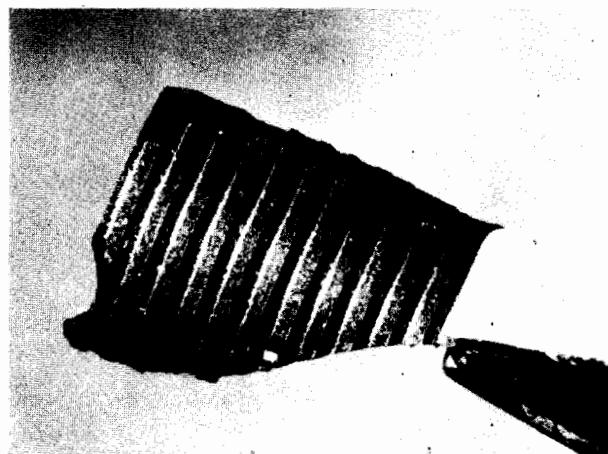


Figure 10. EL3-U-Mo 1,5%, 7 100 MWj/t: surface externe



Figure 11. G2-U-Mo 1,5%, 5 000 MWj/t: diminution du diamètre

la phase β . Des cartouches brutes de coulée et traitées, irradiées dans EL3 (à 250-370 °C) ont atteint 7 500 MWj/t sans déformations. On constate cependant une légère flèche (2 mm sur 330 mm) et des déformations de surface dont l'amplitude est du même ordre de grandeur que la taille des grains (fig. 6). Des cartouches irradiées dans G2-G3 ont atteint 4 200 MWj/t (à 400-530 °C) et 3 000 MWj/t (à 430-580 °C) sans présenter de flèches ou de déformations locales. La surface présente des irrégularités d'environ 0,5 mm d'amplitude. Sur une coupe micrographique transversale d'un élément irradié à 430-580 °C, on décèle une couronne d'environ 1 mm de largeur, assez poreuse (fig. 7), qui s'étend sur toute la longueur de l'élément et qui semble suivre une surface isotherme dont la température se situe entre 430 et 450 °C. Les examens micrographiques d'une coupe transversale du barreau montrent des déformations et des fragmentations des grains dont l'importance croît du centre au bord. La température maximale à laquelle est décelée une évolution structurale demeurant liée à la croissance est de l'ordre de 525 °C (fig. 8).

b) Alliage à 1,1% de Mo

Les alliages contenant 1,1% de Mo possèdent une microstructure à pseudo-grains α très fins (0,10 mm) constituée par les deux phases lamellaires α et γ [4, 7]. Leur taux de combustion atteint 10 500 MWj/t dans EL3 (260-400 °C) sans qu'on observe d'autres défauts qu'une légère ovalisation: sur les surfaces internes et externes des tubes, on remarque de fines aspérités qui correspondent vraisemblablement à la croissance individuelle des pseudo-grains α . Des cartouches irradiées jusqu'à 5 500 MWj/t ne présentent aucune déformation.

Dans G2, la même nuance irradiée à 430-580 °C jusqu'à 2 700 MWj/t, et à 400-530 °C jusqu'à 4 800 MWj/t ne présente aucune déformation sauf un léger allongement longitudinal de l'ordre de 1%. Par contre, des irradiations dans EL3 à 260-600 °C jusqu'à 4 000 MWj/t conduisent à une légère augmentation d'épaisseur de paroi, la surface intérieure reste parfaitement lisse, la surface extérieure accuse une légère rugosité, mais l'élément entier ne présente aucune déformation. Une couronne de 1 mm de largeur environ apparaît à la mi-épaisseur de la paroi du tube (fig. 9); cette zone cylindrique se prolonge tout le long de l'élément (comme dans le cas de la nuance à 0,5% irradiée dans G2); elle semble suivre une isotherme dont la température se situe entre 420 et 450 °C et apparaît poreuse et friable.

c) Alliage à 1,5% de Mo

Cet alliage a constitué le combustible des premiers jeux d'EL3, et s'est trouvé irradié jusqu'à un taux de 4 500 MWj/t à 260-400 °C sans qu'aucune déformation globale n'apparaisse. Certains éléments ont été irradiés jusqu'à 7 100 MWj/t sans montrer davantage de déformations (fig. 10). Irradiés dans G2 à 430-585 °C jusqu'à 4 000 MWj/t, les combustibles de cette nuance confirment leur excellente tenue; seuls

les tubes minces (4 mm d'épaisseur) irradiés à 400-530 °C jusqu'à 5 000 MWj/t subissent dans leur partie médiane une diminution de diamètre de 10% (fig. 11), mais ils ne présentent aucune flèche ni déformations de surface intérieure ou extérieure.

d) Alliages à 2 et 3% de Mo

Des cartouches ont été irradiées dans EL3 jusqu'à des taux de 4 000, 6 000 et 9 000 MWj/t sans présenter de déformation.

Les observations de microstructure des alliages de teneurs 1,1 à 3% de Mo irradiés montrent une distorsion importante des lamelles γ dans les pseudo-grains α , la courbure de ces lamelles est due à la croissance individuelle des pseudo-grains α (fig. 12). A 600 °C on n'observe plus de distorsion des lamelles, mais au contraire une sphéroïdisation; à cette température, il n'y a plus de croissance.



Figure 12. EL3-U-Mo 1,5%, 2 500 MWj/t: distorsion des lamelles

DISCUSSION

Dans tous les alliages à faibles teneurs en éléments d'addition, le matériau contient toujours une quantité importante de phase α . Donc en plus du gonflement on retrouvera les inconvénients de la phase orthorhombique: croissance et fragilisation excessives. Ces inconvénients sont plus ou moins marqués suivant la nature des alliages.

Les manipulations après irradiation, notamment les usinages et prélèvements, montrent que le métal est extrêmement fragile, même après un faible taux de combustion. L'observation de déformations importantes sans rupture sur des éléments combustibles dans le réacteur montre que dans certaines conditions (déformations lentes sous flux de neutrons), le métal possède une grande plasticité. Il est nécessaire d'éviter l'application brutale de contraintes importantes

Tableau 4. Mesures de densité (alliage à 1% de Mo)

Densité après irradiation	Échantillon 1		Échantillon 2		Échantillon 3	
	17,88		17,93		17,95	
Recuit à	500 °C		550 °C		600 °C	
	<i>d</i>	$\frac{\Delta V\%}{V_0}$	<i>d</i>	$\frac{\Delta V\%}{V_0}$	<i>d</i>	$\frac{\Delta V\%}{V_0}$
Durée: 50 h	17,88	0	17,80	0,77	17,56	2,22
150 h	17,88	0	17,78	0,85	17,46	2,79
350 h	17,86	0,11	17,76	0,99	17,39	3,24

(chocs, variations rapides de températures) qui conduisent à une fissuration du matériau.

Sous des pressions externes de moins de 0,2 kg/mm², les tubes minces (3 à 4 mm d'épaisseur) laissent apparaître, à la longue, des ovalisations et des diminutions de diamètre. Il est à remarquer que, même dans ce cas, la pression du fluide caloporteur maintient parfaitement la gaine en contact étroit avec le corps du combustible.

Les déformations peuvent être considérablement diminuées par les gaines et les systèmes de centrage des éléments combustibles dans les canaux, malgré leur relatif manque de rigidité.

En ce qui concerne la croissance, nous constatons que celle-ci est macroscopiquement peu apparente si le grain demeure suffisamment fin et ne développe pas d'orientations préférentielles accentuées. Nous avons constaté, pour les matériaux les plus susceptibles de présenter ces phénomènes (matériaux ayant subi la trempe directe de β), des allongements ou raccourcissements de quelques pour cent et des déformations d'extrémités. Ceci montre la nécessité de maîtriser les conditions de traitements thermiques de manière à éviter le plus possible l'orientation préférentielle.

Au point de vue gonflement, nos observations sur les alliages d'uranium irradiés sous forme d'éléments combustibles de vraie grandeur nous ont montré que ceux-ci n'accusent qu'une faible tendance à se gonfler.

Des mesures de densité sur les alliages à 1% Mo irradiés jusqu'à 10 500 MWj/t ont montré un accroissement de volume de 3,2%, valeur qui correspond approximativement au volume des produits de fission solides pour un taux de combustion de 1%. Des recuits à 450, 500, 550, 600, 700 et 725 °C ont été effectués successivement sur des échantillons prélevés sur cet élément. Les durées des recuits étaient de 50, 150 et 350 heures. Le tableau 4 et la fig. 13 montrent la variation de volume en fonction de la température de recuit; jusqu'à 550 °C, les recuits

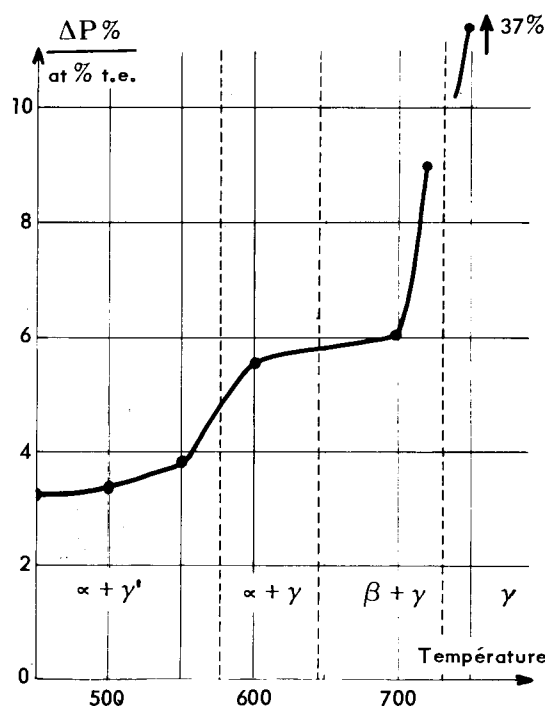


Figure 13. EL3-U-Mo 1%, 10 500 MWj/t: variation de la densité en fonction de la température de recuit

n'apportent qu'une variation de volume supplémentaire négligeable; après recuit à 600 et 700 °C, la variation de volume atteint environ 3%; à 725 °C, elle devient très importante, l'alliage étant constitué à cette température par une forte proportion de phase γ .

Des mesures de densité faites sur l'alliage à 1,5% de Mo, irradié dans G2 jusqu'à 3 500 MWj/t, ont montré un accroissement de volume de 2,1%. Les recuits isothermes ont été effectués sur quatre échantillons distincts aux températures respectives de 500, 550, 600 et 650 °C pendant 200 heures. Les variations de volume sont reportées dans le tableau 5.

Tableau 5. Mesures de densité (alliage à 1,5% de Mo)

Échantillon	Température de recuit (°C)	Densité avant recuit (g/cm ³)	Densité après recuit (g/cm ³)	$\frac{\Delta V}{V_0}$ (%)
N° 2	500	18,08	18,00	0,44
N° 1	550	18,06	17,91	0,84
N° 3	600	18,07	17,72	1,97
N° 4	650	18,04	17,64	2,28

Après recuit à 600 °C, l'accroissement de volume de l'alliage à 1% de Mo, 10 500 MWj/t, et de l'alliage à 0,5% de Mo, 3 500 MWj/t, demeure faible et équivalent, respectivement 7,25 et 4%. Cependant, il n'est pas certain qu'un recuit sur échantillon irradié à basse température apporte le même accroissement qu'une irradiation directe à une température équivalente à celle du recuit.

Par contre, pour l'alliage à 1,1% de Mo irradié à 260-600 °C (4 000 MWj/t), la densité s'est abaissée de 10%. Cet accroissement de volume s'est trouvé localisé non vers la paroi interne la plus chaude mais à mi-épaisseur; cette zone médiane est le siège d'un phénomène de cavitation correspondant à l'apparition de porosités de grandes dimensions. Le volume des porosités est tel qu'il est difficile de l'attribuer aux seuls gaz de fission; il est probable que ce phénomène soit dû à une interaction de la croissance et de l'accumulation de ces gaz. La température critique de 420-450 °C correspond au maximum d'accroissement de volume mis en évidence par Granata et Saraceno [10] d'après les résultats de Pugh [11]. Jusqu'à maintenant, nous n'avons pas observé ce phénomène sur les alliages à faibles teneurs, mais des essais sont en cours pour établir une comparaison.

CONCLUSION

Des éléments combustibles constitués par des alliages d'uranium de compositions et de structures très différentes ont été irradiés dans un domaine de températures relativement large: 150-600 °C.

De l'ensemble des résultats, on peut tirer différentes conclusions:

1. Les déformations du combustible, et spécialement les déformations de surface, sont limitées par l'effet de rétreint dû à une gaine, de résistance mécanique même faible.

2. Les déformations de surface liées à la croissance sont pratiquement inexistantes lorsque la taille des grains est inférieure à 0,2 mm. Une taille de grain de l'ordre de 0,5 mm permet d'atteindre sans déformation dangereuse des taux de combustion de 2 000 à 5 000 MWj/t, suivant le type de réacteur.

3. La température à laquelle la croissance devient faible est voisine de 525 °C; elle semble indépendante de la nature de l'alliage.

4. Les orientations préférentielles induites lors du traitement thermique des éléments peuvent conduire à des allongements, raccourcissements et déformations d'extrémités gênants.

5. Il n'a pas été constaté de gonflement gênant au cours de ces essais sur éléments combustibles.

6. Sous irradiation, les matériaux combustibles peuvent subir des déformations importantes sans rupture (aplatissement de tubes), alors qu'après leur sortie de pile ils accusent une grande fragilité.

7. Pour aucun alliage il n'a été observé de grossissement de grain, même lorsque la température d'irradiation a atteint 600 °C.

Les essais d'irradiation ont montré que pour les piles fonctionnant avec de l'uranium métallique, à des températures inférieures ou égales à 600 °C, il est possible d'atteindre des taux d'irradiation élevés, compatibles avec l'utilisation économique de l'uranium naturel.

Plusieurs alliages, différents par leurs tailles de grains, leurs propriétés mécaniques, leurs modes d'élaboration, sont utilisables. La détermination du matériau le plus convenable pour un réacteur dépend principalement de la forme de l'élément, de la température et des contraintes externes qui lui sont appliquées.

Les alliages à faibles teneurs, traités thermiquement, peuvent être avantageusement utilisés pour des éléments combustibles de forme simple soumis à des contraintes faibles (barreaux) [12].

Les alliages d'uranium-molybdène présentent par rapport aux précédents l'avantage de ne pas nécessiter de trempe à partir de la phase β , qui risquerait de leur communiquer certaines textures d'orientation. Leur haute résistance mécanique à température élevée les destine particulièrement à une utilisation sous forme de tubes soumis à une forte pression extérieure.

BIBLIOGRAPHIE

1. Aubert, H. et Gerland, J., *L'affinage du grain de l'uranium à l'aide de faibles additions et de traitements thermiques*, Mémoires sci. rev. met., LVI, 4, 394-402 (1959).
2. Aubert, H., Lanieste, J. et Le Bret, P., *Propriétés mécaniques des alliages à faible teneur*, Mémoires sci. rev. met., à paraître.
3. Lehmann, J., *Étude des processus des transformations dans les alliages uranium-molybdène de teneur 0,5 à 4% en poids de molybdène*, Thèse Univ. Paris, rapport CEA 1261 (1959).
4. Lehmann, J. et Azam, N., *Germination des phases β et α dans les alliages uranium-molybdène*, J. mat. nucl., 10, 2, 73-89 (1959).
5. Lehmann, J. et Decours, J., *Morphologie du pseudo-grain α des alliages uranium-molybdène dans un état proche de l'équilibre*, J. mat. nucl., à paraître.
6. Decours, J., Fabrique, B. et Peault, B., *Comportement au cyclage thermique et stabilité thermique des alliages uranium-molybdène de faibles teneurs en molybdène*, rapport CEA 2 289 (1963).
7. Lehmann, J. et Decours, J., *Propriétés des alliages uranium-molybdène de faibles teneurs (0,5 à 3%) utilisables comme matériaux combustibles*, rapport CEA, à paraître.
8. Lanieste, J., Meriel, P. et Engländer, M., *Étude aux neutrons de la texture cristalline de barreaux d'uranium*, J. mat. nucl., 2, 1, 69-74 (1960).
9. Engländer, M., Stohr, J. A., *Properties of Reactor Materials and the Effect of Radiation Damage*, Proceedings of the International Conference, Berkeley, England, Butterworths, Londres, 489-504, 1961.
10. Granata, S. et Saraceno, F., *The Relationship between Burn-up, Temperature, and Swelling in Alpha Uranium*, J. mat. nucl., 9, 3, 367-368.
11. Pugh, S. F., *Swelling in Alpha Uranium due to Irradiation*, J. mat. nucl., 177-199, 4, 2 (1961).
12. Lanieste, J. et Aubert, H., *Développement récent des alliages d'uranium à faibles teneurs*, rapport CEA, à paraître.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/97 France

The effect of neutron irradiation on certain fuels used in gas-graphite type reactorsBy M. Englander *et al.*

The behaviour of natural-uranium fuels in the shape of rods and tubes after irradiation in several French reactors was studied.

Two categories of uranium alloys were investigated: alloys containing from 0.5% to 3% by weight of molybdenum; and alloys obtained by the addition to nuclear-purity uranium of less than 1 500 ppm of elements such as iron, aluminium, chromium and silicon in the metallic state.

The tests were carried out on two types of fuel element: one canned with a magnesium alloy and cooled by carbon dioxide under pressure (in French reactors G2 and G3), the other canned with aluminium and cooled by heavy water (in the EL3 reactor). Each of these elements had the same outside form as the standard elements used in the reactors, but the enrichment and thickness of the fuel were adjusted to meet widely differing irradiation conditions.

The post-irradiation examinations described in the paper involved techniques of metrology, radiography and density measurements before and after isochronic annealing, as well as macrographs or optical and electronic micrographs.

The experimental results obtained reflect the changes in the internal and external structures of the full-size fuel elements; they are discussed in terms of the combined effects of pressure, temperature and burn-up on the morphological state, on the isotropy and on the mechanical characteristics of the initial polycrystalline aggregate.

An analysis of the results makes it possible to deduce the various advantages of un-enriched metallic fuels designed to operate with a hot-point of around 600 °C in reactors of the gas-graphite type, and for a length of time corresponding to an output of 4 500 MWd/t.

A/97 Франция

Влияние нейтронного облучения различных видов топлива в газо-графитовых реакторахM. Энгландер *et al.*

Свойства различных видов уранового топлива, изготовленных в форме стержней и трубок, были исследованы после облучения их в различных французских реакторах.

Таким методом были исследованы два типа сплавов урана: сплавы, содержащие от 0,5 до 3 вес. % молибдена, и сплавы, полученные в результате добавления к урану ядерной часто-

ты не более 1,5% металлов, таких, как железо, алюминий, хром и кремний.

Исследования, проводились на двух тепловыделяющих элементах: одни в оболочке из сплава магния и охлажденные сжатым углекислым газом (в реакторах G-2, G-3), другие в оболочке из алюминия и охлажденные тяжелой водой (в реакторе EL-3). Внешняя геометрическая форма этих элементов не отличается от формы обычных элементов этих реакторов, но коэффициент обогащения и толщина тепловыделяющих элементов были изменены для того, чтобы в случае необходимости получить различные условия облучения.

Испытания материалов после облучения проводились с помощью следующих методов: метрологии, радиографии, измерения плотности до и после изохронного обжига, а также с помощью макро- или микрографических, оптических и электронных методов.

Полученные результаты исследований говорят об изменении внутреннего и внешнего строения тепловыделяющих элементов; обсуждалось влияние облучения в различных условиях давления, температуры и глубины выгорания на морфологическое состояние, изотропию и механические свойства первоначального поликристаллического материала.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о различных преимуществах металлического необогащенного топлива, предназначенного для работы в реакторах с графитовым замедлителем и газообразным теплоносителем при температуре близкой к 600° C в течение времени, необходимого для достижения выгорания энергии в размере 4500 Мвт·сутки/т.

A/97 Francia

Efectos de la irradiación neutrónica sobre varios combustibles del sistema grafito-gaspor M. Englander *et al.*

El comportamiento de los combustibles, a base de uranio natural, en forma de barras y tubos, se ha examinado después de irradiación en varios reactores franceses.

Se han estudiado dos tipos de aleaciones de uranio: por un lado, una con contenidos de molibdeno en peso de 0,5 a 3%; y por otro, otras obtenidas adicionando al uranio nuclearmente puro contenidos inferiores a 1 500 ppm de elementos metálicos tales como hierro, aluminio, cromo y silicio.

Las experiencias se han realizado con dos tipos de elementos, uno de ellos con vainas de aleaciones de magnesio refrigerados por gas carbónico a presión (caso de G2 y G3), otros con vainas de aluminio y refrigerados por agua pesada (caso del EL3). Todos los elementos tenían la misma geometría exterior

que el juego de elementos normales de estos reactores, pero el enriquecimiento y el espesor del combustible fue adaptado para obtener condiciones de irradiación diferentes.

Los exámenes post-irradiación que se describen, han necesitado técnicas de metrología, radiografía, medidas de densidad antes y después de recocidos isócronos, así como de macrografía ó micrografía óptica y electrónica.

Los resultados experimentales así obtenidos muestran la evolución de la estructura interna y externa

del combustible a plena escala; se discuten en función de los efectos combinados de la presión, la temperatura y el quemado sobre el estado morfológico, sobre la isotropía y sobre las características mecánicas del agregado policristalino inicial.

El análisis de los resultados hace posible deducir varias ventajas de un combustible metálico no enriquecido destinado a funcionar con un punto caliente próximo a los 600 °C en reactores del sistema grafito-gas, durante un período de funcionamiento correspondiente a una liberación de energía de 4 500 MWd/t.

The irradiation behaviour of uranium and uranium alloy fuels

By R. S. Barnes, R. G. Bellamy, B. R. Butcher and P. G. Mardon*

The UK nuclear power programme involves the construction by 1969 of "Magnox" reactors fuelled with metallic uranium which will produce nearly 5 000 MW of electricity. The economics of this system have been assessed on a target mean fuel irradiation of 3 000 MWd/t, to which the swelling behaviour of unalloyed uranium originally seemed a possible limitation. Thus there has been an incentive to continue work on metallic fuels to ensure and extend the mean fuel endurance. At Harwell, the swelling behaviour of uranium and uranium alloys has been studied after irradiation in sodium-filled capsules, by investigating their physical metallurgy, and by fundamental studies of the behaviour of inert gases in various metals. It is believed that significant advances in the understanding and control of the swelling process have been made since earlier investigations and interpretations were summarised at the last Geneva Conference [1].

BASIC MECHANISMS OF GROWTH AND SWELLING

Irradiation growth

During irradiation below about 500 °C a uranium crystal extends in the $\langle 010 \rangle$ direction and contracts in the $\langle 100 \rangle$ direction with no change in volume. Polycrystalline uranium with a preferred orientation thus changes its shape during irradiation. It has been proposed that this growth results from the large number of vacancies and interstitials created by the passage of a fission fragment through the crystal. Above about 500 °C self-diffusion is sufficiently rapid for these point defects to be annihilated, but at lower temperatures they aggregate into flat monolayer plates which can be observed by transmission electron microscopy [2]. Stresses due to anisotropic thermal expansion in the fission spike force the vacancies and interstitials to aggregate on different crystal planes [3]. Elongation, which is due to interstitial clusters, is therefore in the direction of minimum thermal expansion, $\langle 010 \rangle$, and contraction, which is due to collapsed vacancy clusters, is in the direction of maximum thermal expansion, $\langle 100 \rangle$. This correlation of the direction of irradiation growth with the direction of minimum thermal expansion has been observed in other anisotropic lattices [3],

* UKAEA, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berkshire.

and measurements of total dislocation loop areas in irradiated uranium are in approximate agreement with the growth observed [2].

Buckley [3] predicts that as the fission rate increases there will be proportionately less mutual annihilation; the temperature at which irradiation growth becomes negligible should therefore also increase with increasing fission rate.

This mechanism suggests no simple way to eliminate the basic growth process and the remedy for changes in shape is sought in producing uranium of small grain size and minimum total preferred orientation.

Gaseous fission product swelling

Irradiation swelling is a net volume increase due chiefly to the gaseous fission products xenon and krypton which at reactor operating temperatures tend to precipitate to form gas bubbles. The gas pressure in these bubbles decreases as their radius increases, so that as the bubbles enlarge the rate of volume increase shows a greater than linear dependence on the rate of gas generation [4]. Any reduction in the number of bubbles enhances this effect and eventually breakaway swelling occurs when the gas bubbles become an appreciable fraction of the total volume with eventual coalescence to form inter-connected bubbles; most of the gas is then released from the metal. Three forms of breakaway swelling can be distinguished: (a) breakaway in the matrix; (b) breakaway at the grain boundaries which trap some of the gas and where larger bubbles form; and (c) an enhanced grain boundary swelling effect which occurs at intermediate temperatures and is believed to be associated with irradiation growth.

The inert gases are extremely insoluble in solids; xenon and krypton atoms formed by fission rapidly supersaturate the uranium and precipitate to form embryo gas bubbles on any suitable nuclei, e.g., point defect clusters and dislocation lines. Above 500 °C in alpha-phase uranium there are few point defect clusters and nucleation will occur primarily on dislocation lines, grain boundaries and twin boundaries. There is the additional possibility that the gas nucleates "homogeneously", i.e. by the association of gas atoms colliding during random walk diffusion.

Since swelling is least when the gas pressure is high, i.e., when the bubbles are small, swelling would

be reduced by increasing the number of heterogeneous nuclei if there was no subsequent coarsening. The gas bubbles can grow only when vacancies are available [5]; these are plentiful above about 450 °C but a more important limitation to bubble growth is the ability of the gas to redistribute within the metal.

A gas bubble can migrate through the crystal by the surface diffusion of the metal atoms from the leading to the trailing edge of the bubble. A driving force would cause a more rapid migration than Brownian motion alone. Barnes and Mazey [6] have observed movement of helium bubbles in copper foils by pulse-annealing in the electron microscope; the driving force in this instance arose from the large thermal gradient produced during the pulse heating. The measured bubble velocities (v) agreed with those calculated from the known surface coefficient (D_s) [7] and the formula

$$v = \frac{1}{8\pi} \frac{D_s}{kT} \left(\frac{a_0}{r} \right)^4 F$$

where a_0 is the lattice parameter of a f.c.c. crystal and F the driving force on a bubble, radius r ; k is Boltzmann's constant and T the absolute temperature. F in this instance was proportional to the volume of the bubble and produced observed bubble velocities which were inversely proportional to their radii.

The bubbles were observed to move within 100 Å of the surface of the foil and to remain close to other bubbles with no observable alteration in size. Even when a dislocation line joined bubbles to the free surface or to one another, there was no detectable leakage of gas. It was concluded that the bubble coarsening processes proposed by other workers in which inert gas atoms redissolve and diffuse singly from one bubble to another did not take place in this instance even at about 800 °C or when there were dislocations to assist such diffusion.

Barnes and Mazey observed that when bubbles came into actual contact coalescence occurred and the surface area of the combined bubble was equal to the sum of the surface areas of the combining bubbles, i.e. there was a net volume increase. This is a necessary consequence if the pressure (p) in the bubble is inversely proportional to the bubble radius (r) as it is if the surface energy restraint is balanced by the gas pressure ($p = \frac{2\gamma}{r}$) and demonstrates

the importance of retaining the gas in a large number of small bubbles if swelling is to be minimized. The rapidity with which this equilibrium was attained illustrates that vacancies were readily available at these temperatures (about 800 °C).

The very large temperature gradients which produced bubble movement in the pulse-annealed copper foil do not exist in the uranium fuel element, but Barnes [8] has postulated that stressed dislocations can provide a suitable driving force. A model has been constructed in which swelling ($\frac{\Delta V}{V}$) results

from the coalescence of bubbles migrating under a driving force F and

$$\text{for post-irradiation annealing } \frac{\Delta V}{V} = \frac{3^{1/4}}{4\pi^{1/4}} kTa_0$$

$$\left(\frac{m}{\gamma} \right)^{1/4} (D_s F t)^{1/4}; \text{ and for continuous irradiation}$$

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{3^{1/4}}{4\pi^{1/4}} kTa_0 \left(\frac{\dot{m}}{\gamma} \right)^{1/4} (D_s F \ln t)^{1/4} t^{1/2}$$

where m = number of gas atoms per cm³ of metal

\dot{m} = rate of formation of gas atoms

γ = surface tension of metal

t = irradiation time.

The model agrees with experiments on the post-irradiation annealing of copper containing helium, but cannot be adequately tested in the case of uranium as nothing is known of its surface diffusion coefficient which, it is suggested, is the dominant physical material constant determining swelling.

Grain boundaries, like dislocation lines, will tend to adhere to gas bubbles because this lowers the total surface energy. The bubble migration will then be restricted to the boundary surface and coalescence and ultimately breakaway is likely to occur more readily than in the matrix. A moving grain boundary, like a moving dislocation, will also tend to drag the bubbles and owing to the greater binding force the grain boundary will be able to drag very much larger bubbles than a dislocation. If the grain boundaries move, i.e., if recrystallization or grain growth occurs, small bubbles in the matrix will be swept and will undergo rapid coalescence. This effect has been observed by Barnes [9] in copper. However, it is not believed that severe swelling in alpha-phase uranium is always associated with recrystallization, as Loomis and Pracht suggested [10], but certainly recrystallization should be avoided.

On the basis of this model, therefore, the numbers of gas bubbles will be kept to a maximum and swelling to a minimum by preventing their migration.

SWELLING OF URANIUM AND URANIUM ALLOYS

Swelling of pure uranium

Very pure uranium, prepared by fused salt electrolysis, was irradiated in sodium-filled capsules in a DIDO-type materials testing reactor. The results, summarised in Table 1 and Fig. 1, show that the volume increases were considerable at quite low burn-ups, e.g., 16% at 550 MWd/t. Of two casts irradiated, the least pure (cast 2) consistently showed the lowest volume increases (Fig. 1).

The effects of minor alloying additions and impurities

The effects on the volume increase of small additions of iron, aluminium, carbon, chromium, molybdenum, titanium and niobium were studied by irradiation tests at 500-650 °C in sodium-filled capsules and the results are summarised in Table 2. Carbon, which is present in most commercial uranium in amounts of 300-1 000 ppm, had a marked effect in reducing volume increases, confirming post-irradiation annealing

Table 1. Irradiation data on uranium of varying iron, aluminium and carbon content. Beta-quenched and alpha-annealed unless otherwise stated

Composition (ppm)			Average irradiation (°C)	Fission rate (MWd/t)	Burn-up (MWd/t)	Volume increase (%)
Fe	Al	C				
19	15	37	505	6.2	2 000	74.1
78	65	925	"	"	"	8.8
280	750	40	"	"	"	3.4
290	740	900	"	"	"	2.1
40	25	740	565	24	1 670	7.1
270	25	725	"	"	"	8.9
45	540	900	"	"	"	1.0
310	570	615	"	"	"	0.3
40	25	740	590	58	4 100	5.3
270	25	725	"	"	"	3.4
45	540	900	"	"	"	3.6
310	570	615	"	"	"	2.7
40	25	740	490	65	4 500	165
270	25	725	"	"	"	19.2
45	540	900	"	"	"	3.8
310	570	615	"	"	"	7.1
310 ^a	570	615	575	38	2 700	11.3

^a Gamma-annealed.

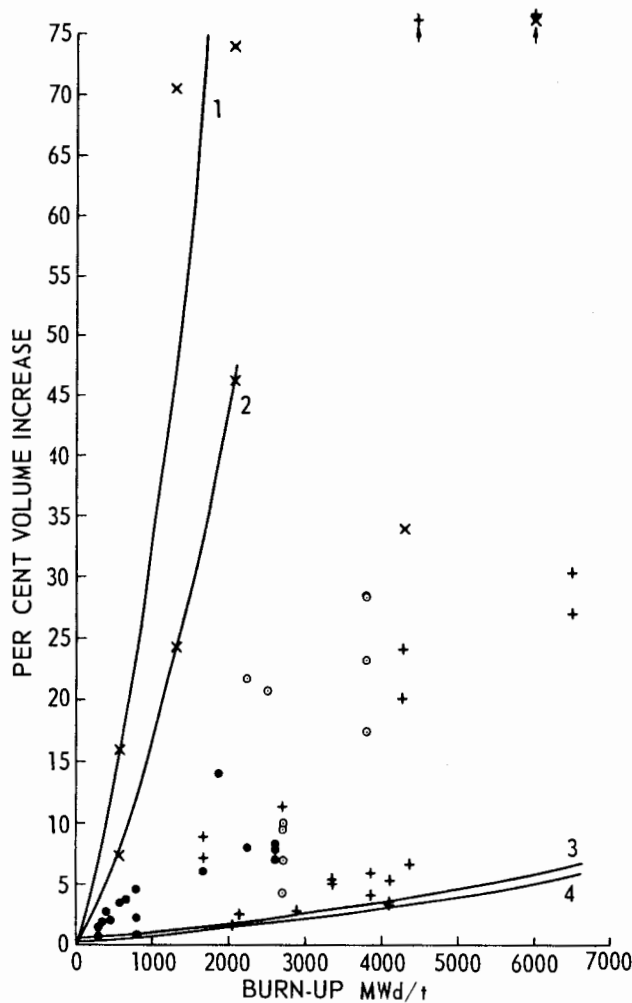


Table 2. Uranium with minor alloying additions irradiated at 500-650 °C

Composition (ppm)							Burn-up (MWd/t)	Volume increase (%)
Fe	Al	C	Cr	Ti	Nb	Mo		
18	37	47	-	-	-	-	2 000	46.5
15	13	45	980	-	-	-	"	88.1
15	21	28	520	-	-	2 000	"	29.2
6	7	50	-	-	-	11 900	"	14.0
300	-	440	-	1 000	-	-	4 300	20.2
200	-	350	-	-	1 950	-	"	24.2

observations made by Loomis and Pracht [10]. Chromium had no effect, while iron, titanium and niobium, which were studied only in uranium containing carbon, had no effect which could not be attributed to the carbon. Molybdenum had a beneficial effect, 3 at. % Mo being approximately equivalent to 600 ppm carbon. With both pure uranium and uranium containing carbon only, the volume increase appeared to be less at high fission rates, (e.g., Table 1).

The greatest individual effect in reducing swelling was produced by 400-1 200 ppm aluminium, and this was slightly enhanced by the presence of about

Figure 1. Volume increases in uranium with no added aluminium irradiated at 500-650 °C. Curves for high purity uranium, U-6 at.% Mo and adjusted uranium superimposed. ●: US results, direct irradiation; ○: US results, post-irradiation annealing; ×: AERE results, direct irradiation, 30-90 ppm carbon; +: AERE results, direct irradiation, 300-1 000 ppm carbon; Curve 1: High purity uranium, cast 1; Curve 2: High purity uranium, cast 2; Curve 3: U-6 at.% Mo; Curve 4: Adjusted uranium

300 ppm iron and 600 ppm carbon [11, 12]. However, to produce this effect it was necessary to quench the uranium from the beta phase and subsequently anneal it in the alpha phase. In this condition the fractional volume increases were remarkably small and unaffected by fission rate and can be summarised by the equation:

$$\frac{\Delta V}{V} = 7 \times 10^{-8} B^{3/2} + 2.6 \times 10^{-6} B + 0.0018$$

where B is the burn-up in MWd/t.

Uranium of this composition and heat treatment is the standard UKAEA Springfields factory produce, known as adjusted uranium; the purpose of the composition and heat treatment is to refine the grain size and reduce the overall preferred orientation and thus to minimise irradiation growth effects. This same uranium has exceptionally good resistance to swelling.

The structure and swelling resistance of adjusted uranium

When adjusted uranium is held in the beta phase most of the particles of the intermetallic compound UAl_2 and all the particles of U_6Fe precipitated during casting are redissolved; Dixon and Fern [13] have shown that the fifteen second heating involved in the factory process of traverse quenching is sufficient to dissolve much of the precipitate. During quenching the aluminium and iron are retained in solution, and during alpha-annealing are re-precipitated as fine particles at the grain boundaries and within the grains. The importance of both composition and heat treatment in promoting swelling resistance suggests that these finely dispersed precipitates are responsible rather than aluminium atoms in solution. This view has been supported by electron microscope studies [14] which have shown that in the uranium-aluminium and uranium-iron-aluminium alloys quenching and annealing produced a fine intra-granular and intergranular dispersion of UAl_2 particles, 50-100Å diameter and possibly with some iron in substitutional solid solution, while in the uranium-iron alloy, i.e. the composition showing low swelling resistance, the precipitates were coarse and mainly intergranular.

Electron microscopy shows that, as expected, the fission gas bubbles in irradiated adjusted uranium are very much larger in number and smaller in size than those in pure uranium (Figs. 2 and 3). The swelling resistance of the adjusted uranium might result either from the nucleation of increased numbers of fission gas bubbles, when each bubble will be associated with a precipitated particle, or from the anchoring of bubbles by the particles so that migration and coalescence cannot take place, when only a small proportion of the bubbles need be associated with precipitates to anchor all the bubbles which lie on dislocation networks. Hudson [15], using transmission electron microscopy, has not observed precipitates associated with the majority of the bubbles, which favours the latter explanation.

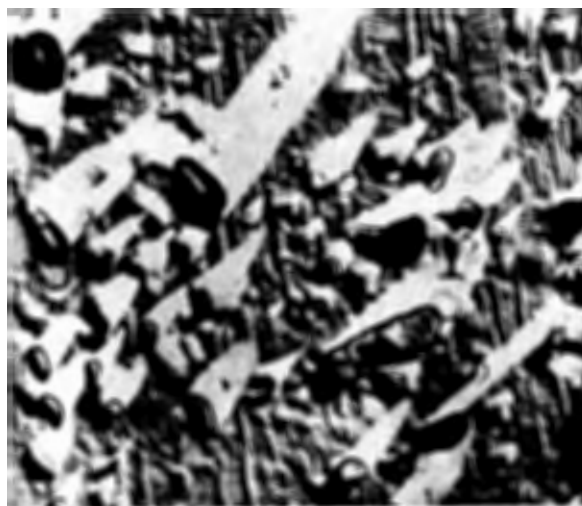


Figure 2. Replica of high purity uranium irradiated to 550 MWd/t at 500 °C ($\times 6000$)

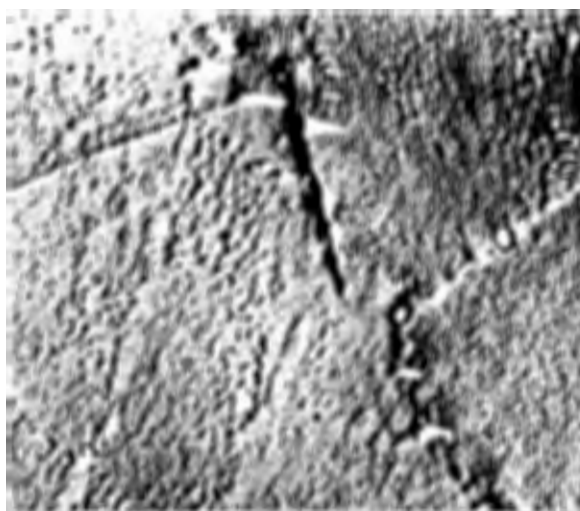


Figure 3. Replica of adjusted uranium irradiated to 4100 MWd/t at 590 °C ($\times 6000$)

The effects of thermal cycling

It is known that thermal cycling of uranium, which is very anisotropic, induces internal stresses, particularly at the grain boundaries. These stresses might encourage bubble migration and would enlarge the bubbles, particularly those at the grain boundaries, increasing the swelling.

Adjusted uranium has been irradiated under thermal cycling conditions covering the range expected in commercial Magnox reactors with no significant effect on volume increase (Fig. 4) whereas uranium with no aluminium additions has shown a greater volume increase when thermally cycled. These results support the precipitated particle hypothesis, suggesting that in adjusted uranium the bubbles are anchored and cannot be swept by moving dislocations, even in their highly strained condition.

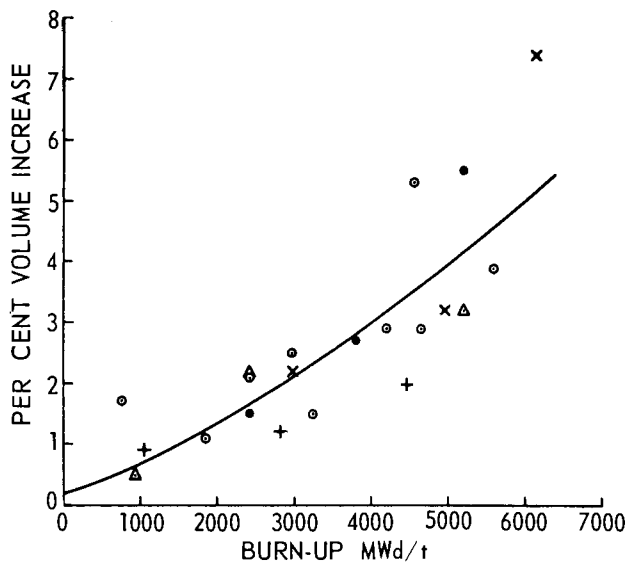


Figure 4. Effect of simulated Magnox reactor thermal cycling on the volume increase of adjusted uranium under irradiation at 575 °C. ○: 575 °C, no cycling; ●: 575 °C, 65 000 cycles of ± 5 °C; ×: 575 °C, 65 000 cycles of ± 15 °C; +: 575 °C, 630 cycles of ± 50 °C; △: 575 °C, 630 cycles of ± 200 °C

Enhanced grain boundary swelling

Capsule irradiation tests at high fission rates (above 15 MW/t) over a range of temperatures in the alpha phase have shown that the volume increase of uranium is greatest, not at the highest temperatures where higher diffusion coefficients should apply, but at a temperature between 400 and 500 °C (Fig. 5). This maximum swelling is associated with the appearance of ragged holes at the grain boundaries [12] and gives rise to breakaway swelling at about 3 000 MWd/t in uranium containing about 600 ppm carbon but with no added aluminium and at about 5 000 MWd/t in adjusted uranium (Fig. 6). This effect has not been observed at low ratings (about 4 MW/t) and is therefore not important in the Magnox reactors [17].

At high fission rates it has been observed that, as predicted by Buckley, irradiation growth effects persist to a much higher temperature, e.g., surface wrinkling has been observed at 80 MW/t and 570 °C. It is suggested that at these higher fission rates growth stresses persist to temperatures above the equi-cohesive temperature in uranium and are accommodated not by plastic deformation of the

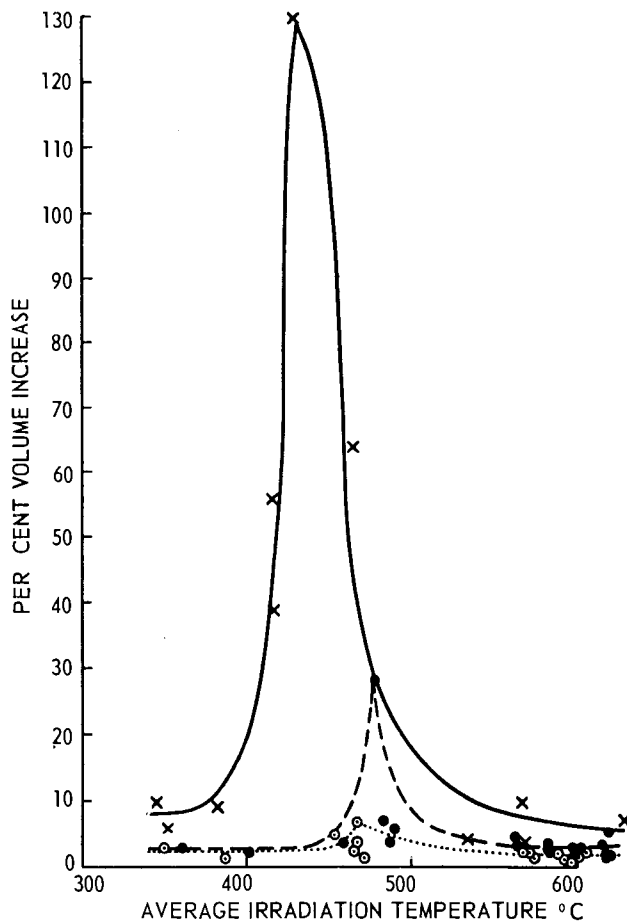


Figure 5. Effect of irradiation temperature on volume increase of adjusted uranium irradiated at fission rates above 15 MW/t. ○: 2 500-3 500 MWd/t burn-up; ●: 4 000-5 000 MWd/t burn-up; ×: 6 000-8 000 MWd/t burn-up

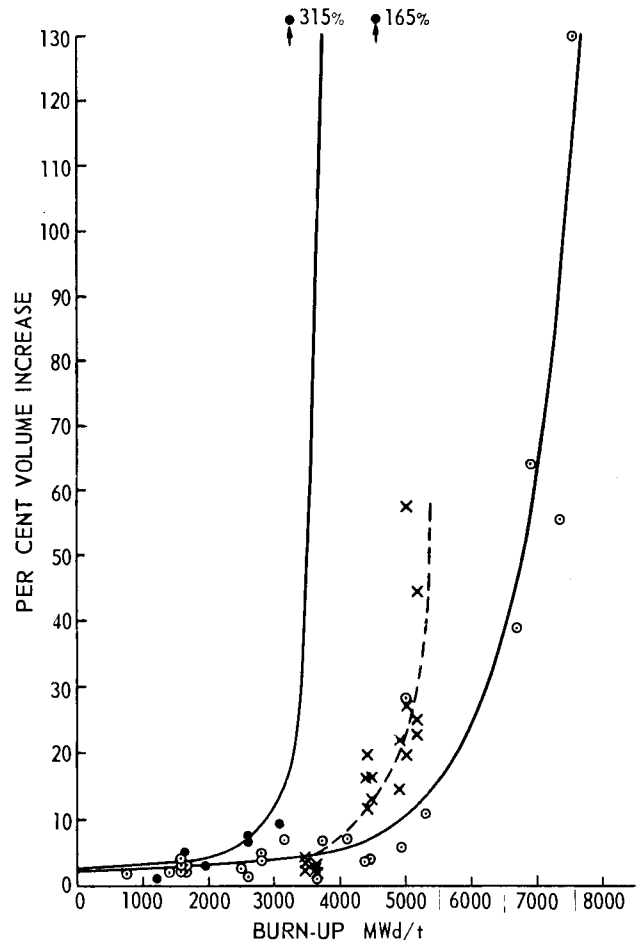


Figure 6. Volume increases in uranium irradiated at 400-500 °C and fission rates above 15 MW/t. ○: Adjusted uranium AERE; ●: Uranium with no added aluminium, AERE; ×: 1, 2, and 3 wt% uranium-molybdenum alloys, CEA

grain but by grain boundary sliding and cavitation; this is enhanced by fission gas trapped at the boundary and increased swelling follows.

The superior resistance of adjusted uranium to this form of swelling may in the first instance be due to a finer grain size and improved mechanical properties, so that a larger growth stress and therefore burn-up is needed to exceed the grain boundary yield stress. Subsequently, its resistance to gas bubble movement and growth are of importance in that gas bubble migration to the grain boundary is limited.

Uranium-molybdenum and uranium-plutonium-molybdenum alloys

U-6 at. % Mo alloys were considered as potential Magnox fuels (despite the high neutron absorption and chemical processing penalties), when greater difficulty with growth and swelling was anticipated than has proved the case. The growth and swelling behaviour of this alloy in four heat-treated conditions has been studied in capsule irradiation experiments at 200-250 °C and 550-600 °C. Irradiation growth effects were very small as is to be expected from the fine random size, but swelling resistance was no better than that of adjusted uranium (Fig. 1). The large volume increases observed by CEA [16] in similar alloys in the enhanced grain boundary swelling range of temperature and fission rate form a curve intermediate between those for unalloyed and adjusted uranium (Fig. 6) suggesting that the alpha phase in these alloys is experiencing marked growth stresses.

Uranium-plutonium-molybdenum alloys have been investigated as potential fast reactor fuels by capsule irradiation tests (Fig. 7). Plutonium additions substantially reduce the swelling resistance of the uranium-molybdenum alloys, but the reduction is less for the 25 at. % than for the 15 at. % Mo alloys; this reduction may be associated with the lowering of the melting point of the alloys by plutonium which would be expected to increase the surface diffusion coefficient D_s ; molybdenum should act in the opposite sense.

Electron microscopy of the uranium-plutonium-molybdenum alloys has shown that bubbles occur

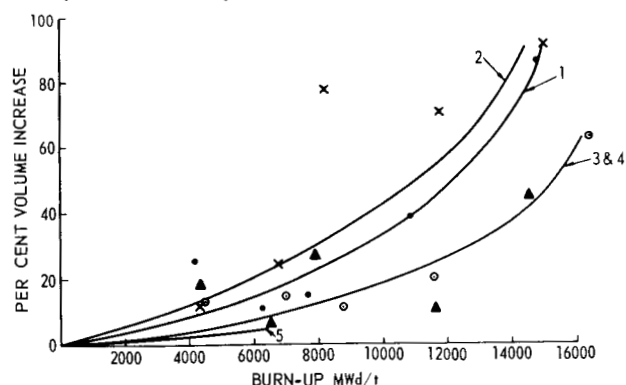


Figure 7. Volume increases in uranium-plutonium-molybdenum alloys irradiated at 600 °C. Curve 1: U-7.5 at.% Pu-15 at.% Mo; Curve 2: U-15 at.% Pu-15 at.% Mo; Curve 3: U-7.5 at.% Pu-25 at.% Mo; Curve 4: U-15 at.% Pu-25 at.% Mo; Curve 5: Adjusted uranium

uniformly throughout the matrix (Fig. 8) and that as the burn-up is increased, breakaway commences at the grain boundaries (Fig. 9) as suggested above resulting in severe grain boundary cracking. However, bubble measurements indicate that the majority of the large density changes shown in Fig. 7 are associated with bubbles in the matrix.

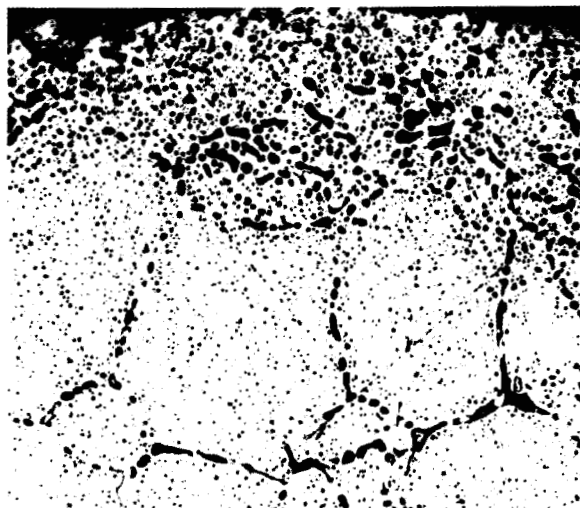


Figure 8. Photomicrograph of U-7.5 at.% Pu-25 at.% Mo irradiated to 10 800 MWd/t at 600 °C ($\times 150$)

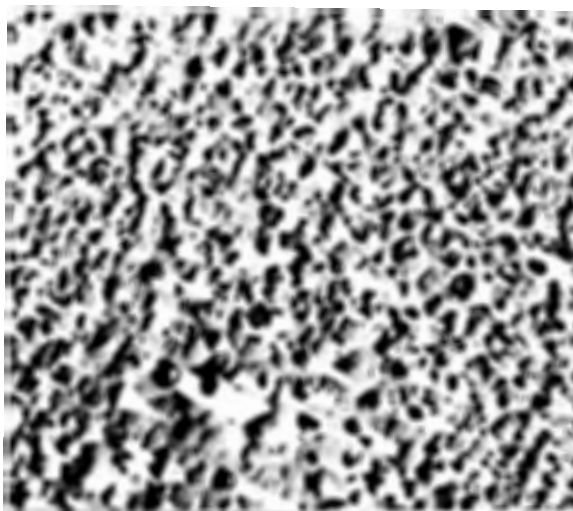


Figure 9. Replica of U-7.5 at.% Pu-25 at.% Mo irradiated to 10 800 MWd/t at 600 °C ($\times 10\,000$)

SUMMARY

Resistance to swelling in uranium is promoted by distributing the fission gas in the largest possible number of small bubbles and inhibiting the subsequent movement and coalescence of these bubbles. Adjusted uranium has markedly superior swelling resistance to unalloyed uranium and the results suggest that the finely dispersed precipitates in adjusted uranium anchor the fission gas bubbles and prevent coalescence. Even a U-6 at. % Mo alloy is slightly inferior to adjusted uranium in its

swelling behaviour and carries high neutron absorption penalties, while the molybdenum content is a considerable problem in the chemical reprocessing stage.

Adjusted uranium is also superior to unalloyed uranium and U-6 at. % Mo alloy in its resistance to the enhanced grain boundary swelling observed at 400-500 °C and high fission rates, and believed to be due to growth stresses. Its good mechanical properties will play a part here, but its ability to retain fission gases in a large number of small bubbles is also believed to be of importance.

The swelling hypotheses suggest that uranium in which the gas bubbles are free to move will show enhanced swelling under thermal cycling, and there is some experimental evidence to support this. The swelling of adjusted uranium is unaffected by thermal cycling of the amplitude and frequency expected in Magnox reactors, again suggesting that the gas bubbles have been stabilized.

CONCLUSIONS

Standard UKAEA factory uranium, or adjusted uranium shows excellent resistance to irradiation-induced growth and swelling, even under the thermal cycling conditions expected to be associated with the Magnox reactors. It achieves this with minor additions and without the large nuclear and chemical processing penalties associated with more highly alloyed materials.

The data are compatible with the hypothesis that the improved properties of adjusted uranium are due to a finely dispersed second-phase precipitate. It is now considered that the uranium is not a limitation in the operation of Magnox fuel elements up to 5 000 MWd/t average irradiation level, and in

the light of these results the previously accepted limitations applied to uranium metal fuels should be reviewed.

REFERENCES

1. Barnes, R. S., *et al.*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/81, Vol. 5, p. 543, United Nations (1958).
2. Hudson, B., Westmacott, K. H., and Makin, M. J., *Phil. Mag.*, 7, 377 (1962).
3. Buckley, S. N., *Properties of Reactor Materials and the Effects of Radiation Damage* (Littler, D. J., ed.), pp. 413-429, Butterworths, London (1962).
4. Churchman, A. T., Barnes, R. S., and Cottrell, A. H., UKAEA report AERE M/R 2044 (1956), and *J. Nuclear Energy*, 7, 88 (1958).
5. Barnes, R. S., *Phil. Mag.*, 5, 635 (1960).
6. Barnes, R. S., and Mazey, D. J., *Proc. Roy. Soc.*, 275, 47 (1963).
7. Choi, J. Y., and Shewmon, P. G., *Trans. Met. Soc., AIME*, 224, 589 (1962).
8. Barnes, R. S., *J. Nuclear Materials*, 11, 135 (1964).
9. Barnes, R. S., *J. Inst. Metals*, 89, 308 (1960-61).
10. Loomis, B. A., and Pracht, D. W.; USAEC report ANL-6532 (1962).
11. Bellamy, R. G., *Uranium and Graphite*, Paper 8, Institute of Metals, London (1962).
12. Pugh, S. F., *J. Nuclear Materials*, 4, 177 (1961).
13. Dixon, P. H., and Fern, F. H., UKAEA report AERE 4636 (1964).
14. Brammar, I. S., and Dewey, M. A. P., Aeon Laboratories, to be published.
15. Hudson, B., UKAEA report AERE 4609 (1964).
16. Mustelier, J. P., Mikailoff, H., Ratier, J. C., Gondal, D., and Bloch, J., *Properties of Reactor Materials and the Effects of Radiation Damage*, pp. 505-524, (Littler, D. J., ed.), Butterworths, London (1962).
17. Eldred, V. W., *J. Brit. Nuclear Energy Soc., Discussion*, 2, 407 (1963).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/145 Royaume-Uni

Comportement sous irradiation des combustibles d'uranium et d'alliage d'uranium

par R. S. Barnes *et al.*

Des mécanismes fondamentaux pour les deux phénomènes produits par l'irradiation que sont la croissance et le gonflement ont été récemment proposés à Harwell. La croissance est attribuée à la condensation sélective des lacunes et des atomes interstitiels dans les plans cristallographiques préférentiels sous les efforts de dilatation thermique anisotropique dans les « pointes de fission », et on a déduit que les effets de croissance persistent à des températures plus élevées avec un taux de fission croissant. On a proposé que le gonflement dû aux gaz inertes produits par irradiation dans l'uranium est régi, en majeure partie, par la diffusion superficielle des atomes de métal, qui permet aux bulles de se déplacer, d'entrer en collision

et d'adhérer les unes aux autres. Les théories fondées sur ce mécanisme peuvent expliquer le gonflement excessif et les phénomènes aux joints de grains, et n'exigent pas la redissolution des gaz inertes.

Pendant les essais d'irradiation en conteneurs, l'uranium pur a accusé un gonflement important dans la gamme des températures comprises entre 500 et 650 °C. De petites additions de carbone, de molybdène, et d'aluminium réduisent le gonflement, tandis que le fer, le chrome, le titane et le niobium n'ont aucun effet sensible. Le plus faible gonflement s'est produit dans de l'uranium « ajusté », c'est-à-dire le produit de l'usine de l'UKAEA à Springfields contenant 200-500 ppm de fer, 500-1 200 ppm d'aluminium et 300-1 200 ppm de carbone, trempé à partir de la phase bêta et recuit en phase alpha pour réaliser de petits grains à orientation aléatoire qui réduisent au minimum la croissance lors de l'irradiation et les rides de surface. Il contenait un précipité intermétallique fin, principalement UAl₂. Après des irradiations

comparables, les bulles de gaz ont été beaucoup plus petites et plus nombreuses que celles dans l'uranium pur, et puisque la pression dans les petites bulles est élevée, l'accroissement de volume était moindre. On pense que c'est au précipité fin que sont dues les faibles dimensions des bulles et la plus grande résistance au gonflement, probablement parce qu'il empêche le déplacement des bulles. Les cycles thermiques à prévoir dans un réacteur Magnox n'affectent pas la résistance au gonflement de l'uranium ajusté.

Le gonflement accru, dû aux grosses fissures aux joints de grains, a été remarqué dans de l'uranium- α irradié à 400-500 °C et à des taux de fission égalant ou dépassant 15 MW/t. Ce phénomène a été dénommé gonflement accru aux joints de grains et il serait dû aux efforts de croissance lors d'irradiation agissant probablement de concert avec les bulles aux joints de grains pour produire de grandes fissures. Une fois de plus, l'uranium ajusté s'est avéré supérieur à l'uranium pur dans sa résistance à cet effet, qui n'est pas important avec les faibles rendements employés dans les réacteurs Magnox puisque les efforts de croissance ne persistent pas à des températures suffisamment élevées.

Les alliages d'uranium-plutonium-molybdène irradiés dans la phase gamma à 600 °C ont accusé un gonflement accru avec une teneur en plutonium croissante ou une teneur en molybdène décroissante. Toutefois, quoique le gonflement ait été faible par rapport à l'uranium pur, le meilleur alliage uranium-plutonium-molybdène s'est avéré inférieur à l'uranium ajusté.

On conclut que l'uranium ajusté oppose une excellente résistance à la croissance et au gonflement sous irradiation, résistance qu'il acquiert avec de faibles additions seulement et sans entraîner les grosses difficultés de traitement nucléaire et chimique associées avec l'uranium plus hautement allié. On pense que les caractéristiques d'irradiation de cet uranium ajusté ne réduiront pas la durée utile de l'actuel combustible Magnox au-dessous de la moyenne de 5 000 MWj/t.

A/145 Соединенное Королевство

Поведение урана и урановых топливных сплавов под облучением

R. S. Barnes *et al.*

Недавно в Харуэлле были предложены основные механизмы двух вызываемых действием излучения явлений — радиационного роста и распухания. Радиационный рост приписывается избирательному скоплению вакансий и промежуточных атомов в предпочтительных кристаллографических плоскостях в результате напряжений, возникающих в зонах деления при анизотропном термическом расширении, и делается вывод о том, что эффект роста продолжает сохраняться при более высоких температурах с

увеличением энергонапряженности. Предполагается, что распухание, вызываемое образующимися во время облучения урана инертными газами, определяется главным образом поверхностной диффузией атомов металла, которая позволяет пузырькам газа мигрировать целиком, сталкиваться и коагулировать. Основанные на этом механизме теории позволяют дать объяснение разрушающему действию распухания и явлениям на границах зерен, не прибегая к какому-либо повторному растворению инертных газов.

При испытаниях в капсулах под облучением чистый уран плохо противостоял распуханию в интервале температур 500—650 °C. Небольшие добавки углерода, молибдена и алюминия понижают распухание, тогда как железо, хром, титан и ниобий не оказывают существенного влияния. Наименьшее распухание имело место в «регулируемом» уране, то есть в выпускаемом Спрингфилдским заводом Управления по атомной энергии Соединенного Королевства продукте, содержащем 0,02—0,05% железа, 0,05—0,12% алюминия и 0,03—0,12% углерода, закаленного из бета-фазы и отожженного в альфа-фазе, с тем чтобы получить небольшие произвольные ориентированные зерна, которые сводят к минимуму радиационный рост и жеванность поверхности. Этот уран содержит тонкодисперсный интерметаллид, состоящий преимущественно из UAl_2 . После сравнительных испытаний под облучением пузырьки газа в нем были много меньше и более многочисленны, чем в чистом уране, и поскольку давление в более мелких пузырьках выше, то увеличение объема образца урана было меньше. Предполагается, что тонкодисперсный интерметаллид является причиной небольшого размера пузырьков и превосходного сопротивления распуханию, вероятно, вследствие предотвращения миграции пузырьков. Термические циклы, ожидаемые в магноксовом реакторе, не влияют на устойчивость регулируемого урана по отношению к распуханию.

В альфа-уране, облученном при 400—500 °C и при энергонапряженности 15 Мвт/т или более, наблюдалось сильное распухание вследствие трещин на границах крупных зерен. Это явление было названо повышенным межкристаллитным распуханием, и предполагается, что благодаря напряжениям радиационного роста, вероятно, действующим вместе с межкристаллитными пузырьками, получают крупные «слезы». Найдено, что регулируемый уран превосходит чистый уран по стойкости и к этому эффекту, который является незначительным при низких энергонапряженностях, используемых в магноксовых реакторах, так как напряжения радиационного роста не сохраняются до достаточно высоких температур.

Уран-плутоний-молибденовые сплавы, облученные в гамма-фазе при 600 °C, обнаруживали повышенное распухание с увеличением со-

de la UKAEA Springfields Factory que contiene de 200 a 500 partes por millón de hierro, 500 a 1 200 de aluminio y 300 a 1 200 de carbono, templado en fase beta y recocido en fase alfa para obtener una estructura granular fina desordenada, que reduce al mínimo el crecimiento y el arrugamiento superficial provocado por la irradiación. Este producto contiene un precipitado intermetálico fino, constituido principalmente por UAl_2 . Las burbujas gaseosas que contiene son mucho más pequeñas y numerosas que las que aparecen en el uranio puro después de irradiaciones de intensidad comparable y, puesto que la presión en las burbujas pequeñas es elevada, el aumento de volumen es menor. Se supone que la pequeñez de las burbujas y la mayor resistencia a la hinchazón se deben a la presencia del precipitado fino que, probablemente, impide la migración de las burbujas. Los ciclos térmicos habituales en un reactor Magnox no afectan la resistencia a la hinchazón del uranio ajustado.

делания плутония или понижением содержания молибдена. Однако хотя для этих сплавов распухание и было ниже, чем у чистого урана, наилучший из них уступал в этом отношении регулированному урану. Делается вывод, что регулированный уран обнаруживает очень хорошую стойкость в отношении радиационного роста и распухания, которая достигается только за счет незначительных присадок и без больших дополнительных издержек при ядерной и химической переработке более высоколегированного урана. Предполагается, что по своим радиационным характеристикам этот регулированный уран не будет ограничивать срок службы современного топлива магноксового реактора с выгоранием в среднем ниже 5000 *Mвт · сутки/т*.

A/145 Reino Unido

Comportamiento de los combustibles de uranio y sus aleaciones sometidos a irradiación

por R. S. Barnes et al.

En Harwell se han propuesto recientemente dos teorías para explicar respectivamente los fenómenos de crecimiento e hinchazón de combustibles sometidos a irradiación. El crecimiento se atribuye a la condensación selectiva de huecos y átomos intersticiales en planos cristalográficos preferenciales, por efecto de las tensiones de dilatación térmica anisotrópica desarrolladas en *puntos de fisión localizada*, y se ha deducido que los efectos de crecimiento persisten hasta temperaturas más elevadas cuando aumenta el número de fisiones. En cuanto a la hinchazón debida a los gases inertes producidos por la irradiación en el uranio, se supone que depende sobre todo de la difusión superficial de los átomos metálicos, que permite que las burbujas migren en masa y choquen, uniéndose entre sí. Las teorías basadas en este mecanismo pueden explicar el fenómeno de hinchazón *violenta* y los fenómenos intergranulares y no suponen la necesidad de que los gases inertes vuelvan a disolverse.

Durante los ensayos de irradiación en cápsula, el uranio puro se hinchó severamente entre los 500 y los 650 °C. Agregando pequeñas cantidades de carbono, molibdeno y aluminio se atenúa la hinchazón, pero el hierro, el cromo, el titanio y el niobio no ejercen efectos sensibles. La hinchazón menor se observó en el uranio *ajustado*, que es un producto

de la UKAEA Springfields Factory que contiene de 200 a 500 partes por millón de hierro, 500 a 1 200 de aluminio y 300 a 1 200 de carbono, templado en fase beta y recocido en fase alfa para obtener una estructura granular fina desordenada, que reduce al mínimo el crecimiento y el arrugamiento superficial provocado por la irradiación. Este producto contiene un precipitado intermetálico fino, constituido principalmente por UAl_2 . Las burbujas gaseosas que contiene son mucho más pequeñas y numerosas que las que aparecen en el uranio puro después de irradiaciones de intensidad comparable y, puesto que la presión en las burbujas pequeñas es elevada, el aumento de volumen es menor. Se supone que la pequeñez de las burbujas y la mayor resistencia a la hinchazón se deben a la presencia del precipitado fino que, probablemente, impide la migración de las burbujas. Los ciclos térmicos habituales en un reactor Magnox no afectan la resistencia a la hinchazón del uranio ajustado.

En el uranio alfa, irradiado a temperaturas comprendidas entre 400 y 500 °C, con regímenes de fisión de 15 MW/t, o más, se observó una pronunciada hinchazón debida a grandes grietas en los planos intergranulares. Se supone que esta hinchazón, que se ha dado en llamar pronunciada, se debe a tensiones de dilatación provocadas por la irradiación, cuya acción se combina, probablemente, con la de las burbujas en las superficies intergranulares para producir grandes grietas. El uranio ajustado es también superior al uranio puro en lo que respecta a la resistencia a este efecto, que no tiene mayor importancia cuando se trata de bajos regímenes de combustión como los que se usan en los reactores Magnox, porque las tensiones de crecimiento no persisten hasta temperaturas suficientemente elevadas.

Las aleaciones de uranio-plutonio-molibdeno irradiadas en fase gamma a 600 °C se hinchan más al aumentar la proporción de plutonio o disminuir la de molibdeno, pero aunque la hinchazón es reducida si se compara con la del uranio puro, la mejor aleación de uranio-plutonio-molibdeno es inferior al uranio ajustado.

En conclusión, el uranio ajustado resiste muy bien el crecimiento y la hinchazón por irradiación si se le agregan pequeñas cantidades de ciertos elementos, sin necesitar los extremados tratamientos nucleares y químicos que exige el uranio más hiperaleado. Se considera que las características de irradiación de este uranio ajustado no limitarán la duración del combustible Magnox del tipo actual a menos de 5 000 MWd/t en promedio.

Irradiation behavior of metallic fuels

By J. H. Kittel,* T. K. Bierlein,** B. R. Hayward*** and W. C. Thurber****

Metallic nuclear fuels provide significant advantages over non-metallic fuels in certain types of reactors. Metallic fuels can be easily fabricated with close dimensional tolerances into complex shapes; they also have excellent compatibility with liquid metal coolants, high fissile and fertile atom densities, and high thermal conductivities. The irradiation behaviour of metallic fuels is influenced by many interrelated variables associated with the pre-irradiation and irradiation history of the metal. Frequently, experiments have yielded confusing results that are generally ascribed to the effect of unknown or poorly defined experimental parameters. Nevertheless, two basic types of irradiation damage to metal fuels have been recognized: (a) fission event damage, which can lead to anisotropic growth of the metal usually without a significant change in its volume, and (b) fission product damage, which in certain temperature regions can lead to a relatively large change in the volume of the metal. The latter effect, commonly referred to as swelling, occurs in all nuclear fuels but in metal fuels at comparatively lower temperatures.

UNALLOYED URANIUM

Through a co-operative effort among several USAEC installations, procedures are being established for predicting the growth of uranium during irradiation [1]. A growth index, G_N , derived from X-ray preferred orientation measurements, has been correlated with actual irradiation growths, and attempts at establishing the relative importance of pre-irradiation and irradiation parameters on this relationship have been made [2, 3].

The growth rate, G_N , in polycrystalline uranium is influenced by the preferred orientation present and tends to obey the relationships that $G_{[100]}$ is negative $G_{[010]}$ is positive and numerically equal to $G_{[100]}$, and $G_{[001]} = 0$. The rate of elongation under irradiation is therefore proportional to the amount of [010] component present, as has been shown experimentally [4]. The growth rate appears to be essentially independent of the total burn-up, burn-up rate, residual cold work, grain size, and impurity level [2-4].

Early studies with single crystals irradiated at $\sim 75^\circ\text{C}$ [5] yielded: $G_{[100]} = -420$, $G_{[010]} = +420$, and $G_{[001]} = 0$. More recent studies [2] indicate that $G_{[010]}$ may in some instances be as high as 1 600. Conclusive data regarding the temperature dependence of G are lacking. The apparent inconsistencies in experimental data prevent favoring any of the proposed irradiation growth mechanisms [6-9]. Regardless of the actual growth mechanism, it has been established that a randomly oriented, fine-grained microstructure minimizes dimensional instability.

Analyses of the swelling of uranium must not ignore contributions and complications ascribable to anisotropic growth. Data on specimens irradiated to various exposures at a series of constant controlled temperatures have shown that in the 400-650 $^\circ\text{C}$ temperature range, fission event damage and fission product damage must be considered jointly. In Fig. 1 the volume change (derived from density measurements) versus irradiation temperature, Curve I, and the pertinent microstructures, reveal heretofore unrecognized innate irradiation behavior of uranium [10, 11]. Below 350 $^\circ\text{C}$, little or no volume change occurs and a severely twinned and worked microstructure (photographs A and a), attributable solely to anisotropic growth, develops. Between 350 and 500 $^\circ\text{C}$ anisotropic growth causes inter- and intragranular tearing (photographs B and b) that accounts for the large volume increases. In the range 500-600 $^\circ\text{C}$, partial recovery from fission event damage occurs (photographs C, c, D and d) and the formation of crystallographically aligned voids and tears is responsible for the large volume increases. At 625 $^\circ\text{C}$, relatively small fission event induced voids and fission gas pores have formed at the original grain boundaries and to a lesser extent in the general matrix (photographs E and e). These data define the swelling behavior of uranium of normal purity unencumbered by cladding restraint, thermal cycles, thermal gradients, etc.

Curve II and photographs F, f, and G of Fig. 1 indicate results derived from large clad specimens irradiated at temperatures up to 650 $^\circ\text{C}$ [12]. Curve II also includes data for uranium irradiated at low temperatures under conditions of restraint and then subjected to post-irradiation annealing [13-15]. Curve III pertains to high purity uranium irradiated under restraint and then given post-irradiation annealing treatments [16]. It is significant that Curve IV, a

* Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois.

** Hanford Atomic Products Operation, Richland, Washington.

*** Atomics International, Canoga Park, California.

**** Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

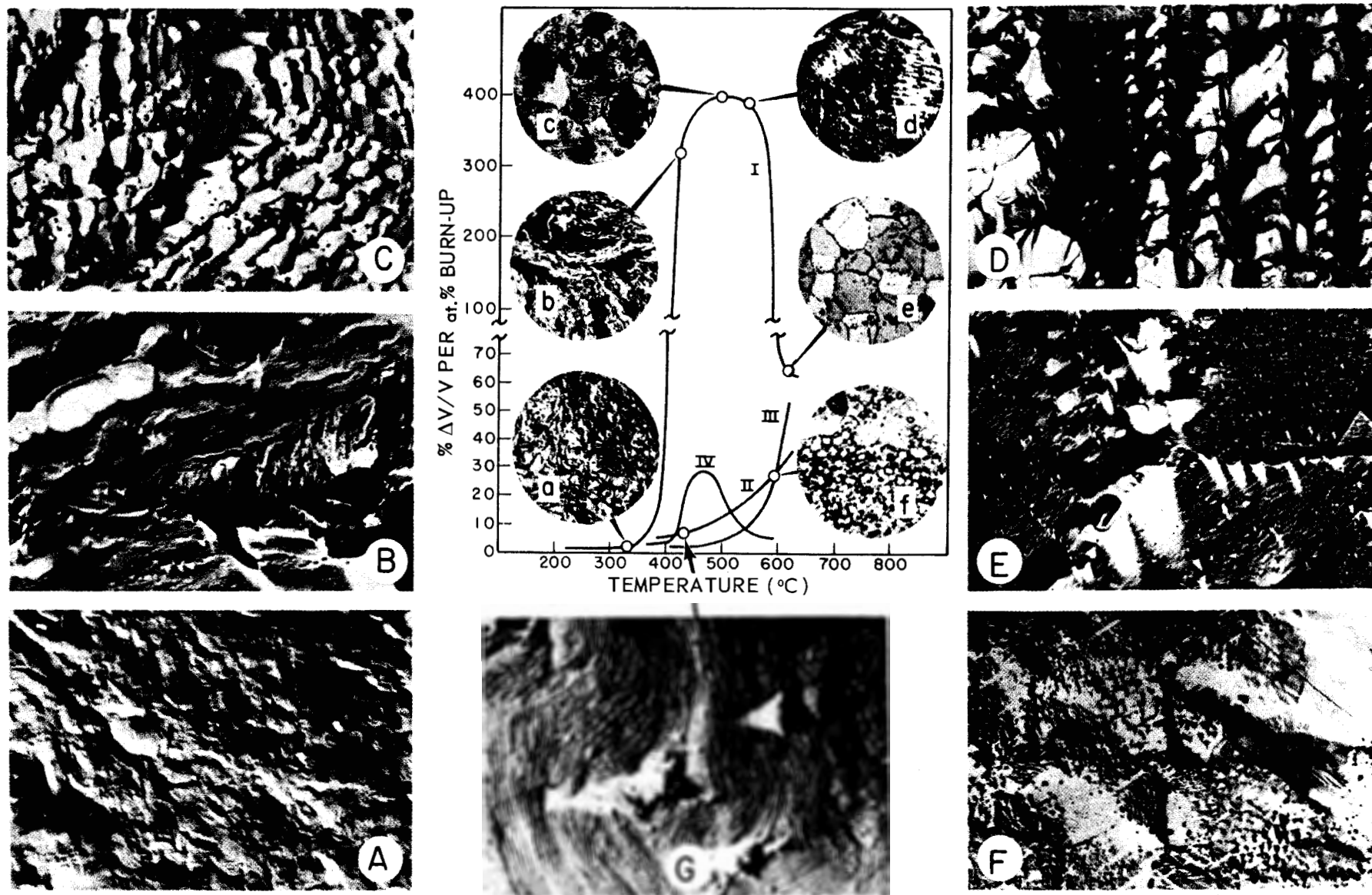


Figure 1. Damage to uranium due to fission: microstructures and volume changes (Photographs A-G are magnified $3\,000\times$ a-f $250\times$)

Table 1. Cumulative percentage density decreases during annealing of uranium and U-4.4 wt% Mo alloys previously irradiated to 0.4 at.% burn-up [21]

Material	After irradiation	5 h at 650 °C	20 h at 650 °C	10 h at 680 °C	24 h at 750 °C	24 h at 850 °C	24 h at 950 °C
Unalloyed uranium	3.7	25.8	26.9	—	—	—	—
U-4.4 wt% Mo	— 0.8	— 1.2	11.0	16.1	—	—	—
U-4.0 wt% Mo-0.1 wt% Si ^a	1.2	1.3	1.2	1.6	2.5	23.9	—
U-4.0 wt% Mo-0.1 wt% Si ^b	0.6	0.8	0.5	1.3	1.7	7.0	43.2

^a Original particle density $10^{19}/\text{cm}^3$; original particle size 2μ .

^b Original particle density $4 \times 10^{13}/\text{cm}^3$; original particle size 0.2μ .

recent re-analysis [17] of swelling data that was originally interpreted as having no temperature dependence below 650 °C [18], reveals a maximum similar to Curve I.

Although the behavior of *unencumbered* uranium (Curve I) is not usually encountered in operating fuel elements because of the restraints imposed by thermal gradients, cladding, and external pressure, some evidence of volume change associated with fission event induced instability has been observed in large clad uranium specimens irradiated in high pressure hot water loops [19, 20].

URANIUM ALLOYS

Several uranium alloys have been investigated in the hope that their increased performance capabilities would more than offset disadvantages arising from dilution of fissile and fertile atoms and increased parasitic neutron capture.

Uranium-molybdenum alloys

The concept of metallic fuel swelling in terms of fission gas bubble formation and growth has evolved from several independent studies [18, 21]. Relatively minor volume changes arise if fission gas pores can be retained in submicron size and if void formation and tearing due to growth are absent. It has been postulated that a homogeneous dispersion of finely divided particles may act as additional nucleating and trapping sites for gas pores, and may also reduce the tendency for growth induced void formation. Such dispersions can be produced by adding small amounts of a slightly soluble element such as silicon, tin, or aluminium to uranium, quenching from the solid solution phase, and aging at an intermediate temperature.

Alpha-phase uranium-molybdenum alloys containing 10^{12} – 10^{13} of these particles per cm^3 have been produced, irradiated at 300 °C to 0.4 at.% burn-up,* and subjected to post-irradiation annealing [21]. The density changes are listed in Table 1. The initial increases in density in the U-4.4 wt% Mo alloy are probably due to phase transformation. The specimens containing the dispersed particles showed relatively small density changes up to 750 °C.

* For fuel alloys, burn-up is defined as $100 \times (\text{number of fissioned atoms/original number of all metal atoms})$; for dispersion fuels, burn-up is defined as the number of fissions which have occurred in one cm^3 of the mixture of inert matrix and dispersed fuel particles.

On the other hand, the specimens without particles showed large density decreases after a few hours anneal at only 650 °C. Furthermore, the specimen containing the smaller particles was more stable than the specimen containing the larger particles. Additional evidence in support of bubble stabilization as a means of reducing swelling is presented in a subsequent section on thorium-uranium alloys.

The initial investigations of the γ -phase U-10 wt% Mo alloy indicated relatively good dimensional stability to 2 at.% burn-up at fuel temperatures to 600 °C [22]. Additional irradiation tests of this alloy indicated that resistance to swelling is directly related to the fission rate as well as to temperature [23]. U-10 wt% Mo alloy was found to be unstable when irradiated at fission rates below 6×10^{13} fissions/ cm^3 s at temperatures of 480 to 570 °C. The instability is attributed to: (a) the thermally-induced phase transformation of the γ phase to $(\alpha + \delta)$ and (b) the irradiation-induced reversion of this transformation. Under equilibrium conditions, the γ phase in U-10 wt% Mo alloy transforms to an $(\alpha + \delta)$ structure at temperatures below 565 °C. The reversion to γ phase takes place when the $(\alpha + \delta)$ phases are irradiated at fission rates of at least 3.6×10^{13} fissions/ cm^3 s at temperatures up to 460 °C. Under these conditions the fuel is relatively stable to at least 1.0 at.% burn-up. At temperatures between 500 and 570 °C, a fission rate of at least 7×10^{13} fissions/ cm^3 s is required to maintain the γ phase or to cause the $(\alpha + \delta)$ phases to revert to the γ phase.

The specimens used in the initial irradiations [22] showed good stability because the fission rate was apparently sufficiently high to retain the γ phase. The most recent irradiation tests [24] show that under irradiation conditions where $(\alpha + \delta)$ existed, diameter increases up to 40% and fission gas releases up to 10% resulted at a peak burn-up of 1.4 at.%. Irradiation conditions allowing phase transformations can cause axial surface cracking in addition to increased microporosity. These changes are attributed to agglomeration and growth of fission gas bubbles due to microstructural changes, and to internal stress relief resulting in microcracking. Figure 2 summarizes some recent experimental results [24]. The pre-irradiation microstructure resulting from various heat treatments appeared to have no appreciable effect on swelling rates. The test specimens in these irradiations were subjected to 200–300 severe thermal cycles during the irradiation period. These

fissium alloys. As an example, the alloy U-20 wt% Pu-10 wt% Fs has a swelling rate of $\sim 20\%$ volume increase per at.% burn-up at an irradiation temperature of only 400 °C [35]. Efforts to improve the swelling resistance of uranium-plutonium-fissium alloys by varying the amount and composition of the fissium in the alloy have had relatively little effect.

An effective means of accommodating the swelling of metallic fuels is use of strong cladding combined with void space within the cladding. By using tubular cladding 0.28 mm thick and a 0.10 mm thick sodium-filled annulus between the fuel and cladding, it has been possible to irradiate 3.65 mm diameter rods of U-20 wt% Pu-10 wt% Fs alloy to 2.0 at.% burn-up at 670 °C without clad failure or external dimensional changes [36]. Increasing the cladding thickness to 0.37 mm in subsequent experiments has enabled burn-ups of 3.2 at.% to be achieved without difficulty at 550 to 600 °C.

Recent stress analyses of clad fuel rods, however, indicate that increasing the annular void volume is more effective than increasing the cladding thickness in extending fuel burn-up before maximum allowable cladding stresses are reached. Figure 3 shows results obtained in a typical case in which EBR-2 temperatures and fuel dimensions were assumed with a maximum permissible cladding stress of 30 kg/mm². It can be noted in Fig. 3 that if, for example, 0.4 mm

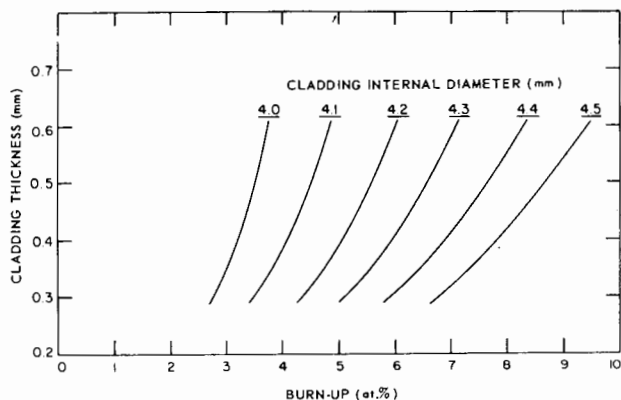


Figure 3. Calculated effect of cladding thickness and internal diameter on the achievable burn-up in 3.65 mm diameter uranium-plutonium-fissium alloy rods under EBR-2 temperature conditions. A maximum allowable cladding stress of 30 kg/mm² was assumed

thick cladding with an internal diameter of 4.0 mm were assumed, a burn-up of 3.2 at.% could be achieved at the maximum permissible cladding stress. The achievable burn-up would be increased to only 3.5 at.% if 0.1 mm were added to the cladding thickness. If, however, 0.1 mm were added to the annulus thickness, the achievable burn-up would be increased to 5.0 at.%. Experiments to test this hypothesis are now in progress.

THORIUM ALLOYS

Thorium alloyed with small amounts of uranium or plutonium is of interest for use in thermal reactors

intended to develop minimum reactivity losses with fuel burn-up. Thorium alloyed with greater amounts of uranium or plutonium is of interest for fast breeder reactor fuel.

Thorium-uranium alloys

Investigations have been made of the irradiation behavior of thorium-uranium alloys in the form of both small specimens [37-39] and experimental fuel elements [27]. Thorium-uranium alloys irradiated to high burn-ups have shown relatively good resistance to high temperature swelling. In one experimental study [37], cast specimens of thorium alloys containing 10, 15, 20, 25, and 31 wt% uranium were irradiated to burn-up as high as 10 at.%. At maximum irradiation temperatures of 750 °C the average swelling rate of the alloys was less than 6% volume increase per at.% burn-up. Volume increases in the alloys were relatively insensitive to composition. The excellent swelling resistance of these specimens may be associated with the small uranium particle size ($< 1\mu$) which permitted fission recoils to escape into the less densely packed thorium lattice. In addition, the large number of uranium particles ($\sim 10^{13}/\text{cm}^3$) apparently acted as nucleation and trapping sites for fission gas bubbles as was postulated previously for uranium-molybdenum alloys containing small amounts of silicon. Figure 4 shows

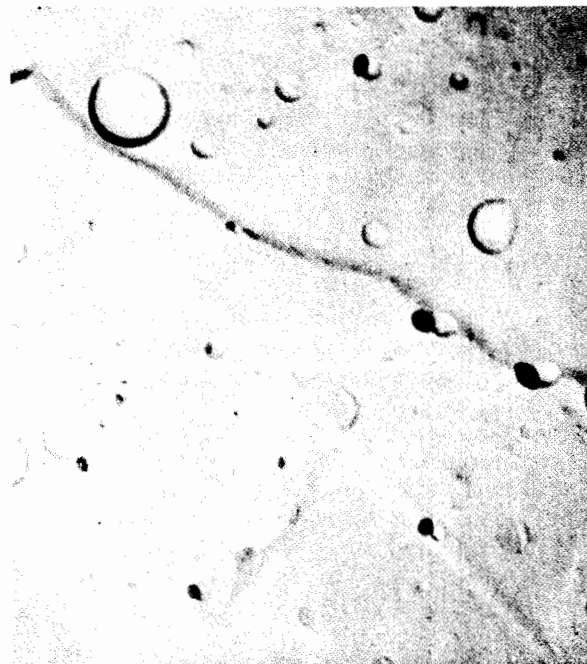


Figure 4. Shadowed negative replica showing pores, believed to be fission gas bubbles, attached to uranium particles in Th-10 wt% U alloy irradiated to 4.0 at.% burn-up at 560 °C (magnification 16 000 \times)

a shadowed replica of several pores attached to uranium particles in highly irradiated Th-10 wt% U alloy.

Thorium-uranium alloys with burn-ups of ~ 4 at.% are also resistant to severe swelling when annealed

at temperatures at least as high as 775 °C [40]. Post-irradiation annealing studies on unalloyed thorium have shown that swelling accompanied by grain boundary cracking is evident at 950 °C [41]. In the latter investigation it was noted that at the same homologous temperature (fraction of absolute melting point temperature) uranium and thorium show similar rates of swelling. Preliminary results indicate that small additions of zirconium to thorium-uranium alloys may further increase their swelling resistance.

Thorium-plutonium alloys

A Th-5 wt% Pu alloy specimen irradiated to 1.9 at.% burn-up at 450 °C, and a Th-10 wt% Pu specimen irradiated to 2.6 at.% burn-up at a similar temperature, showed volume changes of approximately 1% per at.% burn-up [42]. At this temperature the specimens showed no greater volume changes than comparable thorium-uranium alloys. Since thorium can contain up to a relatively large amount of plutonium in solid solution, there is a large composition range where there may be no second-phase particles, as are normally present in most thorium-uranium alloys. The significance of a possible single-phase microstructure in thorium-plutonium alloys, with regard to high-temperature swelling resistance, is not yet well established.

DISPERSED FUELS

Dispersed fuel systems can be produced by adding insoluble fuel compounds to a metallic matrix, such as UO_2 to stainless steel, or by using dilute alloys in which the fuel is concentrated in a dispersed second phase, such as aluminum-uranium alloys. Because each fuel particle is normally enclosed in inert matrix material, dispersed fuels are characterized by ability to retain fission products if cladding defects develop.

Stainless steel- UO_2 dispersions

Recent reviews of in-pile performance of stainless steel- UO_2 dispersions [43, 44] define two primary problems: (a) blister formation on the fuel plate surfaces, and (b) uniform swelling of the fuel at burn-ups less than those required to produce surface blisters. Figure 5 summarizes the burn-up and temperature limits for blister formation or structural failure. The average uniform swelling rate at irradiation temperatures of 150 to 375 °C is 4.6% volume increase per 10^{21} fissions/cm³ when blistering does not occur [44, 45]. The general sequence (with some overlapping) of events during irradiation of stainless steel- UO_2 dispersions is healing of cracks in fuel particles fractured during fabrication, formation of a zone damaged by fission fragments around fuel particles, formation in the UO_2 of pores which are believed to be fission gas bubbles, swelling of the fuel matrix, formation of unidentified phases both within and around the perimeter of fissile particles, cracking of the stainless steel matrix between fuel particles, and linkage of matrix cracks to cause gross blistering.

Analytical models to predict the irradiation performance limits of dispersion fuels have yielded equations based upon a balance between the yield strength of the stainless steel matrix and the fission gas pressure developed by release of gas atoms from the oxide particles into an annular space between the fissile phase and the metal matrix [46].

Aluminum-base dispersions containing uranium

Extensive in-pile testing of aluminum-base dispersions using UO_2 , U_3O_8 , or uranium-aluminum intermetallic compounds as the fissile phase has been performed [47-52]. Most of these irradiations were conducted in test reactor process water at surface temperatures of less than 100 °C. It was shown that Al-48 wt% U-3 wt% Si alloys (initially containing UAl_3 as the dispersed fuel phase) decrease in density with increasing burn-up, while with dispersions of U_3O_8 in aluminum the opposite effect was occasionally observed. The lack of consistent dimensional behavior may be due to the variable extent of reaction between fissile phases and the aluminum matrix.

Little information is available on specimens irradiated with surface temperatures above 100 °C. These data are shown in Table 2 and partially define the burn-up and temperature limits of various aluminum-base dispersions. Of the fuels examined, dispersions of UAl_3 in aluminum (prepared by powder metallurgy rather than by alloying) appeared to be most stable. Post-irradiation annealing experiments have indicated that Al-17 wt% U alloy should be able to withstand burn-ups of 10^{21} fissions/cm³ at irradiation temperatures below 400 °C [49]. After high burn-up, the microscopic appearance of the fissile phase in aluminum- UO_2 and aluminum- U_3O_8 dispersions is characterized by a kernel containing spherical pores surrounded by an essentially pore-free reaction layer containing two phases. The reaction kinetics for

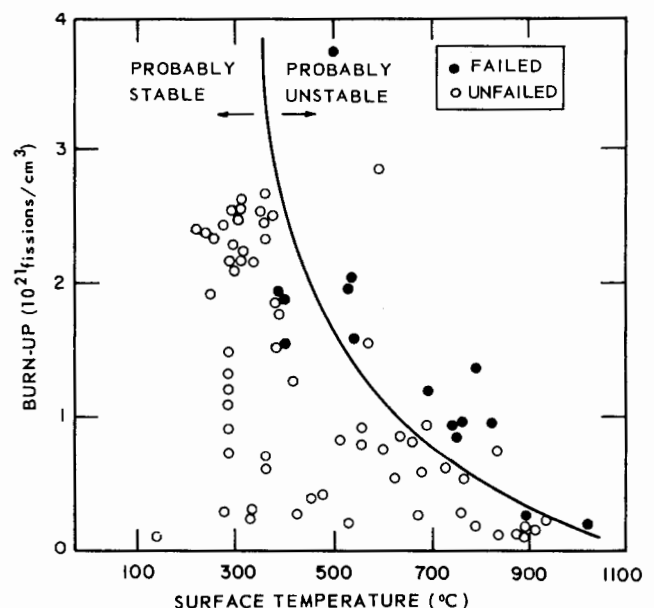


Figure 5. Failure limits in stainless steel- UO_2 dispersion fuels

Table 2. Summary of high temperature irradiations on aluminum-base dispersion fuel plates

Dispersed Fuel	Uranium concentration (wt %)	Fissile compound concentration (wt %)	Maximum metal surface temperature (°C)	Fissions/cm ² × 10 ⁻²⁰		Reference
				Successful	Blistered	
UO ₂	28	32	154	6.1	—	[52]
	36	41	218	—	12.3	
U ₃ O ₈	30	35	178	7.8	—	[52]
	37	44	206	6.5	10.2	
UAl ₃	30	40	180	8.7	—	[52]
	40	54	206	11.2	—	
UAl ₄	17	25	560	—	7.7	[50]
	17	25	420	5.9	—	

these thermodynamically unstable systems have appeared to be accelerated by irradiation. In UAl₄ and UAl₃, on the other hand, pore formation is less obvious, suggesting that the solubility of gaseous fission products is greater or that their diffusivity is less in the intermetallic compounds.

Aluminum-base dispersions containing plutonium

Aluminum alloys containing additions of plutonium for use in thermal reactors are usually in the composition range where the plutonium is dispersed in the aluminum as particles of PuAl₄. The first use of aluminum-plutonium dispersion fuels in the United States was for the production of experimental quantities of elements 99 and 100. In these experiments, 50 curved plates of aluminum clad Al-5 wt% Pu and Al-10 wt% Pu alloys were irradiated to essentially complete fission or transmutation of the plutonium [53]. No clad failures or other difficulties developed. Post-irradiation annealing experiments showed that the fuel was resistant to swelling up to 525 °C [54].

A few years later the MTR was successfully operated with a complete loading of Al-14 wt% Pu alloy fuel elements [55]. More recently, approximately 1 500 Zircaloy clad Al-1.8 wt% Pu alloy fuel rods and numerous experimental specimens have been irradiated in connection with the Plutonium Recycle Program [56]. In some cases rod shortening occurred, with a maximum amount of 0.3%. This was attributed to a form of ratcheting between the fuel core and the cladding. Three of the 1 500 rods developed clad failures during service. The failures did not release significant amounts of fission products to the coolant or cause any abnormal reactor operating problems.

SUMMARY

The most significant effects of irradiation on metallic fuels are those which lead to dimensional instability of the fuel material, either by anisotropic growth or by high temperature swelling. Considerable progress has been made in developing a better understanding and control of these irradiation effects. Anisotropic growth in metallic fuels fabricated with preferred grain orientations is no longer a serious technological problem. Although the problem of

fuel swelling has been less amenable to quick solution, two approaches which have been shown on an experimental basis to be effective in extending temperature and burn-up limits are: (a) the use of finely dispersed second-phase particles, and (b) the use of strong cladding with internal void space. Fuel compounds dispersed in metallic matrices are capable of relatively high burn-up. The temperature limitations under which dispersion fuels must be used are imposed by matrix cracking, blistering, and reaction between the fuel particles and the matrix.

REFERENCES

1. Papers Presented at the X-Ray Preferred Orientation Meeting, NLCO-804 (1960).
2. Papers Presented at the X-Ray Preferred Orientation Meeting, NMI-4992 (1963).
3. Sturcken, E. F., and Morris, P. R., *J. Nuclear Materials*, to be published.
4. Kittel, J. H., report ANL-6344 (1961).
5. Paine, S. H., and Kittel, J. H., report ANL-5676 (1958).
6. Buckley, S. N., *Properties of Reactor Materials and the Effects of Irradiation Damage*, pp. 413-429, Butterworths, London (1962).
7. Seigle, L. L., and Opinsky, A. J., *Nuclear Sci. Eng.*, 2, 38 (1957).
8. Pugh, S. F., *Progress in Nuclear Energy*, Vol. 1, pp. 652-671, Pergamon Press, London (1956).
9. Gonser, U., *J. Nuclear Materials*, 2, 43 (1960).
10. Leggett, R. D., Mastel, B., and Bierlein, T. K., report HW-79559 (1963).
11. Angerman, C. L., and Caskey, G. R., *J. Nuclear Materials*, to be published.
12. Weber, J. W., report HW-67072 (1962).
13. Bierlein, T. K., Mastel, B., and Leggett, R. D., report HW-63848 (1960).
14. Bierlein, T. K., Leggett, R. D., Mastel, B., and Weber, J. W., report HW-69393 (1961).
15. Bierlein, T. K., Leggett, R. D., Mastel, B., and Kosut, B. S., *Fifth International Congress for Electron Microscopy*, Vol. 1, G-10 (1962).
16. Loomis, B. A., and Pracht, D. W., *J. Nuclear Materials* 10, 346 (1963).
17. Granata, S., and Saracen, F., *ibid.*, 9, 367 (1963).
18. Pugh, S. F., *ibid.*, 4, 177 (1961).
19. Last, G. A., and Goffard, J. W., Hanford Laboratories, private communication.
20. McDonnell, W. R., Savannah River Laboratory, private communication.

21. Kramer, D., Johnston, W. V., and Rhodes, C. G., *J. Inst. Metals*, to be published.
22. Leeser, D. O., Rough, F. A., and Bauer, A. A., *Radiation stability of fuel elements for the Enrico Fermi Power Reactor*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/622, Vol. 5, p. 587, United Nations (1958).
23. Shoudy, A. A., McHugh, W. E., and Silliman, M. A., *Radiation Damage in Reactor Materials*, pp. 133-162, IAEA, Vienna (1963).
24. Schmitt, A. R., Willard, R. M., and Magnus, D. K., report NAA-SR-8955, to be published.
25. Kittel, J. H., and Paine, S. H., report ANL-5406 (1959).
26. Horak, J. A., Kittel, J. H., and Yaggee, F. L., report ANL-6431 (1962).
27. Ballif, J. L., Hayward, B. R., and Walter, J. W., report NAA-SR-3888 (1960).
28. Carlander, R., and McGinnis, F. D., report ANL-6833, to be published.
29. Quigley, H. C., report DP-709 (1962).
30. Reinke, C. F., and Carlander, R., report ANL-6091 (1960).
31. Horak, J. A., and Kittel, J. H., *Nuclear Metallurgy*, Vol. 6, pp. 35-38, Amer. Inst. Min. and Met. Eng. (1959).
32. Kittel, J. H., Horak, J. A., Beck, W. N., and Carlander, R., report ANL-6795, to be published.
33. Reinke, C. F., report ANL-6824, to be published.
34. Chellev, N. R., and Steunenberg, R. K., *Nuclear Sci. Eng.*, 14, 1 (1962).
35. Horak, J. A., Kittel, J. H., and Dunworth, R. J., report ANL-6429 (1962).
36. Beck, W. N., and Kittel, J. H., report ANL-6750 (1963).
37. Kittel, J. H., Horak, J. A., Murphy, W. F., and Paine, S. H., report ANL-5674 (1963).
38. Hayward, B. R., and Wilkinson, L. E., report NAA-SR-3411 (1959).
39. Leggett, R. D., report HW-80264 (1964).
40. Kittel, J. H., Reinke, C. F., and Horak, J. A., *Trans. Amer. Nuclear Soc.*, 6 (2), 372 (1963).
41. Leggett, R. D., report HW-80263 (1964).
42. Horak, J. A., Kittel, J. H., and Rhude, H. V., report ANL-6428 (1962).
43. Keller, D. L., *Nucleonics*, 19 (6), 45 (1961).
44. Schaffer, L. D., and Richt, A. E., report ORNL-3386, pp. 53-82 (1963).
45. Paprocki, S. J., *et al.*, report BMI-1528 (1961).
46. Weir, J. R., report ORNL-2902 (1960).
47. Adamson, G. M., Beaver, R. J., and Cunningham, J. E., *Powder Metallurgy in the Nuclear Age*, pp. 433-466, Metallwerk Plansee AG, Reutte/Tyrol (1962).
48. Richt, A. E., Leitten, C. F., Jr. and Beaver, R. J., report TID-7642, pp. 469-488 (1962).
49. Reinke, C. F., report ANL-6665 (1963).
50. Kittel, J. H., Gavin, A. P., Crothers, C. C., and Carlander, R., report TID-7642, pp. 425-431 (1962).
51. Francis, W. C., Gibson, G. W., and Scarrah, W. P., report TID-7642, pp. 444-468 (1962).
52. Graber, M. J., Gibson, G. W., Walker, V. A., and Francis, W. C., report IDO-16958 (1964).
53. Fields, P. R., Argonne National Laboratory, private communication.
54. Loomis, B. A., report ANL-6651 (1963).
55. DeBoisblanc, D. R., report IDO-16508 (1958).
56. Bailey, W. J., Freshley, M. D., and Sharp, R. E., *Trans. Amer. Nuclear Soc.*, 5 (1), 252 (1962).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/239 États-Unis-d'Amérique

Comportement sous irradiation des combustibles métalliques

par J. H. Kittel *et al.*

Les alliages contenant de l'uranium, du plutonium et du thorium ont été l'objet de nombreuses études destinées à conduire à des combustibles métalliques présentant de meilleures caractéristiques sous irradiation. On a pu obtenir plusieurs types d'alliages combustibles qui présentent sous irradiation une excellente stabilité dimensionnelle. On peut pratiquement éliminer la croissance anisotrope sous irradiation de l'uranium alpha par addition d'éléments d'alliage tels que le molybdène, le niobium et le zirconium. Si le matériau a été fabriqué avec une orientation de grain préférentielle, il faut lui faire subir un traitement thermique approprié, qui consiste généralement en un recuit prolongé à une température très proche de la limite supérieure de la phase alpha.

Le gonflement à haute température de l'uranium peut être limité par addition d'éléments d'alliage, souvent en liaison avec un traitement thermique convenable pour produire la microstructure optimale.

Le gonflement dans les alliages en phase gamma métastable dépend parfois peu de phases présentes avant l'irradiation, mais à des températures inférieures à celles de la phase gamma stable, le taux de fission semble avoir une influence nette sur le gonflement. On peut diminuer le gonflement des combustibles métalliques en leur imposant une contrainte par la gaine. Par exemple, des épaisseurs de gaines de l'ordre de 0,25 mm ont permis d'accroître dans des alliages de plutonium et d'uranium les températures de fonctionnement permises de plus de 300 °C et les taux de combustion réalisables de 2% des atomes.

On a observé pour les alliages d'uranium et de thorium une très bonne stabilité dimensionnelle sous irradiation jusqu'à des taux de combustion d'au moins 5% de tous les atomes, à des températures de 800 °C et plus. La structure cubique de la matrice de thorium élimine la croissance anisotrope sous irradiation ou sous cyclage thermique. La grande résistance au gonflement des alliages uranium-thorium est attribuée en partie à la présence de particules d'uranium finement dispersées, qui servent de pièges pour les bulles de gaz de fission.

Les alliages combustibles dilués tels que l'uranium-aluminium, et les combustibles dispersés tels que

UO₂-acier inoxydable, peuvent atteindre des taux de combustion relativement élevés des atomes combustibles sans changements notables de dimensions et sans perte de résistance à la corrosion. La nature isolée des particules combustibles de ces matériaux présente l'avantage de réduire la libération de produits de fission dans les éléments combustibles présentant une défaillance en cours de fonctionnement.

ких, как сплав урана с алюминием, и дисперсное топливо типа нержавеющей сталь — UO₂ допускает глубокое выгорание без значительных изменений объема и без уменьшения коррозионной стойкости. Изолированность топливных частиц этих материалов является большим преимуществом с точки зрения уменьшения утечки продуктов деления из тепловыделяющего элемента, который может оказаться поврежденным во время работы реактора.

A/239 США

Поведение металлического топлива под облучением

Дж. Х. Киттель *et al.*

A/239 Estados Unidos de América

Comportamiento de los combustibles metálicos sometidos a irradiación

por J. H. Kittel *et al.*

Для разработки металлического топлива с более совершенными характеристиками в условиях облучения было проведено обширное исследование сплавов, содержащих уран, плутоний и торий. Разработано несколько топливных сплавов, которые в условиях облучения обладают превосходной объемной стабильностью. Добавляя такие легирующие элементы, как молибден, ниобий и цирконий, можно фактически уменьшить анизотропию радиационного роста α -урана. Если изготовленный материал обладает преимущественной ориентацией зерен, нужна соответствующая термообработка, обычно заключающаяся в продолжительном отжиге несколько ниже верхней температурной границы α -фазы.

A fin de obtener combustibles metálicos que posean mejores propiedades de irradiación, se han investigado a fondo aleaciones que contenían uranio, plutonio y torio. Se han preparado varias aleaciones que presentan excelente estabilidad dimensional frente a las radiaciones. El crecimiento anisotrópico del uranio alfa por irradiación puede suprimirse virtualmente por adición de elementos de aleación tales como molibdeno, niobio y zirconio. Si el material se ha elaborado con una orientación determinada del grano, es preciso proceder a un tratamiento térmico adecuado, que suele consistir en un recocido prolongado a temperatura ligeramente inferior a la temperatura límite superior de la fase alfa.

Высокотемпературное распухание урана можно уменьшить путем внесения легирующих добавок и термообработкой с целью получения оптимальной микроструктуры. Распухание сплавов в метастабильной γ -фазе в некоторых случаях меньше зависит от фазового состава до облучения, но при температурах ниже стабильной γ -фазы степень распределения существенно зависит от скорости деления. Распухание металлического топлива можно также уменьшить с помощью специального покрытия. Установлено, например, что покрытие толщиной 0,25 мм позволяет увеличить допустимую рабочую температуру и достижимое выгорание в сплавах урана с плутонием, по крайней мере на 300°С и на 2% ат. соответственно.

La hinchazón de los combustibles de uranio a elevada temperatura puede reducirse con aditivos de aleación, lo que suele hacerse en conjunción con un tratamiento térmico adecuado para obtener una microestructura de forma óptima. En algunos casos, la hinchazón de aleaciones en fase gamma metaestable depende poco de las fases presentes antes de la irradiación, pero a temperaturas inferiores a la de la fase gamma estable, el índice de fisión parece influir apreciablemente en la magnitud de la hinchazón. La hinchazón de los combustibles metálicos puede también reducirse por medio de una cápsula de revestimiento. Por ejemplo, se ha observado que un revestimiento de unos 0,25 mm de espesor permite elevar la temperatura de explotación y el grado de combustión de aleaciones de uranio-plutonio en 300 °C y 2 át.%, como mínimo, respectivamente.

Установлено, что сплавы урана с торием обладают очень хорошей объемной стабильностью под облучением до выгорания по крайней мере 5% ат. при температуре 800°С или выше. Кубическая структура тория уменьшает анизотропный рост при облучении или термообработке. Высокая стойкость сплавов урана с торием по отношению к распуханию частично объясняется наличием хорошо диспергированных мелких частиц урана, внутри которых происходит накопление газообразных продуктов деления.

Se ha observado que las aleaciones de torio-uranio poseen gran estabilidad dimensional frente a las radiaciones, hasta grados de combustión de, como mínimo, 5% de todos los átomos presentes, a temperaturas de 800 °C o superiores. La estructura cúbica de la matriz de torio suprime el crecimiento anisotrópico por irradiación y tratamiento térmico cíclico. La elevada resistencia a la hinchazón de las aleaciones de torio-uranio se atribuye en parte a la presencia de partículas de uranio finamente dispersadas, que actúan como puntos de retención de las burbujas de gases de fisión.

Топливо из малолегированных сплавов, та-

Las aleaciones de combustible diluido, tales como las de aluminio-uranio, y los combustibles dispersados, tales como los de acero inoxidable- UO_2 , permiten alcanzar un grado de combustión relativamente elevado de los átomos fisibles sin alteración significativa de las dimensiones ni merma de resisten-

cia a la corrosión. El estado de aislamiento en que se encuentran las partículas de combustible en dichos materiales contribuye considerablemente a reducir el escape de productos de fisión de los elementos combustibles que puedan fallar durante el funcionamiento del reactor.

Irradiation experiments on uranium-rich alloys

By G. Colabianchi,* C. Fizzotti,* G. Traversi,* J. J. Stobo**
and F. Squadrelli-Saraceno***

In 1959, the Nuclear Power Plant Company, AGIP Nucleare and CNEN agreed to conduct a joint programme to study the effect of composition and structure on the irradiation behaviour of uranium-rich alloys. With the ultimate goal of improving metallic fuel elements for power reactors, the programme was begun because of the lack of reliable data comparing the irradiation behaviour of alloyed and adjusted uranium.

Previous studies have had differing experimental conditions, such as total burn-up, burn-up rates, irradiation temperature, thermal cycling and metallurgical condition of the samples and it was therefore decided to compare the behaviour of adjusted uranium with that of a group of alloys under strictly controlled irradiation conditions.

Adjusted uranium was included in the programme with the aim of examining in greater detail the influence of metallurgical history on its behaviour and also to use it as an internal standard because it is the material about which most is known both in small samples and in power reactor fuel elements. The results obtained on this material should provide a means of relating the results obtained on small samples, irradiated under accelerated conditions, with those of fuel elements and consequently a standard by which the potential of employing uranium-rich alloys in power reactors can be evaluated.

IRRADIATION CONDITIONS

The general conditions of irradiation have already been described [1]; those of metallurgical interest will be summarized here.

Burn-up rate

Since total burn-ups of 0.3-0.6% and irradiation times of 6 months were sought, irradiation conditions were established to give a burn-up rate of 0.05-0.1% per month. This rate was chosen as a compromise between the necessity of keeping the experiment reasonably short and the necessity of avoiding an excessive burn-up rate. Ideally, the burn-up should not be too different from that occurring in fuel elements and should minimise the temperature

gradient between the samples and the sodium heat transfer medium. With the selected burn-up rates, in-pile tests showed a negligible temperature drop between the sodium and the centre of the specimens.

Temperature control

During the in-pile experiments, the temperature of the specimens was maintained constant at a pre-determined value. The cans are equipped with an electrical immersion heater so that the temperature can be maintained constant during reactor shut-downs and power changes; they also contain cooling coils to remove the heat produced by fission and gamma-heating. By an appropriate combination of heating and cooling, irradiation can be performed both under constant temperature or under thermal cycling conditions. With the aim of studying growth and swelling, 200 and 550 °C were selected. A set of specimens was irradiated within ± 2 °C of these temperatures, while to investigate the influence of thermal cycling under irradiation, a similar set of specimens was irradiated at $250 \text{ °C} \pm 50 \text{ °C}$ and with an irradiation time of about six months; not less than 10 000 temperature cycles of 100 °C amplitude were imposed on the specimens.

Thermal history

Because the specimens are in the reactor for a few months, structural changes can be thermally induced; these changes are more likely to occur in the specimens irradiated at a high temperature (550 °C) or under thermal cycling. These purely thermal effects may be superimposed on the irradiation-induced effects.

Thus it may be difficult at the end of an irradiation test to separate the two effects; furthermore, any accidental increase of temperature during irradiation may make separation more difficult. For this reason each irradiated specimen was provided with a duplicate specimen for comparison which was given the same thermal treatment without irradiation. These "thermal history" specimens were obtained from the same cast and heat treatment batch as the in-pile specimens, thereby ensuring chemical and metallurgical similarity, and were assembled in cans in the same manner as the irradiated specimens. The thermal history cans experienced exactly the same thermal conditions as the in-pile cans; they were maintained at the

* CNEN, Rome.

** International Research and Development Company, Newcastle upon Tyne, England.

*** SNAM, Milan.

same temperature and every programmed or accidental temperature variation in the in-pile cans was reproduced in the out-of-pile twin can. At the end of the irradiation period, therefore, differentiation between the thermally induced and the irradiation induced effects is facilitated.

METALLURGICAL CONSIDERATIONS

Adjusted uranium was prepared for irradiation in four different metallurgical conditions, i.e. in three grain size ranges called "fine", "standard" and "coarse" and in the form of pseudo-single-crystals. The three grain size ranges were obtained by subjecting the samples, which had previously been homogenized in the γ range and water quenched, to the three different heat treatments shown below:

Reference name	Grain size (μ)	Heat treatment
Fine	100	Water quenching twice from the γ phase (850 °C) followed by α annealing (1 h at 620 °C).
Standard	250	Water quenching three times from the β phase (720 °C) followed by α annealing (1 h at 620 °C).
Coarse	500	Furnace cooling at 4 °C/min from the β phase (1 h at 720 °C).

The pseudo-single-crystals were prepared by cooling specimens from the γ phase to the α phase in such a manner that the transformation fronts moved at a controlled rate (about 0.25 cm/h) through the specimen, from one end to the other. This was achieved by passing the specimens through a zone containing a steep thermal gradient which started in the γ range and ended in the α range.

The specimens which were obtained by this treatment, consisted of long ribbon-like α grains having the (010) orientated very near to the specimen axis. They are large grained specimens with a fibre texture.

All of these four structural conditions of adjusted uranium exhibited good thermal stability at 550 °C.

The irradiation programme also took into consideration binary uranium-rich alloys containing molybdenum, niobium and zirconium. Since the equilibrium diagrams of these three binary systems are very similar, the structures produced in the different uranium-rich alloys are also similar. The following three, thermally stable, characteristic, structures are obtainable in these alloys:

(a) *Lamellar structures*. Obtained by furnace cooling from the γ phase; the size of the lamellae depends upon the cooling rate and the composition of the alloy, finer structures being produced by faster cooling rates and higher alloy contents. Fine lamellar structures correspond also to fine α grain structures.

(b) *Island structures*. Obtained by step-annealing in the ($\beta + \gamma_1$) phase field. The structures consist of "islands" of α phase, the inter-island space being occupied by fragmental lamellae of alloy-rich phase (γ_1 , γ_2 or ϵ depending upon whether the alloying element is molybdenum, niobium or zirconium respectively) dispersed in an α matrix. The size of the

island decreases with increasing alloy content and decreasing dwell time in the ($\beta + \gamma_1$) phase field during step-annealing.

(c) *Dispersed structures*. Obtained by water-quenching from the γ phase and aging, or by interrupting the quench from the γ phase in the high temperature range of the α phase.

The specimens for the first irradiation charge were entiched up to 4% ^{235}U , while for the subsequent charges the enrichment was reduced to 2.6%. The same burn-up rate was maintained in all of the charges by suitable adjustment of the reactor flux. The stock material, 46% enriched uranium, was progressively diluted down to the figures given, with reactor grade uranium in the case of the alloys and with adjusted uranium for the other specimens. This dilution was made in an arc-melting furnace and the buttons were subsequently cast in the form of pins, which after heat treatment were machined, furnishing the experimental specimens in the form of upright cylinders 5 mm diam and 12.5 mm long.

The specimens were prepared and encapsulated at IRD in Newcastle upon Tyne; the cans after testing were fitted in rigs and shipped to Ispra where the irradiation took place. After irradiation, the in-pile rig was dismantled in the Ispra hot cell and the irradiated cans, together with the thermal history cans, were transferred to the hot laboratory of Casaccia, where the post-irradiation examination was performed.

The irradiation programme is scheduled in four charges divided as follows:

First charge

This was an experimental charge with the dual purpose of testing the irradiation facilities and studying, in both the growth and swelling temperature ranges, the irradiation behaviour of adjusted uranium prepared in the four metallurgical conditions already described.

The effect of thermal cycling under irradiation was also examined in this charge and a few specimens of uranium 2.1 wt% Mo were added, making a total of 30 specimens distributed in ten cans. The specimen burn-up ranged from 0.46 to 0.21% according to the position of the cans in the reactor core; the lower burn-up position was assigned to the specimens irradiated at lower temperatures (growth temperature range). After irradiation, the charge was examined completely and the results are described in this paper.

Second charge

This consisted of 27 specimens, 4 of adjusted uranium to maintain the continuity with the first charge and 23 of different uranium-molybdenum alloys with a molybdenum concentration ranging from 0.4 up to 2.1 wt%. Different structures as described previously were obtained in these alloys and subjected to irradiation at a constant temperature of 550 °C, the specimen burn-up ranging from 0.45 to 0.6%. This charge has already been irradiated

and the post-irradiation examination is now in progress.

Third charge

This consists of 4 specimens of adjusted uranium and 22 specimens of uranium-niobium and uranium-zirconium alloys differently heat-treated with 1 and 2 wt% Nb and 2 and 5 wt% Zr. The thermal and irradiation conditions are similar to those described for the second charge.

Fourth charge

This will consist of 15 specimens of a 2% uranium-molybdenum alloy furnace cooled and 12 specimens of adjusted uranium having either a standard grain size or containing coarsened precipitate irradiated at different temperatures in the swelling range from 0.15 to 0.60% burn-up. The purpose of this charge is to obtain a temperature versus burn-up relationship for the 2% molybdenum alloy and to investigate the effects of precipitate morphology in adjusted uranium on the nucleation of fission gas bubbles.

PRELIMINARY RESULTS

Adjusted uranium irradiated in the growth temperature range

The influence of α grain size and preferred orientation on irradiation growth is shown in Fig. 1. While the fine grain specimen maintained its original shape, apart from surface wrinkling, bending appeared in the standard grain specimen and the coarse grain specimen was almost completely destroyed. The pseudo-single-crystal, having the (010) crystallographic direction almost coincident with the specimen axis, grew to approximately twice its pre-irradiation length.

No significant differences were found between cycled and uncycled specimens after irradiation; they showed a measured increase of volume ranging from 2 to 5%. The true volume increase is certainly much lower since large errors in density determinations were caused by the badly distorted shape and wrinkled surface of the specimens. Although a few small cracks were observed in some, the majority of the cycled and uncycled specimens were free from cracking.

The inclusions remained unaffected by thermal cycling and irradiation.

Polarized light examination revealed a rather confused structure in all these specimens, as shown in Fig. 2a, where the shape and size of the original α grains can be recognized. Examination at higher magnification showed that within each of these "original grains" there are extremely fine α grains, (Fig. 2b) a few microns in size, separated by low angle boundaries.

Since no tearing or porosity at grain boundaries was observed, the growth stresses have probably been absorbed by plastic deformation which has been followed by polygonisation.

There was no evidence of recrystallisation.

Adjusted uranium irradiated in the swelling temperature range

Specimens with fine, standard and coarse α grains were irradiated at a constant temperature of 550 °C; no deformation of shape had occurred to the specimens (Fig. 3a) independent of their grain size. An average volume increase of about 2.5% occurred in the specimens irradiated at a burn-up of 0.3%, and at this burn-up about 1% of the volume increase would be due to solid fission products.

Thermal cycling under irradiation produced greater changes than irradiation alone; wrinkled surfaces appeared in all the cycled specimens and especially in those having standard and coarse grain sizes, as shown in Figs. 3b, c and d. The degree of wrinkling and distortion which occurred in the cycled specimens under irradiation was less than that in the thermal history specimens cycled without irradiation. The volume increases of the cycled specimens of adjusted uranium were more than twice those of the uncycled specimens, as shown in Table 1, while the cycled specimens showed an increase in swelling with grain size.

Table 1. Density change of adjusted uranium after 0.3% burn-up under isothermal and cycling conditions

Temperature condition	Grain size		
	Fine (100 μ)	Standard (250 μ)	Coarse (500 μ)
550 °C	— 2.8	— 2.4	— 2.6
	— 2.9		
550 °C \pm 50 °C	— 4.4	— 5.5	— 9.3
		— 6.1	

During irradiation, a standard grain specimen irradiated at 550 °C was heated for a short unscheduled period of time at \sim 710 °C in the β phase; the specimen presented a wrinkled surface and a volume increase of about 19% for a burn-up of 0.4%.

Microcracks were observed only in the coarse grained specimen and, as shown in Fig. 4, they follow the boundaries of the coarse grains: also in cycled specimens the cracks appeared only in the coarse grain specimen, being mostly intergranular and up to an order of magnitude larger than in the uncycled specimen. It was estimated that the fine cracks shown in Fig. 4a would account for a volume increase of less than 1% while in the coarse grain cycled specimen the large cracks could cause a volume increase of about 4%.

All the cycled specimens exhibited a peculiar type of precipitation consisting of stringers formed by a sequence of small dots; at high magnification, they appeared as very fine voids, presumably bubbles containing gas fission products (Fig. 4b). These bubbles formed a network with a spacing of 5-10 μ and an average inter-bubble distance of about 0.5 μ .



Figure 1

a, b and c: Respectively fine, standard and coarse grain adjusted uranium irradiated at 200 °C to a burn-up of 0.20%; d: Pseudo-single-crystal adjusted uranium irradiated at 200 °C to a burn-up of 0.35%



Figure 2

Grain adjusted uranium irradiated at 200 °C to a burn-up of 0.20%. a: Standard ($\times 500$); b: Coarse ($\times 700$)

Extraction replicas, taken from specimens in the same metallurgical condition as those at the beginning of their irradiation, showed precipitate between 0.01 and 0.05 μ in diameter with interparticle spacings of 0.2 μ for the fine-grained specimens, 0.4 μ for the standard grain size specimens and 0.7 μ for the coarse-grained specimen.

The fact that the bubbles in Fig. 4b and the $<0.05 \mu$ particles are locally at the same spacings makes it tempting to ascribe bubble nucleation under thermal cycling to certain of these precipitate particles. Further, the fact that larger precipitate spacings go with higher swellings also suggests that the bubbles may nucleate on precipitate particles during thermal cycling.

Greenwood [2] used an expression of the form $S \propto b^{3/2}$, where S = swelling and b = bubble spacing.

The bubble-nucleating sites in the isothermal experiments are evidently not these precipitate particles and if the Greenwood relationship holds, they must have spacings of $<0.2 \mu$. It is feasible that features of dislocation lines such as jogs or modes provide nucleation sites in isothermal, and therefore stress-free, conditions while they are not suitable nucleation sites under thermal cycling when they are subjected to alternating stresses and therefore to movement. It may be that a line of bubbles such as is a feature of Fig. 4b results from precipitation of gas as bubbles on precipitates which have held up a dislocation; dislocations might then be able to "sweep up" gas atoms as they move and to deposit them at the precipitate sites when their movement is blocked.



Figure 3

a: Fine grain adjusted uranium irradiated at 550 °C to a burn-up of 0.40%; b, c and d: Respectively fine, standard and coarse grain adjusted uranium irradiated at 500 °C \pm 50 °C to a burn-up of 0.30%

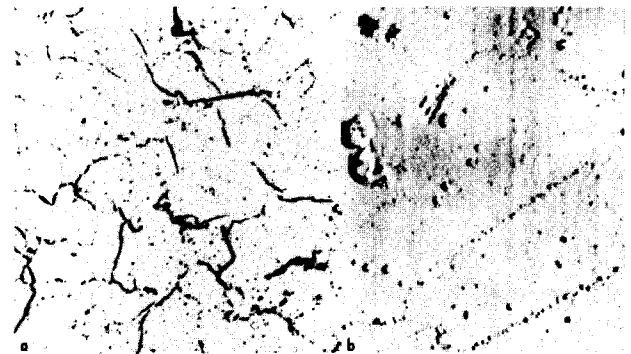


Figure 4

a: Coarse grain adjusted uranium irradiated at 550 °C to a burn-up of 0.30% ($\times 38$); b: Fine grain adjusted uranium irradiated at 500 °C \pm 50 °C to a burn-up of 0.30% ($\times 4200$)

Table 2. Influence of thermal cycling and irradiation on the microstructure

	Grain size			
	Fine	Standard	Coarse	P. S. C.
Thermal cycling alone	Complete recrystallization	Complete recrystallization	Complete recrystallization	No recrystallization
Thermal cycling + irradiation	Partial recrystallization	Partial recrystallization	No recrystallization Cracking	No recrystallization Cracking

Examination under polarized light showed that the α grains in the uncycled specimens retained their pre-irradiation dimensions as shown in Fig. 5a. The cycled specimens of fine and standard grain size gave evidence of partial recrystallisation in the form of grains a few microns in size along the grain boundaries (Fig. 5b). Recrystallisation did not occur in the coarse-grained cycled specimens which contained large intergranular cracks.

Comparison of the irradiated and thermal history specimens under thermal cycling showed that, in the absence of irradiation, high temperature cycling induced almost complete recrystallisation of the specimens regardless of their grain size, as illustrated in Fig. 6, which shows fine equiaxed α grains. The newly recrystallised α grains in the thermal history specimens were coarser than the recrystallised α grains obtained under irradiation.

The pseudo-single-crystal irradiated under thermal cycling maintained its structure although having undergone a volume increase of about 19% (at a burn-up of 0.4%), due to some very large intergranular cracks which tended to split the specimen along the longitudinal direction; like the coarse grain specimen, it showed only cracks and no recrystallisation under irradiation. The thermal history specimen maintained its structure unchanged in spite of the severe thermal cycling. These results are shown in Table 2.

The interplay of the following effects can give rise to these results:

(a) The internal stress caused by thermal cycling is lower in the case of the pseudo-single-crystal than for the other specimens because of the well

formed fibre texture. Hence the absence of recrystallisation in the thermally cycled specimen.

(b) The irradiation hardening raises the yield stress of all irradiated specimens by increasing σ_1 in the Petch equation

$$\sigma_y = \sigma_1 + k_y d^{-\frac{1}{2}}$$

where σ_y = yield stress, σ_1 = friction stress, k_y = locking term and $2d$ = grain size.

This explains the lesser degree of recrystallisation in the irradiated specimens, but suggests that the larger grain size specimens should have yielded earlier and therefore recrystallised more, when in fact they cracked.

(c) The propagation of a crack at the yield point is most likely when

$$k_y (\sigma_1 d^{\frac{1}{2}} + k_y) > \beta \mu \gamma$$

where β = constant, μ = shear modulus and γ = surface energy.

Thus irradiated large-grained specimens are most likely to crack on reaching the yield stress. These cracks will be at grain boundaries because there the stress is highest.

A short irradiation in the β phase caused the formation of large voids with rounded edges. When the specimen reached the (α - β) transformation temperature, extensive cracking probably occurred along the boundaries of the large β grains, the cracks filling up with fission product gases. Subsequently this unrestrained gas would cause the formation of large interconnected voids by creep of the matrix during the subsequent period of irradiation at 550 °C. The original standard grain size specimen was transformed, by heating in the β phase, into the coarse grain structure.

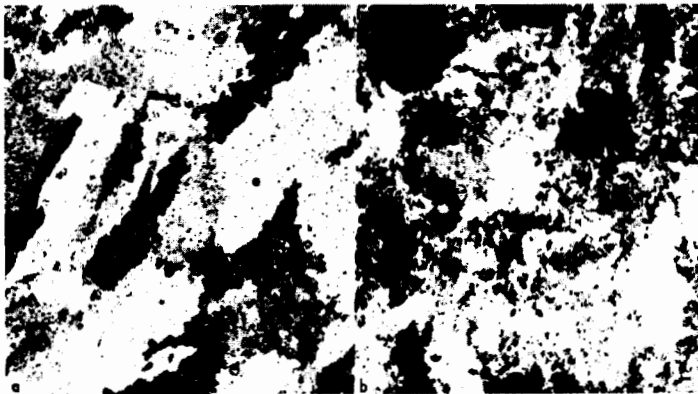


Figure 5

a: Standard grain adjusted uranium irradiated at 550 °C to a burn-up of 0.30% ($\times 90$); b: Standard grain adjusted uranium irradiated at 500 °C \pm 50 °C to a burn-up of 0.30% ($\times 90$)

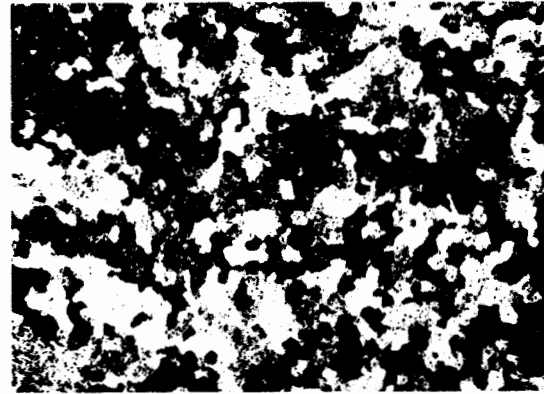


Figure 6

Standard grain adjusted unirradiated uranium cycled at 500 °C \pm 50 °C ($\times 90$)

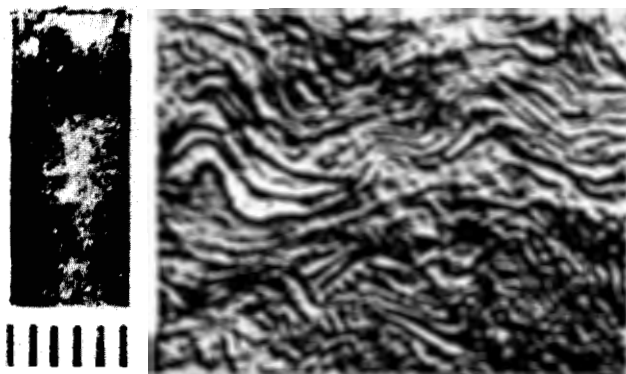


Figure 7
Furnace cooled U-2.1 wt% Mo alloy irradiated at 200 °C to a burn-up of 0.35% ($\times 4\,500$)



Figure 8
U-2.1 wt% Mo alloy irradiated to a burn-up of 0.40%. a and b: Step-annealed at 675 °C and irradiated at 550 °C; c: Step-annealed at 675 °C and irradiated at 500 °C \pm 50 °C; d: Step-annealed at 550 °C and irradiated at 500 °C \pm 50 °C



Figure 9
U-2.1 wt% Mo alloy step-annealed at 550 °C and irradiated at 550 °C to a burn-up of 0.40% ($\times 3\,150$)

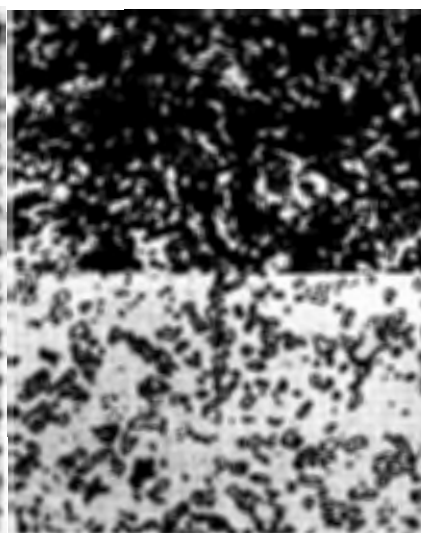


Figure 10
U-2.1 wt% Mo alloy step-annealed at 675 °C and irradiated at 500 °C \pm 50 °C to a burn-up of 0.40%. a: Rim ($\times 540$); b: Core ($\times 540$)

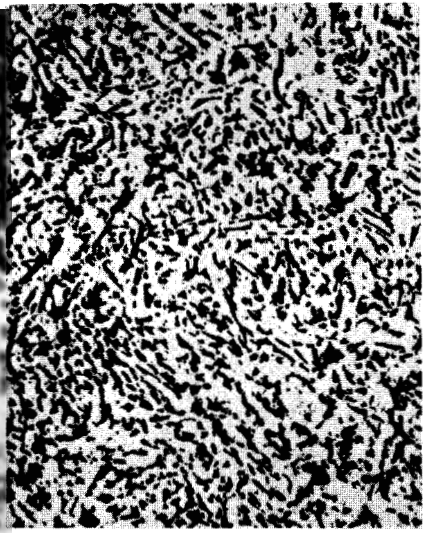


Figure 11
U-2.1 wt% Mo alloy furnace cooled and irradiated at 550 °C to a burn-up of 0.45% ($\times 2\,900$)

U-2.1 wt% alloy irradiated in the growth temperature range

Only the furnace-cooled alloy was irradiated with and without thermal cycling at 200 °C. Before irradiation the alloy possessed a structure of closely spaced ($\sim 0.5\ \mu$) lamellae; the α grains were acicular but extremely fine. Figure 7 shows the specimen irradiated at 200 °C after 0.3% of burn-up; the irradiated specimens, including that which underwent thermal cycling, present smooth surfaces; the only significant deformation found was a very small but abrupt increase in diameter at both ends of the specimens. No cracks were found in these specimens, but the original lamellar structure was substituted by the rather confused structure shown in Fig. 7, in which the lamellae were less distinct and had a tendency to fade out; furthermore, while the lamellae were initially straight, after irradiation they were markedly bent. The fading out of the molybdenum-

rich phase is probably due to solution and reprecipitation of the atoms in the thermal spike; the rather low temperature ($\sim 200\ \text{°C}$) would prevent coalescence and therefore enhance the spreading of the molybdenum-rich phase. The large bending of the lamellae could be caused by the differential growth under irradiation of the very fine acicular α grains.

U-2.1 wt% alloy irradiated in the swelling temperature range

While uranium-molybdenum alloys were subsequently irradiated in the swelling range in the second charge which is still under examination, a few specimens containing 2.1% of molybdenum were added to the first charge to investigate the influence of thermal cycling under irradiation on two phase structures. Two structures were irradiated at 550 °C with and without thermal cycling; one structure consisted of lamellae obtained by step-annealing the

alloy at 550 °C, the other was of islands of α uranium dispersed in a molybdenum-rich lamellar structure obtained by step-annealing the alloy at 675 °C; the latter specimens had a rather coarse α grain size.

Figure 8 shows the effect of irradiation with and without thermal cycling after a burn-up of 0.4%. While irradiation alone caused volume increases of 11 and 16%, irradiation and thermal cycling caused volume increases of 27 and 30%. This is striking in consideration of the fact that good thermal cycling resistance was shown in the duplicate thermal history specimens, especially in that having a lamellar structure, possibly because of its fine α grain size.

Examination of the thermal history specimens showed that a marginal coalescence occurred in both structures when maintained at 550 °C, while a strong coalescence which profoundly changed the structures occurred in the same alloys when cycled. The lamellar structure obtained by step-annealing the alloy at 550 °C underwent an appreciable coalescence under irradiation as shown in Fig. 9. No cracks were found in this specimen, not even when cycled; the grains were fine and acicular and of the same size as those before irradiation. Still more coalescence occurred in this specimen when cycled, and a significant difference was observed between the core and the rim of the specimen; in fact the specimen irradiated under thermal cycling showed a rim ranging from 0.5 to 1 mm in which large voids were present (up to 15 μ). Electron microscope examination indicated the presence also in the core of a certain density of small voids of about 1 μ diam which can be attributed to bubbles of gaseous fission product.

The specimen with an island structure also exhibited large coalescence under irradiation at constant temperature, while the original large α grains remained practically unchanged. The specimen irradiated under thermal cycling underwent an even more pronounced coalescence. Figure 10 shows the structures of the core and rim of the irradiated specimen, large voids being found in the rim but not in the core.

This phenomenon of increased rate of coalescence under irradiation can be attributed either to an increase in the diffusion rate due to the increased number of vacancies, or to the solution and the reprecipitation of the atoms in the thermal spike.

Thermal cycling causes an increase in the rate of coalescence of the molybdenum-rich phase in both the irradiated and unirradiated specimens; an increase in the degree of coalescence of the gas bubbles in the irradiated specimens also occurred as a result of thermal cycling under irradiation. This irradiation-dependent phenomenon is not clearly understood, but it may be that the generation and movement of dislocations and vacancies is increased under thermal cycling, accelerating the growth of very fine bubbles to a size from which they can expand by creep of the matrix. The effect of creep restraint on bubble growth would be less marked near to the specimen surface, explaining the observation of a rim of large voids in the irradiated thermally cycled specimens.

A specimen with a fine lamellar structure, obtained by furnace cooling, was irradiated at 550 °C and was then, as a result of an unscheduled temperature excursion, heated under irradiation for a short period of time at 710 °C, considerably above the (α - β) transition temperature. The specimen presented a smooth surface and the lamellar structure was conserved, but some coalescence of the lamellae occurred, as shown in Fig. 11. No cracks or large voids were present in this specimen, in contrast with the adjusted uranium specimen which underwent a similar irradiation history.

REFERENCES

1. Rose, H., Gibbon, R., Tribuno, C., Cristiani, G., Gerosa, A., and Moretti, S., *The Joint AN/CNEN/NPPC Irradiation Programme*, Reactor Science and Technology (J. Nuclear Energy Parts A and B), 17, 491 (1963).
2. Greenwood, G. W., Foreman, A. J. E., and Rimmer, D. E., *The Role of Vacancies and Dislocations in the Nucleation and Growth of Gas Bubbles in Irradiated Fissile Material*, J. Nuclear Materials, 1, 305 (1959).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБХОТАЦІЯ—RESUMEN

A/735 Italie

Expériences d'irradiation sur des alliages riches en uranium

par G. Colabianchi et al.

La collaboration entre la Nuclear Power Plant Company, AGIP Nucleare et le CNEN a porté sur toute une série d'expériences à grande échelle ayant pour but d'approfondir la connaissance des dommages causés aux combustibles par l'irradiation et de mettre au point des alliages stables sous irradiation.

Le mémoire compare le comportement de l'uranium « ajusté » traité thermiquement avec celui d'alliages de molybdène, à deux températures différentes, avec et sans cyclage thermique. On met surtout en relief la caractéristique remarquable de l'exacte simulation de l'histoire thermique pour chaque échantillon sous irradiation.

Les auteurs montrent et discutent les résultats obtenus jusqu'à présent, par exemple l'effet de la dimension des grains dans l'uranium « ajusté », l'effet du cyclage thermique sous irradiation, la recristallisation et les changements métallographiques dans les alliages dus aux effets thermiques et à l'irradiation.

A/735 Италия

A/735 Italia

Эксперименты по облучению сплавов с большим содержанием урана
Г. Колабьянки *et al.*

В настоящем докладе описываются результаты экспериментов по облучению топливных материалов, проведенных при сотрудничестве фирм «Ньюклар пауэр плант», «AGIP нуклеар» и Национального комитета по ядерной энергии Италии с целью получения новых сведений о радиационном повреждении топлива и разработки новых стойких к облучению сплавов. В первой части доклада сравниваются свойства термообработанного сплава регулируемого урана с некоторым количеством молибдена при двух температурах как с циклическим изменением температуры, так и без него. Особое внимание уделено изучению необычных свойств образцов внутри реактора.

Во второй части доклада авторы приводят полученные данные в отношении влияния размера зерен в регулируемом уране, влияния одновременного циклического изменения температуры, облучения, перекристаллизации и металлографических изменений в сплавах под воздействием температуры и облучения.

Experimentos de irradiación realizados con aleaciones ricas en uranio

por G. Colabianchi *et al.*

La colaboración entre el CNEN, el AN y el NPPC ha dado como resultado una serie de experimentos de irradiación en gran escala cuyo objeto es ampliar los conocimientos sobre los daños provocados por las radiaciones en los combustibles y preparar aleaciones estables ante las radiaciones. En la primera parte de la memoria se compara el comportamiento del uranio ajustado y tratado térmicamente con el de algunas aleaciones de molibdeno a dos temperaturas diferentes, con tratamiento térmico cíclico y sin él. Se presta especial atención a las peculiaridades de la simulación exacta de los antecedentes térmicos de cada muestra sometida a irradiación.

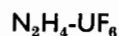
Por último, los autores exponen los resultados obtenidos hasta el presente, por ejemplo, el efecto del tamaño del grano en el uranio ajustado, la influencia del tratamiento térmico cíclico y de la irradiación, la recristalización y las alteraciones metalográficas en las aleaciones debidas a los efectos térmicos y de irradiación.

On the uranium-hydrazine system

By B. S. Brčić, J. Slivnik, D. Kolar, B. Frlec, M. Komac and P. Glavič*

Very little is known on the chemical reactions of uranium and its compounds with hydrazine and hydrazine fluoride. The reactions are of interest in view of their potential use in reactor technology. Several salts analogous to ammonia compounds could be expected in the system. However, the less alkaline and much more reducing character of hydrazine may change the reaction mechanism and give different products. Due to the importance of uranium-fluorine compounds, the reactions of hydrazine with uranium fluorides and uranium or uranium dioxide with hydrazine fluoride were felt to be of special interest and are described in the paper. Some reactions of hydrazine with uranyl ions in water solutions are also described.

REACTIONS OF ANHYDROUS HYDRAZINE WITH URANIUM COMPOUNDS



Since the reaction between solid uranium hexafluoride and anhydrous hydrazine proceeds almost explosively at 20 °C and is difficult to control due to the large heat of reaction, it was decided to carry out the reaction in the gaseous phase. For this, glass apparatus similar to that reported for the reaction of ammonia with gaseous uranium hexafluoride was used [1]. Uranium hexafluoride was prepared by fluorinating U_3O_8 and was purified by repeated sublimation in vacuum. Anhydrous hydrazine was distilled from a mixture of hydrazine hydrate and solid sodium hydroxide. Calcium oxide was added to the distillate and the procedure was repeated, giving $99.5 \pm 0.1\%$ hydrazine. The vapours of both reactants were carried by the stream of nitrogen. The required concentrations were achieved by controlling the temperature of both reactants and the flow rate of the carrier gas. The concentrations of both reactants were independently checked. Typical data follow:

N_2H_4 flow rate 12.50×10^{-3} mol/h

UF_6 flow rate 10.37×10^{-3} mol/h

Nitrogen flow rate 45 l/h

Temperature 80 ± 5 °C

Time of reaction 90 min.

The reaction vessel was externally maintained at 70 °C by means of a heating mantle, the temperature in the vessel being some 10 °C higher varying between the limits of 80 ± 5 °C. The reaction product was a

white voluminous powder which was precipitated in the electrostatic filters. Since the product turned green in contact with the atmosphere, bulbs were filled with the samples for chemical analysis under a stream of dried argon and were sealed under vacuum.

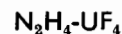
The results of the chemical analysis are given in Table 1, the composition of the reaction product corresponding to the brutto formula $\text{N}_2\text{H}_5\text{UF}_6$.

Table 1. Analytical data and molar ratios of the products I, II, III, IV and V

Product	N_2H_4 (wt%)	Uranium (wt%)	Fluorine (wt%)	Molar ratio N_2H_4 : U: F
I	8.3	59.6	32.0	1.03: 1.00: 6.7
	8.9	61.0	28.9	1.09: 1.00: 5.93
	8.5	62.2	29.4	1.02: 1.00: 5.92
II (20 °C)	15.5	59.4	24.2	1.94: 1.00: 5.1
II (110 °C)	7.85	66.68	25.30	0.88: 1.00: 4.75
III (110 °C)	7.14	67.26	24.66	0.8 : 1.00: 4.7
IV (110 °C)	6.69	68.48	23.93	0.73: 1.00: 4.47
V (110 °C)	5.28	68.07	24.31	0.58: 1.00: 4.47

The temperature dependence of the magnetic susceptibility was measured by Gouy's method. After correcting for diamagnetism, the magnetic moment was calculated to be 2.31 Bohr magnetons. This result is lower than the magnetic moments of the fluorides of uranium (IV), which are given in the literature to be around 3.3 Bohr magnetons [2].

The product was thermally decomposed in vacuum, the final product at 450 °C being uranium tetrafluoride.



Since solubility of uranium tetrafluoride in anhydrous hydrazine has been observed, the reaction was carried out in a glass apparatus in an argon atmosphere. Anhydrous hydrazine was added to a known amount of uranium tetrafluoride in a Teflon crucible. The temperature was maintained at 60 °C. The green solution was filtered off after 6 h through the crucible bottom by increasing the pressure. Fresh hydrazine was added to the solid residue and the procedure was repeated until the hydrazine become colourless. At this stage the molar ratio was approximately 200:1 and the black residue was insoluble. A bulb with the solution was connected to the vacuum line, and the excess hydrazine was distilled off. The emerald green glassy residue was powdered and kept at 20 °C until

* J. Stefan Nuclear Institute, Ljubljana.

the weight became constant under a vacuum of 10^{-4} mm Hg. Its composition is given in Table I (II, 20 °C).

The product was then held at 10^{-4} mm Hg at 110 °C until the weight was again constant. The isotherm is given in Fig. 1, Curve II, and the composition

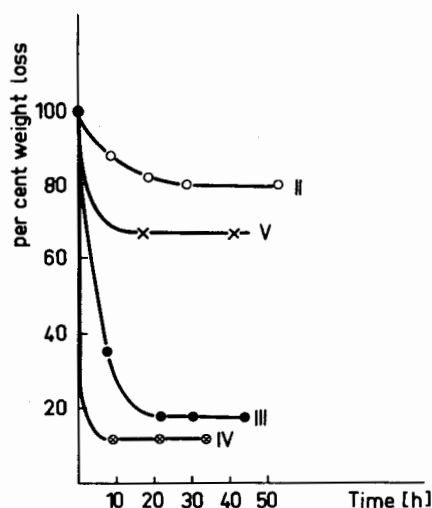


Figure 1. Decomposition curves of reaction products II, III, IV and V at 110 °C in vacuum

of the final product is given in Table I (II, 110 °C).

For a better understanding of the above reactions and for comparison, some other reactions were carried out (III, IV, V).

$N_2H_6F_2-U$

The reaction was carried out with molten hydrazine fluoride in a platinum crucible at about 190 °C. Uranium turnings were gradually added until a molar ratio of approximately 1:30 was attained. During a fairly vigorous reaction gases were evolved and the melt turned emerald green. After the gases ceased to evolve, the melt was cooled and pulverized. The powder was heated under vacuum and the isotherm at 110 °C determined (Fig. 1, Curve III). The chemical composition of the product was determined after evacuating at 110 °C to constant weight (Table I).

$N_2H_6F_2-UF_4$

Following the same procedure as above, uranium tetrafluoride was added to the molten hydrazine fluoride until the molar ratio 1:30 was reached. The uranium fluoride dissolved without residue and without gas evolution. The emerald green melt was cooled and powdered. The isotherm was measured as before (Fig. 1, Curve IV) and the final composition (110 °C) determined and is given in Table I.

$N_2H_6F_2-UO_2$

Uranium dioxide and solid hydrazine fluoride were mixed together in molar ratio of 1:4 and held for 14 days at 20 °C. The chemical composition after heating in vacuum at 110 °C (Table I) and the isotherm was determined as before (Fig. 1, Curve V).

Analyses

The uranium content was determined volumetrically [3], fluorine by the distillation method of Pietzka-Ehrlich [4], and hydrazine by the potentiometric method [5]. The accuracy was in all cases within $\pm 0.5\%$.

X-ray patterns were taken of all products. For comparison $(NH_2)_2HUF_5$ was prepared by the method reported by Russian authors [6]. Its X-ray pattern was taken and compared with those of products from the present experiments.

Comparison of results

Uranium hexafluoride reacts with anhydrous hydrazine giving a product of chemical brutto formula $N_2H_5UF_6$. The magnetic moment calculated from susceptibility measurements is considerably lower than the reported values of the fluorides of uranium (IV). X-ray patterns gave only a few weak and diffuse lines, which were not identical to the X-ray lines of $(NH_2)_2HUF_5$. The conclusion that can be drawn is that the compound, resulting from the reaction of uranium hexafluoride with hydrazine can be regarded as a hydrazine, analogous to the ammonium uranium (V) ternary fluoride (NH_4UF_6) as described by American authors [7].

In the reaction of uranium tetrafluoride with hydrazine two products were found. A black residue, insoluble in hydrazine is still being investigated. A soluble compound was emerald green and after drying in vacuum at room temperature had a molar ratio of $N_2H_4:U:F$ of roughly 2 : 1 : 5. The diffuse X-ray pattern was not identical to either the patterns of $(NH_2)_2HUF_5$ or UF_4 . After drying in vacuum at 110 °C the molar ratio approached 0.85 : 1 : 4.75. The result is close to the molar ratios of compounds III, IV and V (Table I). All products decomposed on heating in vacuum up to 450 °C.

X-ray patterns of all products after heating at 110 °C (II, III, IV, and V) are identical to the pattern of $(NH_2)_2HUF_5$, prepared according to [6]. Therefore it is concluded that the products are the same.

HYDRAZINE — URANYL NITRATE — WATER SYSTEM

The formation of a yellow precipitate on addition of an aqueous solution of hydrazine to a dilute aqueous solution of uranyl nitrate was observed by Salvadori in 1912 [8].

The precipitate was obtained in the present work at room temperature under similar conditions, i. e., adding a 50% hydrazine solution to a uranyl nitrate solution containing 10 g U/l.

Room temperature preparation

Addition of hydrazine solution to the uranyl nitrate solution initially caused some darkening of the colour, probably due to the formation of U-O-U bonds as observed in other solutions containing the uranyl ion. The increase of the pH of the solution when adding the hydrazine was followed by potentiometric titration.

Table 2. Analytical data on hydrazine uranates

Degree of precipitation	Final pH of the slurry	Analytical data (wt%)							Molar ratio $N_2H_4 : UO_3 : H_2O$
		Uranium (uncorr.)	Nitrogen (total)	N_2H_4 (total)	N_2H_4 (comb. correc.)	UO_3 (correc.)	H_2O (correc.)	$N_2H_4 HNO_3$	
Uncom- pleted	4.85	72.3	2.24	2.28	1.749	88.35	9.91	1.661	1:5.65:10.06
	4.1	72.2	2.23	2.24	1.653	88.38	9.96	1.832	1:5.98:10.72
	4.5	72.3	2.36	2.37	1.750	88.60	9.65	1.941	1:5.66:9.80
Quanti- tatively	5.3	72.3	2.83	2.86	2.158	88.86	8.98	2.226	1:4.61:7.39
	4.85	72.25	2.63	2.69	2.099	88.48	9.42	1.869	1:4.72:7.98
Excess N_2H_4	8	71.3	2.59	2.53	1.718	87.91	10.37	2.537	1:5.72:10.73
	7.5	71.4	2.92	2.89	2.048	88.14	9.81	2.659	1:4.8:8.5
	7.5	72.1	2.67	2.55	1.597	89.29	9.11	2.968	1:6.04:10.14

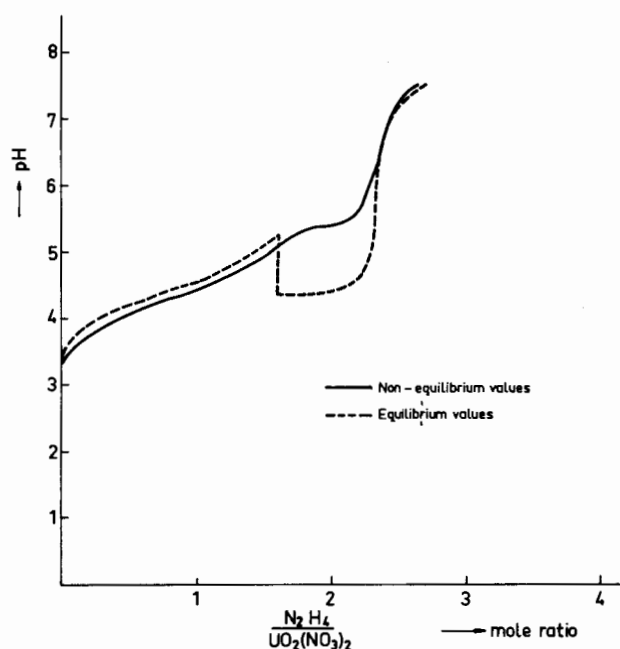


Figure 2. Potentiometric titration curves of uranyl nitrate solution with 50% hydrazine solution

The curve obtained (Fig. 2) could be compared with similar data obtained when precipitating by ammonia [9]. The shape of the curve depended on the rate of hydrazine addition. When a period after each addition was allowed for the equilibration of the system, a sharp drop was observed at pH 5. This phenomenon was attributed to the formation of hydroxo-uranyl complexes [10]. When the addition of hydrazine was carried out rapidly, the effect was much less marked. The further addition of hydrazine caused a sharp increase of pH, indicating the quantitative precipitation of uranium. The molar ratio at this break was the same ($N_2H_4 : U = 2.33 : 1$) regardless of the rate of hydrazine addition.

Characteristics of the product

Slow addition of hydrazine gave a fast settling, easily filterable precipitate whereas the precipitate after fast addition settled slowly and was not easily

filterable. The precipitates obtained at various pH values (from 4.1 to 8) were washed with methanol and ether and dried over P_2O_5 . The hydrazine-uranium ratio was determined by analysis of hydrazine [5] and uranium (ignition to U_3O_8). The ratio varied within the limits of 1:4.7 to 1:3. It was expected, from the ADU analogy, that the precipitate must contain some adsorbed hydrazine nitrate, thus influencing the molar ratio determined. Therefore, the total amount of nitrogen was measured by the Dumas method and the results were compared with the hydrazine determinations. In all cases the difference indicated an appreciable amount of nitrate, varying between 1.6 and 3%. The corrected molar hydrazine-uranium ratio was therefore 1:5 to 1:6. The scattering of results between these two values was random and no particular influence of precipitating conditions could be detected. All precipitates contained some water, the amount of which was estimated, after the hydrazine and uranium determinations, by difference from 100% and was found to be 10-8%. The analytical data are given in Table 2.

It is believed that scattering of results within the observed limits is due to the complexity of the system, resembling the $NH_3-UO_2(NO_3)_2-H_2O$ system, which has not yet been clarified [11]. More work is needed for the system to be clearly understood.

The hydrazine uranate had a well defined crystal structure. Preliminary X-ray investigations showed the products obtained at a lower pH to be isomorphous with $UO_3 \cdot 2H_2O$, however, slight differences in cell dimensions were noted. The products obtained at a higher pH (7.5 to 8) showed the same pattern as given by Debets and Loopstra [12] for $UO_3 \cdot 2NH_3 \cdot 4H_2O$ [13]. The density measured in hexane was $4.7 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$.

The decomposition of the product was followed by DTA and TGA. Thermogravimetric analysis showed the loss of water and hydrazine up to 400 °C. The UO_3 is stable in the range 400-500 °C and then decomposes to U_3O_8 . There is slight evidence for the intermediate compound $UO_{2.9}$ already noted at the decomposition of UO_3 from $UO_4 \cdot 2H_2O$ [14].

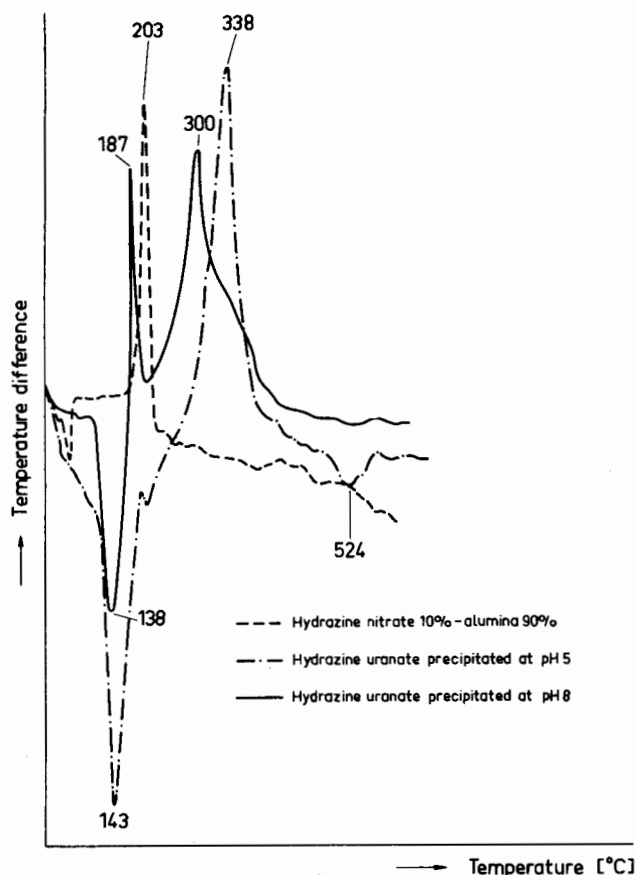


Figure 3. DTA curves of hydrazine uranates in oxygen

DTA curves (Fig. 3) confirm the weight loss diagrams. The loss of water is demonstrated by an endothermic effect at 140 °C and the decomposition of uranate to UO_3 at 320–350 °C. It seems likely that at the same time U^{VI} is partially reduced, so that the UO_3 - U_3O_8 endothermic decomposition step at 550 °C is much less marked. The samples precipitated at a higher pH (7 or 8) and containing an excess of hydrazine nitrate do not show the last decomposition step and show the distinct exothermic effect at 190 °C instead. By comparison with the thermal analysis of pure hydrazine nitrate, diluted by alumina, it can be concluded that the above effect of hydrazine uranate is associated with the loss of adsorbed nitrate. The autoreduction of hydrazine uranate was further demonstrated by heating in inert atmosphere or in vacuum, the end product having always a lower oxygen content than U_3O_8 .

Precipitation at higher temperatures

On heating, the colour of alkaline hydrazine uranate suspensions changes from yellow to green, black-violet then black. Comparison of the properties of these products with the few data relating to hydrated uranium oxides [15] indicates that the precipitates belong to this group of compounds.

On heating the alkaline slurry under a protective non-oxidizing atmosphere the black-violet colour of the precipitate was preserved. Dry product was not

stable in air and analyses showed an O/U ratio of 2.01 to 2.12 with only traces of hydrazine. The amount of water in the dried product varied depending on the drying conditions between 1.5 to 5 moles per mole of UO_2 and a NMR investigation showed that this water is at least partially water of crystallization. After prolonged drying at 105 °C in an argon atmosphere the composition corresponded to $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The X-ray patterns showed a few diffuse lines relating to the f.c.c. UO_2 structure.

Hydrous UO_2 formed by reduction in a hot suspension of hydrazine uranate was oxidized easily by dissolved oxygen to U_3O_8 hydrate, which was observed as a black precipitate at the end of the reaction, carried out in contact with air. The isolated product, dried at 105 °C for 10 h in a vacuum of 10^{-2} mm Hg still contained 1% moisture and lost water gradually with increasing temperature. After 4 h at 320 °C the product still contained 0.1% moisture. On heating in air, hydrous U_3O_8 with a high specific surface area (40 m^2/g , as determined by the BET method) lost water and oxidized to UO_3 , as seen from thermogravimetric investigations. Amorphous UO_3 was stable up to some 600 °C and then decomposed to U_3O_8 . The decomposition in oxygen is almost identical to the slight shift of reaction temperatures. Differential thermal analysis showed an additional exothermic reaction just before decomposition of the UO_3 (Fig. 4).

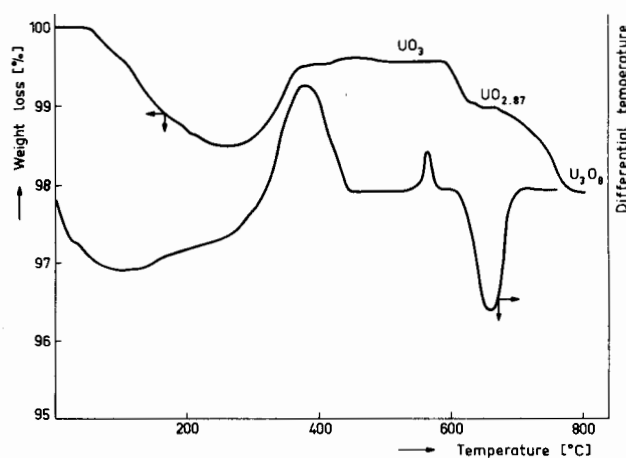


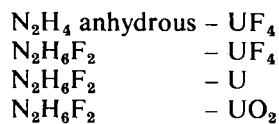
Figure 4. DTA and TGA curves of decomposition of $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in oxygen

As already mentioned a similar effect was referred to crystallization of the $\text{UO}_{2.9}$ structure [14]. X-ray analysis of the hydrous U_3O_8 showed only the diffuse lines, observed for $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, whereas after heating under a protective atmosphere at 450 °C the X-ray pattern was of the well developed standard U_3O_8 structure.

CONCLUSIONS

(a) The reaction of uranium hexafluoride with anhydrous hydrazine gives a product corresponding to the brutto formula $\text{N}_2\text{H}_5\text{UF}_6$.

(b) The products of several reactions could be identified with $(\text{NH}_2)_2\text{HUF}_5$. The reactions investigated were:



(c) In the first stage of the reaction $\text{N}_2\text{H}_4\text{-UF}_4$ a different product was formed with a molar ratio of $\text{N}_2\text{H}_4 : \text{U} : \text{F}$ of 2 : 1 : 5.

(d) The addition of hydrazine hydrate to uranyl nitrate solution at room temperature gives products with a molar ratio of hydrazine: uranium of 1:5 to 1:6. With increasing temperature the reducing action of hydrazine leads to the formation of hydrous uranium oxides. These oxides show marked differences from anhydrous uranium oxides.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are indebted to Mr. V. Marinković of the J. Stefan Institute and to Dr. M. Sikirica of Rudjer Bošković Institute, Zagreb, for X-ray investigations.

REFERENCES

1. Kolar, D., Slivnik, J., and Volavšek, B., *New Nuclear Materials Including Non-metallic Fuels*, p. 109, Vol. 2, IAEA, Vienna (1964).
2. Elliot, N., *Phys. Rev.*, 76, 431 (1949).
3. Rodden, C. J., *Analytical Chemistry*, p. 68, McGraw-Hill, New York (1950).
4. Pietzka, G., and Ehrlich, R., *Angew. Chem.*, 65, 131 (1953).
5. McBride, W. R., Henry, R. A., and Skolnik, S., *Analyt. Chem.*, 23, 890 (1951).
6. Lukjanichev, J. A., Nikolaev, N. S., and Mihailov, J. N., *Zhur. neorg. Khim.*, 8, 1617 (1963).
7. Penneman, R. A., and Aspray, L. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 4608 (1962).
8. Salvadori, R., *Atti Acad. Lincei*, 21, 455 (1912).
9. Deptula, A., *Nukleonika*, 7, 265 (1962).
10. Ahrland, S., Hietanen, S., and Sillen, L. G., *Acta Chem. Scand.*, 8, 1907 (1954).
11. Cordfunke, E. H. P., *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 24, 303 (1962).
12. Debets, P. S., and Loopstra, B. O., *ibid.*, 25, 945 (1963).
13. Sikirica, M., private communication.
14. Cordfunke, E. H. P., and Aling, P., *Rec. Trav. Chim.*, 82, 257 (1963).
15. Katz, J., and Rabinowitch, E., *The Chemistry of Uranium*, p. 281, McGraw-Hill, New York (1951).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/702 Yougoslavie

Le système uranium-hydrazine

par B. S. Brčić *et al.*

On décrit plusieurs réactions de l'hydrazine anhydre et de l'hydrazine aqueuse avec divers sels d'uranium (UF_6 , UF_4 , UO_2 (NO_3)₂, etc.), susceptibles d'être utilisées comme étapes intermédiaires dans la préparation et dans la purification des combustibles d'uranium.

Les produits de réaction de l'hydrazine anhydre avec les fluorures d'uranium (UF_6 et UF_4) ont été caractérisés et comparés avec les produits obtenus par la réaction du fluorure d'hydrazine avec l'uranium métallique et avec les oxydes d'uranium.

Dans le système hydrate d'hydrazine-nitrate d'uranyle-eau, suivant les conditions de la réaction, on a obtenu des précipités contenant de l'uranium(IV) et de l'uranium(VI). Les précipités ont été décomposés et on a observé la formation de plusieurs oxydes d'uranium au cours de cette décomposition.

On donne aussi une description des appareils utilisés pour le travail expérimental dans des conditions spécifiées.

A/702 Югославия

О системе уран—гидразин

Б. С. Бричич *et al.*

Описываются различные реакции безводного и водного гидразина с различными солями урана (NF_6 , UF_4 , $\text{UO}_2(\text{UO}_3)_2$ и т. д.), которые могут быть использованы в качестве промежуточных стадий при изготовлении и очистке уранового горючего.

Проанализированы продукты реакции безводного гидразина с фторидами урана (UF_6 и UF_4); эти продукты были сравнены с соединениями, полученными по реакции фтористого гидразина с металлическим ураном и с окисью урана.

В системе гидразингидрат — уранилнитрат — вода в зависимости от условий, в которых происходила реакция, были получены отличающиеся друг от друга осадки, в зависимости от валентности урана (IV) и (VI). Установлено, что при разложении осадков получалось несколько разных окисей урана.

Описывается также основное оборудование для проведения экспериментов в определенных условиях.

A/702 Yugoslavia

Acerca del sistema uranio-hidrazina

por B. S. Brčić et al.

Se describen varias reacciones de la hidrazina anhidra y acuosa con diferentes sales de uranio (UF_6 , UF_4 , $UO_2(NO_3)_2$, etc.), que podrían servir de etapa intermedia en la preparación y purificación de combustibles de uranio.

Se analizan los productos de reacción de la hidrazina anhidra con fluoruros de uranio (UF_6 y UF_4),

y se comparan con los compuestos obtenidos por reacción de fluoruro de hidrazina con uranio metálico y óxidos de uranio.

En el sistema hidrato de hidrazina - nitrato de uranilo - agua se obtienen, según las condiciones de reacción, diferentes precipitados que contienen uranio (VI) y uranio (IV). En el curso de la descomposición de los precipitados se ha observado la formación de varios óxidos de uranio.

Se describen también los aparatos que han permitido realizar los trabajos experimentales en condiciones bien determinadas.

Determination of the ratio of ^{235}U to ^{238}U in uranium samples

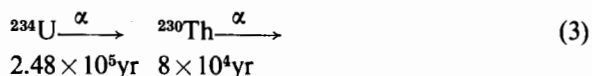
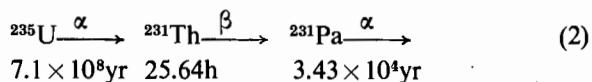
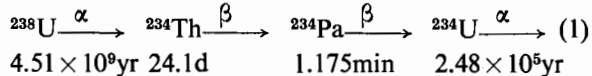
By A. Ramamoorthy and A. K. Ganguly*

The isotopic ratio or the enrichment factor of uranium is one of the important parameters in reactor core design and fuel cycle calculations. Due to this importance, there have been several attempts to develop simple routine methods for estimating the isotopic ratio of uranium. Table 1 presents comparative merits of the different methods available [1].

In this paper a simple technique for the estimation of the ratio of ^{235}U to ^{238}U by measuring the beta activity build-up in the sample is presented.

PRINCIPLE OF THE METHOD

Natural uranium consists of ^{238}U , ^{235}U and ^{234}U having the following decay schemes:



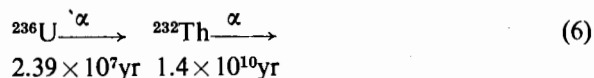
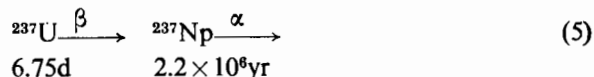
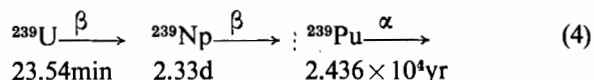
In chains (1) and (2), the beta activity of the daughter products is interrupted by the long-lived alpha emitters, ^{234}U and ^{231}Pa respectively. In the case of chain (3), the first daughter ^{230}Th itself is a long-

lived alpha emitter and as such does not contribute to the beta activity build-up. Figure 1 gives beta activity build-up from one millicurie each of ^{235}U and ^{238}U .

Half-lives of thorium isotopes in chains (1) and (2) are such that the contribution from each chain can be resolved with precision.

In the present method, uranium free from its daughter products is allowed to build up for a specific time and the thorium built-up is separated. ^{231}Th and ^{234}Th contents of the mixture are evaluated by following the decay of the composite mixture. From this data, the ratio of ^{235}U to ^{238}U in the uranium is computed.

In the case of irradiated uranium, in addition to the three chains mentioned above, the following chains may also be present:



Of these chains, thorium is a daughter product only in chain (6). However, this is a long-lived alpha emitter and hence does not interfere in the present method.

* Atomic Energy Establishment Trombay, Bombay.

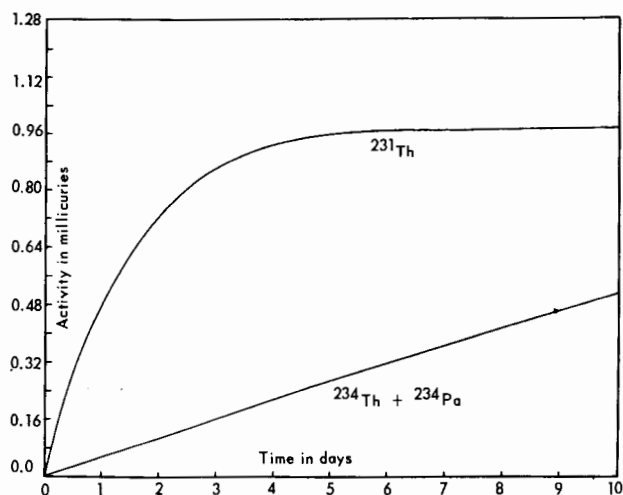


Figure 1. Beta activity build-up from 1 millicurie of ^{235}U and ^{238}U

EXPERIMENTAL

Chemical procedure

Uranium is absorbed strongly on a column of anion exchange resin, Dowex-1 conditioned in 8N HCl [2], whereas thorium passes through freely.

8 ml of Dowex-1X8 (~3.9 g dry weight) washed with acetone and conditioned in 8N HCl, was transferred to a burette (0.8 cm id) and loosely plugged with glass wool. The flow rate through the column was adjusted to 2 ml/min. Void volume of the column thus prepared was found to be ~4 ml. 3 ml of 8N HCl solution, containing about 100 mg of uranium (in the chloride form), were transferred to the top of the column and washed with 30 ml of 8N HCl. Control experiments indicated the absence of any activity in the effluent after washing the column with 30 ml of the acid. The time (t_1) when the stop cock was closed after washing was noted. Separate columns were used for different samples.

Table 1. Comparison of the methods for isotopic analysis of uranium^a

Method	Range of application (% ²³⁵ U)	Precision (%)	Advantages	Disadvantages
Mass spectrometer	0-100	± 0.02-0.05 relative or better	Covers entire range of ²³⁵ U concentrations with best available precision	High capital investment
Emission spectrograph	—	—	Lower initial cost	Precision poor at low ²³⁵ U concentrations
Echelle	80-100 0.2-2.0	± 0.2 ± 0.04	High dispersion	Echelle patterns are not always easy to interpret
Jarell ash	80-100	± 0.3	—	—
Eagle	10-85	± 0.4	—	—
B & L dual grating	0-100	—	More readily adaptable to photomultipliers	—
Neutron activation	Has been studied primarily at the 5% level	± 0.1 relative	Inexpensive, especially if gamma shielding is already available	Moderate precision, interference from impurities
Selective gamma counting	2-80	± 1.5	—	Low precision
Neutron absorption	Primarily 80-100	± 1	Non-destructive	Requires reactor as neutron source
Zero power reactor	0-100	Not fully evaluated	Non-destructive	Requires zero power reactor with accurately instrumented control system
Fission counting	0-100	± 0.5-3.5	Inexpensive	Requires reactor facilities. Procedural complications.
Alpha counting methods	Slightly enriched ~ 2%	Dependent on enrichment, fuel cycle and reactor irradiation history	Inexpensive and easy experimental procedures	Low precision. Overlap of alpha energy spectrum of uranium isotopes in irradiated and enriched samples

^a Table adapted from Lovett and Roberts [1].

Daughter products were allowed to build up in the columns for 4 and 1 d respectively in two series of experiments.

The columns were eluted with 30 ml of 8N HCl and effluents collected. The time (t_2) at the end of elution was noted. Effluents were evaporated on a hot plate,

treated with a few drops of dilute nitric acid, then carrier free solutions of the daughter products were transferred to grooved stainless steel planchets. The planchets were dried, treated with drops of strong ammonia and dried again under an infra-red lamp and finally heated on a hot plate for a few minutes.

Table 2. Beta counts from daughter products of uranium after a build-up time of four days

Sample number	Elapsed time after elution (min)	Total beta count rate (cpm)	$\frac{C_1(4d)}{C_2(4d)}$	$\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \times 100$	Observed half-lives	
					^{231}Th (d)	^{231}Th (h)
1	1 516	8 432	0.178	0.720 (standard)	24.0	25.6
	3 375	7 746				
2	161	8 904	0.069	0.279	24.0	25.6
	1 491	8 445				
3	145	5 335	0.066	0.267	23.9	25.65
	1 425	5 091				
4	1 524	10 316	0.181	0.732	24.4	25.6
	3 388	9 471				

Counting

A windowless (2π) gas flow counter using commercial Burshane [3] gas was used for beta measurements. The counter was operated at 4 kV ($\pm 0.1\%$).

In the first series [$(t_2 - t_1) = 4$ d], eluted daughter samples were counted for a total of about 2.5×10^4 counts. Starting time (time elapsed after elution, t_3) for each counting was recorded. Decay of activity on each planchet was followed for 10 d to check the half-lives and the radiochemical purity of counted samples. Uranium samples taken in this series were:

Sample No. 1. Analar uranyl acetate (from Baker and Adamson) of natural uranium. This sample was taken as the reference standard.

Sample No. 2. Analar uranyl acetate (from BDH) – depleted uranium sample as observed from specific alpha activity.

Sample No. 3. Analar uranyl nitrate (from BDH) – depleted uranium sample as observed from specific alpha activity.

Sample No. 4. Uranium from a metatorbornite ore of Indian origin.

In this series of experiments, no instrument dead time ($\sim 60 \mu\text{s}$) loss corrections and decay corrections were made on the recorded counts.

In the second series [$(t_2 - t_1) = 1$ d], eluted daughter samples were counted for several hours, so that a total of about 10^6 counts (in the integrated beta counts) were contributed by the ^{231}Th component. Taking the completion of elution as zero time, the starting time t_3 and terminating time t'_3 for each set of integrated counts were noted. A minimum of two integrated counts at different times after elution were recorded. In this series of experiments, dead time and decay loss corrections were applied. Dead time of the counting set-up was determined by the two sources method [4] and was fixed at $10.2 \mu\text{s}$. Samples taken in this series were:

Sample No. 5. Uranium ore sample from Jaduguda Mines, India.

Sample No. 6. Uranium from onazite ore, India.

Sample No. 7. Uranium sample from Belgium.

Sample No. 8. Uranium sample from Spain.

Sample No. 9. Uranium sample from France.

Computation and results

In the first series, the ratio of count rates $C_1(t)$ for the component ^{231}Th and $C_2(t)$ for the component $^{234}\text{Th} + ^{234}\text{Pa}$ are obtained from the relation:

$$\frac{C_1(t)}{C_2(t)} = \frac{C(t_3)e^{-\lambda_2 t_4} - C(t_4)e^{-\lambda_2 t_3}}{C(t_4)e^{-\lambda_1 t_3} - C(t_3)e^{-\lambda_1 t_4}}$$

where t is the build-up time ($t_2 - t_1$), $C(t_3)$ and $C(t_4)$ are the measured count rates of the sample at times t_3 and t_4 respectively and λ_1 and λ_2 are the decay constants of ^{231}Th and ^{234}Th respectively.

Table 2 presents some typical results obtained by this method for a build-up time of 4 d.

The ratios $\frac{C_1(4d)}{C_2(4d)}$ are proportional to the atomic ratios of ^{235}U and ^{238}U present in the samples. Comparing these count rate ratios with those obtained for samples of known isotopic composition, the ^{235}U and ^{238}U ratios in the samples are determined.

In the second series of experiments, ratios of count rates are obtained from the relation:

$$\frac{C_1(t)}{C_2(t)} = \frac{C(t_3, t'_3)e^{-\lambda_2/2(t_4 + t'_4)} - C(t_4, t'_4)e^{-\lambda_2/2(t_3 + t'_3)}}{C(t_4, t'_4)e^{-\lambda_1/2(t_3 + t'_3)} - C(t_3, t'_3)e^{-\lambda_1/2(t_4 + t'_4)}}$$

$$C(t_3, t'_3) = \frac{C_{t_3}^{t'_3} - C_{\text{bkg}}(t'_3 - t_3 - \delta C_{t_3}^{t'_3})}{(t'_3 - t_3 - \delta C_{t_3}^{t'_3})}$$

where $C_{t_3}^{t'_3}$ is the total counts recorded in time ($t'_3 - t_3$)

C_{bkg} is the background count rate
and δ is the instrument dead time.

Isotopic ratios can be determined following the same procedure as in the first series. Table 3 gives some typical count rate ratios obtained with a few natural uranium samples for a build-up time of 1 d.

DISCUSSION

Results presented here demonstrate the efficacy of the beta counting method. The simple chemical procedures adopted give uranium of very high purity. The column effluents are thus found to give radiochemically pure, carrier free mixtures of ^{231}Th and $^{234}\text{Th} + ^{234}\text{Pa}$ (cf. Table 2, last column). Quantitative recovery of the built-up thorium from the columns is not essential, unless interest lies in quantitative estimation of ^{235}U and ^{238}U in samples that may

Table 3. Beta counts from daughter products of natural uranium after a build-up time of one day

Sample number	Elapsed time after elution (min)		Total beta counts	Background count rate (cpm)	$\frac{C_1(1d)}{C_2(1d)}$
	Start of counting t_3	End of counting t_3			
5	89.5	269.5	3 637 427	60	0.502
	785.5	1 307.5	9 349 985	60	
6	345.5	545.5	2 331 912	60	0.495
	4 116.5	4 396.5	2 324 235	60	
6 (repeat)	268.5	448.5	1 754 031	60	0.499
	3 132.5	4 107.5	6 909 547	60	
7	185.5	417.5	4 346 929	60	0.494
	1 383.5	1 568.5	2 982 124	60	
8	92.0	252.0	2 848 707	60	0.509
	3 157.0	3 880.0	9 107 239	60	
9	108.5	408.5	4 022 739	60	0.500
	1 106.5	1 467.5	4 221 744	60	

contain significant quantities of other uranium isotopes. Duplication of determinations can be performed with the same column and uranium. Movement of the uranium band in the columns is found to be insignificant even after elution with 300 ml of 8N HCl.

With well stabilised electronic instrumentation, the precision of the method can be as high as desired.

ACKNOWLEDGEMENT

Our thanks are due to Messrs. D. V. Gopinath and V. Kalyana Sundaram for helpful discussions and for checking the computations.

REFERENCES

1. Lovett, J. E., and Roberts, J. O., *Nucleonics*, 15(7), 72 (1957).
2. Ramamoorthy, A., *Isolation and Estimation of Daughter Elements of Radioactive Series*, M. Sc. Thesis, Bombay University (1962).
3. Parekh, C. H., *J. Sc. Ind. Research*, 20(D), 1 (1961).
4. Price, W. J., *Nuclear Radiation Detection*, p. 126, McGraw Hill (1958).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/820 Inde

Détermination du rapport de ^{235}U à ^{238}U dans des échantillons d'uranium

par A. Ramamoorthy et A. K. Ganguly

On expose une méthode permettant de déterminer le rapport isotopique de ^{235}U à ^{238}U dans les échantillons d'uranium en mesurant l'accumulation de leurs produits de filiation radioactifs bêta, ^{231}Th et ^{234}Th . Ces produits de filiation, sans entraîneur, sont séparés complètement sur une colonne échangeuse d'anions et évalués à l'aide d'un compteur à flux continu. La précision de cette méthode dépend essentiellement du total de coups bêta enregistrés pour l'évaluation. Les résultats présentés dans le mémoire ont été estimés

à partir d'expériences au cours desquelles on a enregistré à peu près un million de coups dans chaque cas. Ces observations ont alors servi à établir les demi-vies des produits de filiation radioactifs bêta de l'uranium pur. A partir de cette étude, les rapports isotopiques de ^{235}U à ^{238}U ont été déterminés dans l'échantillon d'uranium.

Un grand nombre d'échantillons d'uranium naturel, d'uranium appauvri et enrichi de divers pays ont été analysés à l'aide de cette méthode, et les résultats sont donnés. Le mémoire discute les avantages de la méthode par rapport à d'autres méthodes disponibles pour les évaluations isotopiques de l'uranium.

Des variations systématiques ont été observées dans ces expériences pour les rapports de ^{235}U à ^{238}U dans les échantillons d'uranium naturel des différents minerais et des concentrés d'uranium.

A/820 Индия

A/820 India

Определение отношения U^{235}/U^{238} в образцах урана

А. Рамамурти, А. К. Гангули

Рассматривается метод определения изотопного отношения U^{235}/U^{238} в образцах урана путем измерения накопления их β -активных дочерних продуктов — Th^{231} и Th^{234} . Эти дочерние продукты количественно выделяли в свободном от носителя виде в анионообменной колонке и определяли в проточном счетчике. Точность метода существенным образом зависит от общего числа β -отсчетов, записанных для оценки. Представленные в докладе результаты были вычислены на основе экспериментов, в которых было зарегистрировано около миллиона отсчетов для каждого случая. Затем эти наблюдения были использованы для определения периодов полураспада β -активных дочерних продуктов чистого урана. На основании этого изучения были определены изотопные отношения U^{235}/U^{238} в образце урана.

При помощи этого метода был подвергнут анализу ряд образцов природного, обедненного и обогащенного урана, полученных из разных стран, и в докладе представлены полученные результаты. Излагаются преимущества этого метода по сравнению с другими известными методами оценки изотопного состава урана.

В этих экспериментах наблюдались систематические изменения в отношениях U^{235}/U^{238} в образцах природного урана, полученных из различных руд и концентратов.

Determinación de la relación entre ^{235}U y ^{238}U en muestras de uranio

por A. Ramamoorthy y A. K. Ganguly

Se estudia un método para determinar la relación isotópica entre el uranio-235 y el uranio-238 en muestras de uranio a partir de la medida de la acumulación de la actividad beta de sus descendientes radiactivos torio-231 y torio-234. Estos se separan cuantitativamente en estado libre de portador en una columna de intercambio aniónico, y se determinan empleando un detector de flujo. La precisión del método depende esencialmente del número total de cuentas beta registradas en la medida. Los resultados que se presentan en esta memoria se dedujeron a partir de experimentos en los que se registraron alrededor de un millón de cuentas en cada caso. Estas observaciones se emplean luego para establecer los períodos de semidesintegración de los descendientes con actividad beta del uranio puro. A partir de este estudio se determina la relación isotópica entre el uranio-235 y el uranio-238 en la muestra de uranio.

Se han analizado, usando este método, un cierto número de muestras de uranio natural, agotado y enriquecido procedentes de diferentes países, presentándose los resultados. En la memoria se discuten los méritos del método comparándolos con otros métodos disponibles para la determinación de la composición isotópica del uranio.

En estos experimentos se han observado variaciones sistemáticas en la relación entre el uranio-235 y el uranio-238 en muestras de uranio natural procedente de diferentes minerales y concentrados.

Irradiation behavior of fluid fuels

By **W. R. Grimes***, **E. G. Bohlmann*** and **L. D. Kirkbride****

Fluid fuels and blanket systems of several types have been studied extensively in the United States during the past five years. Two reactors fueled with aqueous solutions of uranium compounds have been operated. Slurries of thoria and urania in water, slurries of urania in alkali metals, and molten alloys of uranium in bismuth have been tested for use as reactor fuels or blankets. A molten alloy of plutonium and iron has been used as fuel in an experimental fast reactor, and molten fluorides containing uranium or thorium fluorides have been tested for use as circulating fuels and blankets in thermal reactors. The studies of molten fluorides, which have progressed to design and construction but not to operation of a reactor, and of molten plutonium alloys are the only fluid fuel programs that are active in the United States today.

AQUEOUS SOLUTION FUELS

The major effort on aqueous solutions as reactor fuels culminated in operation of Homogeneous Reactor Experiment No. 2 (HRE-2) at the Oak Ridge National Laboratory. HRE-2 was a two-region reactor [1] designed to use a uranyl sulfate fuel solution and to test (if concurrent development of an adequate slurry technology could be achieved) a blanket of thoria slurried in heavy water.

The HRE-2 core vessel, separating the fuel and blanket fluids, was of Zircaloy-2; the balance of the system was primarily of 347 stainless steel. The reactor was operated for 10 866 h at temperatures in the range 200-300 °C and was critical for 8 841 h; 16 295 MWh(th) was generated. HRE-2 demonstrated that a fluid-fuel reactor can be operated safely and that the highly radioactive components can be maintained. It also demonstrated substantial difficulties due to radiation effects.

A hole was melted in the core vessel soon after the reactor reached a power level of 6.4 MW. Subsequent studies showed that the hole resulted from heat generated by fission in uranium deposits on the vessel wall. In addition, extensive corrosion occurred in lower portions of the core vessel because of high temperatures produced by uranium deposits deliberately induced in attempts to elucidate the mechanism. Precipitation of hydrolytic oxides, formation

of a second liquid phase rich in uranyl sulfate, accumulation of uranium in corrosion scales, and deposition similar to steam boiler *hideout*, were proposed as deposition mechanisms. No single mechanism was established as responsible; it is likely that more than one contributed. Experiments in a mockup showed that conversion to downward flow through the core would minimize uranium accumulations and provide better cooling to the core surfaces. In a difficult maintenance feat, the diffuser screens, which promoted uniform upward flow, were cut (with a torch) into strips that were removed through the 7.5 cm access flange, the two core holes were (imperfectly) patched, and piping modifications were made to provide downward flow. In subsequent operation, deposition of uranium did not occur in the core even under conditions in which it had previously been very obvious. However, at power levels of 4 to 5 MW, uranium deposited on the blanket side of the core vessel; the bolt holding one of the patches in place was melted under influence of such a deposit.

Irradiation also accelerated corrosion by the uranyl sulfate solution of structural metals in (and only in) the reactor core. Extensive investigations [2] showed the in-pile corrosion rates of Zircaloy-2 in uranyl sulfate solutions to be represented by the equation

$$\frac{1}{R} = \frac{2.3}{P\alpha} + 2.3 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{11\,500}{T}\right),$$

where R is the corrosion rate (mils/year), P is the fission power density (W/cm^3), T is temperature ($^{\circ}\text{K}$), and α is the factor by which the effective power density at the corroding surface exceeds (due to adsorbed uranium) that in the solution. Observed values of α ranged from 1 to 14 and depended on solution composition and velocity. Increased uranyl sulfate solution concentration, acidity, and flow velocity result in lower α values. Typical data for $\alpha = 1$ are shown in Fig. 1. Corrosion data were obtained from measurements of HRE-2 core vessel thickness in areas not subjected to the gross deposits and attack. These data were consistent (within about $\pm 50\%$) with predictions based on α values estimated from the fuel composition and flow conditions [3].

A concentrated phosphoric acid fuel solution (0.343M in U^{IV} , 0.010M in U^{VI} , and 17.3M in phosphate) was used to fuel an experimental reactor, LAPRE II, at the Los Alamos Scientific Labora-

* Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

** Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico.

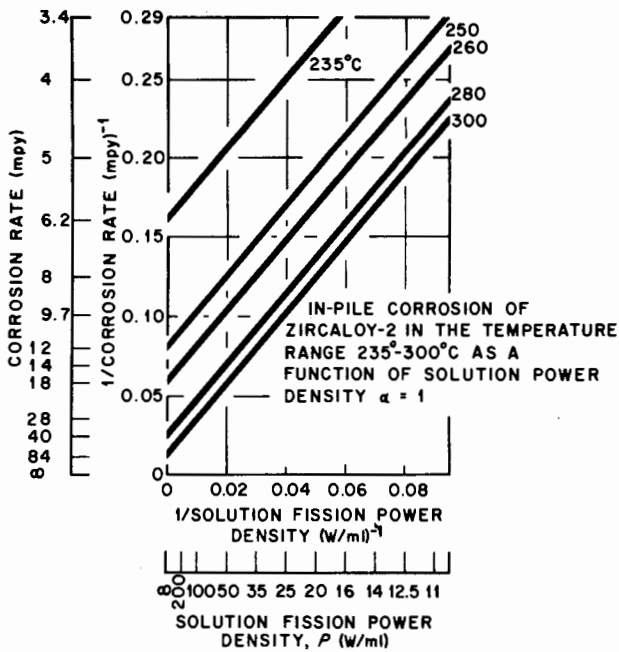


Figure 1. Effect of temperature and power density on corrosion of Zircaloy-2 in uranyl sulfate solution

tory [4]. The fuel solution was circulated in the reactor for 46 days at temperatures greater than 200 °F. The maximum extracted power was 745 kW with steam production at 745 °F and 670 psi; these conditions were easily maintained for 12 h. Nuclear behavior of the reactor was excellent. The power output was determined only by external load demand. The temperature of the fuel and the superheated steam output were regulated by the uranium con-

centration of the fuel and by the position of an adjustable shim. Radiolytic gas recombination was adequate at 700 °F. (No recombination catalyst was added, but copper contamination of the solution from corrosion in a low-temperature reservoir may have contributed.) No unexpected changes in the fuel were observed.

The principal problem in construction of the reactor stemmed from the necessity of using gold and platinum containers for the extremely corrosive fuel solution. Visual observation of the components after operation revealed only color changes (a trace of the compound Au₃Hg was observed by X-ray diffraction as would be expected). Graphite spacers used in construction of the internal steam generator coil also appeared (visually) unimpaired.

AQUEOUS SLURRIES

The effects of radiation on thoria slurries were investigated at Oak Ridge National Laboratory in in-pile autoclave and loop experiments [5]. While these experiments showed little or no effect of radiation on the corrosion of potential materials of construction (titanium, zirconium and stainless alloys), the characteristics of the thoria particles were changed substantially. The changed particles, however, gave no difficulties in operation of the loop experiments. No indication of dropout or of formation of deposits was encountered; slurry allowed to settle (in Loop 28S) for 24 h was resuspended without difficulty when circulation was resumed. Data obtained from the two loops and one rocking autoclave are summarized in Table 1. The data show comminution

Table 1. Thoria slurry irradiation (280 °C) experiments

	Autoclave 155S	Loop 27S	Loop 28S
Original uranium, %	0.50	0.50	0
Uranium inclusion method	A ^a	A ^a	B ^a
Calcination, °C	1 225	1 225	1 600
Thorium concentration, g/l	500+	500+	937
Thorium transmuted, %	0.015	0.015	0.07
In-pile time, h	400	2 200	2 036
Average flux, n/cm ² s	0.7 × 10 ¹³	0.2 × 10 ¹³	1.5 × 10 ¹³
Crystallite size, Å			
Original	1 800	1 800	>2 500
After 2 × 10 ¹⁶ fissions/g	—	800	1 100
After 7 × 10 ¹⁶ fissions/g	200	220	—
Surface area, m ² /g			
Original	2	2	0.8
After 2 × 10 ¹⁶ fissions/g	—	17	25
After 7 × 10 ¹⁶ fissions/g	30	35	—
Particle size, wt%			
	>3μ 1-3μ <1μ <0.1μ	>3μ 1-3μ <1μ <0.1μ	>3μ 1-3μ <1μ <0.1μ
Original	1 74 25 15 ^b	1 74 25 15 ^b	17 77 4 negl.
After 2 × 10 ¹⁶ fissions/g	— — — —	1 54 45 —	15 60 25 —
After 7 × 10 ¹⁶ fissions/g	1 79 20 10	— 10 90 40	

^a A: Prepared by coprecipitation of Th^{IV} and U^{IV} oxalates. B: ²³²Th (n,γ) → ²³³U.

^b Fines introduced with catalyst.

of the thoria particles with increasing exposure and substantial production of very small fines; 10% of

the material from one loop was <0.03μ. The fines were apparently produced by the spallation of small

chips from the larger particles rather than by successive gross splitting of the particles.

Substantial degradation of thoria crystallite size was observed in the 27S experiment, and a similar trend was observed in 28S. Unfortunately, the Loop 28S experiment was terminated by an electrical failure before the desired exposure (from ^{233}U formed *in situ*) was obtained.

Surface areas increased with exposure with the initially pure thoria showing the greater increase at low exposure. Porosity measurements on the final 27S material showed that a large proportion of the surface area was associated with pores of quite small radius; more than half the area was in pores of radius $<45 \text{ \AA}$, and an appreciable amount was in pores of 10 \AA or less. The patterns of degradation in the two loop experiments have the same overall trends but show individual differences. It is not possible to say whether these differences stem from the difference in the oxide preparation (uranium addition versus ^{233}U formation *in situ*), or from other experimental factors.

Comparison of the rocking autoclave and Loop 27S data reveals an effect of circulation. The autoclave material showed changes in crystallite and surface area but not in particle size distribution. Thus, mechanical effects of circulation, presumably in the pump, appear to contribute to the particle breakdown.

Rheological determinations conducted on the material from Loop 27S gave results consistent with those predicted for slurries of particles with equivalent properties prepared in the absence of radiation.

ALKALI METAL SLURRIES

Slurries of UO_2 in the eutectic mixture of sodium and potassium (NaK) have been tested in engineering test loops, and in-pile loops, as well as in laboratory studies at the Argonne National Laboratory [6].

Uranium dioxide of nearly ideal stoichiometry (i.e., $\text{UO}_{2.01}$ prepared by reduction of ordinary UO_{2+x} with hydrogen at 500°C) is readily wetted by, and suspended in, NaK. The suspensions are flocculated, but, if they are carefully prepared, they are readily resuspended even after prolonged settling. Sodium oxide promotes increased flocculation and dropout of the slurry at temperatures above 450°C . Efficient removal of the Na_2O (as by gettering with metallic uranium) appears necessary, and sufficient, to permit slurries to be suspended above 500°C .

Stainless steel (type 304) has proved to be satisfactory as the container metal in all tests. A slurry containing 5% by volume of UO_2 was circulated (at 2 m/s) for 9 000 h below 400°C and for an additional 4 000 h at 600°C with no discernible effect of erosion; the size distribution of UO_2 particles and the properties of the slurry were not changed in this test.

An air-cooled in-pile loop, in which slurry was circulated at 1.67 m/s by an electromagnetic pump,

was operated in a vertical thimble of the Argonne CP-5 reactor. The loop contained about 275 g of slurry (5% UO_2 by volume), prepared from micro-pulverized UO_2 that was subsequently reduced with hydrogen at 700°C . The loop operated for 960 h; temperatures were above 350°C for 902 h and were as high as 470°C for short periods. Heat was supplied by fission of the uranium (1 800 W) and by action of the pump ($\sim 600 \text{ W}$). Because of reactor shutdowns the loop was cycled 82 times between 350 and 50°C . Operation of the loop was completely satisfactory at all times.

Surface area of the UO_2 increased from its original value of 0.370 to $0.836 \text{ m}^2/\text{g}$ during the exposure. Particle size analysis showed that extensive comminution of the particles occurred. However, probably because of the flocculated nature of the suspension, the rheology of the slurry was unaffected. No adverse effect of fission products on slurry circulation was evident. Assay of fission products in the NaK and UO_2 particles suggest that at least 82% of the fission fragments were ejected from the UO_2 . Most of the cesium was dissolved in the NaK, but cerium and zirconium were almost entirely retained on the UO_2 .

Circulation of slurries containing more than 10% by volume of UO_2 proved difficult. An attempt to circulate a slurry with 15% by volume of UO_2 in an in-pile loop was unsuccessful; failure was apparently due to plugging by the uranium metal introduced to free the system of Na_2O .

MOLTEN PLUTONIUM FUELS

The Los Alamos Scientific Laboratory has tested LAMPRE [7] (a fast, sodium-cooled 1 MW experimental reactor) through two core loadings in a continuing program of developing plutonium fuels for fast breeder reactors. Sodium, pumped electromagnetically through a 316 stainless steel system containing a sodium-to-air heat exchanger, enters the core at 455°C and exits at 575 to 625°C . The fueled assembly consists of 135 to 140 capsules fixed in a hexagonal array; minimum distance between capsules is 0.10 cm. The capsules define an active lattice which is a cylinder about 15 cm in diameter and (since the capsules are filled to that depth with fuel) about 15 cm high. Maximum temperature at the fuel-capsule interface is 650 to 690°C at full power.

LAMPRE was fueled with an alloy of plutonium and iron containing 90 at.% (97.5 wt%) Pu. This material melts at 410°C , has a viscosity of about 10 centipoise at operating temperature, and contains about 16 g Pu/cm^3 . The alloy was prepared by vacuum melting, casting, and machining to cylindrical ($0.91 \times 16.1 \text{ cm}$) slugs each containing 175 g of alloy. Most fuel for the first core loading was prepared from pure plutonium and cast iron; excess carbon was added to the alloy as 6 300 ppm PuC or as 1 000 ppm graphite. Some fuel for the first core loading and all fuel for the second core loading

was prepared from pure iron and plutonium, with gallium added as a stabilizer, and with no other additives.

Fuel capsules are cone-bottom cylinders 21 cm long and 1.09 cm outside diameter with 0.0635 cm thick walls. After fabrication, finishing, and inspection operations, they were vacuum annealed for 1 h at 1450 °C. The closure plugs were machined and ground from tantalum rod. After addition of the fuel slugs, the plugs were arc-welded into the capsules in a special assembly which permitted triple flushing of the capsule with pure helium [7].

The capsules for the first loading were of tantalum containing 900 to 950 ppm of tungsten. Fifty per cent of the second loading consisted of capsules of this alloy; 35% were of pure tantalum [8]. The remainder of the capsules were of tantalum containing 0.75% of tungsten to which 0.2% yttrium had been added before the initial melting; final analysis of the alloy after melting showed little or no remaining yttrium.

LAMPRE performed poorly with the plutonium-cast-iron fuel loading. Significant losses in reactivity were observed as soon as appreciable power levels were reached and large losses in reactivity, which could be tolerated only by addition of fuel capsules, caused the run to be terminated after 120 MWh [8]. Subsequent examination showed segregation of impurities well below the liquid surface in the carbon-containing fuels. Such segregated impurities collected fission gases during operation; the fuel columns broke, and reactivity was lost when substantial portions of the fuel were pushed upward in the core.

Operation with the second core loading was much more successful. With this loading LAMPRE accumulated 2520 MWh during a 478 day period in which the fuel temperature was at 450 °C or higher. During this interval (nearly 16 days of which were at full power) fuel burn-up of up to 0.6% was achieved. Reactor power was steady and readily controlled under all conditions.

Most (95 to 97%) of the fission product krypton and xenon was evolved from the fuel, although small, tolerable reactivity losses occurred progressively during operation. Post-irradiation examination disclosed small bubbles (20 mils or less in diameter) of fission gas collected on or near the capsule wall; these bubbles displaced sufficient fuel from the active region to produce the observed reactivity loss.

Containment of the molten plutonium-iron alloy at temperatures above 650 °C presented problems either in or out of radiation. All heavily cold-worked tantalum alloys tested showed rapid intergranular attack and penetration by the fuel [9]. When the capsules were completely annealed (1 h at 1450 °C), a thin reaction zone comprised of Ta_6Fe_7 was produced, but no tendency toward massive penetration was observed. The weld and the heat-affected zone at the top of the capsule, however, were susceptible to intergranular penetration. Fuel containers were completely wetted by the molten alloy; a film of fuel reached the weld zone and frequently attacked it.

Seventy-five per cent of the long-exposure capsules from the second core loading which were examined showed (see Fig. 2) moderate to severe intergranular penetration of the weld area by the fuel. Some of the capsules were completely penetrated, and small quantities of gaseous fission products and fuel escaped into the sodium system during operation. The examinations indicated intergranular penetration at or near the weld which requires remedial action before any of these materials can be recommended for long-term service.

Several capsules may have lost very small quantities of fission gases or fuel through the weld zone, but only two capsules leaked in a manner such as to affect the reactivity. One capsule, after 980 MWh, developed a hole below the fuel level which permitted some 70 g of fuel to escape rapidly [10]. Available evidence suggests that fuel penetrated the weld zone, ran down the external capsule wall, and attacked a substantial inclusion of some foreign material. The second capsule, which showed an anomalous thinning of the wall, lost 25 to 30 g of fuel. The leak may have been slow since evidence for loss of reactivity was marginal, and careful examination did not disclose the hole. There is no evidence in either of these events that radiation or the fission process was responsible for capsule failure.

Operation of LAMPRE with the second core loading produced (with the exception of the gas bubbles) no evidence of difficulty from fission products. Some of the fission products appeared to be slightly soluble in the fuel; gamma emitters in general, and barium-lanthanum activities in particular, accumulated at or near the liquid surface. Whitish precipitates, which may have contained insoluble fission products, were observed (see Fig. 3) near the junction of the fuel meniscus and the capsule wall. Such fission product accumulation would, presumably, not prove troublesome until it progressed sufficiently to cause problems in disengagement of the fission gases.

Operation of LAMPRE to fuel burn-up of 0.6 at.% has shown satisfactory operation of a fluid-fueled reactor and has disclosed no evidence that radiation affects the container problem. An absolute container system for molten plutonium alloys remains undemonstrated, but recent results are encouraging [8].

MOLTEN URANIUM FUELS

The Brookhaven National Laboratory was engaged for several years in study of a Liquid Metal Fuel Reactor (LMFR) [11]. This was to have been a graphite-moderated reactor whose fuel was a circulating molten alloy of uranium in bismuth. Intensive testing demonstrated compatibility of the materials in absence of irradiation and developed a reprocessing scheme based on selective extraction of fission products from the metal into a molten chloride mixture. An in-pile circulating loop for irradiation testing of materials was also operated. The program was suspended before a reactor could be constructed and tested.



Figure 2. Section of a fuel capsule after 105 MWd in LAMPRE showing intergranular penetration by molten alloy in weld zone

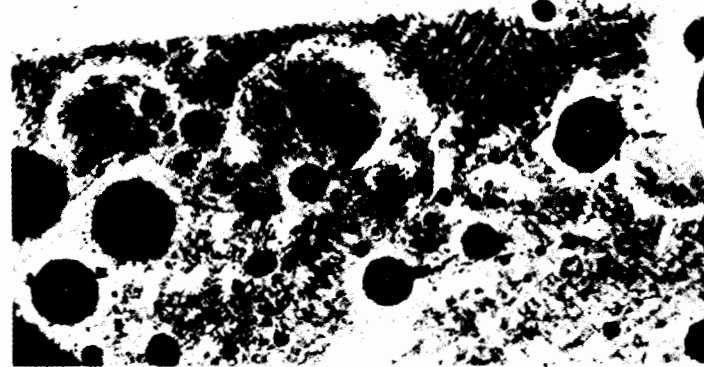


Figure 3. Section of a fuel capsule after 105 MWd in LAMPRE showing precipitates (presumably insoluble fission products) and fission gas bubbles in plutonium-iron alloy

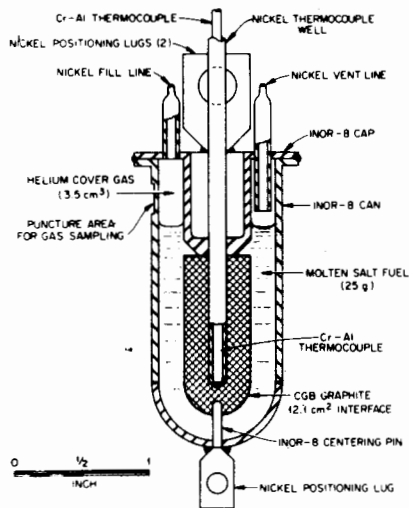


Figure 4. Sketch of capsule assembly for testing the compatibility of MSRE components under irradiation



Figure 5. View of irradiated (to 8% burn-up) capsule and contents after sectioning

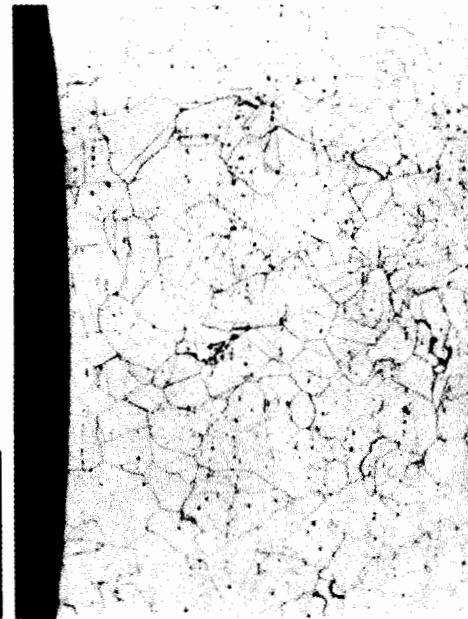


Figure 6. Longitudinal section of INOR-8 from hemispherical portion of capsule in Fig. 5

Compatibility of container metals and of graphite with the molten alloys was tested in long-lived (10 000 h) thermal convection loops, with top temperatures up to 650 °C and temperature differentials of about 150 °C. Most of the tests were with bismuth-uranium alloys containing 1 000 ppm of uranium. Addition of magnesium in concentrations up to about 1 000 ppm was necessary and sufficient to prevent oxidation and loss of uranium from the alloy.

Corrosion, primarily by a process in which the container metal dissolves from high-temperature regions and deposits in low-temperature regions, increased with increasing maximum temperature and with temperature differential. Zirconium (minimum 100 ppm, with higher concentrations preferred) was the most effective corrosion inhibitor. Very high zirconium concentrations seemed to protect carbon steel loops to 650 and 150 °C temperature differential; protection was, presumably, due to films of zirconium nitride and carbide [12].

An in-pile loop, primarily of 2.25% Cr - 1% Mo steel, exposed specimens of that material, 1.25% Cr - 0.5% Mo steel, carbon steel, molybdenum, tantalum, beryllium and graphite to the molten alloy for 3 400 h in a flux of 4.4×10^{12} n/cm² s. The alloy, bismuth containing 967 ppm U, 236 ppm Zr, and 346 ppm Mg, flowed at 2 m/s past the specimens at 500 °C and was cooled to 425 °C in the external portion of the loop [13]. These conditions were similar to those proposed for LMFR.

Analysis of the molten alloy revealed no detectible increase in concentration of corrosion product iron, chromium, nickel, manganese and molybdenum during the run. The concentrations of uranium, zirconium, and magnesium were also stable during operation. Metallographic examination showed corrosion and erosion of the metal and graphite specimens to be essentially nil. However, the metal specimens were incompletely wetted in this test. The results indicate that in-pile and out-of-pile behavior are similar and suggest that fission fragment recoils do not contribute materially to either wetting or corrosion. No prediction of the long-term behavior of the system is yet possible [13].

MOLTEN FLUORIDE FUELS

Since the Aircraft Reactor Experiment in 1954, no reactor fueled with molten salts has been operated. In a continuing program at the Oak Ridge National Laboratory, molten fluoride mixtures have been developed which appear suitable as fuels (with added moderator), coolants, and blankets for a family of useful thermal reactors. Progress with the program has led to construction at Oak Ridge, Tennessee, of the Molten Salt Reactor Experiment (MSRE); this reactor should begin operation in 1965 [14].

MSRE is a 10 MW reactor constructed of INOR-8*

* INOR-8 is a nickel alloy containing 17% Mo - 7% Cr - 5% (max.) Fe. The material is readily welded, exhibits good stability at high temperatures, is oxidation resistant, and is virtually unaffected by the molten fluoride fuel [14].

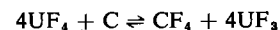
and moderated with unclad graphite. The molten fuel flows upward through a graphite matrix in a cylindrical reactor vessel. At the design power level (<20 W/cm³ of fuel in the core), the salt enters the graphite at 635 °C, leaves at 663 °C, enters the centrifugal pump, and is discharged through the heat exchanger shell to the reactor vessel inlet. The coolant, a mixture of ⁷LiF and BeF₂ (66 mole % LiF), flows through the heat exchanger tubes and an air-cooled radiator. When the reactor is not operating, the salts will be drained to dump tanks held at temperatures above the melting points of the salt mixtures.

MSRE will demonstrate a class of reactors capable of development into thermal breeders; its fuel system, chosen primarily for neutron economy, consists principally of ⁷LiF and BeF₂. Some ZrF₄ is added to ensure that UO₂ will not precipitate if the fuel is inadvertently contaminated by oxide ion. The MSRE fuel composition will be about 65 LiF, 29 BeF₂, 5 ZrF₄, and 1 UF₄ (in mole %). The fuel mixture begins to freeze at 450 °C; the coolant begins to freeze at 455 °C. The fuel as charged to MSRE will contain about half the required ²³⁵U concentration; it will be brought to critical and operating concentration by addition of molten ⁷LiF-UF₄ mixture (27 mole % UF₄).

In the absence of irradiation, compatibility of molten fluoride fuel mixtures, INOR-8, and graphite is well demonstrated. Attack upon INOR-8 by molten fluorides similar to MSRE fuel at temperatures up to 750 °C approaches 0.005 in/yr and is independent of fluid flow rate. Graphite does not react chemically with the fuel mixtures* and is not wetted by them. MSRE graphite is permeated at 760 °C and 150 psi to about 0.2% of its bulk volume. Such permeation is tolerable, and specimens so permeated have withstood many thermal cycles without damage. Reaction of fuel with sorbed gases that cannot readily be removed from the moderator before operation seems inconsequential, and carburization of INOR-8 by carbon dissolved or suspended in the fuel has been shown to be no problem in long-term tests [15].

The salt-graphite combination has been irradiated in several types of INOR-8 capsules that were heated only by fission of the contained ²³⁵U. Such irradiations (all for about 1 500 h in MTR) have produced power densities from 12 to 260 W/cm³ of fuel, and uranium burn-ups from 1.3 to 11.5%. Most information has been obtained from capsules designed as in Fig. 4 and from similar capsules equipped with gas inlet and outlet tubes to permit sampling of the cover gas (helium) during exposure. Such capsules, operated at power with fuel-graphite interface tempera-

* Available thermodynamic data suggest that the most likely reaction



should come to equilibrium at CF₄ pressures below 10⁻⁸ atm. CF₄ concentrations over graphite-salt systems maintained for long periods at elevated temperatures without irradiation have been shown to be below the detection limit (< 1 ppm) of this compound by mass spectrometry [15,16].

tures only slightly above those proposed for MSRE, cooled to temperatures below the solidus many times due to MTR shutdowns during the in-pile exposures.

Gas samples obtained from capsules at power (and high temperature) show the expected krypton and xenon but virtually no other radioactive species, very small concentrations of CF_4 , and no fluorine. Pressure rises generally occurred, and analysis of the gas confirmed the presence of fluorine and much radioactivity, within a few hours after cooling of the salt during reactor shutdowns to temperatures below 50 °C [16]. Generation of fluorine, observed over a period of several months after removal of these capsules from the reactor, diminished with time approximately as does decay of fission product activity. Fluorine generation stopped when the specimens were heated to temperatures above 100 °C and resumed, after an induction period, when the temperature was lowered [17].*

When sealed capsules (Fig. 4) were opened after irradiation and 2 to 4 months of storage at room temperature, the gas generally contained large quantities (up to 50 atm) of fluorine, with considerable CF_4 and reasonable quantities of krypton, but virtually no xenon [17]. Salt in the irradiated capsules was black, but the expected complex (though discolored) crystalline phases were present. Fig. 5 shows the contents of a capsule which yielded large quantities of fluorine when opened; Fig. 6 shows the excellent condition of the INOR-8 from this capsule. The graphite was not wetted by the fuel, and such minor damage as has been observed was probably due to fluorine at near-ambient temperatures [16, 17]. However, appreciable amounts of uranium (up to 2% of that in the capsule) were found in a thin (0.005 cm) outer layer of the graphite. Failure to recover xenon was probably due to formation of relatively non-volatile fluorides of this element. All evidence suggests that fluorine arises through irradiation (from fission product decay) at low temperature and that it is not of consequence to MSRE. Whether the uranium deposition is due to fuel instabilities produced by fluorine generation during reactor shutdowns is not yet known. The CF_4 generation at high temperatures seems to be sufficiently small to be tolerated in MSRE [16].

Four fluoride ions are released, along with the fission fragments, when uranium in UF_4 fissions. The fission fragments must achieve steady state valences such that cation-anion equivalence is maintained in the liquid and redox equilibria are established among components of the melt and between the melt and surface layers of the container metal. The data from many in-pile tests suggest strongly that these requirements are met (the fluoride ions are satisfied) without oxidation of the container [15]. Krypton and xenon, which are quite insoluble in the fuel, should be easily removed if the

graphite is relatively impermeable and if a gas-stripping mechanism (not provided in MSRE) is included in the design. The fission products that are active metals (rubidium, cesium, strontium, barium, zirconium, yttrium and the lanthanides) will exist as fluorides in their ordinary valence states; solubilities are sufficient to permit operation of MSRE for several years without precipitation of these materials. The less active metals (e.g., molybdenum and ruthenium) should exist at least in part as metals. In MSRE, which contains no provision for their removal, they must be expected to plate on the INOR-8 surfaces and, perhaps, on the graphite. Methods of localization or removal of these materials must be provided for large reactors of this type to avoid problems of local overheating (especially upon shutdowns) or even blockage of flow in the heat exchanger.

SUMMARY

No liquid reactor fuel has yet been shown to be completely satisfactory. Fluoride mixtures and plutonium alloys continue to offer promise, but difficult problems remain. Several other liquids have, for various reasons, been rejected after extensive study. Few, and probably none, were developed to their ultimate capability, and some may have been abandoned without sufficient testing. A revival of interest in these systems does not appear likely in the near future, however, in view of the present outlook for economical nuclear power in the United States.

Testing of aqueous solutions, slurries in water and liquid alkali metals, and solutions of uranium in bismuth has been stopped. Two reactor experiments were fueled with aqueous solutions of uranium compounds; both systems showed encouraging features, but the HRE-2 fuel suffered severe deleterious radiation effects that would prove difficult to overcome by improved design, and the LAPRE fuel, which was not seriously affected by radiation, lacks a practicable container metal. Oxide fuel particles, whether suspended in water or alkali metal, undergo extensive comminution under irradiation. Such comminution produced no deleterious change in the engineering properties of the slurries, but irradiation to economically practical levels was not accomplished. Solutions of uranium in molten bismuth appeared reasonably compatible with useful reactor materials in engineering tests. No obvious difficulties appeared in the limited irradiation testing performed, but the dosages given the system were far below those required of a reactor.

Molten plutonium alloys for fast reactors and molten salt systems for thermal breeders are still under study. For plutonium alloys, a satisfactory container metal for versatile, long-term service still needs to be demonstrated. Success with molten fluorides will require satisfactory performance of MSRE and much more knowledge of fission product behavior and methods for on-stream processing of the fuel and blanket streams.

* Generation of fluorine with similar response to temperature changes has recently been demonstrated with fuel mixtures irradiated by γ -rays from ^{60}Co sources [17].

REFERENCES

1. Haubenreich, P. N., *Nuclear Sci. Eng.*, 8, 467 (1960).
2. Jenks, G. H., USAEC report ORNL-3039 (1961).
3. Spiewak, I. and Lawson, C. G., USAEC report ORNL-3061, p. 29 (1960).
4. Clark, R. A., USAEC report LA-2465.
5. Savage, H. C., Compere, E. L., Baker, J. M. and Shor, A. J., USAEC report ORNL-3417, pp. 111-119 (1963).
6. Carlson, R. D. and Sowa, E. S., USAEC report ANL-6644 (1962).
7. K Division Personnel, USAEC report LA-2833 (1963).
8. USAEC report LAMS-2720 (1962).
9. Thamer, B. J., *Atomic Energy Review*, 1 (2), 3 (1963).
10. USAEC report LAMS-2815 (1962).
11. Klamut, C. J., *et al.*, *Technology, Engineering, and Safety - Progress in Nuclear Energy*, Series IV, Vol. 2, pp. 433-472, Pergamon Press, London (1960).
12. Romano, A. J., Klamut, C. J. and Gurinsky, D. H., USAEC report BNL-811 (T-313) (1963).
13. Waide, C. H., *et al.*, USAEC report BNL-736 (T-265) (1961).
14. Boch, A. L., Bettis, E. S. and McDonald, W. B., *The Molten Salt Reactor Experiment*, in *Power Reactor Experiments*, Vol. 1, Paper SM-21/11, IAEA, Vienna (1962).
15. Grimes, W. R., *Materials Problems in Molten Salt Reactors*, in *Materials and Fuels for High Temperature Nuclear Applications*, MIT Press, in press.
16. Grimes, W. R., USAEC report ORNL-TM-500 (1963).
17. Blankenship, F. F., *et al.*, USAEC report ORNL-3591 (1964).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБНОТАЦІЯ—RESUMEN

A/241 États-Unis d'Amérique

Comportement sous irradiation des combustibles liquides

par W. R. Grimes *et al.*

Trois types de combustibles liquides ont été étudiés aux États-Unis au cours des cinq dernières années. Ce sont les solutions aqueuses et les suspensions, les solutions d'uranium ou de plutonium dans des métaux liquides, et les solutions de tétrafluorure d'uranium dans des fluorures fondus.

Le fonctionnement du réacteur expérimental homogène-2, HRE-2 (solution de sulfate d'uranyle) a prouvé la possibilité de faire fonctionner de façon sûre un réacteur à combustible liquide et d'assurer l'entretien d'un système hautement radioactif. Cependant, en fonction de la puissance, de l'uranium s'est déposé sur la cuve en Zircaloy-2, provoquant une corrosion importante et la fusion du métal. L'amélioration de l'hydrodynamique du cœur semblait devoir éviter le dépôt dans les conditions du HRE-2; toutefois on a conclu que la mise au point d'un système adéquat serait difficile.

Le fonctionnement de LAPRE-II a montré que le combustible, une solution d'oxyde d'uranium dans de l'acide phosphorique, était stable sous irradiation, mais on n'a pas trouvé de matériaux de structure pratiquement utilisables.

On a commencé l'étude des suspensions aqueuses d'oxydes, mais l'essentiel de l'effort a porté aux États-Unis sur les suspensions d'oxyde de thorium pour les couches fertiles. Les études hors pile ont montré que les suspensions d'oxyde de thorium floculé, préparées avec des particules de 1 à 5 microns résistantes à l'abrasion, étaient propres aux applications industrielles; cependant, les expériences en pile ont montré que ces particules subissaient une coalescence importante dans les conditions régnant dans un réacteur

(fission). Le rayonnement ne produit aucune aggravation de la corrosion.

Un réacteur refroidi au sodium (réacteur expérimental à plutonium fondu de Los Alamos, LAMPRE), dont le combustible est un alliage fondu stagnant de plutonium et de fer, a fonctionné avec l'interface combustible-capsule de tantale à des températures atteignant 690 °C. La pénétration des zones de soudure et un certain amincissement des parois de la capsule à l'interface liquide-vapeur se sont produits en pile et hors pile. Environ 95% des gaz de fission se dégagent du combustible, mais on observe pendant le fonctionnement une perte progressive de réactivité par formation de bulles de gaz sur les parois de la capsule.

Le réacteur à combustible métallique liquide LMFR, réacteur modéré au graphite avec comme combustible une solution diluée, circulante, d'uranium, de zirconium et de magnésium dans du bismuth, a été abandonné peu avant la fin de sa construction. Les essais en boucle avec circulation sous irradiation ont montré que la solution combustible était stable et qu'il ne semblait pas y avoir d'augmentation de la corrosion.

Le réacteur modéré au graphite MSRE aura pour combustible une solution d'UF₄ dans un bain de LiF, BeF₂ et ZrF₄. D'après les essais en inactif, le graphite, le métal et les fluorures sont entièrement compatibles. Sous irradiation aux températures de fonctionnement prévues (650 °C) de très petites quantités de CF₄ se forment, mais la corrosion du métal reste négligeable. Le graphite n'est pas mouillé et ne subit pas de dommage notable. Du fluor se dégage de ces combustibles sous l'effet des rayonnements bêta et gamma à des températures inférieures à 150 °C environ, et ce phénomène explique certains des effets observés. La plupart des produits de fission restent en solution à l'état de fluorures, les métaux nobles peuvent se déposer à l'état de métal ou de carbure, et les gaz se dégagent du combustible et sont partiellement retenus par le modérateur poreux.

A/241 США

Поведение жидкого топлива под облучением

У. Р. Граймс *et al.*

В течение последних пяти лет в США исследовались три типа жидкого топлива. К ним относятся водные растворы и суспензии, растворы урана и плутония в жидких металлах, а также растворы тетрафторида урана в расплавленных фторидах.

Опыт эксплуатации второго гомогенного экспериментального реактора HRE-2 (в качестве топлива в нем используется сульфат уранила) продемонстрировал возможность безопасной работы реактора с жидким топливом и эксплуатации высокорadioактивной системы. Однако зависящее от мощности осаждение урана на корпус активной зоны из циркалоя-2 сопровождалось сильной коррозией и расплавлением металла. Улучшение гидродинамики активной зоны, по-видимому, устранило осаждение горючего в реакторе HRE-2, откуда вытекает, что возможна удовлетворительная работа подобных систем; однако конструкция соответствующей системы будет сложной.

Опыт работы реактора LAPRE-2 показал, что раствор окиси урана в фосфорной кислоте стабилен под облучением, но конструкционные материалы, пригодные для применения на практике, не были выбраны.

Применялись также водные суспензии окислов, но наибольшие усилия в США были направлены на изучение суспензии окиси тория для использования ее в зоне воспроизводства. Предварительное исследование вне реактора показало, что выпадающие в виде хлопьев суспензии окиси тория, приготовленные из стойких к истиранию частиц величиной в 1—5 мк, обладают полезными техническими свойствами; однако эксперименты в реакторе показали, что эти частицы (в условиях деления) в реакторе сильно размельчаются. Увеличение коррозии при облучении не наблюдалось.

Лос-аламосский плутониевый реактор с натриевым охлаждением (LAMPRE), в котором топливо состоит из неподвижного расплава плутония и железа, работал при температуре 690°С на внутренней поверхности танталовой капсулы с горючим. Прорыв сварных швов и некоторое утоньшение стенок капсулы по линии раздела пар — жидкость наблюдались при экспериментах как вне, так и внутри реактора. Из топлива выделяется около 95% газообразных продуктов деления, однако во время работы наблюдается постепенная потеря реактивности из-за роста газовых пузырьков на стенках капсулы.

Реактор с жидкометаллическим топливом (LMFR) и графитовым замедлителем, загруженный циркулирующим разбавленным рас-

вором урана, циркония и магния в висмуте, был остановлен до выполнения программы работ. Проверка циркуляционной петли во время облучения показала, что топливный раствор стабилен, а следов увеличения коррозии не обнаружили.

Реактор с графитовым замедлителем (MSRI) будет загружаться раствором UF₄ в расплаве LiF, BeF₂, ZrF₄. Предварительные испытания перед облучением показывают, что графит, металл и фторид полностью совместимы. В условиях облучения при предполагаемой рабочей температуре 650°С образуется очень небольшое количество CF₄, а металл корродирует лишь незначительно. Графит не увлажняется, а его радиационные повреждения невелики. В условиях β- и γ-облучения при температуре около 150°С из такого топлива выделяется фтор — это явление может объяснить некоторые из наблюдаемых эффектов. Большая часть продуктов деления остается в реакторе в виде фторидов, в то время как благородные металлы могут осаждаться из раствора в виде металлов или карбидов, а газы, выделяющиеся из топлива, частично удерживаются пористым замедлителем.

A/241 Estados Unidos de América

Comportamiento de los combustibles fluidos frente a las radiaciones

por W. R. Grimes *et al.*

En los últimos cinco años, se han estudiado en los Estados Unidos los siguientes tres tipos de combustibles fluidos: soluciones y suspensiones acuosas, soluciones de uranio o de plutonio en metales líquidos y soluciones de tetrafluoruro de uranio en fluoruros fundidos.

La ejecución del Homogeneous Reactor Experiment-2 (con solución de sulfato de uranilo) representó una demostración práctica de las condiciones de seguridad de un reactor de combustible fluido y del mantenimiento de un sistema altamente radiactivo. Sin embargo, se observó que el uranio se depositaba, en función de la potencia, en el recipiente de Zircaloy-2 del núcleo originando una intensa corrosión y la fusión del metal. Mejorando las características hidrodinámicas del núcleo se pudo evitar, aparentemente, que el uranio se depositase, al menos en las condiciones propias del HRE-2. Sin embargo, se llegó a la conclusión de que sería difícil diseñar un sistema adecuado.

El funcionamiento del LAPRE-II reveló que el combustible, una solución de óxido de uranio en ácido fosfórico, es radioestable, pero aún no se han realizado demostraciones con materiales prácticos de construcción.

También se han estudiado suspensiones acuosas de óxidos, si bien en los Estados Unidos la mayor

parte de los trabajos se han dedicado al estudio de suspensiones de óxido de torio para envolturas fértiles. Las investigaciones realizadas fuera del reactor han mostrado que las suspensiones de óxido de torio floculadas obtenidas con partículas de 1 a 5 micras resistentes al frotamiento, poseen propiedades tecnológicas interesantes desde el punto de vista práctico; sin embargo, los experimentos efectuados durante la fisión en el reactor han demostrado que las partículas sufren un desmenuzamiento considerable. No se ha observado que las radiaciones favorezcan la corrosión.

Un reactor refrigerado por sodio (Los Alamos Molten Plutonium Reactor Experiment), con combustible inmóvil constituido por una aleación fundida de plutonio y hierro, se ha hecho funcionar con la superficie de separación cápsula de tántalo-combustible a una temperatura de hasta 690 °C. Tanto en experimentos ejecutados en el reactor como fuera del mismo, hubo penetración de las regiones soldadas y cierto adelgazamiento de las paredes de la cápsula en la superficie de separación líquido-vapor. Alrededor del 95% de los gases de fisión se desprenden del combustible, pero durante el funcionamiento se observa una progresiva pérdida de reactividad debido al crecimiento de las burbujas de gas en las paredes de la cápsula.

Las obras del Liquid Metal Fueled Reactor, reactor con moderador de grafito y combustible en circulación formado por una solución diluida de uranio, circonio y magnesio en bismuto, quedaron suspendidas cuando estaban próximas a terminar. Los ensayos realizados en un circuito sometido a irradiación han mostrado que la solución del combustible es estable y no indican que haya aumento de la corrosión.

El reactor MSRE, moderado por grafito, se alimentará con una solución de UF_4 en LiF , BeF_2 y ZrF_4 fundidos. El grafito, el metal y el fluoruro han mostrado ser perfectamente compatibles en ensayos de irradiación previos. A la temperatura de funcionamiento prevista (650 °C), se forman bajo irradiación pequeñas cantidades de CF_4 , pero la corrosión del metal es despreciable y el grafito no se humedece y permanece prácticamente inalterado. A temperatura inferior a los 150 °C, las radiaciones beta y gamma liberan flúor de estos combustibles y algunos de los efectos observados son atribuibles a este fenómeno.

La mayor parte de los productos de fisión permanecen disueltos en forma de fluoruros, los metales nobles de la mezcla fundida se depositan a veces como tales o en forma de carburos y los gases que se desprenden del combustible y quedan parcialmente retenidos por el moderador poroso.

The aqueous homogeneous suspension reactor project

By J. J. Went*

If in the future a real need for nuclear energy arises and large scale nuclear energy production therefore becomes necessary, a high conversion ratio of fertile into fissile material will be required.

In thermal reactors, the highest conversion factor can be achieved in a heavy water moderated homogeneous reactor. The simplest layout is a single zone circulating suspension reactor, using a mixed uranium-thorium oxide. Furthermore the single zone construction has the advantage that the fissile material is generated inside the reactor core and no chemical separation process is needed.

It is the opinion of the KEMA Homogeneous Reactor Team that, for such a reactor concept, it is initially essential to investigate fundamentally the properties of the fuel.

The results obtained to date completely support this belief. The final aim of the present research programme is to investigate the properties of aqueous oxide suspensions as a fuel under power reactor conditions. Thus three logical research steps have been instigated:

(a) Fundamental chemical research related to the production methods of suspension particles [1], the physico-chemical properties of the suspension, the reprocessing possibilities, and the erosion and related corrosion properties of circulating suspensions. This programme includes capsule irradiations in test reactors outside KEMA (see below).

(b) Fundamental reactor physics research related to the nuclear stability of a circulating fuel system. A zero-energy reactor operating near the critical point is essential for this purpose. A low temperature system working up to 80 °C is in use (see below). It has given such interesting and encouraging results, that it is believed essential to use a similar installation for temperatures up to 250 °C. For this purpose the installation mentioned under (c) will be used.

(c) Testing of the suspension under power reactor conditions. For this purpose the KEMA Suspension Test Reactor (KSTR) is under construction.

GENERAL OUTLINE OF KSTR

The main components of the primary reactor circuit are a reactor vessel, a heat exchanger and a circulating pump (Fig. 1: I).

* N.V. KEMA, Arnhem. The work was carried out by the KEMA Homogeneous Reactor Team of the joint EURATOM - RCN - KEMA Reactor Development Group.

In the case of the KSTR, the dimensions of the reactor vessel are small (inner diameter 31 cm; volume 20 l; material stainless steel; wall thickness 6 mm). Therefore the reactor system can easily be built inside a gas-tight containment, which will prevent the release of radioactivity in the case of an accident [2].

Spherical fuel particles of 13% $^{235}\text{UO}_2$ -1.4% $^{238}\text{UO}_2$ -85.6% ThO_2 with a diameter of about 6 microns will be used.

A reflector must be provided to prevent leakage of neutrons and to flatten the neutron flux in the reactor vessel. This is important to prevent local boiling by overheating at power operation. BeO is used as reflector material, with a thick graphite layer on the outside. Under power conditions there can be quite a large heat dissipation in the reflector, consequently a reflector cooling system (Fig. 1: II) is necessary.

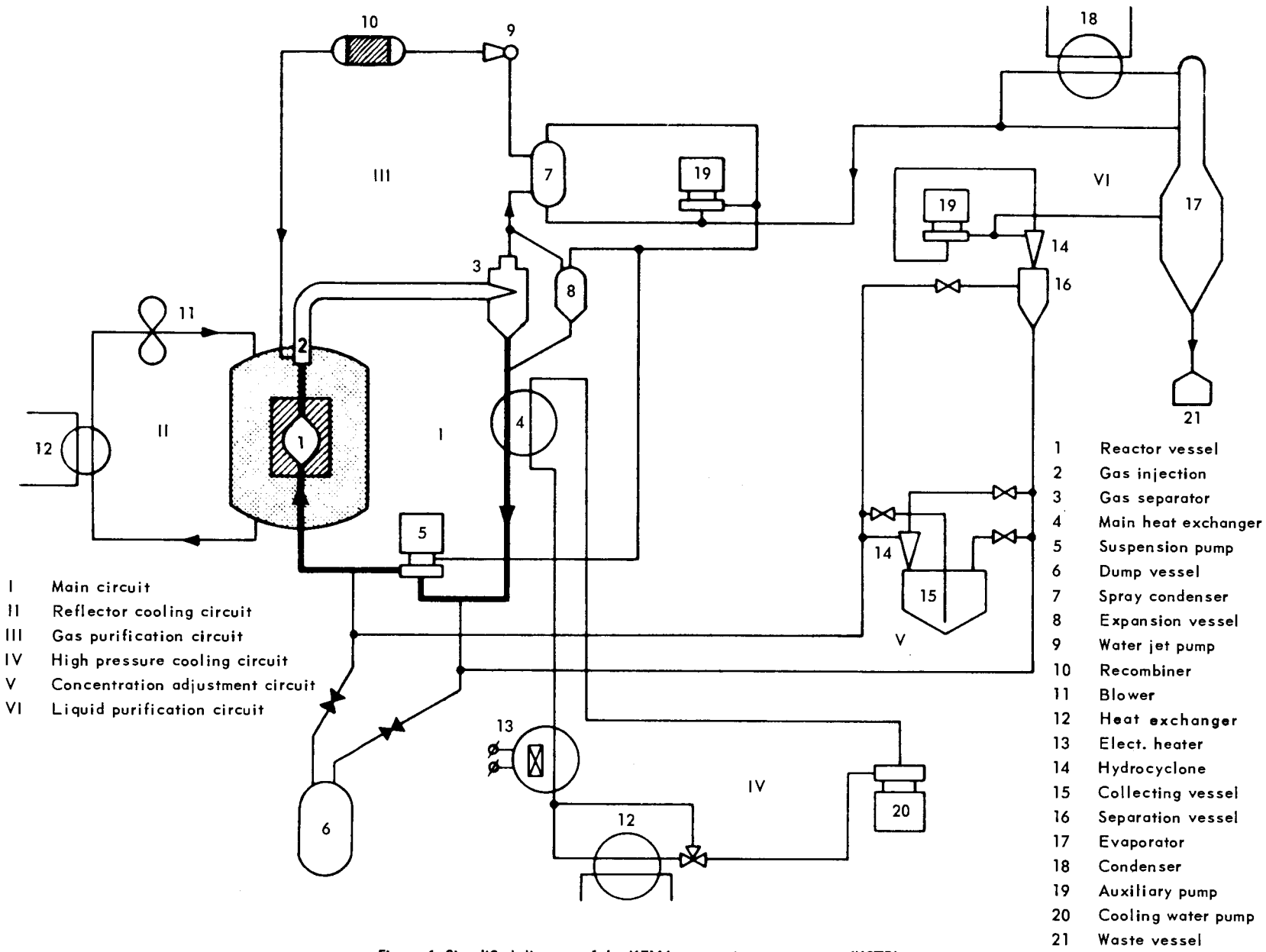
As the reactor will be operated at temperatures up to 250 °C, an overpressure of 20 atm(a) of hydrogen prevents boiling.

The reflector and the reactor vessel are located in a steel pressure vessel having a wall thickness of 5 cm. The pressure vessel is designed to withstand 60 atm(a) of overpressure and thus will contain all radioactivity in case of leakage or rupture of the reactor vessel.

The nearly spherical reactor vessel has conical inlet and outlet sections on the vertical axis. The suspension flows from the bottom to the top. At the inlet of the vessel, a special device is provided to give the liquid a slight rotation in order to stabilize the flow in the vessel. In addition the flow velocity along the wall is increased to prevent settling of particles on the wall in the lower part of the reactor vessel (see below).

As a consequence of the fissioning process in the reactor vessel, water is partly decomposed into hydrogen and oxygen. By injecting excess hydrogen the amount of radiolytic gas can be reduced and the build-up of an explosive mixture prevented.

In addition, by injecting gas into the suspension liquid, the gaseous fission products (xenon and krypton) can be stripped and separated from the liquid in a gas-liquid separator (Fig. 1: 3). After removing the gases from the liquid stream, they are fed to the gas circulating system (Fig. 1: III). The hold-up of ^{135}Xe in this system reduces the xenon content and, therefore, the xenon poisoning in the primary circuit.



- I Main circuit
- II Reflector cooling circuit
- III Gas purification circuit
- IV High pressure cooling circuit
- V Concentration adjustment circuit
- VI Liquid purification circuit

- 1 Reactor vessel
- 2 Gas injection
- 3 Gas separator
- 4 Main heat exchanger
- 5 Suspension pump
- 6 Dump vessel
- 7 Spray condenser
- 8 Expansion vessel
- 9 Water jet pump
- 10 Recombiner
- 11 Blower
- 12 Heat exchanger
- 13 Elect. heater
- 14 Hydrocyclone
- 15 Collecting vessel
- 16 Separation vessel
- 17 Evaporator
- 18 Condenser
- 19 Auxiliary pump
- 20 Cooling water pump
- 21 Waste vessel

Figure 1. Simplified diagram of the KEMA suspension test reactor (KSTR)

The primary cooling system (Fig. 1: IV), which removes the fission heat during power operation, is also provided with heating elements to supply heat to the main circuit when the reactor is operated in a subcritical state.

The main reactor system is provided with a dump vessel (Fig. 1: 6) of sufficient capacity to store the total liquid contents of the main system. The dump vessel is isolated from the main system by valves normally closed but which can be opened in case of an emergency to permit the entire contents of the system to drain into the vessel in less than one minute.

The main circuit is also provided with a concentration regulating system (Fig. 1: V), consisting of a hydrocyclone and a storage vessel. Both the storage vessel and the dump vessel can be cooled to remove the decay heat of fission products. To prevent local overheating in these vessels, the suspension will be kept in motion as long as necessary.

Finally there is a liquid purification system (Fig. 1: VI) to remove fission and corrosion products from the suspension. This system is based on the principle of recoil separation of fission products from the fuel particles into the surrounding fluid. The efficiency of the recoil process is very high for particles of 6 microns, as has been demonstrated in the zero energy reactor [3].

IRRADIATION EXPERIMENTS

The behaviour of the oxide particles in the fuel suspension under neutron irradiation is one of the important problems encountered when developing a suspension reactor.

In recent years many workers have reported on the nature and amount of damage to the crystal structure when a fission fragment passes through a metal or oxide. From these results it can be inferred that ejection of material from the region where the track intersects the surface must occur. Experimental evidence has shown that in vacuo the loss of material can amount to 4 000 atoms per fission [4]. It is not clear whether the effect is due to evaporation of individual atoms or the ejection of clusters of atoms. The question whether or not ejection of material occurs when an oxide is surrounded by a liquid has to be solved experimentally.

In 1960 Harder and Sowden at Harwell [5] irradiated suspensions of PuO_2 in water and found that rapid breakdown of the 2 micron particles to colloidal fragments occurred. This result initiated a collaborative venture between AERE Harwell and KEMA under which several low burn-up (maximum 10 MWd/t) experiments with $\text{Th}^{235}\text{UO}_2$ were carried out in quartz capsules at 100 °C [6]. The results of this work indicated that at these low exposure levels ejection of material occurred at a rate of up to 5 000 atoms per fission, however, only if the system was colloid chemically stable. The amount of damage was estimated by measuring the α activity (from ^{234}U) in the supernatant after centrifuging the irradiated

suspension samples. BET surface area measurements and electron microscope photographs confirmed the results obtained by this method.

More recently irradiations to a burn-up of 200 MWd/t (60 °C) have been carried out at Mol, Belgium. Since pressure build-up in the irradiation capsules due to water radiolysis is the limiting factor in this type of experiment, these higher burn-ups could only be reached after the development of a dependable recombination device in the form of a *platinum black on platinum metal catalyst*. At these higher burn-ups relatively large decreases in the high pH occurred in the suspension samples during irradiation. These decreases could not be attributed to adsorption of the electrolyte on oxide fragments, and the conclusion was that the wall of the quartz vessel plays an important role. The dissolution of small amounts of SiO_2 in the suspension greatly influences its colloid chemical behaviour and thus it is probably not justifiable to draw definite conclusions from experiments carried out in quartz capsules.

A new series of experiments employing platinum capsules was therefore initiated. At the time of writing this paper no definite results have as yet been obtained from these experiments, but indications were found that the behaviour in platinum capsules is essentially different from that in SiO_2 capsules.

NUCLEAR STABILITY

In order to investigate the nuclear stability of a circulating suspension system a zero-energy reactor was constructed and operated over a wide range of reactivities ($0.5 < k \leq 0.998$). The dimensions of the assembly are comparable with the dimensions of the main system of the KSTR, however, no gas injection is used so that no gas separator is needed. The temperature of the suspension can be regulated to an accuracy of ± 0.05 °C in the temperature range 20-80 °C.

For practical reasons it was necessary to start with a pure UO_2 suspension in light water. The suspension fuel was enriched in ^{235}U (up to 20%) to attain at the same volume concentration of suspension particles as would be required in a large power reactor.

At present the assembly is operated with the suspension to be used in the KSTR, i.e., a suspension of mixed $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ particles containing 13% $^{235}\text{UO}_2$ with a particle size distribution around 6 microns.

The colloid chemical properties of the suspensions (which determine whether the particles can flocculate or not) are determined by the pH of the liquid (see below).

The main hydraulic problem of the reactor core is to distribute the liquid entering from a pipe of diameter 5 cm into a reactor vessel having a maximum diameter of 31 cm (Fig. 2).

Several requirements have to be fulfilled:

(a) Along the wall of the vessel velocities of at least 50 cm/s are needed to prevent settling of suspension particles;

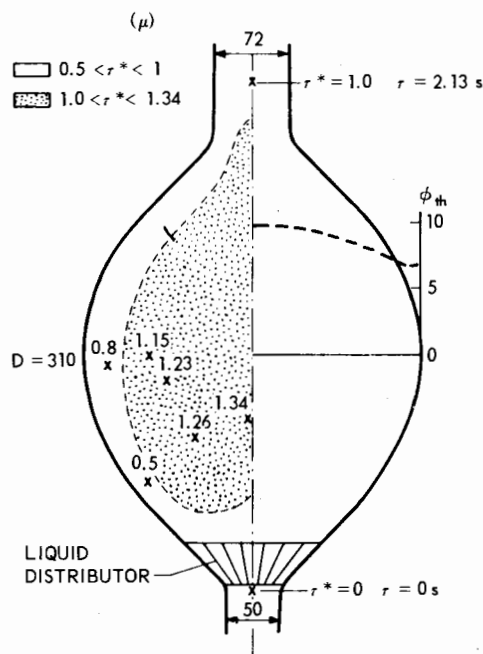


Figure 2. Distribution of relative values (τ^*) of residence time in one cross section of the reactor vessel; τ is the mean residence time between the inlet ($\tau = 0$) and the point of measurement. $\tau^* = \tau/2.13$

(b) In the inner region a large degree of lateral mixing should exist to prevent local boiling by overheating during power operation of KSTR;

(c) A homogeneous and constant concentration distribution of fuel particles in the reactor vessel should exist and be maintained.

It was shown that the microscale turbulent heat transfer properties would be insufficient to prevent local boiling. The shape of the liquid distributor at the inlet of the core was selected to produce the desired high velocities along the wall (at a flow rate of 9.6 l/s). Simultaneously a large scale convective-turbulent motion in the central part of the reactor vessel was achieved, resulting in a very high degree of mixing. The use of a central jet, which would be undesirable, could be avoided. An extensive study of the properties of this rotational flow pattern was carried out in close co-operation with Sogréah at Grenoble.

Residence times at room temperature have been measured with response techniques using a salt solution as a tracing electrolyte. More than 400 points inside the reactor vessel have been investigated (about 2 000 measurements). The largest ratio of maximum to mean integrated residence time was found to be 1.3 at a flow rate of 9.6 l/s and a mean residence time of 2.13 s. This would be equivalent to an excess of roughly 1 °C above the outlet temperature per 100 kW reactor power.

The homogeneity of the concentration distribution of fuel particles was verified by measuring the neutron flux distributions (thermal and epithermal) inside the core vessel of the zero-energy assembly.

Experimental results are given in Fig. 2 (dotted curve). The neutron flux distributions in the core appeared to be symmetrical, the peak to average factor for the thermal neutron flux (ϕ_{th}) being 1.20. For a small reactor this is very flat.

The constancy of the over-all concentration and concentration distribution in the reactor vessel was demonstrated by the fact that the average value of the neutron flux as measured in the reflector by BF_3 counters was constant within the measuring accuracy of $\pm 1\%$ for several hours (source multiplication 34.8). This indicated that the average concentration and concentration distribution within the core were constant within 0.1% over a long period. In other words no sticking or uncontrolled release of fuel particles occurred within this limit (0.1% is equal to about 6 g of UO_2).

Apart from the constancy of the average value of the neutron flux, the records also showed fluctuations with a maximum amplitude of $\pm 10\%$ ($\Delta k/k = \pm 0.002$) at a multiplication of 47.6.

With a stable suspension (pH = 9.1) the maximum amplitude of the fluctuations was considerably decreased, viz. $\pm 3.5\%$ ($\Delta k/k = \pm 0.0007$) at a multiplication of 56. There was also a striking difference in the frequencies of the fluctuations between the records using an unstable and a stable suspension respectively. For detailed results of the investigation of the reactor noise (and some more results of the zero-energy experiments), see [7].

The temperature coefficient of reactivity has been measured in the range 20-80 °C. However, with an unstable suspension practically no change in multiplication was found in this temperature range, when heating up slowly (40 °C/h). This may be explained by the fact that agglomerates of fuel particles (flocs) could be formed in the low velocity region of the circuit (core vessel), since the suspension was unstable and there was sufficient time for a certain degree of flocculation. The settling velocity of these flocs increased with temperature because of the decrease in the viscosity of the water with increasing temperature.

The negative temperature coefficient could thus be balanced by the increase of concentration within the reactor vessel (hold-up) due to the increase in settling velocity.

The negative temperature coefficient was not balanced by the increase in settling velocity of the completely dispersed particles, when using a stable suspension. Between 21 and 70 °C, a temperature coefficient of $-2.3 \times 10^{-4} \Delta k/k$ per °C was found.

When an unstable suspension was heated up rapidly (200 °C/h) a negative temperature coefficient between 21 and 40 °C of $-1.2 \times 10^{-4} \Delta k/k$ per °C was found. Then the flocs apparently had insufficient time to make use of the increased settling velocity. It may be concluded that with a sudden increase of temperature the negative temperature coefficient will be completely effective, even when an unstable suspension is used.

COLLOID CHEMICAL STABILITY

The study of the colloid chemical stability of fuel suspensions is of great importance for the development of a suspension reactor. Since it is necessary to obtain information about the stability at temperatures up to 250 °C a method of obtaining this information had to be developed.

A suspension can be characterized by the apparent particle size distribution, the weight percentage of primary particles and/or flocs that have a certain Stokes' equivalent diameter being used as a measure of this. Every change in the stability results in a change in the degree of flocculation, and therefore gives a different particle size distribution. Consequently it is possible to examine the stability of a suspension under different conditions by comparing the apparent size distributions occurring under these conditions.

The apparent particle size distributions were measured by means of a sedimentation analysis according to Stokes' law. Measurements were carried out in cylindrical vessels of 15 mm diam in which initially the suspension was uniformly dispersed. The change in the solids concentration at a certain height as a function of time was measured by means of X-ray absorption. This measurement was recorded. Since the time, at a certain height, is a measure of the particle size, the recorded curves can be converted directly into the integrated apparent particle size distribution curves.

The geometric mean of the apparent particle size distribution, which we call the apparent average diameter, may be used as a measure of the stability if the true size distribution is known. The latter can be measured in the same apparatus under ideal dispersing conditions. Figure 3 shows the result for a uranium-thorium suspension. A sudden change in stability occurs at about 220 °C.

In the case of not too rapidly flocculating suspensions there is a much faster way of getting an insight into the colloid chemical stability. If initially the suspension is uniformly dispersed in such a way that no flocs exist, the particles will have to collide

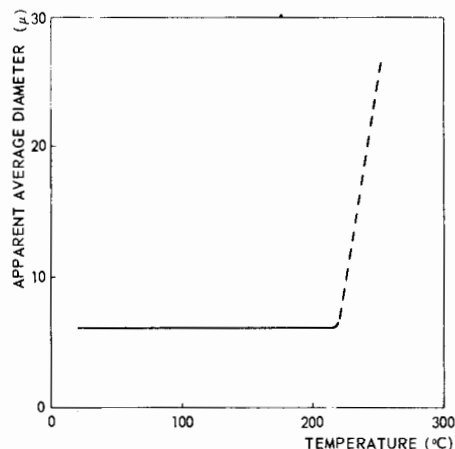


Figure 3. The relationship between the apparent average particle diameter of a uranium-thorium oxide suspension and the temperature (pH = 10.9)

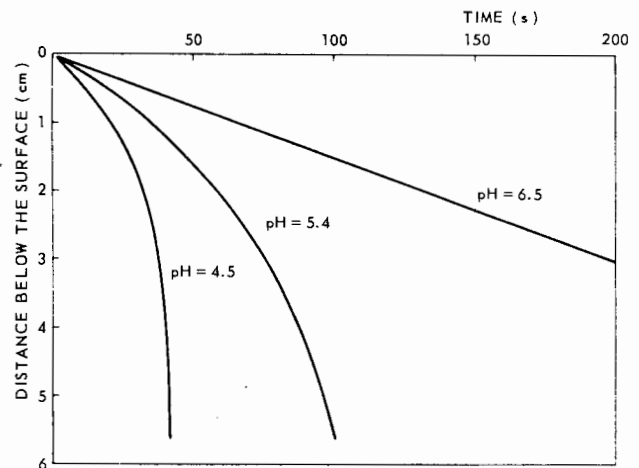


Figure 4. The settling of the 50% concentration level of uranium-thorium oxide suspensions (20 g/l) of different stabilities

in order for flocculation to occur. Particle collisions occur during settling of the suspension and in the case of an unstable suspension, results in floc growth. Consequently the settling rate increases during the settling and this means that the apparent particle size distribution depends on the distance below the surface where the concentration versus time is measured. This means also that the settling rate of a certain concentration level is not constant with time, and consequently the measurement of this settling rate can give conclusive information about the stability of the suspension. As the apparatus mentioned above can be used also to record the height of a fixed concentration level versus time, such stability curves are obtained automatically. Results are shown in Fig. 4. The straight line represents a stable suspension, the two other curves are related to an unstable and a very unstable suspension respectively.

TECHNOLOGY

In order to obtain experience in the handling of suspensions many thousands of operating hours with circulating UO_2 and ThO_2-UO_2 suspensions were made in different high temperature systems using several types of canned rotor pumps.

Two of the many aspects will be mentioned here in more detail.

Separation of fines

In order to remove undesirable products from the main reactor system, fines (submicron range) have to be separated and extracted from the circulating suspension. Classical means, such as elutriation systems, cannot be employed.

Therefore an alternative has been proposed, making use of a special application of a hydrocyclone. Tests have been carried out with prototypes in order to investigate the important parameters at temperatures up to 250 °C, and have shown the feasibility of the system for the extraction of fine oxide material of the required size. The flow scheme is given in Fig. 5. A hydrocyclone is connected to the suspension system by the underflow opening. Inlet and overflow

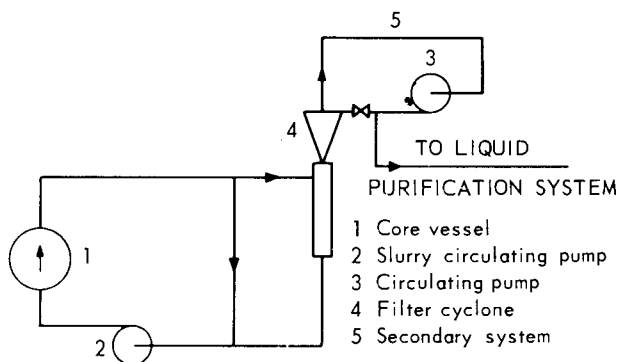


Figure 5. Apparatus for the separation of fines from the main reactor circuit

of the cyclone are connected to a circulation pump to form a closed loop, initially filled with particle free water.

From this secondary circuit a relatively small stream can be extracted and by proper adjustment of the cyclone inlet flow the extraction of the finest particles from the system is possible.

The rotational flow in the cyclone causes a strong rotational field in the underflow opening. In addition to this a non-tangential flow towards and into the cyclone exists in the underflow opening caused by the extraction of liquid from the secondary circuit. The rotational field will act as a first barrier for the bigger particles entrained in the flow towards the cyclone. A second barrier is given by the normal cyclone operation.

Erosion

Fundamental tests and experience with high temperature suspension circulating systems have led to a clearer understanding of what influences erosion at the temperatures and flow conditions to be expected in KSTR.

For fast flowing suspensions as is the case in straight tubes, a critical flow velocity was determined below which hardly any erosion occurred. Above this velocity the erosion rate soon became important.

The experiments were carried out in conical test tubes of stainless steel, in which strips made from material having poor erosion resistant properties were embedded. UO_2 and ThO_2-UO_2 suspensions were circulated at 250 °C and in concentrations up to 300 g/l through these tubes. Flow velocities in these conical tubes ranged from 2 to 20 m/s. The mean particle diameters were 10 and 5 μ respectively. At these conditions a critical flow velocity of 9.5 m/s ($Re = 1.22 \times 10^6$) was found, both for UO_2 and for ThO_2-UO_2 . Obviously this critical velocity is independent of the particle size in the range studied.

More difficult to solve are the erosion problems in centrifugal pumps used for suspension circulation. However, the erosion rates in such devices can be sufficiently reduced by:

(a) Proper adaptation of the pump characteristics to the actual requirements (resulting in optimal flow velocities);

(b) Careful hydrodynamical design;

(c) Applying erosion resistant materials at those places where hydrodynamical design is already optimized.

From these factors, the hydrodynamical design is the most important one, which means in fact that vortices, eddies and high local velocities are to be avoided as much as possible.

This was demonstrated by operational tests with different types of pumps to which improvements were made. As an example, the detrimental influence of a diffuser ring is given in Fig. 6

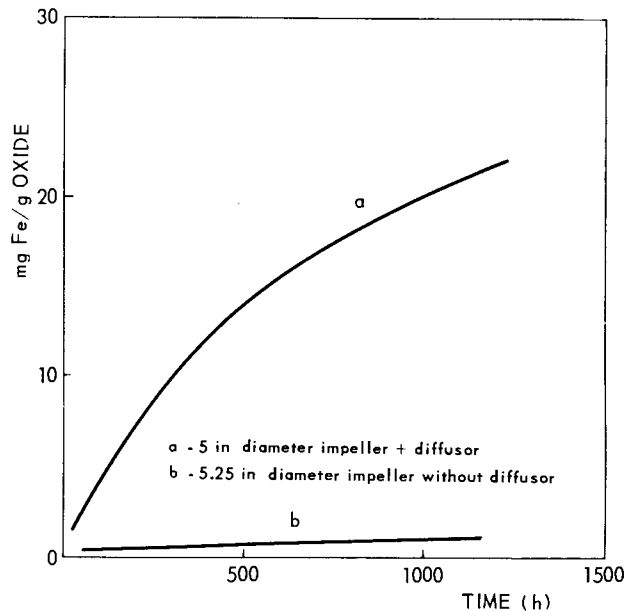


Figure 6. Erosion-corrosion product (iron) build-up trends

In conclusion, it can be said that the main design factors for a canned rotor pump capable for circulating an erosive suspension for a reasonable time period are now known.

REFERENCES

- Hermans, M. E. A., and Slooten, H. S. G., *Preparation of Uranium-Dioxide and Thorium-Dioxide Powders in the Sub-Sieve Range*, P/634, this volume.
- Wijker, H., *Double Reactor Containment for a Circulating Liquid Fuel Reactor and Site Requirements*, P/800, Vol. 13, these Proceedings.
- Markestein, T., and Van der Plas, Th., *Reactor Science and Technology (J. Nuclear Energy, Parts A/B)*, 16, 33 (1962).
- Adam, J., and Rogers, M. D., *J. Nuclear Materials*, 6, 182 (1962).
- Harder, B. R., and Sowden, R. G., UKAEA report AERE-R 3537 (1960).
- Slooten, H. S. G., and Sowden, R. G., *Nature*, 198, 369 (1963).
Hermans, M. E. A., Sowden, R. G., and Slooten, H. S. G., IAEA Symposium on Radiation Damage in Solids and Reactor Materials, Venice, May 1962.
- Kersten, J. A. H., and Cenerini, R., *Reactor Science and Technology (J. Nuclear Energy, Parts A/B)*, 16, 15 (1962).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/635 Pays-Bas

Le projet de pile à combustible en suspension homogène aqueuse

par J. J. Went

Le mémoire expose l'état d'avancement du projet de réacteur à combustible en suspension homogène aqueuse. Ce projet a pour objet l'étude de l'application des suspensions aqueuses d'oxyde comme combustible nucléaire.

On présente quelques caractéristiques du réacteur d'essai à suspension KEMA (KSTR), qui est en construction. La conception de ce réacteur se fonde sur les résultats du programme de recherche et de développement qui a été exécuté pendant ces dernières années. Des résultats typiques, concernant l'utilisation de combustibles en suspension aqueuse sont exposés.

Les travaux expérimentaux ont confirmé le rôle important que jouent les phénomènes de la chimie colloïdale dans le comportement des suspensions. Des recherches chimiques sur les colloïdes à une température élevée (jusqu'à 250 °C) étant nécessaires, une nouvelle méthode a été mise au point. Les résultats ainsi obtenus sont exposés.

L'influence prédominante des conditions colloïdales a été clairement révélée par les résultats d'une expérience effectuée à basse température et à énergie nulle.

Il a été démontré qu'avec une suspension circulante, il est possible de créer des conditions très stables et sûres pour le fonctionnement du réacteur, et d'assurer dans la cuve du réacteur une distribution des particules en suspension qui soit indépendante du temps et cela avec une concentration globale constante. Ceci vaut aussi bien pour les conditions de stabilité chimique colloïdale que pour celles d'instabilité.

L'importance des propriétés chimiques du colloïde est encore mise en relief par les expériences d'irradiation faites avec des combustibles en suspension dans des conteneurs. Plusieurs irradiations n'ont pas fait apparaître de fragmentation, sauf si le système avait atteint la stabilité colloïdale. On donne une explication provisoire des phénomènes observés.

Finalement, quelques aspects technologiques du KSTR font l'objet d'une discussion: des considérations et des mesures hydrodynamiques conduisant à la conception actuelle de la cuve du cœur et la distribution des temps de séjour dans cette cuve, les phénomènes d'érosion produits par des suspensions à circulation rapide ou irrégulière et les applications d'hydrocyclones spécialement mis au point pour la séparation de gaz ou de particules fines d'avec le liquide de suspension.

A/635 Нидерланды

Проект водного гомогенного суспензионного реактора

Дж. Дж. Уэнт

В настоящем докладе дается обзор современного состояния разработки проекта водного гомогенного суспензионного реактора. Этот проект предусматривает исследование возможности применения водных суспензий окислов в качестве реакторного топлива.

Приводятся некоторые характеристики строящейся в настоящее время экспериментальной установки — суспензионного испытательного реактора (KSTR) фирмы «Кема». Конструкция этого испытательного реактора разработана на основе результатов программы научно-исследовательских и опытных работ, проведенных за последние несколько лет. Сообщаются типичные результаты по использованию водных суспензионных ядерных топлив.

Проведенные экспериментальные работы подтвердили важную роль явлений коллоидной химии в поведении суспензий. Поскольку это потребовало проведения исследований по коллоидной химии при высоких температурах (до 250° С), то для этой цели был разработан новый метод. Даются результаты, полученные по этому методу.

Преобладающее влияние условий коллоидной химии было ярко подтверждено результатами, полученными при низкотемпературном эксперименте с нулевой энергией.

Было показано, что при использовании циркулирующей суспензии могут быть получены очень стабильные и безопасные условия работы реактора, а также независимое от времени распределение частиц суспензии в корпусе реактора вместе с постоянной общей концентрацией. Это справедливо как для стабильных, так и нестабильных с точки зрения коллоидной химии условий.

Эксперименты по облучению заключенных в капсулы топливных суспензий снова подчеркнули важность коллоидных свойств. При нескольких облучениях совершенно не наблюдалось никакого расщепления, если система не была устойчивой с точки зрения коллоидной химии. Представлено предположительное объяснение наблюдавшихся явлений.

В конце обсуждаются некоторые технологические аспекты реактора KSTR, а именно: гидродинамические соображения и измерения, которые привели к разработке настоящей конструкции бака активной зоны, и распределения времени пребывания в этом баке, явления эрозии, обусловленные быстро или неравномерно протекающими суспензиями, использование специально разработанных гидроциклов для отделения газов или мелких частиц от суспензии.

A/635 Países Bajos

El proyecto de reactor de suspensión acuosa homogénea

por J. J. Went

Esta memoria revisa el estado actual de desarrollo del proyecto de reactor de suspensión acuosa homogénea. Este proyecto pretende investigar la aplicación de suspensiones acuosas de óxido como combustible de reactores.

Se presentan algunas características de la instalación experimental, el Kema Suspension Test Reactor (KSTR) que está en construcción. El proyecto de este reactor experimental se basa en los resultados del programa de investigación y desarrollo realizado en los últimos años. Se indican resultados típicos respecto a la aplicación de combustibles en suspensión acuosa.

Los trabajos experimentales han confirmado el importante papel de los fenómenos de química coloidal en el comportamiento de las suspensiones. Como esto requiere investigaciones de química coloidal a temperaturas elevadas (hasta 250 °C) se ha desarrollado un nuevo método para este fin. Se dan los resultados obtenidos con este método.

La influencia predominante de las características químicas del coloide se ha puesto claramente de manifiesto por los resultados obtenidos con un experimento de baja temperatura a potencia cero.

Se ha demostrado que circulando una suspensión pueden conseguirse regímenes de funcionamiento del reactor muy estables y seguros, así como una distribución estacionaria de las partículas en suspensión en la vasija del reactor y una concentración total constante. Esto se refiere a regímenes coloidales tanto estables como inestables.

Los experimentos de irradiación de suspensiones de combustible en cápsulas vuelven a subrayar la importancia de las propiedades químicas del coloide. En varias irradiaciones no se observó ninguna fragmentación a menos que el sistema fuera un coloide químicamente estable. Se presenta una explicación de los fenómenos observados.

Finalmente se discuten algunos aspectos tecnológicos del KSTR, a saber: consideraciones y medidas hidrodinámicas conducentes al proyecto actual de la vasija del núcleo, junto con la distribución de tiempos de residencia en esta vasija, fenómenos de erosión causados por suspensiones que circulan rápida o irregularmente y aplicaciones de hidrociclones especialmente desarrollados para la separación de gases o finos del líquido de la suspensión.

Record of Session 2.1

Metallic and various fuels

Chairman: A. A. Bochvar (USSR)

Paper P/62 (presented by M. Englander)

DISCUSSION

G. W. GREENWOOD (United Kingdom): In the paper, a value of 88 kcal/g-at. for Q is ascribed to xenon diffusion in γ uranium. I would ascribe this high value to the sum of the activation energy of diffusion and the heat of solution of xenon in γ uranium and would ascribe the value of 27 kcal/g-at. for Q to the activation energy of surface diffusion of β uranium, since the gas-release mechanism is different in the two cases.

Do the authors agree with this interpretation?

Y. ADDA (France): Our diffusion experiments were carried out without any gas-release, i.e., using samples with a gas concentration close to the solubility limit. Under these conditions, gas solution energy should not enter into the activation energy of the phenomenon. We believe that the high γ -phase energy might be due to the fact that several lattice defects are necessary for a xenon atom to move in the γ uranium lattice.

In the case of the results obtained in the β phase, recent experiments seem to indicate that the low activation energy is due to the superposition of volume diffusion and diffusion along the grain boundaries or dislocations.

R. S. BARNES (United Kingdom): In the paper you conclude that "the growth of bubbles is governed by the diffusion of rare gas". However, many of your observations can be explained by the movement and joining together of bubbles.

If the inert gas were really soluble and able to diffuse from bubble to bubble, then the bubbles heated in a thin film of the metal should disappear as the gas escapes to the nearby surface (often less than 100 Å away). We have never observed this, even when the bubble was joined to the surface by dislocations. Possibly the reason why you were unable to observe movement of the bubbles was that the conditions of the particular experiment were not suitable.

Could we please have full details of these experiments?

Y. ADDA (France): During our study, and particularly during heating experiments with the beam inside the microscope, we were never able to discern bubble movement; on the other hand, we could demonstrate bubble growth without relative movement. Moreover, on increasing the density of dislocations, we observed

a considerable increase in the average size of bubbles, although they were located at very dense and entirely regular lattice junctions. We believe that the bubbles grow as the result of gas diffusion along the dislocations or grain boundaries and re-solution of the small bubbles to the advantage of the larger ones. This theory appears to be confirmed by certain observed facts such as the absence of small bubbles in the vicinity of a large bubble, the frequent reduction in the size of bubbles as a large one is approached and the tendency for bubbles to grow along dislocations or grain boundaries in samples in which bubbles are of uniform size throughout.

As regards possible observation of a decrease in the size of bubbles due to the escape of gas to the surface of a film of metal, we think this is unlikely to occur in our experiments, because the heating times are short. In view of the low solubility of the rare gas, the flow of gas atoms towards the surface is small. Moreover, surface contamination of the film can restrict gas escape. Finally, it must be noted that, for the experiment to be significant, there would have to be a change of about 50% in bubble diameter, seeing that detailed study of bubble contrast as seen by transmitted light showed that the apparent diameter can be varied considerably by sloping the film in the microscope; small bubbles can even be made invisible.*

M. B. WALDRON (United Kingdom): If molybdenum lowers the diffusion coefficient of rare gases in uranium by a factor of 10^2 in the β and γ phases, why does molybdenum not have the same beneficial effect on the α phase; i.e., why do dilute uranium-molybdenum alloys swell, if this explanation is correct?

Y. ADDA (France): Recent experiments point to the fact that in the α phase at 610 °C the ratio of the diffusion coefficient of xenon in pure uranium to that in a uranium-molybdenum alloy with 1.1% Mo is only about 5:1. This seems to be due to the fact that the phenomenon is controlled by the diffusion in the α phase, where molybdenum solubility is low (about 0.2%). The diffusion coefficient of xenon in alloys does not in fact decrease further when the molybdenum content increases beyond about 0.2%.

Paper P/97

DISCUSSION

R. E. MACHERY (United States of America): Were residual stress determinations made on your

* See also latter part of the discussion on Paper P/145.

continuously heat-treated material (i.e., material run through an induction coil followed by ring quenching) and do you feel that low residual stresses would contribute to the thermal and irradiation stability of uranium fuel?

M. ENGLANDER (France): No residual stress determinations were made, but we did attempt to determine stored energy by a microcalorimetric method. The values we obtained were low. The residual stresses were apparently almost entirely released following thermal treatments, once the fuel had been clad.

As regards the second question, I think it would be the other way round. But, as I have said, in every case the residual stresses appeared to be almost completely released from the start of irradiation.

Paper P/735

There was no discussion of this paper.

Paper P/145 (presented by R. S. Barnes)

DISCUSSION

M. ENGLANDER (France): In Figure 4 of his paper, Dr. Barnes has given swelling curves which include figures for an undefined uranium-molybdenum alloy from the CEA. The figures quoted relate to a sample obtained by a procedure different from that used for EDF reactor fuels. In any case, examination of the conditions under which these samples were irradiated shows that the surface temperature fell precisely within the critical temperature range, which is exceeded by fuel elements in-pile. The phenomenon is therefore one that need cause no alarm. Moreover, according to Figure 3 of the paper, the critical temperature for adjusted uranium lies between 475 and 500 °C and the degree of swelling it can lead to is of the order indicated in Figure 4.

R. S. BARNES (United Kingdom): It was certainly realized that the CEA results presented in Figure 4 of our paper applied to the temperature range where enhanced swelling occurs due to the interaction of the growth process. However, these results are compared with those for *pure* and *adjusted* uranium in the same condition and the graph shows that the uranium-molybdenum alloys fall between pure and adjusted uranium as regards their swelling resistance in this important temperature range.

J. H. KITTEL (United States of America): In my view, the authors and their colleagues are to be congratulated on the improvement in the irradiation behaviour of uranium that they have achieved through the development of the adjusted modification. In some of the possible uses of this material, it is likely that the average temperature would be above 600 °C, and possibly above 660 °C, in the β phase. Would you care to comment on the data reported in Figure 3 regarding the swelling behaviour of adjusted uranium in this temperature range?

R. S. BARNES (United Kingdom): Yes. As you will have noticed, the swelling at, for instance, 630 °C is only about 7% after a burn-up of between 6 000-8 000 MWd/t. Our results in the β phase show that the swelling resistance of adjusted material is somewhat less than in the α phase, but the main effect is due to α - β cycling and this occurs to some extent in these experiments.

M. ENGLANDER (France): I agree with Dr. Barnes, and it is precisely one of the advantages of bi-phase uranium-molybdenum alloys that they can stand rises of temperature above 660 °C for a fairly long time without dimensional instability occurring.

R. S. BARNES (United Kingdom): Several papers presented at this session refer to the movement of large holes up the temperature gradient and this process must influence the gas release from the region.

However, we have been able to show by electron microscopy that *bubbles* of inert gas migrate in UO_2 in a temperature gradient. These experiments point to a low solubility of the inert gas and suggest that swelling and gas release in the lower temperature ranges, and also the eventual release of gas at high burn-up, are governed by the migration of these bubbles, which will depend upon the detailed structure of the material.

I understand from Mr. Adda's reply to my question on Paper P/62 that he remains sceptical as to the existence of bubble movement. Have Russian, Canadian or United States workers obtained *direct* evidence of the existence and movement of these small gas bubbles?

J. H. KITTEL (United States of America): We have made many observations of bubbles in highly irradiated material, by optical and electron microscopy, directly after irradiation and after annealing. However, we have not yet performed electron transmission studies of these materials, so we have no direct evidence relating to the question of migration of bubbles in a temperature gradient.

M. SALESSE (France): Two of Dr. Barnes' slides showed one group of two bubbles, one of which was disappearing, and, alongside it, another group in which one bubble was decreasing in size, to the benefit of the other. This seems to me to confirm Mr. Adda's view.

R. S. BARNES (United Kingdom): On the contrary, when two bubbles of radius r_1 and r_2 join, they become one larger bubble of radius $(r_1^2 + r_2^2)^{1/2}$, showing an increase in total volume. Occasionally a very small bubble remains very close (less than 50 Å) to a much larger bubble during several pulse heatings. The small bubble becomes no smaller and we estimated that the diffusion coefficient of helium in copper is less than $\sim 10^{-12}$ cm²/s. In our opinion, this failure to observe a steady shrinkage of the bubbles either when they are near other bubbles or near to the free surface indicates very low helium solubility

in copper. Even when the bubbles are joined to one another or to the free surface by dislocations, there is still no detectable loss. Any loss of gas along dislocation lines is therefore so small as to be of no importance compared with the migration in these conditions.

However, there is much other evidence in support of the migration hypothesis; e.g., it affords a simple explanation of the marked effect of externally applied pressure on alpha uranium, since this would then logically result in large swelling of the kind reported at the last Geneva Conference. This cannot be explained by re-resolution of xenon or krypton in alpha uranium.

Paper P/239 (presented by J. H. Kittel)

DISCUSSION

J. F. W. BISHOP (United Kingdom): You state that a burn-up of 5.0 at.% is considered to be achievable with a uranium-plutonium-fissium metal fuel. Please indicate whether the stress analysis quoted takes account of yield or creep phenomena, what strength parameter is used to take account of fuel swelling, what the proposed cladding material is, and its nominal maximum temperature.

J. H. KITTEL (United States of America): In the stress analysis referred to, it is assumed that the fuel had negligible strength, so that it exercised no significant restraint on swelling. The stress-rupture strength of the cladding was used as the critical stress parameter. No allowance was made for creep or strain, which would, of course, decrease the stress in the cladding. The proposed cladding material has not yet been finally selected, but it will probably be a vanadium-titanium alloy. Alloys of this type are under development at Argonne National Laboratory and have shown long-term rupture strengths near 30 kg/mm² at temperatures in the 500-600 °C temperature range.

P. MURRAY (United Kingdom): Reference is made in the paper to the irradiation behaviour of cermet and to the relevance of theories based on creep of the matrix. In UK experiments on 40 vol% UO₂-stainless steel cermet, we have demonstrated the importance of two features — namely, the distribution of the oxide particles and the initial particle porosity. By careful attention to these parameters, swelling can be avoided until about 1.6×10^{21} fissions per cm³ at 650 °C (i.e., a level of about twice the failure limit shown in Figure 5) is reached. Have you any similar data on these aspects?

J. H. KITTEL (United States of America): We agree with the comment that the distribution of the oxide particles and their initial porosity are highly important features of cermet fuels. The data shown in Figure 5 were generally obtained on fuels with fuel particles of high density. In the light of results from a more limited number of other experiments, it is to be expected that the failure limits shown in

Figure 5 would be raised significantly if fuel particles of lower density were used.

Paper P/338a (presented by V. V. Orlov)

DISCUSSION

R. S. BARNES (United Kingdom): The swelling of reactor materials is a very complex phenomenon and the authors are to be congratulated in devising the general equations. However, so many variables and mechanisms are involved that a full formulation of the problem cannot be tested by practical experiments. In a recent paper (*Journal of Nuclear Materials*, 1964), I offered some much simpler and less generalized equations for swelling, which relate only to the migration of bubbles and assume that the bubbles nucleate very readily. This very simple theory predicts that in a post-irradiation anneal the volume increase is proportional to annealing time, to the quarter power. The quarter power comes from the surface diffusion mechanism, where the bubble velocity varies inversely with the quarter power of bubble radius. This variation was found in some of our early work reported at the second Geneva conference.

This theory also provides a means of predicting large swellings which occur on annealing uranium after heating under high pressure. The swelling values agree well with the theory. Although the theory is very simple, it can account for the material properties which have been found to be so important. For instance, grain boundary sweeping and other grain boundary effects can be accounted for, as well as the influence of small precipitates.

Paper P/526

DISCUSSION

R. E. MACHERY (United States of America): I would like to ask Mr. Kraus if there is an application for magnesium-clad uranium fuel in his programme and, if so, what reactor coolants are contemplated.

V. KRAUS (Czechoslovakia): The experiments on diffusion bonding uranium-interlayer-magnesium are part of a fundamental research programme concerned with fuel element materials for heavy-water, gas-cooled reactors and at present are not connected with any specific reactor project.

D. O. PICKMAN (United Kingdom): Do diffusion bonds with aluminium and zirconium resist long thermal cycles without failure?

V. KRAUS (Czechoslovakia): No thermal cycling of the uranium-interlayer-magnesium bonds has been carried out as yet. When measuring the hot shear strength at 500 °C, some samples were subjected to a small number of thermal cycles which did not substantially affect their performance.

M. B. WALDRON (United Kingdom): Have you observed any influence of zirconium purity on bond strength (of the uranium-zirconium-magnesium bond) and have you tried chemical preparation of the

surfaces for this bond; if so, were the results consistent? At Harwell, we have found that one Van Arkel batch will bond and another will not.

V. KRAUS (Czechoslovakia): Zirconium foils of the same purity grade were used in all samples; consequently the influence of purity could not be detected.

The samples were pressed together before welding, using the standard experimental technique (i.e., pressure of 1 000 kg/cm²). According to information given in the literature on solid-state welding, this is the most effective form of preparation for surfaces to be bonded, and was therefore chosen as standard for the experiment. Bonding occurred in all cases.

M. B. WALDRON (United Kingdom): Have you found any evidence of a distinct phase between magnesium and zirconium, as reported by Hodkin *et al.*?

V. KRAUS (Czechoslovakia): Microhardness measurements and microscopical observation failed to reveal a magnesium-zirconium intermetallic phase.

Paper P/241 (presented by W. R. Grimes)

DISCUSSION

A. J. M. ИТЧСКОК (United Kingdom): Have you sought or observed any tendency for selective

release of radio-iodine from cool irradiated fluoride and have any irradiation tests been carried out on molten chlorides?

W. R. GRIMES (United States of America): We did look for such release and found that no iodine is released during irradiation at high temperature. When fuel is cooled and fluorine is generated, one can identify iodine in the gaseous products, but its release is almost certainly not selective.

To the best of my knowledge, no tests have been made on the irradiation of molten chlorides.

M. B. WALDRON (United Kingdom): In the second paragraph of that section of your paper entitled "Molten plutonium fuels", gallium is mentioned as stabilizing Pu-10% Fe fuel. What kind of stabilization have you in mind?

W. R. GRIMES (United States of America): I believe that gallium is added to minimize or prevent the precipitation of carbides and oxides of plutonium and iron. Segregation of these materials would form sites for the collection of fission gas bubbles and result in loss of plutonium from the reactor core.

Paper P/702 (presented by D. Kolar)

There was no discussion of this paper.

Compte rendu de la séance 2.1

Combustibles métalliques et combustibles divers

Président: A. A. Bochvar (URSS)

Mémoire P/62 (présenté par M. Englander)

DISCUSSION

G. W. GREENWOOD (Royaume-Uni): Dans le mémoire on donne une valeur Q de 88 kcal/atome-g pour la diffusion du xénon dans l'uranium γ . J'attribuerais cette valeur élevée à la somme de l'énergie d'activation de diffusion et de la chaleur de dissolution du xénon dans l'uranium γ et j'attribuerais la valeur $Q = 27$ kcal/atome-g à l'énergie d'activation de la diffusion en surface de l'uranium β , car les mécanismes de dégagement gazeux sont différents dans les deux cas.

Les auteurs sont-ils d'accord avec cette interprétation?

Y. ADDA (France): Nos expériences de diffusion ont été faites sans dégagement de gaz, c'est-à-dire avec des échantillons ayant une teneur en gaz voisine de la limite de solubilité. Dans ces conditions, l'énergie

de dissolution du gaz ne doit pas intervenir dans l'énergie d'activation du phénomène. Nous pensons que l'énergie élevée en phase γ est due au fait que pour qu'un atome de xénon pénètre dans le réseau de l'uranium γ il faut que ce réseau présente plusieurs défauts.

Pour les résultats en phase β , des expériences récentes semblent indiquer que la faible énergie d'activation est due à la superposition de la diffusion en volume et de la diffusion aux joints de grains et aux dislocations.

R. S. BARNES (Royaume-Uni): Dans votre mémoire, vous concluez que la diffusion du gaz rare joue un rôle important dans la croissance des bulles. Cependant, parmi vos observations, beaucoup peuvent s'expliquer par les mouvements et la réunion des bulles.

Si le gaz inerte était réellement soluble et pouvait diffuser d'une bulle à l'autre, les bulles chauffées dans

un film mince du métal disparaîtraient à mesure que le gaz s'échappe vers la surface proche (souvent à moins de 100 Å). Nous n'avons jamais observé ce phénomène, même quand une bulle communiquait avec la surface par des dislocations. Vous n'avez peut-être pas observé de mouvements des bulles parce que les conditions expérimentales ne convenaient pas.

Pourrions-nous avoir des détails complets sur ces expériences?

Y. ADDA (France): Au cours de notre étude et, en particulier, pendant les expériences de chauffage avec le faisceau à l'intérieur du microscope, nous n'avons jamais pu observer de mouvement des bulles; d'autre part, nous avons pu démontrer qu'il y avait croissance des bulles sans mouvement relatif. De plus, en augmentant la densité de dislocations, nous avons observé une augmentation considérable de la taille moyenne des bulles, bien qu'elles soient placées à des jonctions du réseau très denses et entièrement régulières. Nous croyons que les bulles grossissent par diffusion du gaz aux dislocations et aux joints de grains et par redissolution des petites bulles au profit des plus grosses. Cette théorie semble confirmée par certains faits expérimentaux, tels que l'absence de petites bulles au voisinage d'une grosse bulle, la réduction fréquente de la taille des bulles lorsqu'elles s'approchent d'une grosse bulle, et la tendance des bulles à grossir le long des dislocations ou des joints de grains dans les échantillons dans lesquels les bulles sont partout de taille uniforme.

En ce qui concerne la possibilité d'observer une diminution de la taille des bulles par diffusion du gaz vers la surface d'un film de métal, nous pensons que ce phénomène est peu probable dans nos expériences, parce que les durées de chauffage sont courtes. En raison de la faible solubilité du gaz rare, le courant d'atomes de gaz vers la surface est faible. De plus, la contamination de la surface du film peut limiter le dégagement de gaz. Enfin, il faut noter que, pour que l'expérience soit significative, il faudrait une variation de 50% environ dans le diamètre de la bulle, l'étude détaillée des bulles observées par transmission ayant montré que le diamètre apparent peut varier de façon considérable lorsque le film est incliné dans le microscope; on peut même rendre invisibles de petites bulles*.

M. B. WALDRON (Royaume-Uni): Si le molybdène abaisse le coefficient de diffusion des gaz rares dans l'uranium d'un facteur 10^2 en phases β et γ , pourquoi n'a-t-il pas le même effet favorable dans la phase α ; autrement dit, pourquoi les alliages uranium-molybdène dilués gonflent-ils, si cette explication est correcte?

Y. ADDA (France): Des expériences récentes indiquent qu'en phase α à 610 °C le rapport du coefficient de diffusion du xénon dans l'uranium pur au coefficient dans un alliage uranium-molybdène à 1,1% de Mo

n'est que de 5/1 environ. Ceci semble dû au fait que le phénomène est dominé par la diffusion dans la phase α , dans laquelle la solubilité du molybdène est faible (environ 0,2%). Le coefficient de diffusion du xénon dans les alliages ne diminue d'ailleurs pas davantage quand la teneur en molybdène croît au-dessus de 0,2% environ.

Mémoire P/97

DISCUSSION

R. E. MACHEREY (États-Unis d'Amérique): Avez-vous mesuré les contraintes résiduelles sur votre matériau ayant subi un traitement thermique continu (c'est-à-dire le matériau qui est passé dans un inducteur puis trempé dans un collier douche)? Pensez-vous que de faibles contraintes résiduelles pourraient contribuer à la stabilité thermique et sous irradiation du combustible en uranium?

M. ENGLANDER (France): Nous n'avons pas mesuré les contraintes résiduelles mais nous avons essayé de déterminer l'énergie accumulée par une méthode microcalorimétrique. Les valeurs obtenues étaient faibles. Les contraintes résiduelles étaient probablement presque entièrement à la suite des traitements thermiques, une fois le combustible gainé.

En réponse à la seconde question, je dirai que je pense que c'est le contraire qui se produit. Mais comme je l'ai dit, les contraintes résiduelles semblent dans chaque cas presque complètement relâchées dès le début de l'irradiation.

Mémoire P/735

Ce mémoire n'a pas fait l'objet d'une discussion.

Mémoire P/145 (présenté par R. S. Barnes)

DISCUSSION

M. ENGLANDER (France): Dans la figure 4 de son mémoire, M. Barnes a donné des courbes de gonflement qui comprennent des données pour un alliage uranium-molybdène non défini venant du CEA. Les chiffres donnés correspondent à un échantillon obtenu par un procédé différent de celui utilisé pour les combustibles des réacteurs EDF. Dans tous les cas, l'examen des conditions d'irradiation de ces échantillons montre que la température de surface était précisément dans le domaine des températures critiques qui est dépassé par les éléments combustibles en pile. Il n'y a donc pas à s'inquiéter de ce phénomène. De plus, selon la figure 3 du mémoire, la température critique pour l'uranium ajusté se trouve entre 475 et 500 °C, et le degré de gonflement correspondant est de l'ordre de grandeur indiqué sur la figure 4.

R. S. BARNES (Royaume-Uni): Nous n'ignorons pas que les résultats du CEA présentés à la figure 4 de notre mémoire correspondent au domaine de température où il y a augmentation du gonflement en raison de l'interaction du processus de croissance. Toutefois, ces résultats sont comparés aux résultats obtenus pour de l'uranium pur et de l'uranium ajusté dans les mêmes conditions et le graphique montre que les

* Voir aussi la fin de la discussion du mémoire P/145.

alliages uranium-molybdène se placent entre l'uranium pur et l'uranium ajusté en ce qui concerne leur résistance au gonflement dans cet important domaine de température.

J. H. KITTEL (États-Unis d'Amérique): A mon avis, nous devons féliciter les auteurs et leurs collègues pour l'amélioration du comportement de l'uranium sous irradiation qu'ils ont obtenue en mettant au point la modification ajustée. Pour certaines utilisations éventuelles de ce matériau, la température moyenne pourrait dépasser 600 °C, et peut-être même 660 °C, en phase β . Pourriez-vous commenter les données de la figure 3 en ce qui concerne le comportement de gonflement de l'uranium ajusté dans ce domaine de température?

R. S. BARNES (Royaume-Uni): Oui. Comme vous l'aurez remarqué, le gonflement à 630 °C, par exemple, n'est que de 7% environ après une irradiation comprise entre 6 000 et 8 000 MWj/t. Nos résultats montrent que la résistance au gonflement du matériau ajusté est plus faible en phase β qu'en phase α , mais l'effet principal est dû au cyclage α - β , et celui-ci est présent dans une certaine mesure dans ces expériences.

M. ENGLANDER (France): Je suis d'accord avec le Dr Barnes. C'est précisément l'un des avantages des alliages uranium-molybdène à deux phases de pouvoir supporter des élévations de la température au-delà de 660 °C pour des durées assez importantes sans présenter d'instabilité dimensionnelle.

R. S. BARNES (Royaume-Uni): Plusieurs mémoires présentés à cette séance signalent le mouvement de grands trous le long du gradient de température, et ce processus doit influencer sur le dégagement de gaz de la région considérée.

Cependant, nous avons pu montrer à l'aide du microscope électronique que les bulles de gaz inerte migrent dans UO_2 dans un gradient de température. Ces expériences indiquent une faible solubilité du gaz inerte et suggèrent que le gonflement et le dégagement de gaz dans les domaines de basse température, ainsi que le dégagement éventuel de gaz pour un taux de combustion élevé, sont commandés par la migration de ces bulles qui dépend de la structure détaillée du matériau.

Je comprends, d'après la réponse de M. Adda à ma question concernant le mémoire P/62, qu'il reste sceptique en ce qui concerne l'existence du déplacement des bulles. Est-ce que des chercheurs soviétiques, canadiens ou américains ont obtenu des preuves directes de l'existence et du déplacement de ces petites bulles de gaz?

J. H. KITTEL (États-Unis d'Amérique): Nous avons fait de nombreuses observations de bulles dans des matériaux très irradiés, par microscopie optique et électronique, immédiatement après irradiation et après recuit. Cependant, nous n'avons pas encore étudié ces matériaux par transmission d'électrons et nous n'avons donc pas de preuve directe de la migration des bulles dans un gradient de température.

M. SALESSE (France): Deux des diapositives du Dr Barnes montrent un groupe de deux bulles dont l'une est en train de disparaître et, à côté, un autre groupe dans lequel une bulle diminue de taille au bénéfice de l'autre. Ceci me semble confirmer le point de vue M. Adda.

R. S. BARNES (Royaume-Uni): Au contraire, quand deux bulles de rayons r_1 et r_2 se joignent, elles forment une bulle plus grosse de rayon $(r_1^2 + r_2^2)^{1/2}$, avec augmentation du volume total. Parfois une très petite bulle demeure très près (à moins de 50 Å) d'une bulle beaucoup plus grosse pendant plusieurs cycles de chauffage. La petite bulle ne diminue pas de volume et nous avons estimé que le coefficient de diffusion de l'hélium dans le cuivre est inférieur à 10^{-12} cm²s. A notre avis, le fait de ne pas observer de contraction régulière des bulles quand elles se trouvent au voisinage d'autres bulles ou au voisinage de la surface libre indique une solubilité très faible de l'hélium dans le cuivre. Même quand les bulles sont au contact l'une de l'autre ou au contact de la surface libre par des dislocations, il n'y a toujours pas de perte visible. Toute perte de gaz le long des lignes de dislocation est donc si faible qu'elle est négligeable par rapport à la migration dans ces conditions.

Il y a cependant de nombreuses autres preuves en faveur de l'hypothèse de migration; par exemple, celle-ci permet d'expliquer simplement l'effet marqué de la pression externe sur l'uranium alpha, car logiquement on observerait un fort grossissement du type signalé à la dernière Conférence de Genève. Ceci ne peut être expliqué par redissolution du xénon ou du krypton dans l'uranium alpha.

Mémoire P/239 (présenté par J. H. Kittel)

DISCUSSION

J. F. W. BISHOP (Royaume-Uni): Vous déclarez qu'on pense arriver à un taux de combustion de 5,0 at% avec un combustible métallique uranium-plutonium-fissium. Pourriez-vous indiquer si l'analyse des contraintes signalée tient compte des phénomènes d'allongement ou de fluage, et dire quel est le paramètre de résistance utilisé pour tenir compte du gonflement du combustible, quel est le matériau de gainage envisagé, et quelle est sa température maximale nominale?

J. H. KITTEL (États-Unis d'Amérique): Dans l'analyse des contraintes citée, on a supposé que le combustible a une résistance négligeable, de sorte qu'il ne s'oppose pratiquement pas au gonflement. C'est la force de rupture de la gaine qui est utilisée comme paramètre critique. On n'a pas tenu compte du fluage ou des déformations qui pourraient, bien entendu, diminuer l'effort sur la gaine. Le matériau de gainage n'a pas été définitivement choisi, mais ce sera probablement un alliage vanadium-titane. Des alliages de ce type sont en cours d'étude à l'Argonne National Laboratory; ils présentent des résistances à la rupture à long terme voisines de 30 kg/mm² à des températures comprises entre 500 et 600 °C.

P. MURRAY (Royaume-Uni): Le mémoire mentionne le comportement des cermet sous irradiation et l'application possible de théories basées sur le fluage de la matrice. Les expériences effectuées au Royaume-Uni sur des cermet 40 vol% UO_2 -acier inoxydable ont montré l'importance de deux facteurs: la distribution des particules d'oxyde et la porosité initiale des particules. En surveillant bien ces paramètres, on peut éviter le gonflement jusqu'à environ $1,6 \cdot 10^{21}$ fissions/cm³ à 650 °C (c'est à-dire un niveau presque double de la limite de rupture indiquée à la figure 5). Avez-vous des données analogues à ce sujet?

J. H. KITTEL (États-Unis d'Amérique): Nous reconnaissons que la distribution des particules d'oxydes et leur porosité initiale constituent des aspects très importants des combustibles cermet. Les données présentées à la figure 5 ont été surtout obtenues avec des combustibles ayant des particules de densité élevée. A la suite des résultats d'un nombre limité d'autres expériences, on peut penser que les limites de rupture indiquées à la figure 5 seraient nettement plus élevées si on utilisait des particules de combustible de plus faible densité.

Mémoire P/338a (présenté par V. V. Orlov)

DISCUSSION

R. S. BARNES (Royaume-Uni): Le gonflement des matériaux de réacteur est un phénomène très complexe, et il faut féliciter les auteurs d'avoir établi des équations générales. Cependant, il y a tant de variables et de mécanismes que l'on ne peut vérifier par des expériences pratiques une formulation complète du problème. Dans une publication récente (*Journal of Nuclear Materials*, 1964), j'ai proposé quelques équations bien plus simples et moins générales pour le gonflement, qui s'appliquent seulement à la migration des bulles et supposent que les bulles germent très facilement. Cette théorie très simple prédit que dans un recuit après irradiation l'augmentation de volume est proportionnelle au temps de recuit, à la puissance 1/4. Cette puissance 1/4 provient du mécanisme de diffusion en surface, dans lequel la vitesse des bulles est inversement proportionnelle à la puissance 1/4 du rayon de bulle. Cette variation avait été découverte au cours d'un travail antérieur que nous avons exposé à la deuxième Conférence de Genève.

Cette théorie permet aussi de prédire les forts gonflements qui se produisent quand on recuit de l'uranium après chauffage sous forte pression. Les valeurs du gonflement sont en bon accord avec la théorie. Bien que la théorie soit très simple, elle peut rendre compte des propriétés qui se sont révélées si importantes. Par exemple, elle peut expliquer le déplacement des joints de grains et d'autres effets aux joints de grains, ainsi que l'influence de petits précipités.

Mémoire P/526

DISCUSSION

R. E. MACHERY (États-Unis d'Amérique): Je voudrais demander à M. Kraus si son programme

prévoit une application pour le combustible en uranium gainé de magnésium et, dans ce cas, quels fluides de refroidissement sont envisagés.

V. KRAUS (Tchécoslovaquie): Les expériences de liaison par diffusion uranium-intercouche-magnésium font partie d'un programme de recherches fondamentales sur les matériaux d'éléments combustibles pour réacteurs à eau lourde à refroidissement gazeux et ne sont pour le moment liées à aucun projet déterminé de réacteur.

D. O. PICKMAN (Royaume-Uni): Est-ce que les liaisons par diffusion avec l'aluminium et le zirconium résistent sans rupture à de longs cycles thermiques?

V. KRAUS (Tchécoslovaquie): Nous n'avons pas encore fait de cyclage thermique des liaisons uranium-intercouche-magnésium. En mesurant la résistance au cisaillement à chaud à 500 °C, quelques échantillons ont subi un petit nombre de cycles thermiques, ce qui n'a pas modifié notablement leur comportement.

M. B. WALDRON (Royaume-Uni): Avez-vous observé une influence de la pureté du zirconium sur la résistance de la liaison (uranium-zirconium-magnésium), et avez-vous essayé de préparer chimiquement les surfaces pour cette liaison; dans ce cas, les résultats étaient-ils uniformes? A Harwell, nous avons observé qu'un lot de métal Van Arkel pouvait donner des liaisons alors qu'un autre lot n'en donnait pas.

V. KRAUS (Tchécoslovaquie): On a utilisé pour tous les échantillons des feuilles de zirconium de la même pureté; on ne pouvait donc pas remarquer l'influence de la pureté.

Les échantillons étaient comprimés ensemble avant soudage, suivant la technique expérimentale type (pression de 1 000 kg/cm²). D'après les renseignements donnés dans la littérature sur le soudage à l'état solide, ceci constitue la meilleure méthode de préparation pour les surfaces à lier, et on l'a donc choisie pour notre expérience. La liaison a été réalisée dans tous les cas.

M. B. WALDRON (Royaume-Uni): Avez-vous observé une preuve quelconque d'une phase distincte entre le magnésium et le zirconium, comme l'ont signalé Hodkin *et al.*?

V. KRAUS (Tchécoslovaquie): Les mesures de microdureté et les observations au microscope n'ont révélé aucune phase intermétallique magnésium-zirconium.

Mémoire P/241 (présenté par W. R. Grimes)

DISCUSSION

A. J. M. HITCHCOCK (Royaume-Uni): Avez-vous recherché ou observé une tendance quelconque de l'iode radioactif à se dégager sélectivement du fluorure irradié à froid? Avez-vous fait des essais d'irradiation sur des chlorures fondus?

W. R. GRIMES (États-Unis d'Amérique): Nous avons cherché à observer un tel dégagement, et nous avons trouvé qu'il n'y a pas de dégagement d'iode

pendant l'irradiation à haute température. Quand le combustible est refroidi et que le fluor se dégage, on peut identifier l'iode dans les produits gazeux, mais son dégagement n'est presque certainement pas sélectif.

A ma connaissance, on n'a pas fait d'essais d'irradiation de chlorures fondus.

M. B. WALDRON (Royaume-Uni): Au deuxième paragraphe de la section de votre mémoire qui concerne les combustibles fondus au plutonium, vous mentionnez que le gallium stabilise le combustible Pu-10% Fe. De quel genre de stabilisation parlez-vous?

W. R. GRIMES (États-Unis d'Amérique): Je pense que le gallium est ajouté pour limiter ou empêcher la précipitation des carbures et des oxydes de plutonium et de fer. La ségrégation de ces matériaux formerait des sites favorables au rassemblement des bulles de gaz de fission et entraînerait des pertes de plutonium à partir du cœur du réacteur.

Mémoire P/702 (présenté par D. Kolar)

Ce mémoire n'a pas fait l'objet d'une discussion.

Протокол заседания 2.1

Металлические и другие виды топлива

Председатель: А. А. Бочвар (СССР)

Доклад P/62 (представил М. Энгландер)

ДИСКУССИЯ

Г. У. ГРИНВУД (Соединенное Королевство): В докладе величина $38 \text{ ккал/г} \cdot \text{ат}$ для Q объясняется диффузией Хе в γ -уране. Я бы хотел объяснить эту большую величину как сумму энергии активации процесса диффузии и теплоты растворения Хе в γ -уране, а величину $27 \text{ ккал/г} \cdot \text{ат}$ для Q как энергию активации процесса поверхностной диффузии в β -уране, так как механизм выделения газа в двух случаях различен.

Согласен ли автор с такой интерпретацией?

И. АДДА (Франция): Наши опыты по диффузии проводились без какого-либо выделения газа, то есть с использованием образцов, концентрация газа в которых оказывалась близкой к пределу растворимости. В этих условиях энергия растворения газа не будет являться составной частью энергии активации процесса. Мы считаем, что большая энергия для γ -фазы обусловлена тем, что для движения атома Хе в решетке γ -урана необходимо наличие нескольких дефектов решетки. Что касается результатов, полученных в β -фазе, то последние опыты показывают, что малая энергия активации, по-видимому, объясняется одновременным протеканием объемной диффузии и диффузии вдоль границ зерен или дислокаций.

Р. С. БАРНС (Соединенное Королевство): В докладе Вы заключаете, что «рост пузырьков определяется диффузией инертных газов». Однако многие из Ваших наблюдений можно объяснить движением и слиянием пузырьков.

Если бы инертные газы были действительно растворимыми и могли диффундировать от пузырька к пузырьку, то последние под действием тепла в тонких пленках металла выделялись бы в ближайшие поверхностные слои, которые зачастую располагаются на расстоянии менее 100 А. Мы никогда не наблюдали подобного явления даже в тех случаях, когда пузырьки выталкивались на поверхность под действием дислокаций. Возможно, причина, по которой Вы не могли наблюдать движения пузырьков, заключалась в том, что условия этого конкретного эксперимента не были подходящими. Могли бы мы получить более детальное описание этих экспериментов?

И. АДДА (Франция): Во время наших экспериментов, и в частности во время экспериментов с нагреванием образцов электронным лучом в микроскопе, нам никогда не удавалось установить движения пузырьков. С другой стороны, мы могли продемонстрировать рост пузырьков без их относительного перемещения. Кроме того, при увеличении плотности дислокаций мы наблюдали значительное увеличение среднего размера пузырьков, хотя они располагались на очень плотных и совершенно правильных пересечениях дислокаций решетки. Мы считаем, что рост пузырьков объясняется диффузией газа вдоль дислокаций или границ зерен и повторным растворением маленьких пузырьков за счет роста более крупных. Эта теория, по-видимому, подтверждается некоторыми фактами, например: отсутствием маленьких пузырьков в непосредственной близости от больших пузырьков, частым уменьшением размера пузырьков при

приближении к ним больших пузырьков и тенденцией к росту пузырьков вдоль дислокаций или границ зерен в образцах, в которых пузырьки имеют одинаковый размер.

Что касается уменьшения размеров пузырька вследствие выделения газа на поверхность пленки металла, то мы думали, что это едва ли может произойти в наших экспериментах, так как время нагревания очень мало. Имея в виду низкую растворимость инертного газа, поток газовых атомов к поверхности незначителен. Кроме того, загрязнение поверхности пленки может ограничить поток газа к поверхности. Наконец, следует отметить, а для эксперимента это важно, будет ли изменение диаметра пузырьков достигать примерно 50%, ибо детальное исследование контраста пузырьков в проходящем свете показало, что кажущийся диаметр пузырьков значительно изменяется в зависимости от наклона пленки под микроскопом, а маленькие пузырьки даже могут быть и не видны*.

М. Б. УОЛДРОН (Соединенное Королевство): Если молибден уменьшает коэффициент диффузии инертных газов в β - и γ -фазах урана в 100 раз, то почему Мо не оказывает такого благотворного влияния на α -фазу, то есть почему малолегированные U—Mo-сплавы распухают, если такое объяснение является правильным?

И. АДДА (Франция): Недавно проведенные эксперименты показывают, что в α -фазе при 610°С отношение коэффициента диффузии Хе в чистом U к коэффициенту диффузии Хе в U—Mo-сплаве, содержащем 1,1% Мо, составляет только около 5:1. По-видимому, это объясняется тем, что данное явление контролируется диффузией в α -фазе, где растворимость Мо низка (около 0,2%). Коэффициент диффузии Хе в сплавах в действительности больше не уменьшается, если содержание Мо увеличивается за пределом примерно 0,2%.

Доклад P/97

ДИСКУССИЯ

Р. Э. МЭШЕРИ (США): Определялись ли величины остаточного напряжения в Вашем материале, подвергнутом непрерывной термообработке (то есть материал пропускали через индукционную катушку с последующей закалкой в струях воды), и не считаете ли Вы, что малые остаточные напряжения будут влиять на тепловую и радиационную стабильность уранового топлива?

М. ЭНГЛАНДЕР (Франция): Мы не определяли величины остаточных напряжений, но пытались определить величину запасенной энергии микрокалориметрическим методом. Полу-

ченные нами значения были невелики. Остаточные напряжения были почти полностью сняты термообработкой после упаковки топлива в оболочку. Что касается второго вопроса, то я думаю, что это требует изучения. Но, как я уже сказал, в каждом случае остаточные напряжения, по-видимому, почти полностью снимаются в начале облучения.

Доклад P/735

По этому докладу дискуссии не было.

Доклад P/145

ДИСКУССИЯ

М. ЭНГЛАНДЕР (Франция): На рис. 4 своего доклада г-н Барнс приводит кривые распухания, которые включают значения для U—Mo-сплава по данным Комиссариата по атомной энергии Франции. Эти значения относятся к образцам топлива, методика изготовления которых отличается от методики изготовления топлива для реактора EDF. Во всяком случае изучение условий облучения этих образцов показывает, что температуры поверхности образцов точно укладываются в интервал критических температур, причем тепловыделяющие элементы работают в реакторе при температурах выше этого предела. Поэтому это явление не вызывает особых беспокойств. Кроме того, в соответствии с рис. 3 доклада критическая температура для «регулируемого» U (adjusted U)* лежит в интервале 475—500°С и степень распухания достигнет величины, указанной на рис. 4.

Р. С. БАРНС (Соединенное Королевство): Вполне понятно, что результаты, представленные на рис. 4 нашего доклада, применимы для температурного интервала, в котором происходит повышенное распухание вследствие влияния процесса роста. Однако эти результаты сравнимы с результатами для «чистого» и «регулируемого» U при одних и тех же условиях. График показывает, что U—Mo-сплавы по их сопротивлению распуханию в этом важном температурном интервале находятся где-то между этими видами U.

Дж. Г. КИТТЕЛ (США): По-моему, авторов и их коллег следует поздравить с успехом в определении поведения U под облучением, достигнутом ими при разработке композиций «регулируемого» U. В одном из возможных применений этого материала средняя температура будет, вероятно, выше 600°С и, очевидно, выше 660°С, то есть материал будет находиться в β -фазе. Не могли бы Вы прокомментировать

* adjusted U — регулируемый уран, подвергнутый закалке в β -фазе и легированный небольшими добавками Fe, Al и C (0,029% Fe, 0,074% Al, 0,09% C) с целью создания мелкозернистой квазиизотропной структуры. — *Прим. ред.*

* См. также последнюю часть дискуссии по докладу P/145.

данные, представленные на рис. 3, в отношении распухания «регулируемого» U в этом температурном интервале?

Р. С. БАРНС (Соединенное Королевство): Да. Как Вы заметили, распухание, например, при 630°C составляет около 7% после выгорания до 6000—8000 *Mwt·сутки/г*. Наши результаты показывают, что сопротивление распуханию «регулируемого» U в β -фазе несколько меньше, чем в α -фазе, но основное влияние оказывают $\alpha - \beta$ -переходы, которые до некоторой степени имеют место в этих экспериментах.

М. ЭНГЛАНДЕР (Франция): Я согласен с г-ном Барнсом. Одно из преимуществ двухфазных U — MO-сплавов заключается в том, что они могут выдерживать повышение температуры выше 660°C в течение довольно продолжительного времени и не проявлять размерную нестабильность.

Р. С. БАРНС (Соединенное Королевство): Несколько докладов, представленных на этом заседании, посвящено движению больших пор в направлении температурного градиента, и этот процесс должен влиять на выделение газа из материала.

Однако мы смогли обнаружить при изучении в электронном микроскопе, что пузырьки инертного газа мигрируют в UO_2 при температурном градиенте. Эти эксперименты указывают на малую растворимость инертного газа и предполагают, что распухание и выделение газа в низкотемпературном интервале, а также очевидное выделение газа при высоком выгорании определяются миграцией этих пузырьков, которая зависит от особенностей структуры материала.

Я понял из ответа г-на Адда на мой вопрос по докладу P/62, что он скептически относится к гипотезе существования движения пузырьков. Получили ли русские, канадские и американские исследователи какое-либо доказательство явления движения маленьких газовых пузырьков?

Дж. КИТТЕЛ (США): Мы неоднократно наблюдали за пузырьками в сильно облученном материале как в оптическом, так и в электронном микроскопе непосредственно после облучения и после отжига. Однако мы не проводили исследований этих материалов в электронном микроскопе на просвет, поэтому не имеем прямого подтверждения миграции пузырьков при температурном градиенте.

М. САЛЕС (Франция): На двух диапозитивах, представленных г-ром Барнсом, показана одна группа из двух пузырьков, один из которых исчезает, и рядом другая группа, в которой один пузырек уменьшается в размере за счет роста другого. По-видимому, это подтверждает точку зрения г-на Адда.

Р. С. БАРНС (Соединенное Королевство): Наоборот, когда два пузырька радиусом r_1 и r_2

соединяются друг с другом, то они превращаются в один более крупный пузырек радиусом $(r_1^2 + r_2^2)^{1/2}$, показывая этим увеличение общего объема. Случайно маленький пузырек остается очень близко (на расстоянии менее чем 50 Å) к пузырьку значительно большего размера после ряда циклов импульсного нагревания. Маленький пузырек не уменьшается, и наши оценки показывают, что коэффициент диффузии гелия в меди меньше 10^{-12} *см²/сек*. По моему мнению, отсутствие наблюдений постепенного сокращения пузырьков, когда они находятся вблизи других пузырьков или вблизи свободной поверхности, подтверждает очень низкую растворимость He в Cu. Даже, когда пузырьки присоединяются друг к другу или к свободной поверхности с помощью дислокаций, заметной утечки газа из них не происходит. Поэтому любая утечка газа вдоль дислокационных линий настолько мала, что не имеет никакого значения по сравнению с миграцией в этих условиях. Однако имеется много других доказательств в поддержку гипотезы миграции пузырьков. Так, эта гипотеза дает возможность просто объяснить заметное влияние внешнего давления на α -уран, поскольку это логически приводит к значительному распуханию, которое было отмечено на Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Этого нельзя объяснить повторным растворением Xe или Kr в α -уране.

Доклад P/239

ДИСКУССИЯ

Дж. Ф. У. БИШОП (Соединенное Королевство): Вы утверждаете, что выгорание около 5 ат. % считается достижимым для металлического топлива из сплава уран — плутоний — фиссиум. Укажите, пожалуйста, учитывает ли описываемый в докладе анализ напряжений явления текучести и ползучести, какой параметр прочности используется для учета распухания топлива, какой материал рекомендуется для оболочки и какая его номинальная максимальная температура?

Дж. Г. КИТТЕЛ (США): В упомянутом анализе напряжений предполагается, что топливо обладает незначительной прочностью, так что оно не оказывает большого сопротивления распуханию. Длительную прочность оболочки использовали как параметр критического напряжения. Ползучесть или деформация, которые, конечно, уменьшают напряжение в оболочке, в расчет не принимались. Предполагаемый материал оболочки не был окончательно определен, вероятно, это будет сплав V — Ti. Сплавы этого типа в настоящее время разрабатываются в Аргоннской национальной лаборатории. Они показали хорошие результаты испытаний на длительную прочность при напряжениях около 30 *кг/мм²* и температурах в интервале $500 - 600^{\circ}\text{C}$.

П. МЕРРЕЙ (Соединенное Королевство): В докладе упоминается о поведении металло-керамического топлива под облучением и о применимости теории, основанной на ползучести матрицы. В опытах, проведенных в Соединенном Королевстве над металло-керамическим топливом, состоящим из 40 об. % UO_2 и нержавеющей стали, была продемонстрирована важность двух параметров, а именно распределение окисных частиц и исходной пористости частиц. При тщательном подборе этих параметров можно избежать распухания до $1,6 \cdot 10^{21}$ делений/см³ при 650° С (то есть до уровня, в два раза превышающего показанный на рис. 5 предел, при котором наступает разрушение). Располагаете ли Вы подобными данными по этому вопросу?

Дж. Г. КИТТЕЛ (США): Мы согласны с замечанием, что распределение окисных частиц и их первоначальная пористость имеют очень важное значение для металло-керамических топлив. Данные, представленные на рис. 5, были, как правило, получены в опытах с частицами топлива высокой плотности. В свете результатов более ограниченного числа других опытов можно ожидать, что показанные на рис. 5 пределы, при которых наступает разрушение, будут значительно возрастать, если использовать частицы топлива меньшей плотности.

Доклад Р/338а (представил В. В. Орлов)

ДИСКУССИЯ

Р. С. БАРНС (Соединенное Королевство): Распухание реакторных материалов представляет собой сложное явление, и авторов следует поблагодарить за разработку общих уравнений. Однако в них включено так много переменных механизмов, что полное формулирование проблемы невозможно подтвердить практическими экспериментами. Недавно я представил некоторые значительно упрощенные и менее обобщенные уравнения (*Journal of Nuclear Materials*, 1964) для явления распухания, которые описывают только миграцию пузырьков и предполагают, что зародыши пузырьков очень легко образуются. Это очень простая теория предопределяет, что при отжиге после облучения увеличение объема происходит пропорционально времени отжига в степени 1/4. Степень 1/4 вытекает из механизма поверхностной диффузии, где скорость роста пузырька изменяется обратно пропорционально радиусу пузырька в степени 1/4. Такая зависимость была найдена в некоторых из наших ранних работ, представленных на Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии.

Эта теория также предусматривает пути предсказания значительного распухания, которое происходит при отжиге U после нагревания под высоким давлением. Величина распухания хорошо согласуется с теорией. Хотя теория очень проста, она учитывает свойства материалов, ко-

торые, как оказалось, имеют важное значение. Например, сток дефектов на границы зерен и другие эффекты границ зерен могут учитываться теорией так же, как и влияние мелких включений.

Доклад Р/526

ДИСКУССИЯ

Р. Э. МЭШЕРИ (США): Я хотел бы спросить г-на Крауса, применяется ли урановое топливо в оболочке из Mg в его программе и, если да, то какие теплоносители предполагается использовать для реактора?

В. КРАУС (Чехословакия): Эксперименты по диффузионной сварке системы уран — прослойка — магний являются частью программы фундаментальных исследований, имеющих отношение к материалам тепловыделяющих элементов для тяжеловодных реакторов с газовым охлаждением, и в настоящее время не связаны с каким-либо специальным проектом реактора.

Д. П. ПИКМЕН (Соединенное Королевство): Выдерживают ли соединения с Al и Mg, полученные с помощью диффузионной сварки, длительные термические качки без разрушения?

В. КРАУС (Чехословакия): Пока сварные соединения системы уран — прослойка — магний не подвергались термическим качкам. При измерении прочности на срез при температуре 500° С некоторые образцы подвергались действию небольшого числа термических качек, однако это не оказало существенного влияния на свойства образцов.

М. Б. УОЛДРОН (Соединенное Королевство): Наблюдали ли Вы влияние частоты Zr на прочность сварного соединения (сварка U — Zr — Mg) и проводили ли Вы химическую подготовку поверхности для этой сварки и, если да, то согласуются ли результаты?

В. КРАУС (Чехословакия): Во всех образцах использовалась циркониевая фольга одинаковой степени чистоты, следовательно, влияние чистоты не определялось. Предел сваркой образцы подвергались сжатию обычным экспериментальным методом (то есть давлением 1000 кг/см²). В соответствии с литературными данными по сварке в твердом состоянии это наиболее эффективная форма подготовки поверхности, подлежащей диффузионной сварке, и поэтому она была выбрана в качестве стандарта для эксперимента. Сварка происходила во всех случаях.

М. Б. УОЛДРОН (Соединенное Королевство): Установили ли Вы присутствие какой-нибудь особой фазы между магнием и цирконием, как об этом сообщали Ходкин и др.?

В. КРАУС (Чехословакия): Измерения микротвердости и микроскопические наблюдения

не выявили наличия интерметаллической фазы между магнием и цирконием.

Доклад P/241 (представил У. Р. Грайлес)
ДИСКУССИЯ

А. Дж. ХИТЧКОК (Соединенное Королевство): Установлена ли Вами или наблюдали ли Вы какую-нибудь тенденцию избирательного выделения радиоактивного иода из холодного облученного фторида и были ли проведены какие-либо эксперименты с расплавленными хлоридами?

У. Р. ГРАЙМС (США): Мы не наблюдали такого выделения и не установили, что иод выделяется в ходе облучения при высокой температуре. При охлаждении топлива и выделении фтора можно идентифицировать иод в газовой фазе, но его выделение почти наверняка не яв-

ляется избирательным. Насколько мне известно, никаких опытов по облучению расплавленных хлоридов не проводилось.

М. Б. УОЛДРОН (Соединенное Королевство): В § 2 раздела Вашего доклада, озаглавленного «Расплавленное плутониевое топливо», упоминается Ga как стабилизирующий реагент для топливной композиции Pu — 10% Fe. Какую форму стабилизации Вы имеете в виду?

У. Р. ГРАЙМС (США): Я думаю, что Ga добавляется для сведения к минимуму или предотвращения осаждения карбидов и окислов Pu и Fe. Сегрегация этих материалов приведет к образованию мест скопления пузырьков газообразных продуктов деления и, следовательно, к уменьшению Pu в активной зоне реактора.

Доклад P/702 (представил Д. Колар)

По этому докладу дискуссии не было.

Acta de la sesión 2.1

Combustibles metálicos y de tipo diverso

Presidente: A. A. Bochvar (URSS)

Documento P/62 (presentado por M. Englander)

DISCUSIÓN

G. W. GREENWOOD (Reino Unido): En la memoria se asigna a Q un valor de 88 kcal/at.g para la difusión del xenón en uranio gamma. Yo atribuiría este valor elevado a la suma de la energía de activación de difusión y del calor de disolución del xenón en uranio gamma, y asignaría a Q el valor de 27 kcal/at.g para la energía de activación de la difusión superficial de uranio beta, puesto que el mecanismo de desprendimiento de gas es diferente en los dos casos.

¿Están de acuerdo los autores con esta interpretación?

Y. ADDA (Francia): Nuestros experimentos de difusión se han llevado a cabo sin desprendimiento gaseoso alguno, es decir, utilizando muestras con una concentración gaseosa próxima al límite de solubilidad. Bajo estas condiciones, la energía de disolución del gas no entrará en la energía de activación del fenómeno. Creemos que la energía elevada de la fase gamma puede ser debida al hecho de que para que un átomo de xenón se mueva en la red del uranio gamma es necesaria la existencia de algunos defectos reticulares.

En el caso de los resultados obtenidos en la fase beta, experimentos recientes parecen indicar que la energía de activación baja se debe a la superposición

de la difusión en la masa y la difusión a lo largo de los bordes de grano o dislocaciones.

R. S. BARNES (Reino Unido): En la memoria Vd. concluye que «el crecimiento de burbujas está regido por la difusión de gas raro». Sin embargo, muchas de sus observaciones pueden explicarse por el movimiento y agrupación de burbujas.

Si el gas inerte fuese realmente soluble y capaz de difundirse de burbuja a burbuja, entonces, las burbujas calentadas en una película delgada del metal desaparecerían cuando el gas escapase a la superficie próxima (que dista frecuentemente menos de 100 Å). Nosotros no hemos observado esto, aún cuando las burbujas se pongan en contacto con la superficie por dislocaciones. Posiblemente la razón por la que Vds. no han podido observar el movimiento de las burbujas sea la de que las condiciones del experimento particular no fueran adecuadas.

¿Podríamos tener detalles completos de estos experimentos?

Y. ADDA (Francia): Durante nuestro estudio, y particularmente durante los experimentos de calentamiento bajo el haz electrónico en el microscopio, nunca nos fue posible distinguir movimiento de burbujas; por otra parte, nosotros podríamos demostrar el crecimiento de burbujas sin movimiento relativo. Además, al aumentar la densidad de dis-

locaciones, hemos observado un aumento considerable en el tamaño medio de las burbujas, aunque estuvieran situadas en nudos reticulares totalmente regulares y muy densos. Creemos que las burbujas crecen como resultado de la difusión gaseosa a lo largo de las dislocaciones o bordes de grano, y redisolución de las burbujas pequeñas en pro de las mayores. Esta teoría parece que se confirma por ciertos hechos observados, tales como la ausencia de burbujas pequeñas en torno a las grandes, la reducción frecuente del tamaño de las burbujas cuando se acerca una grande y la tendencia de las burbujas a crecer a lo largo de dislocaciones o bordes de grano en muestras en que el tamaño de las burbujas es uniforme.

En relación con la observación posible de una disminución en el tamaño de las burbujas debida al escape de gas a la superficie de una película de metal, pensamos que era poco probable que ocurriese en nuestros experimentos, ya que los tiempos de calentamiento eran cortos. A consecuencia de la pequeña solubilidad del gas raro, el flujo de los átomos de gas hacia la superficie es pequeño. Además, la contaminación de la superficie de la película puede restringir el escape de gas. Finalmente, se debe señalar que, para que el experimento fuera significativo, habría de producirse una variación en el diámetro de las burbujas del 50%, puesto que el estudio detallado del contraste de burbujas vistas por transmisión muestra que el diámetro aparente puede variar considerablemente con la inclinación de la película en el microscopio: las burbujas pequeñas pueden llegar a hacerse invisibles.*

M. B. WALDRON (Reino Unido): Si el molibdeno reduce el coeficiente de difusión de los gases raros en el uranio en un factor de 10^2 en las fases beta y gamma, ¿por qué el molibdeno no produce el mismo efecto beneficioso en la fase alfa; esto es, por qué las aleaciones diluidas uranio-molibdeno se deforman por «hinchamiento», si esta explicación es correcta?

Y. ADDA (Francia): Experimentos recientes señalan el hecho de que, en la fase alfa a 610 °C, la relación del coeficiente de difusión del xenón en uranio puro respecto del coeficiente en aleación de uranio-molibdeno con 1,1 % de molibdeno es solamente 5: 1. Esto parece que se debe al hecho de que el fenómeno está regido por la difusión en la fase alfa, en que la solubilidad del molibdeno es baja (alrededor de 0,2%). El coeficiente de difusión del xenón en aleaciones realmente no se reduce más cuando el contenido en molibdeno aumenta por encima del 0,2%.

Documento P/97

DISCUSIÓN

R. E. MACHEREY (Estados Unidos de América): ¿Se han efectuado determinaciones de tensiones residuales, sobre su material tratado térmicamente de un modo continuo (es decir, material que pasa

* Véase también la última parte de la discusión sobre el documento P/145.

a través de una bobina de inducción y a continuación se enfría bruscamente por una aspersión circular), y cree Vd. que las tensiones residuales pequeñas contribuirían a la estabilidad térmica y frente a irradiación de combustibles de uranio?

M. ENGLANDER (Francia): No se hicieron determinaciones de tensiones residuales, pero se intentó determinar la energía almacenada mediante un método microcalorimétrico. Los valores obtenidos fueron bajos. Las tensiones internas evidentemente se habían eliminado casi por completo con los tratamientos térmicos siguientes, una vez que el combustible se había envainado.

Con respecto a la segunda pregunta, creo que eso sería otro problema. Pero, como he dicho, en cualquier caso las tensiones residuales parece que son eliminadas casi por completo desde el comienzo de la irradiación.

Documento P/735

No hubo discusión de esta memoria.

Documento P/145 (presentado por R. S. Barnes)

DISCUSIÓN

M. ENGLANDER (Francia): En la figura 4 de este trabajo, el Dr. Barnes ha dado unas curvas de hinchamiento que incluyen valores para una aleación de uranio-molibdeno indefinida del CEA. Las cifras citadas corresponden a una muestra obtenida por un procedimiento diferente del utilizado para los combustibles del reactor EDF. En cualquier caso, el examen de las condiciones bajo las cuales se irradiaron estas muestras indica que la temperatura de la superficie cae precisamente dentro del intervalo de temperatura crítica, *que es sobrepasado* por los elementos combustibles dentro del reactor. El fenómeno, por tanto, no tiene por qué producir alarma alguna. Además, según la figura 3 de la memoria, la temperatura crítica para uranio modificado está entre 475 y 500 °C y el grado de hinchamiento a que puede llegar es del orden indicado en la figura 4.

R. S. BARNES (Reino Unido): Efectivamente los resultados del CEA presentados en la figura 4 de nuestra memoria correspondían al intervalo de temperaturas en que se produce un hinchamiento acentuado, debido a la interacción del proceso de crecimiento. Sin embargo, estos resultados se han comparado con los obtenidos en las mismas condiciones para uranio «puro» y uranio «modificado» y la gráfica muestra que las aleaciones de uranio-molibdeno caen entre uranio «puro» y el «modificado» en cuanto a su resistencia al swelling en este intervalo de temperatura importante.

J. H. KITTEL (Estados Unidos de América): En mi opinión, los autores y sus colegas deben congratularse por los progresos en el comportamiento frente a irradiación del uranio, que han logrado a través del desarrollo del uranio «modificado».

En alguno de los usos posibles de este material, es probable que la temperatura media sea superior a 600 °C, y tal vez por encima de 660 °C, en fase beta. ¿Querría Vd. comentar los datos reseñados en la figura 3 en relación con el comportamiento del uranio ajustado, en este intervalo de temperatura?

R. S. BARNES (Reino Unido): Sí. Como Vd. habrá notado, el hinchamiento a unos 630 °C, por ejemplo, solamente es de alrededor del 7% después de un quemado entre 6 000-8 000 MWd/t. Nuestros resultados en la fase beta muestran que la resistencia al hinchamiento del material « modificado » es algo menor que en la fase alfa, pero el efecto principal se debe al ciclado alfa-beta y éste tiene lugar en estos experimentos en cierto grado.

M. ENGLANDER (Francia): Estoy de acuerdo con el Dr. Barnes y precisamente una de las ventajas de las aleaciones de uranio-molibdeno bifásicas es que puedan aguantar elevaciones de temperatura por encima de los 660 °C durante un tiempo bastante prolongado sin que se produzca inestabilidad dimensional.

R. S. BARNES (Reino Unido): Algunas memorias presentados en esta sesión se refieren al movimiento de grandes huecos con el gradiente de temperatura y este proceso influirá en la emigración de gas desde estas regiones.

Sin embargo, nosotros hemos podido demostrar por microscopía electrónica que las burbujas de gas inerte emigran en el UO_2 en un gradiente de temperatura. Estos experimentos señalan una solubilidad pequeña del gas inerte y sugieren que el hinchamiento y el desprendimiento gaseoso en los intervalos de temperaturas más bajas, y también la pérdida eventual de gas para grados de quemados elevados, están regidos por la migración de estas burbujas, que dependerá de la estructura final del material.

He deducido de la respuesta del Sr. Adda a mi pregunta relativa al documento P/62 que él es escéptico en cuanto a la existencia del movimiento de burbujas. ¿Han obtenido los investigadores rusos, canadienses o norteamericanos pruebas directas de la existencia y movimiento de estas pequeñas burbujas gaseosas?

J. H. KITTEL (Estados Unidos de América): Hemos realizado muchas observaciones de burbujas en material irradiado en alto grado, por microscopía óptica y electrónica, directamente después de irradiación y después de recocido. Sin embargo, aún no tenemos dispuestos los estudios de transmisión de electrones de estos materiales, de modo que no tenemos pruebas directas relacionadas con la cuestión de la migración de burbujas en un gradiente de temperatura.

M. SALESSE (Francia): Dos de las diapositivas del Dr. Barnes muestran un grupo de dos burbujas, una de las cuales desaparece, y junto a él otro grupo en el que una de las burbujas va reduciendo su

tamaño en beneficio de la otra. Esto me parece que confirma la idea del Sr. Adda.

R. S. BARNES (Reino Unido): Por el contrario, cuando dos burbujas de radios r_1 y r_2 se juntan se forma una burbuja mayor, de radio $(r_1^2 + r_2^2)^{1/2}$, presentando un aumento en el volumen total. Ocasionalmente, una burbuja muy pequeña permanece muy próxima (a menos de 50 Å) a una mucho mayor, durante varios pulsos de calentamiento. La burbuja pequeña no se hace menor y estimamos que el coeficiente de difusión del helio en el cobre es menor de $\sim 10^{-12}$ cm²/s. En nuestra opinión, esta dificultad en la observación de una contracción regular de las burbujas, tanto cuando están próximas unas a otras como cerca de la superficie libre, indica una solubilidad muy pequeña del helio en el cobre.

Aun cuando las burbujas se pongan en contacto una con otra o con la superficie libre por dislocaciones, la pérdida no es detectable. Cualquier pérdida de gas a lo largo de líneas de dislocación, por tanto, es tan pequeña que carece de importancia comparada con la migración en estas condiciones.

Sin embargo, existen otras muchas pruebas a favor de la hipótesis de la migración; por ejemplo, ella proporciona una explicación sencilla del efecto marcado de la presión, aplicada exteriormente, sobre el uranio alfa, ya que esto daría lugar lógicamente a un gran hinchamiento del tipo descrito en la última Conferencia de Ginebra. Esto no se puede explicar por redisolución del xenón o del criptón en uranio alfa.

Document P/239 (presentado por J. H. Kittel)

DISCUSIÓN

J. F. W. BISHOP (Reino Unido): Vd. establece que un quemado del 5,0% en átomos se considera factible con un combustible metálico uranio-plutonio-fisio. Le ruego que me indique, si en el análisis de tensiones utilizado se han tenido en cuenta los fenómenos de fluencia o de fluencia lenta, qué parámetro de resistencia se emplea para establecer relación con el hinchamiento del combustible, qué material se propone para vaina y su temperatura máxima nominal.

J. H. KITTEL (Estados Unidos de América): En el análisis de tensiones a que se refiere, se admite que el combustible tiene una resistencia despreciable que no se opone de un modo sensible al hinchamiento. La carga de rotura a tracción de la vaina se usa como parámetro de tensión crítica. No se han tenido en cuenta la fluencia o deformación que, desde luego, reducirían la resistencia de la vaina. Tampoco se ha seleccionado definitivamente el material propuesto para la vaina, pero probablemente será una aleación de vanadio-titanio. Aleaciones de este tipo se están estudiando en el Argonne National Laboratory y han presentado cargas de rotura en ensayos de larga duración próximas a 30 kg/mm² a temperaturas en el intervalo de 500-600 °C.

P. MURRAY (Reino Unido): En la memoria se hace referencia al comportamiento frente a irradiación

de «cermets» y la aplicación de teorías basadas en la fluencia lenta de la matriz. En los experimentos realizados en el Reino Unido sobre cerametales de acero inoxidable con UO_2 al 40 % en volumen, hemos demostrado la importancia de dos puntos, principalmente la distribución de las partículas de óxido y la porosidad de las partículas iniciales. Si se presta cuidado a estos parámetros puede evitarse el hinchamiento hasta alcanzar alrededor de $1,6 \times 10^{21}$ fisiones por cm^3 a 650°C (esto es, un nivel de unas dos veces el límite de fallo que se muestra en la figura 5). ¿Tiene Vd. algunos datos similares sobre estos puntos?

J. H. KITTEL (Estados Unidos de América): Estamos de acuerdo con el comentario de que la distribución de partículas de óxido y su porosidad inicial son hechos muy importantes en los combustibles cerametal. Los datos presentados en la figura 5 generalmente se han obtenido sobre partículas combustibles de densidad elevada. A la vista de los resultados obtenidos de un número más limitado de otros experimentos, es de esperar que los límites de fallo señalados en la figura 5 se elevarían de un modo significativo si las partículas empleadas fueran de menor densidad.

Documento P/338a (presentado por V. V. Orlov)

DISCUSIÓN

R. S. BARNES (Reino Unido): El hinchamiento de los materiales es un fenómeno muy complejo y los autores están de enhorabuena por el establecimiento de las ecuaciones generales. Sin embargo, son tantas las variables y los mecanismos que implica, que no puede intentarse una formulación completa por vía empírica. En un trabajo reciente (*Journal of Nuclear Materials*, 1964) yo presentaba unas ecuaciones para el hinchamiento mucho más sencillas y menos generalizadas, que sólo se refieren a la migración de las burbujas y suponen que éstas se nuclean con gran facilidad. Esta teoría muy simple predice que, en un recocido después de la irradiación, el aumento de volumen es proporcional al tiempo de recocido elevado a la cuarta potencia. Esta potencia viene del mecanismo de difusión superficial, en que la velocidad de la burbuja varía inversamente a la cuarta potencia del radio de la burbuja. Esta variación se encuentra en alguno de nuestros trabajos presentados en la segunda Conferencia de Ginebra.

Esta teoría proporciona también un medio de predecir el elevado hinchamiento que se produce cuando se recuece uranio después de calentamiento bajo alta presión. Los valores del hinchamiento coinciden bien con la teoría. Aunque ésta es muy simple, puede ser útil para las propiedades del material que parecen más importantes. Por ejemplo, el desplazamiento de los bordes de grano y otros efectos de borde de grano se pueden explicar con ella, así como la influencia de precipitados pequeños.

Documento P/526

DISCUSIÓN

R. E. MACHEREY (Estados Unidos de América): Desearía preguntar al Sr. Kraus si en este programa existe alguna aplicación para el combustible de uranio con vaina de magnesio y, en caso afirmativo, qué refrigerantes tienen pensados.

V. KRAUS (Checoslovaquia): Los experimentos sobre soldadura por dilución uranio-interfase-magnesio son parte de un programa de investigación fundamental relacionado con los materiales de elementos combustibles para reactores por gas, y por el momento no tienen nada que ver con ningún proyecto de un reactor determinado.

D. O. PICKMAN (Reino Unido): ¿Las uniones por difusión con aluminio y circonio resisten ciclados térmicos prolongados sin fallar?

V. KRAUS (Checoslovaquia): Por ahora no se ha efectuado aún ciclado térmico en las uniones uranio-interfase-magnesio. Cuando se ha medido la resistencia a la cizalladura en caliente, a 500°C , algunas muestras se han sometido a un número reducido de ciclos térmicos, lo que no ha afectado sustancialmente a su comportamiento.

M. B. WALDRON (Reino Unido): ¿Ha observado alguna influencia de la pureza del circonio sobre la resistencia de la unión (unión uranio-circonio-magnesio) y ha ensayado la preparación química de las superficies para esta unión? En caso afirmativo, ¿cuáles son los resultados? En Harwell, hemos encontrado que una partida de circonio Van Arkel conducía a unión y otra no.

V. KRAUS (Checoslovaquia): En todas las muestras se han utilizado hojas de circonio de la misma pureza; por tanto no se ha podido detectar la influencia de la pureza.

Las muestras se han prensado juntas antes de soldar, empleando la técnica experimental normalizada (es decir, presión de 1000 kg/cm^2). De acuerdo con la información dada en la bibliografía sobre soldadura en estado sólido, esta es la forma más eficaz de preparación de las superficies para ser soldadas, y por tanto se ha elegido como norma para el experimento. La unión se produjo en todos los casos.

M. B. WALDRON (Reino Unido): ¿Ha encontrado algún indicio de una fase neta entre magnesio y circonio, como citaron Hodkin y otros?

V. KRAUS (Checoslovaquia): Las medidas de microdureza y la observación al microscopio no han revelado una fase intermetálica de magnesio-circonio.

Documento P/241 (presentado por W. R. Grimes)

DISCUSIÓN

A. J. M. HITCHCOCK (Reino Unido): ¿Ha visto u observado alguna tendencia para el desprendi-

miento selectivo de radioiodo a partir de fluoruro irradiado en frío y ha efectuado algún ensayo de irradiación sobre cloruros fundidos?

W. R. GRIMES (Estados Unidos de América): Hemos investigado sobre tal desprendimiento y encontramos que no se escapa yodo durante la irradiación a temperatura elevada. Cuando el combustible se enfría y se produce F_2 puede identificarse el yodo en los productos gaseosos, pero su desprendimiento es casi seguro que no es selectivo.

Que yo sepa, no se han efectuado ensayos sobre la irradiación de cloruros fundidos.

M. B. WALDRON (Reino Unido): En el segundo párrafo de la sección de su memoria titulada « Com-

bustibles de plutonio fundido », se menciona el galio como estabilizador para el combustible de plutonio con 10 % de hierro. ¿A qué tipo de estabilizador se refiere?

W. R. GRIMES (Estados Unidos de América): Creo que el galio se añade para reducir o evitar la precipitación de carburos y óxidos de plutonio y de hierro. La segregación de estos materiales podría producir lugares para el alojamiento de burbujas de gases de fisión y resultaría una pérdida de plutonio del núcleo del reactor.

Documento P/702 (presentado por D. Kolar)

No hubo discusión de esta memoria.

Session 2.2

CERAMIC FUELS

LIST OF PAPERS

		<i>Page</i>
	General	
P/59	Développements récents dans le domaine des combustibles réfractaires..... A. Accary, R. Delmas	293
	<i>Recent developments in refractory fuels</i>	
P/154	Monocarbides as reactor fuels L. E. Russell <i>et al.</i>	300
P/236	Uranium-plutonium ceramic fuels E. A. Evans <i>et al.</i>	310
P/530	Development of ceramic nuclear fuel in Czechoslovakia..... D. Jakeš, H. Landsperský	321
P/543	The development of beryllia-based fuels for HTGC reactor systems R. Smith	329
P/700	Ceramic fuel obtained from metallic grade UO ₂ powder D. S. Jovanović <i>et al.</i>	341
P/751	Fabrication of uranium oxide fuel elements at Trombay S. Fareeduddin <i>et al.</i>	345
	Physico-chemical studies	
P/444	Preparation and physical properties of UO ₂ single crystals P. Nagels <i>et al.</i>	353
P/472	Rare gas release from solids with special attention to nuclear fuel materials F. Felix <i>et al.</i>	363
P/703	Uranium dioxide production. A survey of electrochemical reduction and precipitation from carbonate solutions V. Pravdić <i>et al.</i>	370
P/749	Study of the high temperature behaviour of uranium oxides and of the kinetics and mechanism of formation of urania-thoria solid solutions M. D. Karkhanavala <i>et al.</i>	377
P/750	Relation between the origin, powder characteristics and sintering treatment on the densification and microstructures of compacts of urania and thoria..... V. K. Moorthy <i>et al.</i>	386
	Fabrication and performance	
P/17	UO ₂ performance – The importance of temperature distribution J. A. L. Robertson <i>et al.</i>	395
P/19	Fission-gas behaviour in UO ₂ fuel W. B. Lewis <i>et al.</i>	405

		<i>Page</i>
P/152	Preliminary development of dispersed fuels in the UKAEA	F. S. Martin <i>et al.</i> 416
P/233	Oxide fuel fabrication and performance	S. Naymark, C. N. Spalaris 425
P/234	Carbide fuel fabrication and performance	H. Pearlman, R. F. Dickerson 438
P/634	Preparation of UO ₂ and ThO ₂ powders in the subsieve range	M. E. A. Hermans, H. S. G. Slooten 450
P/832	Fabrication of fused UO ₂ , UC feed material and cast UC rods	P. Himmelstein <i>et al.</i> 458
Irradiation behaviour		
P/155	The behaviour of UO ₂ and of (U, Pu)O ₂ fuel materials under irradiation	L. E. J. Roberts <i>et al.</i> 464
P/240	Irradiation behavior of ceramic fuels	T. J. Pashos <i>et al.</i> 472
P/338	Поведение ядерного горючего под облучением. (Исследование тонких слоев облученной двуокиси урана)	В. М. Голянов, Н. Ф. Правдюк 485
	<i>Behaviour of nuclear fuel under irradiation – Study of thin layers of irradiated uranium dioxide</i>	V. M. Golyanov, N. F. Pravdyuk
P/338b	Поведение ядерного топлива под облучением.	Н. Ф. Правдюк <i>et al.</i> 496
	<i>Behaviour of nuclear fuels under irradiation</i>	N. F. Pravdyuk <i>et al.</i>
P/398	Irradiation behaviour of coated fuel particles	H. Bildstein <i>et al.</i> 503
P/469	Examination of in-pile burn-out damage to a boiling water reactor fuel rod	R. Schwarzwälder <i>et al.</i> 511
P/726	The Norwegian-Netherlands fuel irradiation experiment.	R. G. Schölvinc <i>et al.</i> 520
P/843	Development of rod and tubular swaged UO ₂ fuel elements and their irradiation behaviour	S. Takahashi <i>et al.</i> 530
Special types of fuels		
P/235	Ceramic-coated particle nuclear fuels	R. W. Dayton <i>et al.</i> 538
P/554	UO ₂ fuel elements shaped as small spheres	F. Barbesino <i>et al.</i> 547
P/555	The preparation of dense particles of thorium and uranium oxides	G. Cogliati <i>et al.</i> 552

Développements récents dans le domaine des combustibles réfractaires*

par A. Accary et R. Delmas**

Le développement des réacteurs de puissance en France a vu apparaître, avec EL4 et RAPSODIE, l'utilisation des combustibles céramiques qui permettent un accroissement notable de la puissance spécifique par rapport aux réacteurs classiques à combustibles métalliques.

Les études du CEA ont porté essentiellement sur le bioxyde et le monocarbure. Les études concernant le bioxyde d'uranium ont été développées dans le sens de son utilisation comme combustible du réacteur EL4. Dans le cas des alliages uranium-carbone, les recherches ont été orientées vers une connaissance de base des propriétés de ces matériaux, ainsi que des méthodes propres à leur production industrielle.

BIOXYDE D'URANIUM

Une des tentatives d'accroissement des performances de UO_2 a pour objet l'augmentation des températures de gaine, donc des rendements thermodynamiques. C'est un des aspects nouveaux que revêt l'emploi du bioxyde d'uranium dans les réacteurs refroidis par gaz; parmi ceux-ci, le projet français EL4 [1] pose un problème difficile pour le combustible au point le plus chargé: l'intégrale de conductibilité souhaitée y est de 29 Wcm^{-1} , la température de surface étant comprise entre 750 et 800 °C.

Les travaux français, outre des recherches de base sur le diagramme O-U et sur l'élaboration de corps massifs par frittage, ont surtout tendu à l'obtention de renseignements techniques sur le comportement global dans les conditions énoncées.

Distribution de la température dans un élément combustible cylindrique

Les principaux paramètres pouvant limiter les performances des combustibles utilisés dans des conditions poussées dépendent étroitement de la température: évolution dimensionnelle, transfert de matière par fusion ou volatilisation, migration des produits de fission. Il est donc essentiel d'avoir une information aussi exacte que possible sur les températures atteintes.

Utilisant un dispositif dans lequel les pastilles UO_2 sont chauffées en leur centre par un élément

résistant en tungstène, J. P. Stora [2]* a montré que lorsque UO_2 est utilisé sous forme de pièces cylindriques frittées, sa fragilité ne lui permet pas d'accommoder les différences de dilatation. Il s'ensuit une fracturation. On constate alors que les fissures non radiales jouent efficacement le rôle de barrières thermiques. Les valeurs de conductibilité thermique intrinsèque ne peuvent donc pas s'appliquer à un tel système. J. P. Stora a montré, de plus, que le frittage par dilatation de UO_2 sur une gaine épaisse froide permettait une restauration totale de la conductibilité thermique par réduction des fissures. Le tableau 1 donne les valeurs moyennes des intégrales de conductibilité mesurées après restauration.

Tableau 1. Intégrale de conductibilité de UO_2 fritté en fonction de la température, UO_2 ayant une densité $d = 95\%$ de la densité théorique

T °C	500	750	1 000	1 250	1 500	2 000	2 400
$\int_{300}^T kdT \dots$	9,7	19,0	26,8	33,45	39,2	50,5	61,7

Dans des expériences semblables, P. Deschamps a noté que l'application d'une pression de 60 kg/cm² sur une gaine d'acier mince susceptible de fluer suffisait pour provoquer un accroissement de conductibilité [2].

Des mesures analogues ont été effectuées en pile jusqu'à 1 200 °C par M. Bogaievski *et al.* [3], puis par B. de Bernardy de Sigoyer et R. Delmas [2] à la suite de la mise au point d'un dispositif d'irradiation plus rigoureux [4]; ces derniers notent également un accroissement de la conductibilité apparente attribuable aux contraintes de frittage.

Taux instantané de libération des gaz de fission sous irradiation

Un travail important a été consacré par J. L. Berry *et al.* [5] à l'étude de l'échappement ¹³⁸Xe hors de l'oxyde d'uranium monocristallin ou fritté préalablement irradié; ils ont notamment analysé l'influence de la surface spécifique des échantillons et discuté les effets de « bouffée » observés suivant le traitement

* Certains résultats rapportés dans le présent mémoire ont été obtenus dans le cadre de contrats EURATOM. Chaque fois que cela est le cas, mention en est faite dans le texte.

** Commissariat à l'énergie atomique.

* Résultats obtenus dans le cadre du contrat EURATOM N° 0.31.60.10RDF.

Tableau 2. $f = \frac{\text{nombre d'atomes d'isotope émis par l'échantillon}}{\text{nombre d'atomes formés}}$

Échantillon	Température (°C)	^{135}Xe (concentrations à l'équilibre)	^{133}Xe (environ 50% des concentrations à l'équilibre)
UO ₂ fritté	150	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
	970	$4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$
	1 115	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
	1 400	$4 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$
	1 400	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
	1 500	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
	1 850	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$
2 000	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-1}$	
Sphères monocristallines	150	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$
	1 400	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
	1 500	$2 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
	2 000	$4 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$

thermique imposé. Toutefois, il y a généralement désaccord entre les coefficients apparents de diffusion D' déduits de ces mesures et ceux qu'il faudrait admettre si les mêmes mécanismes étaient responsables de la libération des isotopes stables de Kr et de Xe que l'on trouve par perçage des éléments combustibles irradiés; il paraît imprudent de faire confiance aux valeurs de D' mesurées par traitement hors pile post-irradiatoire.

On peut soupçonner que les processus prépondérants dans un matériau fissile en cours d'irradiation soient notablement plus complexes qu'une diffusion dans un solide dont les défauts ont été préalablement recuits. C'est ce qui nous a incités à transposer cette expérience en pile: un fragment de UO₂ est chauffé dans un microfour pendant l'irradiation; un courant d'hélium purifié circule dans la partie chauffée placée auprès du cœur du réacteur MÉLUSINE et entraîne les gaz de fission sur une batterie de pièges où ils sont absorbés, puis dosés quantitativement par spectrométrie gamma [6].

R. Souhler et A. Schurenkamper [7]* ont mesuré, dans le gaz porteur, les quantités de ^{135}Xe et ^{133}Xe et calculé la fraction libérée** de ces éléments (tableau 2).

La fraction f croît d'une façon significative avec la température; à 1 850 et à 2 000 °C, on constate une perte de poids par évaporation qui rend compte d'une partie de la quantité de gaz dégagée. Ce phénomène, secondaire à 1 850 °C, est prépondérant à 2 000 °C.

L'influence de la surface spécifique des échantillons sur l'intensité des évolutions, mesurées à une température donnée, semble apparaître si on compare les deux séries de mesures données dans le tableau 2. P. Chenebault et A. Schurenkamper proposent une méthode d'une extrême sensibilité, basée sur l'adsorption de ^{133}Xe , pour la mesure de surfaces totales de solides de l'ordre de 1 cm² [8].

* Résultats obtenus dans le cadre du contrat EURATOM N° 0.31.60.10RDF.

** Nous désignons par « fraction libérée » le rapport: $f = \frac{\text{nombre d'atomes d'isotope émis par l'échantillon}}{\text{nombre d'atomes formés}}$.

Méthodes d'élaboration

Compte tenu des conditions de service prévues et des solutions technologiques proposées pour la fabrication de l'élément combustible [9], le frittage constitue la méthode d'élaboration la plus appropriée.

Les études qui ont contribué à définir les conditions de fabrication des poudres de caractéristiques convenables ont été exposées et commentées par J. Holder [10] et les détails du procédé de frittage industriel appliqué par la Compagnie industrielle des combustibles atomiques frittés ont été présentés par R. Hauser [11]*. Les pastilles d'oxyde d'uranium fabriquées ont une densité minimale de 95% de la densité théorique et un rapport O/U moyen inférieur à 2,005.

H. Brandela, C. Braun et M. Conte [12]** ont étudié le problème du rapport O/U obtenu à la sortie des fours industriels de frittage, suivant la teneur en impuretés oxydantes de l'atmosphère. Ils ont notamment établi que l'oxydation accidentelle a comme résultat une hétérogénéité de distribution de l'oxygène excédentaire, celui-ci étant localisé au voisinage des surfaces accessibles aux gaz, où le rapport O/U peut être très élevé. Toutefois, lorsque la teneur en oxygène de l'atmosphère de frittage est largement inférieure à 100 ppm, ce qui est facilement obtenu dans un four continu, la profondeur de pénétration ne dépasse pas 100 microns.

En appui au procédé principal, les préparations de poudres de UO₂ de haute densité sont étudiées avec la perspective d'une utilisation éventuelle comme combustible compacté par vibration pour des charges futures du réacteur EL4. À ce titre, ont été mises au point une méthode de fabrication de UO₂ dense par électrolyse en bains de sel fondus [13] et une préparation de UO₂ fondu de haute pureté par couplage direct de la très haute fréquence [14].

Études fondamentales

Des études de structure dans le diagramme oxygène-uranium sont poursuivies par B. Belbeoch, qui a

* Résultats obtenus dans le cadre du contrat EURATOM n° 0.31.60.10RDF.

** Travail partiellement financé par le contrat EURATOM n° 0.31.60.10RDF.

rendu compte récemment de l'état des connaissances et surtout des imprécisions qui demeurent dans ce domaine [15]. Il convient également de citer des travaux de M. Dode et P. Cerdanian [16] sur la détermination des pressions partielles d'oxygène en équilibre avec les compositions mono ou diphasées entre UO_{2+z} et U_4O_{9-y} .

Enfin, une recherche des cinétiques de frittage du bioxyde d'uranium dans l'hydrogène a conduit B. François à étudier les conditions d'apparition et les propriétés d'une microstructure particulière dans laquelle tous les pores résiduels sont rassemblés aux joints de grains; en particulier, il met en évidence la remarquable stabilité thermique de ce faciès [17].

LES ALLIAGES URANIUM-CARBONE

Depuis la Conférence de 1958, où Dubuisson [18] présentait les premiers résultats obtenus en France dans l'étude des alliages uranium-carbone, les recherches du CEA ont tendu à mettre au point la production d'un carbure d'uranium satisfaisant comme combustible. Cela nous a conduits à deux sortes d'études:

Des études sur les propriétés fondamentales encore incomplètement connues de ces matériaux:

- Domaine d'existence des différentes phases;
- Influence des impuretés sur les propriétés;
- Compatibilité des différents alliages avec les matériaux de gaines métalliques ou céramiques;
- Corrosion de ces alliages par les fluides de refroidissement des piles, ainsi que par les agents atmosphériques;

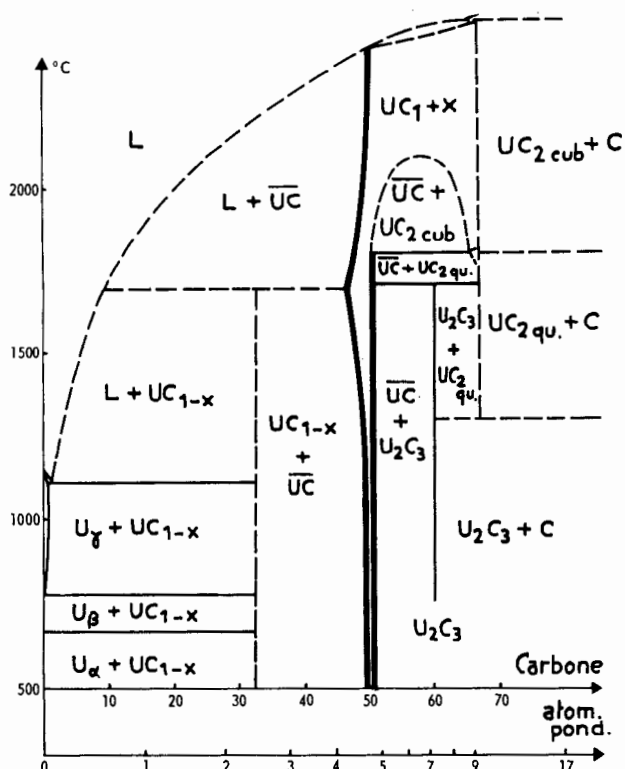


Figure 1. Diagramme uranium-carbone

e) Comportement sous irradiation en pile.

Des études de préparation:

a) Au laboratoire, de manière à obtenir des éprouvettes définies avec la précision nécessaire pour nos études;

b) À l'échelle industrielle permettant de produire en grande quantité un produit de qualité constante et présentant les spécifications que les études fondamentales ont montré nécessaires.

Nous allons brièvement passer en revue ces différents points.

Le diagramme d'équilibre U-C

Les diagrammes publiés antérieurement [19] ne permettaient pas de rendre compte des résultats de fusion ou de traitement thermique sur des alliages de composition voisine de celle de UC stoechiométrique. C'est ce qui a conduit MAGNIER [20, 21, 22] à étudier la solubilité de l'uranium et du carbone dans le monocarbure. Ses travaux ont conduit au diagramme (fig. 1) où les limites de phases établies sont représentées en trait épais. On remarque que l'uranium est soluble dans UC jusqu'à former $UC_{0,96}$ à environ 1700 °C. Le carbone qui paraît soluble jusqu'à une composition voisine de UC_2 , ne l'est qu'à haute température.

Influence, sur les propriétés de UC, de l'oxygène et de l'azote dissous

Magnier *et al.* [23] ont montré que l'oxygène peut se substituer au carbone dans le monocarbure d'uranium pour former des composés du type $U(C_{1-y}, O_y)$. Il a obtenu à 1000 °C des valeurs de y s'élevant jusqu'à 0,37. Il a également montré que la courbe de variation du paramètre de ces solutions solides passe par un maximum pour $y = 0,027$.

Enfin, il a remarqué que UC_2 à cette température ne pouvait exister en présence de UC que si ce dernier n'est pas trop riche en oxygène.

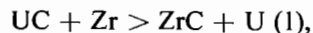
Cet ensemble de résultats établis sur des matériaux massifs n'est pas nécessairement valable pour les poudres finement divisées qui conduiraient à l'équilibre thermodynamique. Cependant, il donne une idée de stabilité hors rayonnement des solutions solides d'oxygène dans le monocarbure d'uranium. Nous verrons plus loin que les résultats sous irradiation sont notablement différents.

Dans le cas de l'azote, Magnier *et al.* ont trouvé, conformément aux travaux précédents [24], que cet élément se substitue, en toute proportion, au carbone du monocarbure et que les variations du paramètre réticulaire de ces solutions présentent une déviation positive par rapport à la loi Vegard.

Compatibilité des alliages U-C avec les matériaux de gaine métalliques ou céramiques

Parmi les métaux utilisables comme gaine [25], on a particulièrement étudié les aciers inoxydables, le béryllium, les alliages fer-aluminium et le zirconium [26].

Les résultats obtenus dépendent beaucoup de la teneur en carbone de l'alliage UC. Ainsi le zirconium réagit avec le monocarbure d'uranium stoechiométrique suivant la réaction:



avec apparition d'uranium métallique qui facilite la détérioration de la gaine. Cependant, Mansard et Dumas ont montré qu'à des températures de 700-800 °C le carbure de zirconium est inerte vis-à-vis du monocarbure d'uranium*.

Dans le cas du béryllium, dès 600 °C, on constate la formation de UBe_{13} .

Dans le cas des alliages Fe-Al, la compatibilité semble bonne jusqu'à 800 °C pour des alliages sur-stoechiométriques par rapport à UC.

Corrosion des alliages U-C par l'eau et CO_2

a) L'eau désagrège avec une grande rapidité les alliages de composition voisine de celle de UC; l'humidité atmosphérique est suffisante pour conduire à ce résultat. Rousset a montré que le mécanisme de cette désagrégation est une corrosion fissurante sous tension [27]. Ceci commande les conditions d'usinage et de stockage de ces alliages, ainsi que leur comportement au chauffage après exposition à l'air. Pratiquement, ces alliages doivent être manipulés en milieu parfaitement desséché (la présence d'oxygène à froid ne paraît pas les endommager).

b) L'action du CO_2 à chaud est importante si on envisage l'emploi de monocarbure d'uranium dans un réacteur refroidi par ce gaz. Dans le cas d'une rupture de gaine, le combustible chaud se trouve exposé au CO_2 et il convient de choisir des conditions de fonctionnement n'entraînant pas la combustion de l'élément combustible. Desrues, Paidassi et Darras [28] ont montré que la réaction d'oxydation du monocarbure d'uranium massif par CO_2 devient rapide dès 500-600 °C.

Étude du comportement en pile

Rappelons ici que le programme français ne prévoit pas d'application dans un futur immédiat. De ce fait, les études ont été conduites de manière à permettre d'accumuler des connaissances de base. Cela imposait que:

a) Les éprouvettes irradiées soient bien définies au point de vue chimique et structural;

b) Le dispositif d'irradiation permette de contrôler la température d'irradiation ainsi que le taux de fission avec une précision suffisante;

c) On possède une connaissance suffisante du comportement, hors irradiation, du matériau étudié, pour permettre de séparer, dans les modifications constatées, celles qui sont attribuables à l'irradiation et celles qui sont la conséquence d'autres effets (en particulier, le traitement thermique prolongé que constitue une irradiation).

Nous reviendrons sur la partie a) au cours du chapitre consacré aux méthodes de préparation.

* Travail exécuté sous contrat EURATOM N° 0.12.60.5RDF.

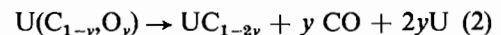
En ce qui concerne le point b), nous mentionnerons deux dispositifs, l'un mis au point par Millies *et al.* [29], l'autre étudié par le CEA sous contrat pour EURATOM par Mansard.

Le premier de ces dispositifs est conçu pour maintenir à température constante et connue de petits échantillons d'alliage U-C de composition voisine de celle de UC. La température est maintenue constante grâce à un chauffage électrique d'appoint. Ce dispositif permet donc de séparer les variables, température de taux et de fission, qui sont habituellement liées dans les irradiations en capsule.

Le second dispositif est destiné à irradier dans le réacteur EL3 de grosses éprouvettes sous un flux calorifique élevé (jusqu'à 2 000 W/cm) [35].

Enfin, un exemple de l'importance de la condition c) est fourni par l'expérience suivante: l'irradiation pendant 1 000 h à 1 000 °C d'éprouvettes de « monocarbure » préparées par fusion sous bombardement électronique, constituées d'une seule phase et contenant 4,7% de carbone, a provoqué pour un taux de fission d'environ 200 MWj/t, une augmentation de densité d'environ 0,5%. La porosité avant irradiation de ces éprouvettes était nulle, l'augmentation de densité constatée ne peut donc pas être attribuée à un effet de frittage. Par contre, Magnier (voir plus haut) a montré que le paramètre de solutions solides d'uranium dans UC varie légèrement avec la composition et que, à 1 000 °C, la solution solide devrait, pratiquement, se décomposer en monocarbure et uranium métallique. Le calcul montre que cette décomposition doit conduire à une augmentation de densité de 0,7% environ. La précision des mesures de densité sur les éprouvettes radioactives étant d'environ $\pm 0,2\%$ et le résultat de calcul également exact à $\pm 0,2\%$ près, on constate un accord satisfaisant entre les valeurs mesurées et calculées de l'augmentation de densité; cela justifie donc l'hypothèse explicative fondée sur l'étude du paramètre et du diagramme d'équilibre. Il ne s'agit donc pas d'un effet d'irradiation, comme une connaissance trop superficielle des propriétés hors radiation aurait pu le faire croire.

Par contre, l'irradiation d'éprouvettes de « monocarbure* » préparées par frittage-réaction sous charge (à partir d'un mélange U + C) a montré que la réaction:



qui ne se produit pas avant 1 800 °C hors rayonnement sur des éprouvettes massives, se produit dès 1 000 °C sous rayonnement et peut conduire à des gonflements importants.

Préparation

Préparation au laboratoire

Dans le but d'obtenir des alliages aussi purs que possible, Blum et Devillard [30] ont étudié la fusion goutte à goutte appliquée au monocarbure et la fusion de particules obtenues par carbothermie à

* Travail fait dans le cadre du contrat EURATOM N° 0.12.60.5.RDF.

l'état fondu. Dans les deux cas, la source de chaleur adoptée était le bombardement d'électrons.

Préparation industrielle

L'étude physico-chimique ainsi que le comportement sous irradiation des alliages de composition proche de celle du monocarbure, nous a conduits à considérer comme fondamentales les caractéristiques suivantes:

Teneur en oxygène aussi basse que possible;

Teneur en carbone aussi proche que possible de la stoechiométrie pour UC;

Porosité nulle;

Cristallisation équiaxe à grain aussi fin que possible.

Une étude critique des méthodes de mise en forme [31] nous a conduits à fixer notre choix sur la fusion sous bombardement d'électrons, associée à la coulée continue pour respecter ces spécifications en production industrielle [32, 33].

L'automatisation poussée du procédé ainsi que son fonctionnement en continu, outre une grande régularité des caractéristiques des produits obtenus, permettent un prix de revient bas comparé à celui des autres méthodes équivalentes en ce qui concerne les spécifications.

Le défaut principal de la méthode est l'état de surface des barreaux en « peau d'orange ». Elle impose un usinage [34] conduisant à un rendement assez faible de 40% dans le cas de barreaux de 18 mm de diamètre (mais qui croît rapidement avec le diamètre du barreau).

CONCLUSION

Les propriétés de l'oxyde d'uranium sont assez bien connues aujourd'hui dans le contexte de l'emploi de ce matériau comme combustible nucléaire des réacteurs de puissance refroidis par eau, qui connaissent dans certains pays un développement important.

Son application au cas des réacteurs refroidis par gaz implique un accroissement des performances. Les moyens mis en place en France pour répondre aux exigences de ce nouveau schéma paraissent de nature à permettre la production d'un matériau de qualité.

En ce qui concerne les alliages uranium-carbone, les connaissances acquises, bien qu'encore insuffisantes, nous ont permis de définir les caractéristiques d'un « monocarbure » constituant un combustible satisfaisant, ainsi que ses conditions de fabrication et de manipulation.

BIBLIOGRAPHIE

1. Bailly du Bois, B., Bernard, J. L., Naudet, R. et Roche, R., *Filière eau lourde-gaz*. Voir les présents Actes, P/39, vol. 5.
2. Stora, J. P., de Bernardy de Sigoyer, B., Delmas, R. et Deschamps, P., *Conductibilité thermique de l'UO₂ fritté dans les conditions d'utilisation en pile*, rapport CEA.
3. Bogaievski, M., Caillat, R., Delmas, R., Janvier, J. C. et Robertson, J. A. L., *Mesure directe de la conductibilité*

thermique de l'oxyde d'uranium en pile jusqu'à 1 200 °C, New Nuclear Materials including non metallic fuels Conference, Prague, 1963. Édité à Vienne, AIEA, I, 307-322 (1963).

4. De Bernardy de Sigoyer, B., Jacques, F. et Thome, P., *Barre combustible à thermocouple, gainée de zircaloy*, rapport CEA 2290 (1963).
5. Berry, J. L., Darras, R., Chevillard, M. et Gerevini, T., *Contribution à l'étude de l'échappement des gaz de fission hors de l'oxyde d'uranium fritté irradié*, J. Mat. Nucl., 8, 102-115 (1963).
6. Ferrier, C., Millies, P. et Souhler, R., *Exemples d'irradiation de combustibles céramiques à haute et très haute température dans les piles du centre d'études nucléaires de Grenoble*, Congrès sur l'utilisation des réacteurs de recherches, AIEA, São Paulo, novembre 1963.
7. Souhler, R. et Schurenkamper, A., *Résultats nouveaux sur le comportement des gaz de fission à haute température dans l'UO₂ en pile*, rapport CEA.
8. Chenebault, P. et Schurenkamper, A., *Accord de coopération EURATOM/États-Unis*, Contrat n° 0.31.60.10RDF, Rapport trimestriel pour la période du 1.X.1963 au 31.XII. 1963 (à paraître dans J. Phys. Chem.).
9. Ringot, C., Bailly, M. et Bujas, R., *L'élément combustible du premier jeu de ELA. Présentation. Problèmes essentiels posés par l'étude. Problèmes de fabrication*. Rapport CEA.
10. Holder, J., *Étude de la préparation du bioxyde d'uranium fritté pour la fabrication du combustible d'El4*, Bull. Inf. Sci. Tech. CEA, 80 (1964) (à paraître).
11. Hauser, R. et Porneuf, A., *Évolution des procédés industriels de mise en forme et de frittage de l'oxyde d'uranium*, 8^e Congrès nucléaire, Rome, juin 1963.
12. Brandela, M., Braun, C. et Conte, M., *Distribution de l'oxygène excédentaire dans l'UO₂ fritté*. (rapport CEA, 1964) (à paraître).
13. Chauvin, G. et Coriou, H., *Production de cristaux denses d'UO₂ par électrolyse de chlorure fondu à 450-550 °C*, à paraître dans « Métaux, Corrosion, Industrie ».
14. Gayet, B., Holder, J. et Kurka, G., *Fusion du bioxyde d'uranium par induction directe de la haute fréquence*, Communication présentée à la Société des hautes températures et réfractaires (janvier 1964).
15. *Propriétés thermodynamiques de l'UO₂*, AIEA, Vienne (1964), (à paraître dans la série « Monographies »).
16. Gerdamian, P. et Dode, M., *Détermination des pressions d'oxygène en équilibre avec les oxydes d'uranium UO_{2+x}*, C. R. Acad. Sci., 255, 665-667 (1962).
17. François, B., Delmas, R., Caillat, R. et Lacombe, P., a) *Remarques sur la distribution des pores dans l'oxyde d'uranium fritté sous hydrogène*, C. R. Acad. Sci., 256, 925-926 (1963); b) *Relations qualitatives entre la cinétique de frittage sous hydrogène du bioxyde d'uranium et les microstructures obtenues*, à paraître dans J. Mat. Nucl.
18. Dubuisson, J., Houyvet, A., Le Boulbin, B., Lucas, R. et Moranville, C., *Préparation par frittage sous charge de cermets U-UC et de monocarbure stoechiométrique*, Actes de la deuxième Conférence internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques, P/1162, vol. 4, Nations Unies (1958).
19. Wilson, M. B., J. of Am. Ceram. Soc., 43, 2, 77 (1960).
20. Magnier, P. et Accary, A., *Variation du paramètre du monocarbure d'uranium en fonction de sa teneur en carbone*, rapport CEA à paraître.
21. Magnier, P. et Accary, A., *Solubilité de l'uranium et du carbone dans le monocarbure d'uranium*, Symposium on carbides, Harwell, 1963.
22. Magnier, P., Collard, C., Tournarie, M. et Accary, A., *Relation d'orientation entre le monocarbure et le dicarbure dans les alliages uranium-carbone*, Symposium on carbides, Harwell, 1963.

23. Magnier, P., Trouve, J. et Accary, A., *Solubilité de l'oxygène et de l'azote dans le carbure d'uranium*, Symposium on carbides, Harwell, 1963.
24. Sambell, R. A. J. et Williams, Rapport AERE M/R 2654 (1958).
25. Meny, L., *Compatibilités combustibles nucléaires — matériaux de gaine*, rapport CEA à paraître.
26. Accary, A. et Trouve, J., *Application des méthodes microscopiques à l'étude de la réaction entre le carbure d'uranium et le zirconium*, Bull. Sté Chim. France, 1, 26-30 (1961).
27. Rousset, P. et Accary, A., *Corrosion atmosphérique du carbure d'uranium*, rapport CEA à paraître.
28. Desrues, R., Païdassi, J. et Darras, R., *Contribution à l'étude de l'oxydation du monocarbure d'uranium dans l'anhydride carbonique aux températures élevées*, New Nuclear Materials including non-metallic fuels Conference, AIEA, Prague, 1963. Édité à Vienne, AIEA, 447-476 (1963).
29. Millies, Berger, Ferrier, Lachambre, Abauzit, *Capsule pour irradiation à haute température* (communication personnelle).
30. Blum, P. et Devillard, J., *Some aspects of the fabrication of uranium monocarbide by electron bombardment*, Symposium on carbides, Harwell, 1963.
31. Accary, A., *Préparation et mise en forme des alliages uranium-carbone*, J. Mat. Nucl., 8, 3, 281-306 (1963).
32. Accary, A. et Trouve, J., *Fusion par bombardement électronique et coulée continue — Méthode de mise en forme des combustibles nucléaires semi-métalliques*, New Nuclear Materials including non-metallic fuels Conference, AIEA, Prague, 1963. Édité à Vienne, AIEA, 2, 375-398 (1963).
33. Accary, A., Treillou, A. et Trouve, J., *Electron beam melting of ceramic materials*, Electron and Ion Beam Science and Technology Conference, Toronto, 1964.
34. Rousset, P. et Accary, A., *Étude de l'usinage de barreaux de carbure d'uranium obtenus par bombardement électronique*, rapport CEA à paraître.
35. Accary, A., Darras, R. et Caillat, R., *Effet de l'irradiation dans EL3 sur les alliages U-C de composition voisine de UC, préparés par frittage-réaction sous charge*, Radiation Damage in Reactor Materials, CR, Venise, 1962, AIEA, Vienne, 275-286 (1963).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/59 France

Recent developments in refractory fuels

By A. Accary and R. Delmas

The main part of the work carried out on ceramic fuels by the French Atomic Energy Commission in recent years has been in the direction of uranium dioxide and uranium-carbon alloys.

Uranium dioxide is being studied with a view to its use as a fuel in the first core of the EL4 reactor, in which an integrated thermal conductivity of 29 W/cm is expected at the hottest point with a surface temperature of about 750 °C.

Efforts were concentrated on developing a process for preparing a dioxide powder of suitable characteristics and sintering it on the industrial scale, and on assessing the main properties of the material obtained in the light of the conditions under which it will be used. The properties studied were:

- (a) Microstructure and pore distribution;
- (b) Mechanical and thermal behaviour in cylindrical form;
- (c) Control of excess oxygen in the industrial product;
- (d) Compatibility at high temperatures with oxides that may be used for thermal insulation; and
- (e) Behaviour of the gaseous fission products at high temperatures after or during irradiation.

The aim in the case of uranium carbides was to determine the conditions of industrial manufacture of a suitable fuel with a composition close to that of uranium carbide (UC).

This led the authors to undertake a series of basic research investigations into:

- (a) The region of existence of non-stoichiometric UC;

(b) The influence of dissolved O and N on the properties of UC;

(c) The compatibility of uranium-carbon alloys with the various metallic or ceramic materials used for the sheath;

(d) The corrosion of uranium-carbon alloys by H₂O and CO₂;

(e) Methods of preparing samples of high purity;

(f) In-pile irradiation devices for studying uranium-carbon alloys in the region of possible operating temperatures.

Parallel with this basic research, attempts were made to work out a procedure for the fabrication of uranium-carbon alloys of composition very close to UC which, in industrial use, would give better technical and economic results than existing methods (i.e., sintering or arc fusion). The new method is based on fusion by electronic bombardment and continuous casting.

A/59 Франция

Последние достижения в области разработки топлив, устойчивых при высоких температурах

А. Аккари, Р. Дельма

В последние годы усилия Комиссариата по атомной энергии в области керамических типов топлива были в основном направлены на изучение двуокиси урана и уран-углеродных сплавов.

Изучение двуокиси урана проводилось с целью его использования в качестве топлива для первой загрузки реактора EL-4, в которой инте-

гальная теплопроводность составляет 29 *вт/см* при наибольшей температуре на поверхности около 750° C.

Особое внимание уделялось разработке метода изготовления порошкообразной двуокиси с подходящими свойствами и спеканию этого порошка, а также оценке основных свойств материала, полученного с учетом условий их использования:

- a) микроструктура и распределение пор;
- b) механические и термические свойства в цилиндрической геометрии;
- c) контроль за избытком кислорода в промышленных продуктах;
- d) совместимость при высоких температурах с окисями, используемыми как теплоизоляторы;
- e) поведение газообразных продуктов деления при высокой температуре после или в процессе облучения.

В случае с карбидами урана требовалось установить условия промышленного изготовления топлива, близкого по составу к UC. Это привело к необходимости провести некоторые фундаментальные исследования, относящиеся к:

- a) области существования нестехиометрического UC;
- b) воздействию элементов O и N, растворенных в этом материале, на свойства UC;
- c) совместимости уран-углеродных сплавов с различными металлическими или керамическими материалами, используемыми в качестве оболочки;
- d) коррозии уран-углеродных сплавов в H₂O и CO₂;
- e) методам изготовления образцов высокой чистоты;
- f) установкам для облучения в реакторе, позволяющим проводить исследования этих материалов в диапазоне допустимых температур.

Одновременно с этими фундаментальными исследованиями авторы стремились определить методы изготовления уран-углеродных сплавов, по составу очень близких к UC, которые привели бы в процессе промышленного применения к более высоким результатам, то есть спекание или дуговая плавка. Последний метод основан на плавке электронной бомбардировкой и непрерывной разливке.

A/59 Francia

Recientes progresos en materia de combustibles refractarios

por A. Accary y R. Delmas

La labor realizada en estos últimos años en el Commissariat à l'énergie atomique en materia de

combustibles cerámicos se ha concentrado sobre todo en el dióxido de uranio y en las aleaciones uranio-carbono.

El dióxido de uranio se ha estudiado desde el punto de vista de su utilización como combustible para la primera carga del reactor EL4, en la cual se ha fijado en el punto más cargado una conductibilidad térmica integrada de 29 W/cm, para una temperatura superficial del orden de 750 °C.

Se ha procurado especialmente perfeccionar un procedimiento de preparación de un polvo de dióxido dotado de características satisfactorias, proyectar métodos industriales de sinterización del mismo polvo y evaluar las principales propiedades de los cuerpos obtenidos, teniendo en cuenta las condiciones de aplicación previstas, por lo que respecta a los siguientes puntos:

- a) Aspecto microestructural y distribución de los poros;
- b) Comportamiento mecánico y térmico en geometría cilíndrica;
- c) Regulación del exceso de oxígeno en los productos industriales;
- d) Compatibilidad, a temperaturas elevadas, con los óxidos que se pueden utilizar como aislantes térmicos;
- e) Comportamiento de los productos de fisión gaseosos a temperaturas elevadas, después de la irradiación o durante la misma.

En el caso de los carburos de uranio, el propósito del trabajo ha sido determinar las condiciones de producción industrial de un combustible satisfactorio, de composición próxima a la del UC teórico. A tal efecto, se han realizado varios estudios fundamentales sobre los siguientes temas:

- a) Intervalo de existencia del UC no estequiométrico;
- b) Influencia que sobre este material ejercen los elementos O y N disueltos en el UC;
- c) Compatibilidad de las aleaciones uranio-carbono con los diferentes materiales de revestimiento metálicos o cerámicos;
- d) Corrosión de las aleaciones uranio-carbono por acción del H₂O y CO₂;
- e) Métodos de preparación de muestras de alta pureza;
- f) Dispositivos de irradiación dentro del reactor que permiten estudiar estos materiales en los intervalos de temperatura de interés práctico.

Paralelamente a estos estudios fundamentales, los autores procuraron establecer un método de producción de aleaciones uranio-carbono de composición muy próxima a la del UC teórico que brinde, en su aplicación industrial, resultados más satisfactorios, desde el punto de vista técnico y económico, que los métodos actualmente empleados (a saber, la sinterización o la fusión por medio del arco eléctrico). Dicho método se basa en una fusión por bombardeo electrónico, combinada con una colada continua.

Monocarbides as reactor fuels

By L. E. Russell,* B. T. Bradbury,* H. J. Hedger,* N. Parkinson,** R. G. Sowden* and M. B. Waldron*

This paper describes work leading to an evaluation of the monocarbides of U and U-Pu as reactor fuels. More effort has been devoted to the development of carbide fuels for fast reactors than for thermal reactors since their notably high thermal conductivity can best be exploited in reactors of very high power rating. A fast reactor fuel is required to operate at a high heat rating to a very high burn-up; it should preferably use plutonium as the source of fissile atoms and the combination of reactor design and fuel material should give a high breeding ratio. The complexity of the preparation, fabrication and reprocessing routes must be related to the resultant irradiation behaviour since it is of little significance that a particular fuel can be fabricated easily if it will only withstand irradiation to a low burn-up.

The monocarbides were selected for intensive study because of the need for high fissile atom density and the demonstrated superior compatibility of the stoichiometric compounds with potential canning alloys. For use as thermal reactor fuels another important requirement is compatibility with the gaseous or liquid coolant.

PREPARATION

Both UC and (U,Pu)C can be prepared from the metals by reaction with elemental carbon or with a gaseous hydrocarbon. Since the metal is normally prepared from the oxide by a process involving several stages, the attraction of proceeding directly from oxide to carbide is considerable, particularly for a Pu-containing fuel. Special attention has therefore been given to the reaction $MO_2 + 3C \rightarrow MC + 2CO$.

The UO_2 -C reaction

Studies have been made of this reaction in vacuum over the temperature range 1 250-2 200 °C. The rate of reaction is first order with respect to oxide, up to about 95% conversion and the variation of the rate constants with temperature are summarized in Fig. 1. It is found that (a) loose powders react at a higher rate than pellets, (b) for pelleted reactants, the rate is independent of oxide and carbon particle

size over considerable ranges (2-20 μ and 0.1-6 μ respectively), and (c) coarse particles of oxide ($> \approx 100\mu$) react very slowly with carbon. Thorough mixing is therefore important to avoid large agglomerates of oxide.

In practice it is difficult to avoid some form of compaction of the reactants and it is prudent to avoid deep beds of reactants from which the escape of CO is difficult. The relation between oxygen level and time of reaction for pelleted reactants under good pumping conditions is illustrated in Table 1;

Table 1. Oxygen content of UC prepared from UO_2 in vacuo at 1 450 °C

Reaction time (h)	Oxygen content (wt%)		Conversion (wt%)	
	Measured	From Fig. 1 (calc)	Measured	From Fig. 1 (calc)
1	0.45	0.53	96.2	95.5
2	0.25	0.04	97.9	99.7
4	0.13	<0.01	99.0	>99.9

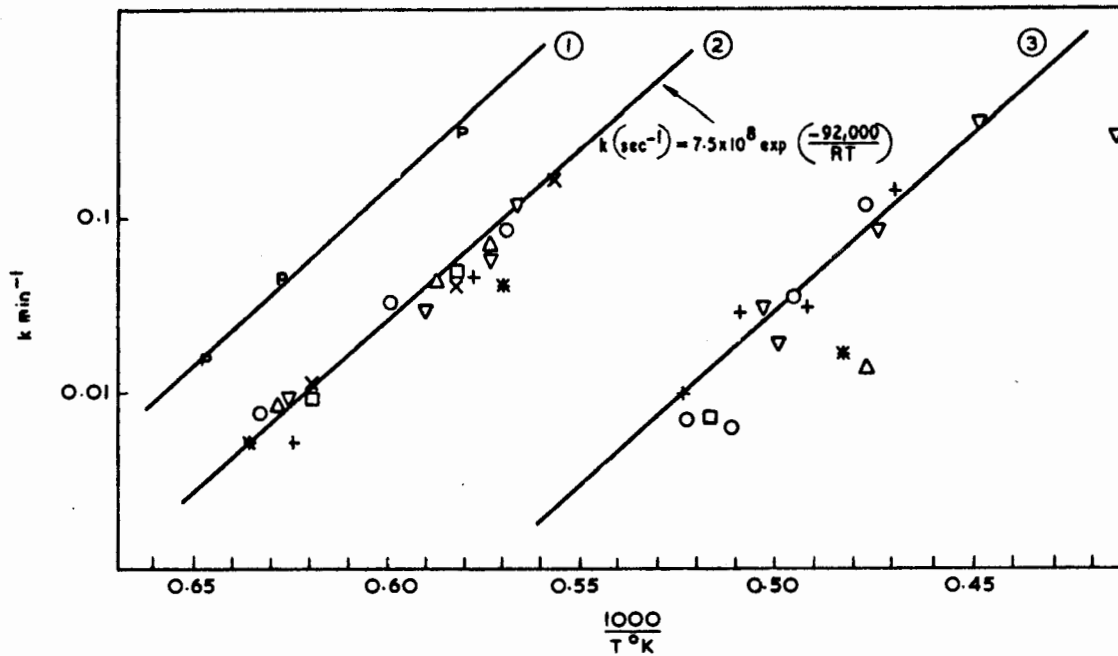
the last traces of oxygen are removed relatively slowly. Quenching the reaction at various stages has shown that the only important intermediate product is a material with a high lattice parameter (4.963Å), resulting from a small content of dissolved oxygen. It is likely that the rate-controlling process is the diffusion of either oxygen or carbon through a layer of this oxycarbide. By careful control of experimental conditions, high density UC spheres have been made directly from UO_2 -C reacted at $\approx 1\ 500$ °C in vacuum before sintering at 1 600 °C.

The (U,Pu) O_2 -C reaction

When the PuO_2 concentration is <30 mol% the reduction of (U,Pu) O_2 with carbon is similar to that of UO_2 , except that the rate is somewhat higher, an initial reduction to (U,Pu) O_{2-x} occurs and there is some loss of plutonium by evaporation. $(U_{0.5}Pu_{0.5})O_2$ undergoes a complex reaction with the formation of more than one oxide phase as well as a sesquicarbide phase which is also a reaction intermediate. The use of mixed powders of UO_2 and PuO_2 rather than a solid solution can lead to the formation of sesquicarbides even at quite small concentrations of PuO_2 . However, this no longer

* UKAEA, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berkshire.

** UKAEA, Dounreay Experimental Reactor Establishment, Thurso, Scotland.

Figure 1. Arrhenius plot of first order rate constants for the reaction of $\text{UO}_2\text{-C}$ mixtures

KEY	PLOT No.	SYMBOL	UO_2	C	C/ UO_2 RATIO	STATE OF REACTANTS		
1 & 2		P	Fused, 10μ	0.1μ	3	Powder		
		*	" 2 μ	"	10	Pellet		
		O	Spherical, 15μ	"	20	"		
		Δ	Fused, 20 μ	"	20	"		
		∇	" 10 μ	"	20	"		
		\square	" "	"	4	"		
		+	" "	"	3	"		
		X	" "	5-10 μ	3	"		
		3		O	Fused, 80-100 μ	0.1μ	3	Pellet
				∇	" "	"	20	"
\square	" 200-210 μ			"	20	Powder		
+	" "			"	20	Pellet		
*	" 350-500 μ			"	20	Powder		
		Δ	Sintered, 1500 μ slab	"	excess C	Slab in C powder		

happens if the heating cycle is chosen to ensure that a solid solution is formed before reaction with carbon takes place. On the 150 g scale carbon contents close to 5 wt% were reproducible to ± 0.2 wt% and the oxygen content was between 0.1 and 0.35 wt%.

Loss of plutonium by evaporation

The volatilisation of plutonium from (U,Pu)-C has been studied by the technique of free evaporation and collection on cold surfaces. Assuming that the volatile species is elemental Pu, an upper limit for the vapour pressure is given by

$$\log P_{\text{Pu}} (\text{atm}) = 5.47 - \frac{105,000}{2.3RT(^{\circ}\text{K})} \quad (1)$$

Gas transpiration experiments suggest values more than ten times greater than this.

Reduction of oxides in a flowing inert gas

To avoid high vacua and to render the $\text{MO}_2\text{-C}$ process more amenable to continuous operation it is

desirable to remove CO in a stream of inert gas, e.g. argon. Longer reaction times and higher temperatures are required than for the vacuum process, but the reaction time should be reduced considerably if thorough mixing of CO and argon can be ensured. This can be achieved either in a spouting bed, in which $\text{MO}_2\text{-C}$ granules contained in a conical-shaped reactor are continuously stirred by a flow of argon upwards from the apex, or in a moving bed reactor in which the reactants move counter-current to the gas.

Estimates based on vapour pressure measurements indicate a Pu loss of $<1\%$ with reaction temperatures $<1600^{\circ}\text{C}$. Under these conditions it is not essential to use a solid solution since mixtures of UO_2 and PuO_2 powders react with carbon in a static bed to give products in which the C content was controlled to ± 0.05 wt%, with final oxygen contents of ≈ 0.2 wt%. The losses of Pu from batches of ≈ 50 g were <1.2 wt% of the total Pu content when the operating temperature was $\leq 1650^{\circ}\text{C}$.

FABRICATION

Several methods are available for the fabrication of carbides into fuel forms suitable for both fast and thermal reactor applications. Melting and casting processes can be used where long rods of very dense material are required; sintering and vibratory compaction may be employed to produce fuel of slightly lower density.

Sintering

Cold pressing and sintering processes, which are particularly suited to the manufacture of cylindrical pieces whose length is less than their diameter and whose density is in the range 80-97% of theoretical, can easily be adapted for continuous operation in ever-safe geometry. Sintering is usually performed in the temperature range 1 500-1 600 °C and wide variations in the sintering time or in the heating and cooling rates have no significant effect on the final product. The temperature required to produce (U,Pu)C of a given density falls progressively with increase of the PuC concentration, presumably because of the progressive decrease in melting point. However, the effect is not significant when the PuC concentration is <20%.

Two critical factors in the sintering of these carbides are particle size and oxidation. Provided that the powder has a surface area in the range 0.5-3.0 m²/g, with a mean particle size close to 1μ, and that it is handled in atmospheres where the oxygen and moisture concentrations are each ≤25 ppm, high density pellets can be produced. These normally lose no carbon during sintering and the over-all increase in oxygen content is <0.2 wt%. The sintering of particles appears to be inhibited by films resulting from exposure to high concentrations of moisture or oxygen; it is not affected by much larger concentrations of oxygen in the form of oxycarbides or incompletely reduced oxides.

Sintering atmospheres

Two favoured atmospheres for sintering are argon and vacuum. The use of argon presents no complications provided that oxidation of the carbide powders prior to sintering is avoided. Vacuum sintering is also effective provided that the concentration of PuC is >25 mol%, otherwise it is difficult to attain high density and the product is also susceptible to quite large composition changes resulting from the loss of carbon and oxygen.

The difficulty of sintering U-C and UC-rich mixed carbides in vacuum can readily be overcome by the addition of 0.2-0.5 wt% Ni as a micron-size powder. This not only ensures the production of high density pellets but also appears to suppress those reactions which lead to the loss of carbon and oxygen. Much of the nickel volatilises during sintering and only 10-20% remains.

With argon sintering, the extent to which gas-forming reactions proceed is determined by the amount of oxidation experienced by the powders

and by their original carbon content. With powders which are hypostoichiometric with respect to carbon it is possible for substantial oxygen concentrations to be found in the final pellets as oxycarbides, without any significant loss of weight or change in carbon content during sintering. In the case of oxidised hyperstoichiometric carbides (>4.8 wt% C), however, the reaction between oxide and carbide leads to a decrease in the oxygen and carbon contents as a result of the formation and loss of CO.

Adjustment of carbon content

It is thus possible to produce, by sintering, fuel pellets which have a composition identical, as far as present analytical techniques can determine, with the powder from which the pellets are pressed. However, there exist two techniques which may be used to correct possible compositional variations in the feed material.

(a) The higher carbides of U and U-Pu can be readily reduced to the monocarbide or single phase oxycarbide by heat treatment in hydrogen at 1 000 °C. This process, which is probably diffusion-controlled, could be satisfactorily applied to fine powders which had been deliberately made to a carbon-rich composition (assuming that the desired product is single phase monocarbide). There is also the possibility that the sintering operation could be carried out in hydrogen since it is possible to achieve single phase compositions simultaneously with sintering to high density.

(b) Powders of different compositions may be blended in proportions such that the blend has the composition desired in the final pellets. With crushed arc melted materials, it has been shown that when the particle sizes are correct the use of blended powders can result in high density homogeneous pellets of the correct composition. Blends of U-C with small amounts of Zr-C or W-C behave similarly and sinter to high densities under the same conditions that are required to produce high density U-C or (U,Pu)-C.

Vibratory compaction

Fuel pieces of less than theoretical density (TD) can be fabricated by vibratory compaction. Arc melted buttons or plunge sintered pellets of UC have been crushed and mixtures of three size fractions have been compacted to 90% TD. The small proportion of large particles in the coarse fraction appears to create local disturbances in the powders at the low frequency range of vibration, thereby providing paths along which the smaller particles can migrate. Densities up to 93% TD are obtainable using suitable combinations of feed material and compacting conditions which produce further breakdown of some particles.

Irradiation test pins of (U_{0.85}Pu_{0.15})-4.9 wt% C have been compacted into 20 inch fuel lengths of 78-80% TD using crushed arc melted buttons.

Melting

Melting methods are attractive because they can accept incompletely reduced oxides as feed material, they avoid the high purity handling atmospheres required in the sintering process and they produce relatively long dense shapes. Although drop casting and electron beam techniques have also been studied most work has been done on skull melting because it appears to have greater immediate potentialities for fuel production.

Dropcasting

Dropcast cylinders up to 2 in long and $\frac{3}{8}$ in diam have been made in both UC and (U,Pu)C for irradiation and other experimental purposes but the method is probably unsuitable for large-scale operation.

Electron beam melting

Electron beam melting of carbides has been achieved on an experimental scale using a 60 kW triple beam unit incorporating a water cooled crucible which can be spun at speeds up to 700 rpm. A molten pool is built up progressively from 300 g to 1 kg by feeding granules and this is finally spun to produce 6 simultaneous castings of 0.4 in diam.

Skull melting

Skull melting has been used for UC and (U,Pu)C preparation on the 600 g scale by the Durville method. A graphite electrode, having an axial hole treated with CsCl to focus the arc and reduce arc instability due to spatter on to the electrode, was employed.

With a continuously variable 2 200 A power source for a total melting time of 4 min, of which approximately 5 seconds is at full power, ingots are produced within ± 0.07 wt% C of the intended composition, carbon changes on melting being negligible and plutonium losses <1% of the total present. The cast carbide has relatively fine equiaxed grains, $\approx 100\mu$, and a good surface finish, although occasional blemishes about 0.002 in deep are found. The ingots have slight central porosity and are virtually free from cracks when the melts are poured into static copper moulds lined with graphite sleeves, 0.25 in diam and up to 2 in long. Increasing the diameter assists the production of sound ingots. With a slightly larger furnace and a 2 $\frac{1}{2}$ kg skull, and using a 3 000 A supply which could only be varied discontinuously, sound castings in the range $\frac{1}{4}$ -1 in diam have been produced.

Satisfactory feed materials include premelted uranium and graphite, and carbothermally reduced oxide spheroids. The carbide spheroids, which had oxygen concentrations ≤ 0.125 wt%, melted without difficulty to give material containing <0.010 wt% O₂. Preliminary experiments indicate that samples containing 1 wt% O₂ can be melted with consequent reduction to <0.1 wt% if a flow of argon is maintained through the furnace to prevent the build up of a partial pressure of CO. The amount of the

skull which could be poured varied between 30 and 75%, the best results being obtained with spheroids.

Centrifugal casting has been used for small diameter ingots to increase the yield of sound material per cast since a limiting length/diameter ratio of 8 seems to be necessary to avoid cracking under these conditions. The molten carbide was poured from a tilted skull on to a centrifugal impeller equipped with tangential graphite-lined moulds. A six fold increase in yield of sound UC bars was obtained with this method but with (U_{0.85}Pu_{0.15})-C there was an increased tendency to central porosity and associated brittleness. It is believed that this is due to a greater quenching action with centrifugal flow, as indicated by a significantly finer grain size ($\sim 50\mu$), than with Durville casting. It is expected that modification of the mould design will overcome this tendency.

Cemented carbides

Skull melting has also been applied to cemented carbides. The existence of a eutectic in systems such as UC-Fe produces structures in which UC dendrites, $\approx 20\mu$ across, are surrounded by a more ductile matrix of the eutectic composition. Sound castings of UC-10 wt% Fe and (U,Pu)C-Fe alloys have been readily produced and these have proved to be more crack resistant than UC or (U,Pu)C. Typical properties of these materials are described later. The low melting point, 1 000-1 100 °C, of these alloys poses problems in their use as nuclear fuels but the substitution of more refractory metals for iron may enable the desirable properties to be obtained without this disadvantage.

PHASE DIAGRAMS

Phase diagrams of systems involving the carbides are helpful in understanding the effects of variations in composition on the stability of fuel and on possible reactions between the fuel and its canning material.

A carbide fuel prepared by sintering, particularly of carbon reduced UO₂, is likely to contain appreciable amounts of oxygen, and yet be free of UO₂. Oxygen can replace carbon in the UC lattice; in the presence of UC₂, up to ≈ 0.3 wt% and in the presence of uranium, up to ≈ 2.2 wt%, will dissolve. The addition of plutonium increases the limit of replacement both in carbon-deficient and in carbon-rich systems. These findings are generally in agreement with those of French workers [1, 2].

Studies of the U-Pu-C system in the region between 50 and 60 at.% C show the sesquicarbides to be mutually soluble, with the lattice parameters of the solid solutions following Vegard's Law. Plutonium is uniformly distributed between the monocarbide and sesquicarbide phases, but arc melted alloys show some segregation which can only be removed by a high temperature anneal, e.g. 5 hours at 1 800 °C for (U_{0.6}Pu_{0.4})-C. The most marked effect of Pu is the effective stabilization of the sesquicarbide phase; sections of the ternary system incorporating these findings, together with those on the liquidus tem-

peratures, have been proposed. The stabilization of sesquicarbide by plutonium has also been noted in oxygen containing material.

Improved control of composition has resulted in the possibility of specifying a single phase alloy as a fuel and hence a knowledge of the properties of stoichiometric (U,Pu)C is of great interest. Contrary to what might be expected from the work of Pascard [3], and of Rosen [4], it has been found that the lattice parameters of the monocarbide solutions, prepared by annealing arc melted specimens at 1 800 °C, vary linearly with composition, at least between UC and (U_{0.4}Pu_{0.6})C.

The U-C-Fe [5, 6], U-C-Ni and U-C-Cr [5, 6, 7], Pu-C-Fe and U-Pu-C-Fe systems were investigated to provide a basic background to the compatibility studies of carbides with steels. The low melting point eutectics found in the U-C-M systems indicated the possibility of metal bonded carbides. Nickel has been shown to be incompatible with the carbides at equilibrium, and it was observed that whilst Fe and Cr are compatible with UC, Fe-Cr solid solutions containing $\approx 8-98.5$ wt% Cr react to form UFe₂ and Cr₂₃C₆. With stainless steel, Fe-Ni or Fe-Cr eutectics melting at $\approx 1\ 000$ °C can be formed. The ternary compounds UFeC₂, UCrC₂ and U₃Cr₂C₈ (approx. composition) were detected.

Although replacement of $\leq 30\%$ of the U by Pu has relatively little effect on the U-C-Fe system, the Pu-C-Fe system is influenced by the low stability of PuC, eliminating a monocarbide-metal tie line in this system. A further point of difference is the existence of Pu₃C₄Fe₅ in addition to PuFeC₂.

PROPERTIES

Thermal properties

The mean coefficient of expansion of sintered and of arc melted U-C and (U_{0.85}Pu_{0.15})-C, determined dilatometrically, is $11.2 \pm 0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (25-1 000 °C). Expansion is not significantly affected by the method of manufacture and, providing free metal is absent, by variation of the carbon or oxygen contents.

The thermal conductivity (*k*) of UC lies in the range 0.05-0.065 cal/s cm² °C up to at least 1 200 °C. Enhanced thermal diffusivity values have been obtained at higher temperatures for hypostoichiometric alloys, but these do not necessarily result from higher *k* values [8]. Carbon contents of 4.8-5.4 wt% and oxygen contents ≤ 0.2 wt%, have a minor effect on *k* at high temperatures [8] and at room temperature. The thermal conductivity of PuC_{1-x} at 70 °C is between 0.015 and 0.02 cal/s cm² °C, in solution this markedly reduces *k*_{UC} to 0.040 cal/s cm² °C in (U_{0.85}U_{0.15})C; recent work has shown that the temperature coefficient of *k* for (U,Pu)-C alloys is positive [9]. The inclusion of 10 wt% Fe in arc melted compositions raised *k* by about 20% at 70 °C.

The thermal shock resistance of U-C is much superior to that of UO₂.

Mechanical properties

Some mechanical properties of various potential carbide fuels are compared with those of UO₂ in Table 2. The room temperature properties are

Table 2. Mechanical properties of some carbides and cermet

Composition	Compressive strength (tsi)	Hardness (DPN)		
		Room temp.	500 °C	900 °C
UC ₂	40 - 90	450	290	180
U-5.1 wt% C	10 - 30	680	490	320
U-4.6 wt% C	30 - 60	750	500	90 ^a
U-5.5C-5W (wt%)	150	1200	-	-
UC - 10 wt% Fe	95 - 115	620	350	120
U-13.3 Pu-4.72C (wt%) ..	62 - 92	635	195	55
U-13.8 Pu-4.72C (wt%) ..	-	630	200	60
U-13.3 Pu-4.38C-9.3Fe (wt%)	-	615	250	110
UO _{2,00} ^a	60 - 80	750	200	120

^a Sintered material (10.6-10.7 g/cm³).

^b 800 °C.

improved by the presence of Fe or metallic U, but these metals generally have deleterious effects at higher temperatures, though Fe may give some advantages up to 900 °C. Above 1 000 °C, materials free from the metallic phase are strongest in compression, but alloys of high carbon content are weak relative to stoichiometric UC. The results of compression creep tests [10] made at about 1 400 °C are summarized in Fig. 2 in which the effect of U and excess C can be clearly seen. A most significant discovery is that tungsten, in amounts < 1 wt%, reduces the secondary creep rate, of otherwise similar U-C specimens, by a factor of 50-100.

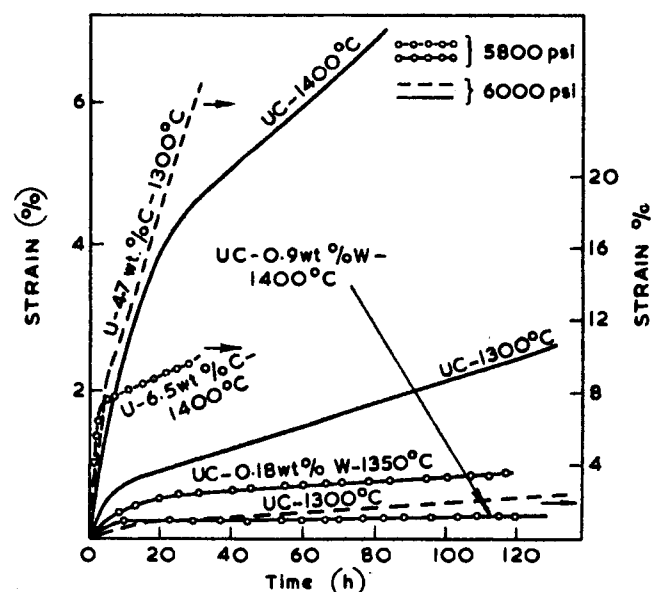


Figure 2. Effect of carbon and tungsten content on creep of U-C (4.9 wt% C unless specified)

Carbide fuel fabrication and performance

By H. Pearlman* and R. F. Dickerson**

Significant effort in the United States on developing uranium carbide as a reactor fuel started in 1958 [1, 2]. Through the support of the USAEC, and more recently the ESADA*** group, uranium carbide technology has been brought to the point of practical demonstration in operating power reactors. The first electricity from fission in uranium carbide was generated in June 1963, when two full-length elements were placed in Core II of the sodium reactor experiment (SRE). This was followed in September 1963 by the insertion of ten full-size carbide elements in the first core loading of the Hallam nuclear power facility (HNPF). In both of these sodium-cooled, graphite-moderated reactors, the carbide fuel element performance has been entirely satisfactory.

It is the binary U-C system that has been of greatest interest, although compositions of uranium carbide with other constituents have also been studied and continue to be of importance.

PROPERTIES OF THE URANIUM-CARBON SYSTEM

Three compounds are recognized in the system: UC, U₂C₃, and UC₂. Some properties of UC are compared in Table 1 with those of UO₂ and uranium metal. A portion of the uranium-carbon phase diagram is shown in Fig. 1 based on [4] with some later additions. The isotropic properties of its cubic structure, the high density, high thermal conductivity

and low parasitic neutron absorption initially attracted attention to UC. Most experience has been gained, however, with compositions having slightly less carbon (hypo-UC) or slightly more (hyper-UC) than the 50 at.% carbon in stoichiometric UC. The photomicrographs (Fig. 1) are typical of polycrystalline material which has been arc-melted and cast. The two-phase hypo-UC at 4.6 wt% C consists of grains of monocarbide, with uranium metal principally in the grain boundaries but also finely dispersed within the grains. The dispersion reflects the high temperature solubility of U in UC [5]. Below about 4.3 wt% C, the U phase in the grain boundaries approaches a continuous network. The two-phase hyper-UC structure at 5.0 wt% C shows UC₂ platelets arranged in a Widmanstätten pattern within the UC grains. The heavy arrows within the diagram indicate fuel compositions and operating temperatures in three different reactors: the 81 MW(e) HNPF; and the projected 1000 MW(e) large sodium graphite reactor (LSGR) and ~200 MW(e) LSGR prototype [6].

UN and UC are isomorphous. There is also evidence that solid solutions of U(C,N,O) exist, in which O and N replace C in the UC lattice [7, 8]. Thus, a system containing less than 50 at.% C may show the UC₂-platelet structure typical of hyper-UC, if the O and N concentrations are high enough. Such material would also demonstrate compatibility behavior characteristic of hyper-UC (see below).

The thermal conductivity of arc-cast carbide shows little dependence on carbon content or temperature.

* Atomics International, Canoga Park, California.

** Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio.

*** ESADA: Empire State Atomic Development Associates, an association of private utility companies in New York.

Table 1. U, UO₂ and UC properties comparison^a

	U metal	UO ₂	UC
U density (g/cm ³)	19.1	9.6	12.97
Crystal structures (transitions, °C)	Orthorhombic Tetrag. (657) Bcc (767)	Fcc (CaF ₂ type) No transitions	Fcc (NaCl type) No transitions
Crystal density (g/cm ³)	Ortho. 19.12 Tetrag. 18.11 Bcc 18.06	10.97	13.63
Melting pt. (°C)	1 133	2 750	2 560 [3]
Thermal cond., (W/cm-°C), at temp. (°C)	0.27 at 100 0.34 at 400 0.44 at 700	0.075 at 100 0.053 at 400 0.033 at 700	0.23, 100 to 700

^a Based on standard sources, and on private communications from H. Deem, BMI, except where noted.

си урана с наружным диаметром 1,27 см в оболочке из циркалоя-2 работали при тепловом потоке 38 млн. ккал/м²·ч при максимальном выгорании около $3 \cdot 10^{20}$ делений/см³. В зонах максимального тепловыделения плавится около 70% двуокиси урана, однако никаких признаков разрушения оболочки не наблюдалось вследствие достаточного уровня теплосъема в теплоносителе.

A/233 Estados Unidos de América

Fabricación y funcionamiento de combustibles de óxido

por S. Naymark y C. Spalaris

En los últimos cinco años se han abordado sistemáticamente en los Estados Unidos, los problemas de proyecto, desarrollo de fabricación y realización de ensayos de funcionamiento de combustibles tipo óxido de uranio, principalmente para reactores de agua y vapor. Se ha realizado un básico esfuerzo en la determinación de propiedades mecánicas y físicas y resistencia a la corrosión de los componentes individuales de los elementos combustibles, bajo condiciones ambientales de irradiación y refrigeración. Simultáneamente la profusión de los ensayos en pila en diferentes condiciones térmicas y de duración han proporcionado importantes datos de operación y desde el punto de vista de ingeniería sobre muchos tipos de combustibles. Estos datos proporcionan una segura evaluación cuantitativa de los combustibles a base de óxidos con vistas a su aplicación en centrales de potencia de tipo económico. En todos los estudios emprendidos, la información sobre el funcionamiento del combustible, fue precedida por el desarrollo de técnicas de fabricación adecuadas a geometrías específicas del elemento. En general, las técnicas de fabricación se orientaron hacia un incremento del rendimiento térmico, aumento de la vida media de un núcleo dado, disminución de la absorción parásita de neutrones y reducción de costes de fabricación.

Los procesos de fabricación abarcan tanto los combustibles de tipo cerámico en forma de pastillas sinterizadas (de 93-97% de densidad teórica) como en forma de polvo compactado a alta densidad, bien por simple compactado vibratorio (83-89% D.T.) o bien con posterior forjado enfriado (92% D.T.) o en caliente (94% D.T.). Entre los materiales de vaina

empleados para reactores de agua o vapor están las aleaciones de zirconio, aceros inoxidable austeníticos y más recientemente aleaciones de níquel.

El número de elementos combustibles que se han irradiado a grados máximos de quemado comprendidos entre 35×10^{20} fisiones/cm³ y a valores máximos de flujo térmico hasta 700 000 Btu/h ft², ha sido suficiente para tener un significado estadístico. Los estudios se han realizado bajo condiciones ambientales de agua y vapor en el intervalo de temperatura de operación de 550-650 °F, y también en vapor sobrecalentado en el intervalo de temperaturas de la vaina de 1 200-1 300 °F.

Los combustibles de óxido de uranio envainados en Zircaloy-2 han demostrado en general un comportamiento favorable en las condiciones señaladas. Los alentadores resultados previos obtenidos con Incoloy como material de vaina en vapor sobrecalentado han dado lugar a que se haya despertado también el interés sobre este material para vapor a temperatura más baja.

El combustible envainado en acero inoxidable austenítico (18% Cr-8% Ni) en condiciones extremas de funcionamiento, presentó algunos fallos en ensayos en pila, después de unos $1,6$ a $3,7 \times 10^{20}$ fisiones/cm³ de pico máximo de quemado. El ataque del metal fue de tipo intergranular y se produjo tanto en estado no sensibilizado (agua refrigerante) como en condiciones de sensibilización (vapor sobrecalentado). Se formaron grietas en las zonas de alta potencia, indicando una dependencia de las tensiones y del medio de trabajo.

Otros dos importantes hechos se han puesto de manifiesto respecto al funcionamiento de los combustibles.

Los defectos de la vaina provocados y los producidos en servicio, que exponen al UO₂ a la acción del refrigerante, han mostrado que la contaminación por escape de radiactividad al circuito refrigerante es menor que la que en un principio se había pensado. Una vez extraído el elemento defectuoso parece que es depreciable la actividad residual transportada por el refrigerante.

Algunos de los combustibles de óxido de uranio envainados en Zr-2 de 0,5 in de D.E. han estado operando en flujos térmicos de 1 400 000 Btu/h ft² hasta cerca de 3×10^{20} fisiones/cm³ de quemado máximo. No se observa deterioro alguno de la vaina, siempre que se mantenga una adecuada renovación térmica en el refrigerante, incluso con el 70% del UO₂ fundido, en las zonas de flujo térmico máximo.

290-395 °C (550-650 °F), et aussi dans la vapeur surchauffée avec des températures de gaines de 650 à 705 °C (1 200 à 1 300 °F).

L'oxyde gainé de Zircaloy-2 s'est généralement bien comporté dans ces conditions. Les premiers résultats obtenus avec l'Incoloy comme matériau de gainage pour la surchauffe ont été encourageants et ont suscité un certain intérêt pour ce matériau pour la vapeur à plus basse température.

Le combustible gainé en acier inoxydable 18% Cr-8% Ni austénitique dans des conditions poussées, a subi quelques incidents au cours d'essais avec des taux de combustion maximaux de 1,6 à $3,7 \times 10^{20}$ fissions/cm³. L'attaque du métal a été de nature intergranulaire, le matériau étant soit passivé (dans l'eau), soit réactif (dans la vapeur surchauffée). Il y a eu rupture dans les régions de flux thermique maximal, ce qui indique la présence de contraintes et la sensibilité à l'environnement.

Deux autres tendances importantes dans le fonctionnement du combustible ont été mises en évidence: les défauts provoqués ou dus au fonctionnement du gainage, exposant l'UO₂ au réfrigérant, provoquent dans le réfrigérant l'apparition d'une radioactivité beaucoup plus faible que l'on ne s'y attendait. Une fois l'élément fautif retiré, il semble ne rester dans le réfrigérant qu'une activité négligeable; des éléments en oxyde d'uranium gainé de Zr-2 de 1,25 cm de diamètre extérieur (0,5 pouce) ont fonctionné à des flux thermiques d'environ 380 000 cal/h cm² (1 400 000 Btu/h pied carré) pour un taux de combustion de 3×10^{20} fissions/cm³. Avec environ 70% de l'UO₂ fondu aux endroits de puissance thermique maximale, il n'y a aucun indice de détérioration du gainage tant qu'il y a échange de chaleur convenable dans le réfrigérant.

A/233 США

Изготовление и свойства окисного топлива

Ш. Неймарк, К. Н. Спаларис

За последние пять лет в США проводились систематические исследования по составлению, изготовлению и испытанию разных видов окисного топлива типа окиси урана. Основные усилия были направлены на определение физических, механических и коррозионных свойств отдельных составляющих этого топлива как при облучении, так и в условиях воздействия теплоносителя. Подробные внутриреакторные исследования при разных тепловых режимах и разной длительности кампании реактора дали возможность получить много технических данных по различным видам топлива. Эти данные дают надежную количественную оценку окисных топлив, предназначенных для экономичного использования в реакторах атомных электростанций. Во всех проведенных исследованиях изучение свойств топлива предшествовало

разработке процессов изготовления топлива специальной геометрии. Вообще разработка методов изготовления топлива преследовала цель повышения теплового к. п. д., увеличения срока службы топливного стержня, уменьшения паразитного поглощения нейтронов и сокращения затрат на изготовление.

К методам изготовления топлива относятся изготовление гранулированного топлива (93—97% теоретической плотности), прессование порошка до высокой плотности, вибрационно уплотненного (до 83—89% теоретической плотности), либо с последующей холодной (до 92% теоретической плотности) или горячей (до 94% теоретической плотности) обработкой. В качестве материалов оболочки для водного или парового применения используются сплавы циркония, аустенитные нержавеющие стали и сплавы никеля.

Статистические исследования показывают, что значительное количество тепловыделяющих элементов было облучено до максимального выгорания $35 \cdot 10^{20}$ делений/cm³ при максимальных значениях теплового потока до 321 000 ккал/м² · ч · °C. Исследовались как водная, так и паровая среда (при температуре от 287 до 343 °C), а также среда перегретого пара при температуре 649—704 °C.

Окисное топливо в оболочке из циркалоя-2 в указанных условиях применения обладает в общем хорошими характеристиками. Получены также первые благоприятные предварительные результаты по использованию сплава инколой в качестве материала оболочки топлива, работающего в условиях перегрева, это вызвало интерес к его применению в среде пара более низкой температуры.

Топливо в оболочке из нержавеющей аустенитной стали (18% Cr, 8% Ni), испытанное при работе внутри реактора под нагрузкой при максимальном выгорании от 1,6 до $3,7 \cdot 10^{20}$ делений/cm³, обладает тенденцией к разрушению.

Металл как в несенсибилизированных (при водном теплоносителе), так и в сенсибилизированных условиях (с перегретым паром) подвергался межкристаллитной коррозии. Растрескивание отмечалось в зонах максимального тепловыделения, указывая на зависимость таких повреждений от напряжения и от условий окружающей среды.

Отмечаются также две другие важные особенности топлива. Дефекты в оболочке, как происшедшие в ходе эксплуатации, так и причиненные намеренно, в результате которых двуокись урана подвергается прямому контакту с окружающей средой, являются причиной утечки радиоактивности в теплоноситель, однако загрязнение теплоносителя оказывается значительно меньшим, чем предполагалось. После удаления дефектного тепловыделяющего элемента в теплоносителе, очевидно, остается самое минимальное количество радиоактивности. Некоторые топливные стержни из оки-

REFERENCES

1. Naymark, S., and Pashos, T. J., APED-4265, 17 October 1963.
2. Daniel, R. C., Bleiberg, M. L., Meieran, H. B., and Yeniscavich, W., WAPD-263, September 1962.
3. Lees, E. A., GEAP-3918, 21 May 1962.
4. Miller, R. S., and O'Leary, W. J., TID-7637, 298/328, 1 October 1962.
5. Winchell, R., YAEC-159, 15 June 1960.
6. Handwerk, J. H., Hoenig, C. L. (in Belle J. ed.) *Uranium Dioxide*, USAEC, July 1961.
7. De Boskey, W. R., Babcock and Wilcox Company Report BAW-197, December 1962.
8. Wolfe, R. A., et al., WAPD-211, October 1960.
9. Paprocki, S. J., et al., BMI-1374, 28 August 1959.
10. Evans, E. A., Hanford Atomic Products Operation, HW-76300, October-December 1962.
11. De Hollander, W. R., GEAP-4032, March 1962.
12. Murtha, B. E., and Chernock, W. P., CEND-186, December 1963.
13. Ryer, C. M., GEAP-3891, 10 April 1962.
14. Lingafelter, J. W., GEAP-3775, July 1961.
15. Center, C. E., Feinroth, H., and Yingling, J. E., WAPD-260, August 1962.
16. Lustman, B., et al., *Nucleonics*, 19 58 (1961)
17. Baroch, C. J., APED-4262, September 1963.
18. Stiefel, J. T., Feinroth, H., and Oldham, G. M., WAPD-TM-390, April 1963.
19. Bleiberg, M. L., Berman, R. M., and Lustman, B., *Radiation Damage in Reactor Materials*, 319/428, IAEA Vienna (1963).
20. Brutschy, F. J., *Transport of Materials in Water*, Atomic Energy Canada Ltd, AECL-1265 (1961).
21. Spalaris, C. N., *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, 4, 146 (1961).
22. Lees, E. A., GEAP-4400, October 1963.
23. Naymark, S., et al., GEAP-3483, 12 July 1960.
24. Notley, J. F., and Robertson, J. A. L., *Nucleonics*, 19, 77 (1961).
25. Millhollen, M. K., Horn, G. R., and Bates, J. L., HW-70315, June 1961.
26. Williamson, H. E., and Hoffmann, J. P., GEAP-4481, October-December 1963.
27. Asher, R. C., and Cox, B., *The Effects of Irradiation on the Oxidation of Zirconium Alloys*, in *Corrosion of Reactor Materials*, 2, pp. 209/221, IAEA Vienna (1962).
28. Spalaris, C. N., *Nucl. Sci. and Engng*, 17, 381 (1963).
29. Baily, W. E., *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, 5, 468 (1962).
30. Anderson, W. K., Beck, C. J., Kephart, A. R., and Theilacker, J. S., *Reactor Structural Materials*, Part IV, p. 62, *Zirconium Alloys*, ASTM Special Technical Publication, 314 (1962).
31. Klepfer, H. H., and Spalaris, C. N., *Nuclear Metallurgical (AIME)*, 7, 7 (1960).
32. Yankee Core Evaluation Programs Quarterly Progress Report, Sept. 30, 1963, MCAP-6056. Also *Yankee on the Line*, *Nucleonics*, 19, 53 (1961).
33. Lacy, C. E., Knolls Atomic Power Laboratory, Private Communication, September 1963.
34. Caskey, Jr., G. R., Cole, G. R., and Holmes, W. G., CEND-153, vol. II, December 1961.
35. Spalaris, C. N., and Megerth, F. H., *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, 6, 12 (1963).
36. Lyons, M. F., et al., GEAP-4264, 31 October 1963.
37. Reynolds, M. B., *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, 5, 471 (1962).
38. Spalaris, C. N., *Nucleonics*, 21, 41 (1963).
39. Pashos, T. J., Dehalas, D. R., and Keller, D. L., *Irradiation Behavior of Ceramic Fuels*, P/240, this volume.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/233 États-Unis d'Amérique

Fabrication et performance des combustibles à oxydes

par S. Naymark et C. N. Spalaris

On a cherché systématiquement aux États-Unis, au cours des cinq dernières années, à définir les formules, mettre au point la fabrication, et essayer en fonctionnement les combustibles d'oxyde d'uranium essentiellement pour les réacteurs à eau et à vapeur. L'effort fondamental a porté sur la détermination des propriétés physiques, mécaniques et de corrosion sous irradiation et dans les conditions créées par le milieu réfrigérant pour les divers composants du combustible. En même temps, les essais en pile dans différentes conditions thermiques et opérationnelles ont fourni nombre de données sur le fonctionnement et la valeur mécanique de nombreux types de combustibles. Ces données permettent d'évaluer avec confiance et de façon quantitative les oxydes combustibles destinés à des centrales économiques. Dans toutes les

recherches, l'étude du fonctionnement du combustible a suivi la mise au point de techniques de fabrication adaptées à des géométries spécifiques. En général, les techniques de fabrication avaient pour but d'augmenter la puissance thermique et la durée de vie d'un cœur donné, de réduire au minimum l'absorption parasite de neutrons, et de réduire le coût de la fabrication.

Les procédés de fabrication comprennent le combustible en pastilles céramiques (93-97% de la densité théorique) et la poudre à compacter de haute densité, que l'on peut compacter par vibration (83-89% DT) ou par travail à froid (jusqu'à 92% DT) ou à chaud (jusqu'à 94% DT). Les gainages utilisés pour l'eau et pour la vapeur comprennent les alliages du zirconium, les aciers inoxydables austénitiques, et, plus récemment, les alliages de nickel.

On a irradié des nombres statistiquement significatifs d'éléments combustibles jusqu'à des taux de combustion maximaux de 35×10^{20} fissions/cm³, à des flux thermiques maximaux de 190 000 cal/h cm² (700 000 Btu/h pied carré). On a travaillé dans l'eau et la vapeur dans le domaine de températures de

Table 9. Irradiation results from superheat fuel

Fuel cladding	Peak heat flux (Btu/h ft ²)	Average exposure (MWd/t U)	Power cycles	Remarks
Annular fuel 1.25 in od, 0.75 in id, 0.028 in thick cladding:				
Inconel	362 000	2 320	63	3 Segments No failure after 135 days
Incoloy ^a	398 000	2 570	63	2 Segments No failure after 135 days
304SS	325 000	410	18	Failed after 29 days
Rod type, 3-rod cluster, 0.438 in od, 0.016 in thick cladding:				
Incoloy (2 rods)	270 000	1 810	45	No failure after 105 days
347	270 000	1 810	45	No failure after 105 days

^a Reached 445 000 Btu/h ft² maximum heat flux - Peak exposure = Average exposure × 1.4.

of 304SS resulted in longer life (105 days) than with annular rods.

EXPLORATORY EXPERIMENTS

Fuel elements irradiated with molten core in the UO₂

Fuel elements that are used in power reactors are designed for UO₂ pellet centerline temperatures below the melting point of UO₂ (2 805 ± 15 °C). Fuel elements operating with molten UO₂ were studied in a loop at GETR under a joint USAEC-EURATOM program [36, 39]. Adequate subcooling of water was provided to overcome heat transfer limitations. This permitted fuel heat fluxes up to 1.4 × 10⁶ Btu/h ft². Fuel elements tested were 0.5 inch in diameter, 30 in long, using both pellets and compacted powder sheathed in 0.030 inch Zr-2. Conclusions derived from initial experiments indicated that solid pellet fuel rods were subject to diametral swelling when operating with molten centers. Powder-filled (90% dense) rods swelled more than pellet-filled rods at similar performance levels because of the lower effective thermal conductivity for powder. When free volume was provided through the use of hollow UO₂ pellets or 85% density compacted powder, swelling was avoided and operation continued before failure at 1.4 × 10⁶ Btu/h ft² to average burn-ups of 5 300 MWd/t U for pellets and 10 600 MWd/t U for powder with numerous intermittent power cycles. During shutdown, UO₂ appeared to concentrate at the lower end of the fuel rod. Rod swelling was prevented by regulated (gradually increasing) power rise that allowed axial relocation of UO₂ in the fuel elements after each shutdown.

CONCLUSIONS

The inherent simple fabrication processes and low costs of rod type UO₂ fuel make it sufficiently attractive that it is used almost exclusively for all low-enrichment water and steam cooled reactors.

The minimization of fuel cycle costs favor high surface heat fluxes (in the range of 500 000 Btu/h ft²), large fuel diameters, nonsegmented full core length fuel, average fuel burn-up in the range of 20 000 MWd/t U (50 000 maximum), and either Zircaloy or

thin clad stainless steel cladding for neutron economy.

Zircaloy-2 clad rod fuel has been operated satisfactorily to maximum burn-up of 16 000 MWd/t U at peak heat fluxes of 510 000 Btu/h ft², and tests are continuing.

Heavy walled freestanding fully annealed stainless steel rods have operated satisfactorily to 27 000 MWd/t U maximum and peak heat fluxes of 446 000 Btu/h ft².

Thin clad non-freestanding stainless steel has shown intergranular stress-induced corrosion at average burn-ups less than 10 000 MWd/t U and high heat fluxes. Exact cause of the failure mechanism is still under investigation.

The use of a thin cladding of Incoloy to extend the performance appears promising in the light of tests run under elevated-temperature superheat conditions.

Pelleted and compactible UO₂ powder fuel has performed satisfactorily to date. With Zircaloy clad rod fuel, the relative performance of these two fabrication types has not been determined since neither has been tested to the point of failure initiation. With a stressed thin cladding of stainless steel, susceptibility to intergranular failure appears to override any fabrication permutations tested.

Zircaloy clad plate type UO₂ fuel has been used in operating power reactors primarily with highly enriched fuel. Limiting life occurs due to irradiation swelling of the UO₂ or by formation of a fission gas gap at the fuel cladding-meat interface and resultant strain on the cladding. For the long life (50 000-70 000 MWd/t U maximum) desired in applications, satisfactory performance has been experienced with 1093 °C center temperature for 1/4 in wide platelets with 96% TD of the UO₂.

Operation of UO₂ fuel with a cladding defect of the type normally found in fabrication releases fission gases at a rate four orders of magnitude lower than that allowable from the stack effluent of an open cycle reactor. Gross in-service fuel failure releases activity at least two orders of magnitude lower than the stack limit, regardless of whether pelleted or powder fuel are used. Once the faulty fuel is removed, the system tends to show no memory of further radioactivity release.

drawn below the earliest recorded failures for 4 mil nominal gap and for a zero gap. Failure occurred at the highest heat flux region in all cases, an indication of stress being a strong contributor to the mechanism involved. Once initiated, localized cracking progressed rapidly. Inreactor failures of Type 304SS clad fuel were also reported by Caskey [34].

FISSION GAS RELEASE FROM UO_2 FUEL

In designing fuel rods, a void plenum should be provided to accommodate the fission gases. The release of fission gases at high temperatures has been studied in a series of experiments in GETR and VBWR [35], Fig. 3. Each fuel rod contained 1 kg

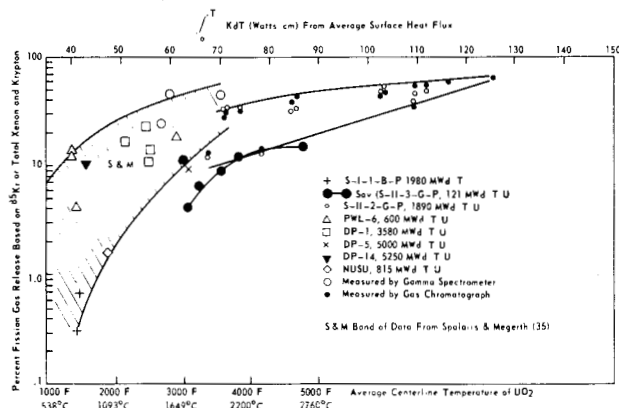


Figure 3. Fission gas release as a function of integrated thermal conductivity and temperature

of UO_2 , the operating heat fluxes were 130 000 to 420 000 Btu/h ft², and the accumulated exposures were up to 5 000 MWd/t U. Data points above 2 200 °C were obtained from another experiment [36]. Central fuel rod temperatures above 2 800 °C are not meaningful as the UO_2 migrated toward the cooler rod regions and voids appeared. Also, a large portion of the fuel volume was molten in these experiments. The two groups agree well when one considers the accumulation of possible errors in gas collection, analysis, and fabrication differences between different batches of UO_2 . Levelling off effects after 2 800 °C can be attributed to gases trapped in resolidified UO_2 .

Fission gas release was measured *in situ* in fuel while being irradiated in the VBWR by Reynolds [37], who used a pressure equalizing transducer. Pressure from fission gases was found to be directly proportional to the fuel volume fraction operating at temperatures above 1 600°C, and negligible below this temperature. These results are in agreement with those obtained from post irradiation punctures, in Fig. 3.

Fission gas release from platelets of UO_2 have been extensively studied at Bettis Laboratories [2, 19]. The values obtained exhibited a dependence on fission depletion similar to that found in volume changes discussed earlier.

PERFORMANCE OF FUEL ELEMENTS FOR NUCLEAR SUPERHEAT STEAM REACTORS

Experiments in nuclear superheat environment

The desirability of adding superheating to boiling water reactors stems from an expected increase in power plant efficiency from the present 30 to 31% to approximately 37%. The UO_2 temperatures are similar to those encountered in fuels used in water-cooled reactors, and the length of exposures desired are 15 000 to 20 000 MWd/t U. Pioneering fuel irradiations experiments were initiated during mid-1959 in a single element loop in VBWR. Later in 1962 a multi-channel loop permitted simultaneous testing of nine fuel elements. Steam was taken from the boiling water portion of the core and superheated to 455 to 510 °C.

In three separate tests, it was demonstrated that annular geometry fuel elements sheathed in Type 304SS were subject to rapid localized corrosion of the type indicated in Fig. 4. These jacket failures were

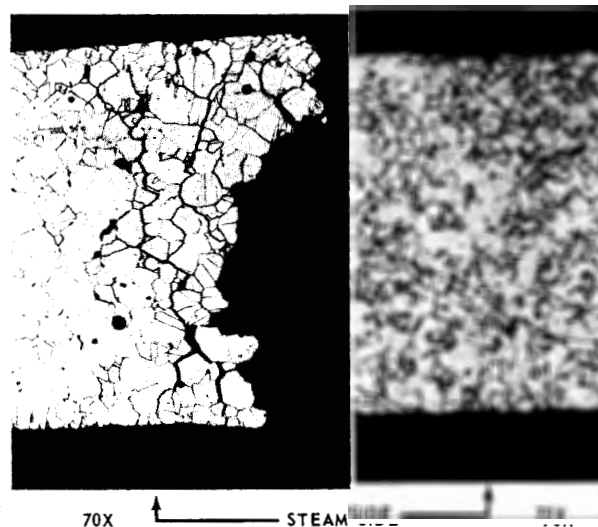


Figure 4. Type 304 cladding failure in VBWR superheat loop, compared to sound Incoloy sheath exposed under identical conditions

attributed to stress-corrosion attack, probably assisted by the presence of chloride ions. The next phase of the experimental work has concentrated toward (a) reducing stresses in fuel design, (b) increasing environmental chemistry surveillance, and (c) selecting sheath materials less susceptible to stress corrosion [38]. Materials selected were: Incoloy, Inconel, Type 300 series SS (310, 304) prepared by vacuum melting to reduce nitrogen content to <100 ppm, and Hastelloy X (42%Ni, 22%Cr, 9%Mo, remainder Fe).

Irradiation results are listed in Table 9. Significant facts gathered were: (a) Incoloy and Inconel clad fuel elements performed satisfactorily without clad failure for 135 days, whereas a Type 304SS clad element failed within 29 days; (b) a reduction of clad stresses by using smaller diameter fuel rods

Table 8. Fuel irradiation experiments using 304 stainless cladding

Place of irradiation and reactor program	No. of rods	Rod od (in)	Cladding thickness ^a (in)	Peak heat flux $\times 10^{-6}$ (Btu/h ft ²)	Average exposure ^b (MWd/T U)
A. Fuel segments containing pellets:					
Dresden, Development	216	0.489	0.011, 0.017	2.95	7 400
VBWR, Dresden Core 2	86	0.560	0.022, 0.025	5.50	8 900
VBWR, Savannah Core 1	64	0.500	0.035	3.30	5 800
VBWR, Savannah Core 2	107	0.568	0.025, 0.033, 0.046	5.50	8 900
VBWR high power density	264	0.385, 0.400	0.005 to 0.017	4.80	9 000
VBWR, fuel cycle	802	0.360-1.375	0.011 to 0.065	5.35	10 000
ETR, Yankee Core 1	6	0.332, 0.336	0.015, 0.021	2.96	—
GETR, Indian Point Core 1	9	0.304	0.020 (300 ppm B)	5.60	1 180
EBWR, Elk River, Prototype fuel	25	0.453	0.020	0.85	570
B. Fuel segments containing powder^c:					
Dresden development	108	0.489	0.017	2.75	6 000
VBWR, high burn-up	142	0.250	0.028	4.10	20 000
VBWR, fuel cycle	36	0.385, 0.485	0.005 to 0.015	4.61	4 200
VBWR, high power density	129	0.400, 0.425	0.008 to 0.016	5.27	4 800
HAPO	9	0.565	0.008, 0.010, 0.015	2.79	1 245
ORNL compacted fuel	28	0.500	0.035	2.00	10 000
Savannah River fuel	15	2	0.020	2.25	—

^a Pellet and jacket gaps investigated were 0.0 to 0.013 in.

^b Leading assembly.

^c UO₂ density varied from 53 to 95% TD.

Experiments with purposely defected cladding

The exploration of fuel performance limits was conducted in VBWR to establish fission product release and fuel performance in general, once a defective fuel segment was present in a core. Three types of cladding defects were studied: (a) a drilled hole or slit ($1\frac{1}{2} \times 0.020$ in slits) made in the fuel during fabrication, (b) microscopic defects taken from the fuel production line (usually rejected at the helium mass spectrometer inspection station at 10^{-8} cm³/sec leak rates), and (c) service failures occurring in the reactor. No differences in behavior of the UO₂ from failures were detected between pellets and vibrationally compacted powder, nor between SS and Zr-2 clad fuel.

Service failures of stainless clad fuel

Fuel cladding failures of Type 304SS in VBWR and Dresden development fuel were manifested as severe, longitudinal intergranular cracks. For Type-304SS in the nonsensitized condition, this mode of failure has not been observed to occur in high purity water except in one other case, which was also in a reactor environment [33]. The details of the fuel failures have been reported [1, 22]. The design of the failed fuel included the following range of parameters: (a) cladding 304SS, commercially annealed and cold worked, (b) initial tensile strength 44 000 to 115 000 psi, (c) diameter 0.360 to 0.480 in, (d) UO₂-cladding diametral gap 0.000 to 0.016 in, (e) cladding wall thickness 0.005, 0.008, 0.010, 0.012, 0.014,

0.018, and 0.020 in, (f) heat flux, 350 000 to 500 000 Btu/h ft², (g) accumulated exposures, average as low as 2 500 and up to 8 700 MWd/t U, and (h) pellets, vibratory compacted and swaged powder.

It was concluded that a strong contributory variable in all of these tests was the use of Type 304SS in a stressed condition. (Out-of-pile simulated tests show similar failure phenomena for other 18%Cr-8%Ni austenitics as well.) Williamson and Arlt correlated maximum heat fluxes (shortly before failure) of failed fuel with accumulated peak exposures in MWd/t U, in Fig. 2, with limit lines

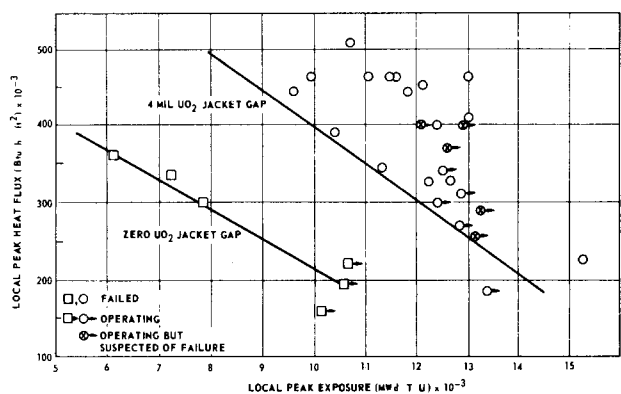


Figure 2. Local peak heat flux (within 500-1 000 hours of failure) versus local peak exposure for 304SS clad UO₂ fuel

Table 7. Power reactor cores with stainless steel clad fuel elements^a

Reactor	Power MWe	Number of rods	Rod od (in)	Cladding thickness (in)	Peak heat flux $\times 10^{-6}$ (Btu/h ft ²)	Average exposure (MWd/t U)
Boiling water reactors:						
Dresden	220	4 900	0.440	0.019,304SS	2.76	4 000
Elk River	20	—	0.452	0.020,304SS	3.13	500
Humboldt Bay	65	8 428	0.463	0.019,304SS	3.65	3 000
Big Rock Point	50	7 392	0.388	0.019,304SS	3.50	3 000
Pressurized water reactors:						
Yankee	185	23 142	0.340	0.021,348SS	4.46	8 000
Saxton	20	1 512	0.391	0.015,304SS	4.44	3 000
	(thermal)					
Indian Point ^b	151	23 400	0.304	0.021,304SS	5.40	3 000
N.S. Savannah	70	5 248	0.500	0.035,304SS	2.77	1 500
	(thermal)					
Selni	270	24 960	0.385	0.015,304SS	—	Under construction

^a USA designed and built power reactors.

^b Electrical 255 MW, 104 MW from fossil superheaters.

Stability under irradiation

Results available from tensile tests indicate that yield strength of Zr-2 increases with irradiation faster than its ultimate strength [30, 31]. Additive effects of hydrogen pickup and irradiation exposures upon cladding ductility have not been studied in detail. In one experiment, hydrogen concentrations of up to 60 ppm had no significant effect upon the mechanical properties of specimens irradiated to $8.1 \times 10^{20}/\text{cm}^2$ (over 0.5 Mev) [31]. Zr-2 irradiated to 10^{21} n/cm² retains about 10% total elongation but has very little uniform elongation.

PERFORMANCE OF FUEL ELEMENTS CLAD IN STAINLESS ALLOYS

Fuel performance in power reactors

Stainless steel alloys have been used extensively as fuel cladding for core loads in pressurized water and boiling water power producing reactors (Table 7). Operation has been satisfactory to date. The second core of Yankee was identical to the first and contained two assemblies from the first core for fuel test. Maximum burn-up in these two assemblies was 27 000 MWd/t U with satisfactory operation. Detailed examination of the cladding from Yankee Fuel Core 1 showed no microstructural changes, an increase in burst strength (80% over the as-fabricated standard), a limited amount of crud at certain locations and no significant structural changes [32]. The average Yankee Core 1 burn-up was about 8 000 MWd/t U and peak was 17 000-18 000 MWd/t U.

To improve neutron economy, thin walled stainless, UO₂-supported, fuel designs have been tested. Nine full-size assemblies with UO₂-supported Type-304SS were irradiated in the Dresden core to exposures of 6 200 to 7 400 MWd/t U average (Table 8). Some cladding sections of these test assemblies cracked intergranularly during reactor exposure. Similar results were found in identical fuel designs tested in

VBWR. The characteristics of the fractures were: (a) cracking incidence was the highest at the maximum heat flux region of fuel elements (stress dependent); (b) fractures occurred at peak fuel exposures of 6 000 MWd/t U or greater, with some near 15 000 MWd/t U, (c) fractures were highly localized and branched; and (d) rate of cracking was rapid.

Fuel performance in test reactors and experimental loops

The most extensive stainless-clad UO₂ fuel irradiation was conducted in VBWR, with additional tests in loops in the MTR, ORR, GETR, and ETR. In tests, summarized in Table 8, the principal objective has been the reduction of parasitic neutron absorption in fuel elements through the use of thin walled stainless steel containing vibrationally compacted or swaged UO₂ or pelleted UO₂.

Experiments with thin cladding

Initial experiments using full-size fuel rods were conducted simultaneously in VBWR and the pressurized water loop in GETR. The thinnest fuel cladding irradiated was 0.005 and 3.385 inch in diameter. After an exposure of these latter rods to 2 500 MWd/t U at 488 000 Btu/h ft², it was found that 4 of the 16 rods tested had failed, three with longitudinal wrinkles and transgranular cracks. One failure was due to a fabrication cladding defect. These failures were mechanical and believed to be associated with a strain cycling mechanism. Experiments with other thin SS claddings were continued in VBWR until it was established that Type-304SS was subject to intergranular failure resulting from stress induced corrosion after exposures of about 6 000 MWd/t U. Tests now being conducted indicate that Incoloy is much less susceptible to stress induced corrosion than 300 series stainless. No in-reactor failures of Incoloy cladding have been observed to date.

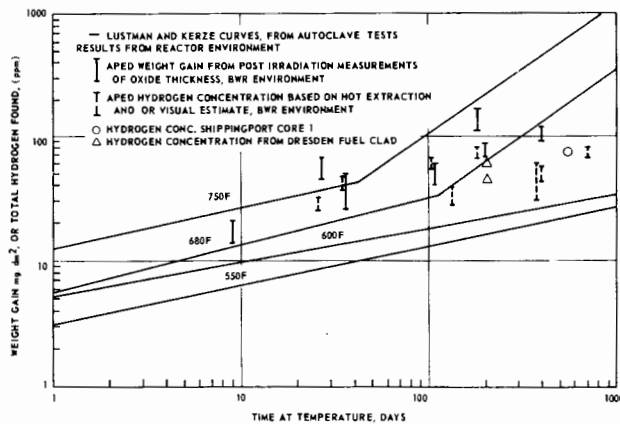


Figure 1. Corrosion behavior and hydrogen pickup of Zircaloy-2. Comparison of autoclave and reactor exposures

cladding or from service failures. Even less UO_2 reacted with the oxygen available in the water, and washout from powder-filled fuel elements has been slight [1, 21, 22].

Early irradiation testing in 1959 revealed a unique mechanism causing fuel failures [23], later studied and reported also by Canadian workers [24]. High fluoride concentrations, 700 to 1000 ppm as CaF_2 , were inadvertently introduced in some of the UO_2 pellets. Microscopic holes through end plugs permitted water to enter the fuel cavity. The steam formed caused pyrohydrolysis of CaF_2 , releasing the fluoride ion that in turn attacked the inside of the cladding. The time of failure was determined to be 14 to 32 h once water entered the fuel cavity. Experiments conducted later in VBWR with purposely drilled holes in Zr-2 or Zr-4 cladding and with pellets containing 35 ppm fluoride, operated at heat fluxes of over 370 000 Btu/h ft² and for \approx 140 days without failure. A Zr-2 clad fuel element was irradiated in the Hanford loop of ETR. After 1000 MWd/t U exposure at 600 000 Btu/h ft² (24 days) an unexplained service cladding failure resulted in about 10% of fuel washout near the failure region ($1\frac{1}{2}$ insplit). This examination indicated the failure consequences from compacted and swaged UO_2 are not different from those involving pelleted UO_2 [25]. During the entire program at VBWR cited in Table 6, only two in-reactor service failures have been experienced from causes other than the presence of fluoride impurities in UO_2 [26].

Corrosion and hydrogen pickup

Hydrogen pickup by zirconium base alloys in a reactor environment is the result of the corrosion reaction of the cladding with the water coolant, and the presence of radiolytically produced hydrogen (decomposition of water). Figure 1 shows the hydrogen pickup and oxidation of Zr-2 in irradiated fuel elements. The orientation and distribution of insoluble zirconium hydride platelets may affect cladding ductility adversely at hydrogen concentrations

considerably less than the present 250 ppm design limit. Normal representative fuel inspected from boiling or pressurized water reactors indicates that up to 13 000 MWd/t U, hydrogen pickup in cladding is identical to that computed from out of reactor (autoclave) corrosion data. Concentrations of hydrogen indicated in Fig. 1 are those obtained during irradiation of fuel elements that did not affect fuel performance. Hydriding failures observed in some zirconium base alloy clad fuel can be traced to factors other than normal corrosion imparted in a reactor environment.

Oxidation of zirconium cladding has not been a serious problem with the zirconium-base alloys used for fuel cladding. If one considers the most pessimistic oxidation rates proposed to be operative in reactor environments, the maximum oxide thickness expected during a period of 3.5 years at 316 °C was computed to be 1.3×10^{-3} in. The observed in-reactor oxidation rates are 8 to 10 times less than this value. Only one batch of material tested at APED behaved as proposed by Asher and Cox's data [27] in regard to weight gain, but its hydrogen pickup was considerably lower than weight gain data would indicate.

Dimensional stability of fuel under irradiation

Fuel rods with UO_2 centerline temperatures near or below the melting point of UO_2 exhibit minor dimensional changes. Longitudinal changes observed have been limited in rod geometries with self supporting cladding [28, 29]. It is believed that cladding restraint upon the UO_2 column is substantial, and that the outer, cooler pellet regions restrain the inner pellet region which deforms plastically. Plastic deformation of UO_2 was shown by indirect measurements to be accelerated also by fission product bombardment [2, 19].

Flat plates of UO_2 at high exposures exhibit considerable volume expansion. This was found to be a function of exposure, density and cladding restraint. Ceramic dispersoids of UO_2 with ZrO_2 , BeO and Al_2O_3 exhibited swelling [19]. Volumetric swelling rates of UO_2 were 0.16% ΔV per 10^{20} fissions/cm³ up to 20×10^{20} fissions/cm³, then 0.7% ΔV per 10^{20} fissions/cm³. Swelling was independent of UO_2 temperature between 760 and 1980 °C, and to exposures up to 36×10^{20} fissions/cm³. Lower platelet densities resulted in lower swelling rates which were attributed to better contact between the UO_2 and cladding, and due to the presence of void volume that accommodated some of the volume change. ZrO_2 - UO_2 plates swelled at 0.7% ΔV per 10^{20} fissions/cm³ up to 35×10^{20} fissions/cm³ after an initial densification to 100% TD at exposures below 6×10^{20} fissions/cm³. Not all swelling may be due to irradiation exposure, because fission gas release (held in internal porosity) is a contributing factor. This has not been studied separately.

Table 5. Power reactor cores with Zircaloy clad fuel elements^a

Reactor	Power MW(e)	Number of rods	Rod od (in)	Cladding thickness (in)	Peak heat flux $\times 10^{-5}$ (Btu/h ft ²)	Average exposure (MWd/tU)
Boiling water reactors:						
Dresden	220	15 500	0.570	0.030	3.46	9 000
Dresden ^b	—	192	0.470	0.025	3.46	7 000
Japan	12	3 460	0.564	0.033	2.96	1 000
Pathfinder ^c	66	7 800	0.348	0.028	3.40	Under construction
KAHL	16	3 200	0.571	0.033	3.38	5 500
Bonus ^c	17.3	4 100	0.500	0.025	3.23	Under construction
SENN	150	17 000	0.535	0.025	3.15	100
Pressurized water reactors:						
Shippingport Core 1 ^d	68	16 400	0.411	0.023	3.43	10 000
Shippingport Core 2 ^e	150	Flat plates	Flat plates 0.100 thick	0.020	6.50	
Carolinas-Virginia ^f	17	1 230	0.490	0.022	4.69	1 000

^a USA designed and built power reactors (Zircaloy-2 alloy).^b Straight through, 9 ft long rods.^c Boiling portion of cores.^d Rod fuel only in blanket region.^e Flat plates in entire core. Seed 0.040 in thick plates with ZrO₂-UO₂.^f Zircaloy-4 clad.Table 6. Fuel experiments in VBWR and PRTR with UO₂ containing Zircaloy clad fuel elements

Reactor program	Number of rods	Clad alloy	Rod od (in)	Cladding thickness (in)	Pellet jacket-gap (in)	Peak heat flux $\times 10^{-5}$ (Btu/h ft ²)	Average exposure ^a (MWd/tU)
1. VBWR initial program ^b	450	Zr-2	0.569	0.030	0.003 to 0.016	4.6	9 500
2. VBWR fuel: ^b							
(a) Fuel cycle program (USAEC)	380	Zr-2	0.424	0.022	0.004 to 0.007	5.1	10 000
(b) Fuel cycle program (USAEC)	16	Zr-4	0.567	0.027	0.009	4.7	2 500
(c) Fuel cycle program (USAEC)	496	Zr-2	0.437	0.028	0.004 to 0.007	3.0	5 800
3. PRTR fuel:							
(a) Swaged hot and cold	800	Zr-2	0.565	0.030	0.00	4.0	4 450
(b) Vibratory compacted ...	38	Zr-4	0.565	0.030	0.00	4.0	1 750

^a Leading assembly.^b Radiation terminated December 1963.

The theoretically calculated hydrogen (assuming 25% pickup) for the 205 days of exposure in Dresden was 40 ppm.

Fuel performance in test reactors and experimental loops

To date, Zr-2 clad fuel rod elements containing UO₂ have accumulated average exposures of 10 000 MWd/t U. A summary of these programs as of 1 January, 1964 is given in Table 6. Irradiation programs performed at Hanford pioneered the use of UO₂ powder compacted or compacted and swaged into Zr-2 or Zr-4 tubes.

Irradiation experiments with plate geometry fuel elements containing UO₂ have been conducted by Westinghouse Bettis Laboratories [2, 18, 19]. The experiments were conducted in pressurized water loops under 1 140 to 2 200 psi and 250 to 280 °C

coolant conditions, at maximum exposures of 127 000 MWd/t U.

Fuel operating with clad defects

It has been established that fuel clad ruptures in the reactor core can be tolerated in relatively moderate numbers; once the ruptured fuel is removed from the core there are no "memory" effects [20]. Uranium dioxide, even though exposed to oxygen-containing coolant in a boiling water reactor, was found to be relatively stable [21]. Similar experience was obtained in pressurized water environment, with both cylindrical and flat plate geometries [18]. VBWR was the first full-size core in which large numbers of purposely defected fuel elements were allowed to operate simultaneously. Upon post-irradiation examination, very little UO₂ fuel was lost in the coolant, either from purposely defected

Table 4. Fabrication parameters for compactible powder processes
(For 0.4-0.5 in diam. rods, SS clad)

	Representative Taylor screen sizes of UO ₂ feed	As loaded density (%)	Red. area (%)	Cold worked	Hot worked at 1 000 °C	Relative labor content of fab. proc. ^a
I. Vibratory compaction:^b						
1. Single screen size particles	—	58-65	—	—	—	—
2. Binary screen size mixture	60% 8 + 10	—	—	—	—	—
	40% 200	82	—	—	—	—
3. Ternary screen size mixture	60% 10 + 14 coarse frac.	88	—	—	—	88%
	20% 48 + 65 medium frac.	—	—	—	—	—
	20% 5 μ fine fraction	—	—	—	—	—
II. Cold swaging:						
1. Single swaging pass	60% 6 + 20	85	20	91 ± 2	—	—
	20% 35 + 65	—	—	—	—	—
	20% 200	—	—	—	—	—
2. Two swaging passes	60% 8 + 24	78-80	25	90-92.5	—	83
	23% 40 + 100	—	—	—	—	—
	17% 5 μ	—	—	—	—	—
3. Three swaging passes	57% 6 + 20	68-73	40	92-94	—	73
	23% 20 + 28 broad banding	—	—	—	—	—
	20% 28 + 100	—	—	—	—	—
III. Cold-hot swaging:						
1. Two pass cold - Third pass hot (1 000 °C)	20 mesh	72	40	88-90	94-95	74
IV. Swaging + hot isostatic Pressing (10 000 psi at 1 000 °C)						
	70w% Fused UO ₂	—	—	81-85	94-96	—
	30w% micronized UO ₂	—	—	—	—	—
V. Hot extrusion (1 875 °C for UO₂ - 760 °C for steel clad)						
	Crushed sintered pellets	—	95	—	97-98	—

^a Labor content of ground pelleted fuel taken as 100%. Cost of UO₂ feed not included.

^b Vibrating single rods. Density achieved with multiple rod vibration 2-3% lower.

scrap, is pressed in a stainless steel can to about 50% TD at 6 000 psi. The can is then evacuated at elevated temperature and sealed. Impaction takes place at 1 200 °C with a ram pressure of ≈ 250 000 psi for steel dies, and up to 400 000 psi for tungsten carbide dies. At the lower pressure 98 to 99% TD is attained; above 99% for the higher pressure.

The high-density compactible powder can be made into fuel rods by a variety of processes:

(a) Vibratory compaction by either electrodynamic or pneumatic vibrations [10-12] in which the fuel rod is either supported directly on the vibrator or suspended vertically from a horizontal bar and the cladding excited transversely;

(b) Vibratory compaction followed by a cold working process; e.g., multiple swaging [3, 13] or tandem rolling, such as is used in calrod fabrication [14];

(c) Vibratory compaction followed by a hot working process such as hot swaging, or by cold swaging with a finishing hot isostatic pressing;

(d) Extrusion of UO₂ powder in its cladding.

The major process and product variables are shown in Table 4.

PERFORMANCE OF FUEL ELEMENTS CLAD IN ZIRCONIUM ALLOYS

Fuel performance in power reactors

The first commercial reactors to make use of a zirconium base alloy (Zr-2) as fuel cladding, Shippingport (PWR) and Dresden (BWR), have achieved average accumulated exposures of about 10 000

MWd/t U satisfactorily. Power producing reactors with Zr-2 clad fuel elements and their respective designs are listed in Table 5. The over-all performance of the cores to date has been outstanding, with only a few fuel failures attributed to either faulty materials used initially, or due to isolated cases of malfunctions in design. Furthermore, failures known to exist in the core for some time did not interfere with the routine plant operations.

Highly depleted fuel rods from the Core 1 blanket at Shippingport were removed [15, 16]. The burn-up of the fuel area examined was 13 000 MWd/t U, operating in the core at maximum heat fluxes of 300 000 Btu/h ft². The rod showed no significant changes in dimensions and the fission gas release was about 0.29% of that theoretically calculated. Hydrogen pickup and oxide film on the coolant side of Zr-2 clad agree well with the values determined from calculation. The hydrogen content was estimated to be 71 ppm* and the oxide film thickness 0.000 059 in.

Post irradiation examinations of fuel removed from Dresden after 12 234 h (510 days) indicated that there had been less than 6 failures. The majority of these failures could be traced to mechanical bowing of individual rods. Detailed post irradiation examination after 4 900 h (205 days) in Dresden revealed the maximum hydrogen concentrations to be 40 to 50 ppm [17] which included the initial concentration (11 to 17 ppm) plus that added during autoclave corrosion (≈ 15 ppm, 3 days at 400 °C).

* Assume 270 °C exposure for reactor environment and 40 ppm estimated at the time of fabrication.

Table 3. Comparison of fuel fabrication economics (%)

	Reference process (pelleted with binder ground to size)	Sinter to final diam	Increase L/D		Press without binder
			X2	X8	
Binder additions + furnace					
dewaxing	20	20	33	29	0
Press and sinter	18	18	—	—	18
Grind and align	18	3	18	18	18
Clad preparation, rod loading, assembly	44	44	44	44	44
Total direct labor costs	100	85	95	91	80
Maximum savings	—	15	5	9	20

Sintered ceramic pellets or platelets

Ceramic grade UO_2 is usually converted to a free-flowing granular feed material by ball milling or other mechanical mixing with a binder such as paraffin, polyvinyl alcohol, camphor, or polyethylene glycol. A small quantity of lubricant such as 0.2% sterotex is added and the UO_2 is then cold pressed at 25 to 45 tsi to form a green pellet with a density of 6 to 7 g/cm³. A two-stage furnace process removes the binder (at \approx 600 to 800 °C); this is followed by sintering at 1 600 to 1 700 °C for 1 to 4 h in either a hydrogen or a mixed hydrogen-nitrogen atmosphere. Normally, pellets are centerless ground to diameter by removing a few thousandths of an inch. Many modifications to the basic pellet process have been investigated to reduce fabricating costs; these include:

(a) With more active powders, densities between 94 to 96% can be attained without using a wax binder before cold pressing. This removes the ball milling and furnace dewaxing steps from the process. The relatively large shrinkage, however, associated with pressing without binder increases the difficulty of meeting the dimensional tolerances or requires more final grinding.

(b) Increasing the length to diameter ratio tends to reduce fabrication costs if "hourglassing" or "tapering" can be avoided. L/D ratios of 3.5:1 have been achieved for a pellet diameter of 0.370 in. They have been attained with less than 0.001 in taper and \pm 0.001 in of hourglassing [3].

(c) Miller [4] reports fabrication of long extruded pellets with a L/D of 12 to 24:1 by mixing ceramic grade UO_2 into a wet paste with plasticizers and densifiers, extruding at room temperature, oven drying at 80 to 90 °C, and sintering for about 1½ h at 1 550 to 1 600 °C. Sintered density is 95 to 98% TD after final grinding.

(d) When a non-freestanding cladding is used over pelleted fuel, the sheath must be fabricated in close contact with the supporting pellet column. Lees [3] has accomplished this by loading the fuel into the cladding with a nominal gap for easy fabrication (about 0.003 in) and then cold swaging with either nylon or steel dies.

From information developed by Winchell [5] and the authors, the comparison of direct labor costs associated with some of the process variations discussed are shown in Table 3.

The two principal mixed oxides used with UO_2 for power reactor fuel have been ThO_2-UO_2 and ZrO_2-UO_2 . ThO_2 (\geq 90 wt%) - UO_2 solid solutions have been prepared for pelletizing by methods described by Handwerk and Hoening [6] and De Boskey [7].

The processes for fabricating platelet fuel clad with Zircaloy which have been evolved for production size quantities are described by Wolfe [8] and Paprocki [9]. Fuel platelets of either UO_2 or ZrO_2-UO_2 (with 4 wt% polyvinyl alcohol as binder) are cold pressed and sintered at 1 750 °C. Density is in the range of 85 to 90% TD. After grinding to size, the platelets are resintered at 1 700 °C to reduce the surface area to about 50 cm²/g and to densify the oxides around internal open pores, up to 98% TD. Compartment geometries have been made in the range of 0.030 to 0.160 in thick, 1/8 to 1/2 in wide, and 1.5-6 in long.

Annular-type oxide fuel has been used in the initial ESADA-EVESR core. The fuel was formed from two 0.028 in thick concentric tubes of cladding over hollow sintered UO_2 pellets. The maximum gap permissible for preventing instability collapse of the outer cladding during reactor service was 0.002 in accomplished by swage reducing the outer cladding with nylon swaging dies. The gap between the inside surface of the pellets and the outer surface of the cladding was reduced to $<$ 0.002 in by hydrostatic pressing the completed rod at room temperature and 4 000 psi.

Compacted powder

Compactible powder rod fuel has been under development during the past 3 to 4 years to reduce fabrication costs, to provide a simplified fabrication process suitable for handling plutonia-urania mixtures, and to provide a more easily variable final fuel powder density. Basically, a high particle density (98 to 100% TD) UO_2 of selective mesh size, and low entrapped gas content is needed as the starting feed stock. Processes evolved to provide this feed are:

(a) Fused UO_2 is normally made by melting UO_2 feed stock with a carbon electric arc in an air atmosphere with an outgassing step following the melting.

(b) Brite and Sump [10] use a high-energy impact process with a DynaPak high velocity forming machine. UO_2 powder, such as pulverized sintered

Table 2. Fuel cycle economics

For average life (MWd/t U) of:	7 000	10 000	15 000	20 000
A change of:				
1 000 MWd/t U	0.4 M/kWh	0.12	0.05	0.02
10% fuel rod thermal output	0.1	0.06	0.04	0.03
5% plant down time	0.22	0.22	0.22	0.22
\$5/lb U fabrication costs	0.2	0.14	0.1	0.07
non-segmented fuel	—	—	0.5	—
from 0.4 to 0.5 in diam fuel	0.4	0.3	0.22	0.17

Original fuel designs limited the central fuel temperature below the melting point of the oxide. However, the concept of operating oxide fuel with an appreciable fraction of the volume in the molten state seems feasible. Fuel geometries which have been used are as follows.

Cylindrical rod design

The solid rod (0.3 to 0.6 in od) is used for most slightly enriched fuel for water, saturated steam, and superheat reactors. Pelleted (91 to 97% TD) rod fuel is the present design. High density compactible powder (82 to 98% TD) is under development. Where the cladding is sufficiently strong to withstand coolant pressure, a gap is maintained between it and the oxide. When the cladding thickness is reduced below freestanding, as is necessary to improve neutron economy for stainless steel (SS) and nickel alloys, the cladding is formed directly over the oxide with either no gap or a small gap to preclude wrinkling of the cladding under thermal cycling.

Uranium dioxide is used most extensively as the fissionable material, although 90+ wt% ThO₂-UO₂ has been used as the prime fuel load in two power reactor cores.

Plate-type fuel elements

This fuel design is being used primarily for the seed and blanket concept [2]. Urania cermets of this type are used in some military reactors. The sintered platelets (86 to 98% TD) containing the fissionable material, either as UO₂ or UO₂ in solid solution with ZrO₂ or ZrO₂ + CaO₂, are placed in a "picture frame" of cladding metal and fabricated by bonding. Multiple platelets are assembled into structures and conform to the thermodynamic and hydraulic requirements. Platelet thicknesses vary between 0.040 and 0.100 in for present designs. At surface heat fluxes of about 500 000 Btu/h ft², maximum fissionable material temperatures in the range of 1260 °C are attained. Because released fission gases and volumetric distortion of the fuel under irradiation must be accommodated within the fuel compartment, the flat plates are designed to keep oxide temperatures below the recrystallization point.

Annular cylinders

Annular cylindrical fuel has been considered in some superheat applications for two-pass flow, where

sintered annular rings are sheathed in metallic cladding. Because of the reduced metal strength at elevated temperatures, the large diameter, and the desire for minimal cladding thickness for neutron economy, the cladding is designed to be completely supported by the oxide during operation.

For pressurized water and saturated steam reactor applications where the maximum cladding surface temperature is between 316 and 360 °C the cladding is either a Zircaloy* alloy or austenitic 18% Cr-8% Ni SS (ASTM 304, 304 LC, 347, 348). More recent testing has been started with Incoloy 800**. The prime design demands for the cladding are adequate strength, acceptable corrosion resistance to general and local attack, low macroscopic neutron absorption cross section, and low fabrication costs. For superheat applications with a sheath temperature in the 675 °C range, Types 304 and 310 SS, Incoloy, Inconel,*** and some of the other high nickel alloys have been used. The elevated temperatures eliminate the present zirconium alloys from consideration.

A summary of the fuel cycle economic incentives and incremental gains resulting from separately improving the key fuel parameters, assuming there are no other detrimental effects or limitations from such improvement, is shown in Table 2.

FUEL FABRICATION

Fabrication processes are selected to minimize manufacturing costs and yet lead to a product that meets required performance standards.

In preparing natural UO₂, the uranyl nitrate hexahydrate is denitrated followed by a hydrogen reduction. For the enriching plants, this process has been used for conversion to UF₄. It is also applied where natural UO₂ is used as reactor fuel. For enriched UO₂, the ammonium diuranate process is normally used. About 10% of the fuel fabrication cost is associated with the conversion of the enriched UF₆ to UO₂. Here, the hexafluoride is hydrolyzed with water, precipitated with ammonia to form the ammonium diuranate, and then thermally decomposed and reduced in wet hydrogen to yield UO₂.

* Zr-2: 1.2-1.7% Sn, 0.07-0.20% Fe, 0.05-0.15% Cr, 0.03-0.08% Ni. Zr-4: 1.2-1.7% Sn, 0.18-0.24% Fe, 0.05-0.15% Cr, <0.007% Ni.

** Incoloy 800: 32% Ni, 21% Cr, 1.0% Mn, 0.1% C, remainder Fe.

*** Inconel: 76% Ni, 15% Cr, 7% Fe.

Oxide fuel fabrication and performance

By S. Naymark and C. N. Spalaris*

During the past five years, in the United States there has been a systematic approach to design formulation, fabrication development, and performance testing of uranium oxide type fuels. Sufficient data are available to allow a quantitative evaluation of oxide fuels for use in economic central-station power applications. The extensive scope of this program includes:

(a) Over 130 000 Zircaloy and stainless steel clad UO_2 fuel rods have been irradiated in operating water and steam cooled (260-316 °C) power reactors. Maximum exposure attained is about 28 000 MWd/t U; maximum heat fluxes are about 350 000 Btu/h ft² for Zircaloy clad fuel and 450 000 for stainless clad fuel. Four major fabrication processes have been used.

(b) Over 4 000 developmental fuel rods representing 37 different fabrication processes have been irradiated in water and steam cooled test reactors and loops. Maximum exposure attained was 16 000 MWd/t U and 1 435 000 Btu/h ft² peak heat flux. Plate UO_2 fuel has been irradiated in test loops to 127 000 MWd/t U exposure.

(c) More recently, oxide fuel elements have been irradiated to 3 600 MWd/t U maximum at 445 000 Btu/h ft² heat flux in superheat steam (510 °C) test reactor loops.

Studies were directed towards improving thermal output, increasing life span, minimizing parasitic neutron absorption, and reducing fabricating costs.

This paper surveys the design concepts considered and the fuel fabrication techniques developed to produce these concepts, evaluates performance limits

and effect on fuel cycle economics of the data obtained from reactor testing, and delineates areas of future improvement.

DESIGN CONSIDERATIONS

All central-power-station water-cooled reactors in the United States are oxide fuelled. The range of coolant environmental conditions in which fuel has been performance-tested in these reactors is listed in Table 1.

For water-cooled reactor fuels, design life is a compromise between excess reactivity that can be controlled and minimum fuel cycle costs. High fabrication and reprocessing costs favor longer reactor residence time; high enrichment and interest charges favor shorter fuel life. For slightly enriched fuel rods, present trends indicate an optimum of about 15 000 to 20 000 MWd/t U average for first cores and 20 000 to 25 000 MWd/t U for equilibrium cores [1]. With a maximum-to-average burn-up ratio of about 1.5 to 2.0 for most water-cooled reactors, burn-up of up to 50 000 MWd/t U maximum must be verified in test programs. Where highly enriched seed and natural uranium blanket concepts are used, maximum burn-up is designed in the range of 60 000 MWd/t U [2].

Fuel cycle economics favor a maximum thermal performance compatible with the heat removal limitation of the coolant. Many prototype fuel elements with heat fluxes of about 500 000 Btu/h ft² have been tested in pressurized water, boiling water, and superheat steam environments. (Higher heat fluxes up to about 1 500 000 Btu/h ft² have been demonstrated in special tests.)

* General Electric Company, San Jose, California.

Table 1. Coolant environmental conditions

	Reactor coolant		
	Boiling water	Pressurized water	Superheat steam
System pressure (psi)	≈ 1 000	1 200-2 000	600-1 000
Max. coolant temperature (°C)	288	285	370-570
Max. cladding surface temperature (°C)	316-330	316-360	675
<i>Coolant chemistry:</i>			
pH	5.4-8.1	7.0-10.5	—
O ₂ (ppm)	0.3 in water ≈ 20 in steam	<0.05	20-30
H ₂ (ppm)	—	140-330	2-3
Cl (ppm)	0.01-0.05	<0.05	<0.02

что и стержни из смеси окиси бериллия и двуокиси урана.

Облучение стержней, содержащих топливо, продолжается. Обсуждаются результаты облучения карбида кремния, не содержащего топлива.

A/152 Reino Unido

Elaboración de combustibles dispersados en la UKAEA: trabajos preliminares

por F. S. Martin *et al.*

La memoria examina las razones para la elaboración en el Reino Unido de combustibles no metálicos dispersados en materiales cerámicos, y el estado de los trabajos sobre el particular. Se han seleccionado dos sistemas para estudios detallados: una dispersión de dióxido de uranio denso en óxido de berilio, y una dispersión de carburo de uranio revestido en carburo de silicio.

Los estudios de sinterización realizados con polvos de BeO de tipo comercial muestran que es imposible obtener de manera uniforme un producto de alta densidad, elevada resistencia y grano fino. Por ello, se ha ideado un procedimiento que permita producir polvos adecuados para esta finalidad. Comprende la precipitación de sulfato de berilio en forma de cristalitas de tamaño reducido y su calcinación en condiciones bien determinadas. Se han caracterizado por métodos físicos éste y otros polvos; los estudios de permeabilidad han permitido aclarar el mecanismo de sinterización en piezas compactas de BeO.

Se construyen probetas de combustible UO_2/BeO extruyendo una barra de la mezcla simultáneamente con un revestimiento de BeO puro. Después de la sinterización, los extremos expuestos se cierran pren-

sando en caliente sobre ellos un disco de BeO denso. Las irradiaciones preliminares se efectuaron con estas probetas.

Se ha estudiado la irradiación neutrónica de BeO puro denso. La dilatación anisotrópica de la red del BeO origina la acumulación de energía de deformación en una materia policristalina debido a la coerción en los bordes de los granos. De conformidad con el análisis teórico, el comienzo del cracking ha de depender del tamaño del grano. Esta predicción queda confirmada por los experimentos.

Las esferas de carburo de uranio para dispersión se fabrican por granulación y esferificación de una mezcla de polvos de UO_2 y de carbono, seguidas de sinterización por reacción a velocidades reguladas hasta 1 600 °C. Se fabrican esferas de UC, de unas 500 μ de diámetro y contenido de oxígeno inferior al 0,2%, a razón de unos 10 kg. Las partículas se revisten con carbono pirolítico o carburo de silicio en lechos fluidificados utilizando metano o metiltriclorosilano e hidrógeno. Se examinan los efectos de la variación de las condiciones de reacción en la calidad de los revestimientos.

Se fabrican barras autoaglomeradas de carburo de silicio extruyendo una mezcla de carburo de silicio, carbono y agente aglomerante, que se impregna con silicio. Se producen barras densas (92-95% de SiC; 8-5% de Si) y se indican algunas de sus propiedades físicas.

Las barras de combustible en forma de carburo se fabrican análogamente mezclándose inicialmente las esferas de combustible con los demás ingredientes antes de proceder a la extrusión. Como en el caso de las barras de BeO/UO_2 , pueden obtenerse una capa exenta de combustible y casquetes terminales.

Se está efectuando la irradiación de barras combustibles; se examinan los resultados de la irradiación del carburo de silicio sin combustible.

procédé permettant de produire des пoudres conenant à cette utilisation. Il comporte la précipitation de sulfate de бéryллий в petits cristallites et sa calcination dans des conditions bien définies. Cette poudre, ainsi que d'autres, a été caractérisée par des méthodes physiques; des études de perméabilité ont permis d'éclaircir quelque peu le mécanisme du frittage des agglomérés de BeO.

Des spécimens de combustibles UO_2/BeO ont été fabriqués en filant un barreau du mélange simultanément avec un gainage de BeO pur. Après frittage, les extrémités exposées sont scellées par pressage à chaud d'un disque de BeO dense. Des irradiations préliminaires ont été effectuées sur de tels spécimens.

On a étudié l'irradiation neutronique de BeO pur dense. La dilatation anisotrope du réseau de BeO conduit à l'emménagement d'énergie de déformation dans une matière polycristalline, en raison de la contrainte aux joints de grains. L'analyse théorique indique que l'apparition de fissures dépend étroitement de la taille des grains. Cette prévision est bien confirmée par l'expérience.

Les sphères de carbure d'uranium pour dispersion sont fabriquées par granulation et sphéroïdisation d'un mélange de пoudres de carbone et d' UO_2 , suivies d'un frittage par réaction à des taux réglés jusqu'à 1600 °C. Des sphères de UC de 500 μ de diamètre et de teneur en oxygène inférieure à 0,2% ont été fabriquées à l'échelle de 10 kg. Les particules sont revêtues de carbone pyrolytique ou de carbure de silicium dans des lits fluidisés à l'aide de méthane ou de méthyl-trichlorosilane et d'hydrogène. On examine les effets des variations des conditions de réaction sur la qualité des revêtements.

Des barreaux de carbure de silicium lié sont fabriqués en filant un mélange de carbure de silicium, de carbone et d'un liant, mélange qui est imprégné de silicium. On produit aussi des barreaux denses (92-95% SiC; 8-5% Si) et le mémoire donne certaines de leurs propriétés chimiques.

Les barreaux de carbure à combustible sont produits d'une manière similaire, les sphères de combustibles étant initialement mélangées aux autres ingrédients avant le filage. Une couche sans combustible et des bouchons d'extrémités peuvent être fabriqués comme dans le cas des barreaux de BeO/UO_2 .

L'irradiation des barreaux combustibles est en cours, et les résultats de l'irradiation de carbure de silicium sans combustible font l'objet d'une discussion.

A/152 Соединенное Королевство

Предварительная разработка дисперсионных топлив

Ф. С. Мартин *et al.*

В настоящем докладе рассматриваются причины разработки неметаллических дисперсионных керамических топлив в Соединенном Коро-

левстве и состояние работ. Для детальной разработки были выбраны две системы: дисперсия плотной двуокиси урана в окиси бериллия и дисперсия топлива из карбида урана, покрытого оболочкой, в карбиде кремния.

Исследования по спеканию имеющихся в продаже порошков окиси бериллия показали, что получить продукт высокой плотности, обладающий высокой прочностью и имеющий зерна малого размера, оказалось невозможно. Поэтому был разработан способ получения порошков осаждением мелкокристаллического сульфата бериллия и его прокаливанием при определенных условиях. Характеристики этого и других порошков определялись физическими методами. Исследования проницаемости позволили найти механизм спекания в спрессованных образцах окиси бериллия.

Образцы из двуокиси урана с окисью бериллия получались путем выдавливания стержня, содержащего смесь этих окислов, вместе с оболочкой из чистой окиси бериллия. После спекания концы стержня запрессовывались диском из плотной окиси бериллия. Такие образцы подвергались предварительному облучению.

Исследовалось нейтронное облучение плотной чистой окиси бериллия. Анизотропное расширение кристаллической решетки окиси бериллия приводит к накоплению энергии деформации в поликристаллическом материале вследствие граничного сжатия зерен. Теоретический анализ показывает, что образование трещин в значительной степени зависит от размера зерен. Это предположение достаточно хорошо согласуется с экспериментом.

Шарики из карбида урана для приготовления дисперсии получают путем гранулирования смеси порошков двуокиси урана и углерода и придания гранулам сферической формы с последующим спеканием при контролируемых нормах подачи смеси при температурах вплоть до 1600 °C. Шарики из карбида урана диаметром около 500 μ , содержащие менее 0,2% кислорода, получали партиями по 10 кг. Эти частицы покрывали пиролитическим углеродом или карбидом кремния в псевдокипящем слое, через который пропускали метан или метилтрихлорсилан и водород. Рассматривается влияние различных условий проведения реакции на качество покрытий.

Стержни из самосвязанного карбида кремния получают выдавливанием смеси карбида кремния, углерода и связующего с последующим импрегнированием кремния. Получаются плотные стержни (92—95% SiC; 8—5% Si). Приводятся некоторые физические свойства этих стержней.

Стержни из карбида, содержащие топливо, получают подобным способом. Топливные шарики сначала смешивают с другими компонентами, затем подвергают выдавливанию. Слой стержня, не содержащий топлива, и концевые колпачки, можно изготавливать тем же способом,

By passing an electric current through a rod cooled by CO₂ or air, thermal stresses of 20 000 lb/in² (1 400 kg/cm², 640 W/cm) have been applied at surface temperatures of 1 000 °C without fracture, a result anticipated from the high modulus of rupture. Some preliminary observations of fast (> 1 MeV) neutron damage to self-bonded silicon carbide have been made to doses of 5×10^{20} n/cm² at temperatures up to 700 °C. The dimensional expansion appears to saturate at about 5×10^{20} n/cm² and is linearly dependent on temperature. A linear expansion of 0.88% at 250 °C reduces to 0.35% at 700 °C and would be expected to be completely annealed out at 1 000 °C. Thermal conductivity changes also saturate quickly and are temperature dependent. Neither Young's modulus nor the coefficient of thermal expansion appear to be very sensitive to neutron damage. The effect of irradiation on the modulus of rupture has only been determined after a dose of 10^{18} n/cm² at 300 °C; no significant change was observed.

Preparation and properties of fuelled silicon carbide rods

These are prepared analogously to the unfuelled rods with the difference that the green mix contains coated carbide spheres. Rods up to 0.5 in (1.3 cm) diameter have been made containing up to 50 vol% of coated carbide spheres (Fig. 15).

The bend strength and thermal stress resistance of fuelled rods is less than of unfuelled rods, possibly because of the increased concentration of surface defects arising from the presence of coated spheres at the surface. However, the good mechanical properties of the unfuelled material can be regained by sheathing the fuelled rods with a thin unfuelled layer of SiC. A typical fuel rod with a fuelled core, unfuelled layer and end caps is shown in the radiograph (Fig. 16).

Some fuelled rods are currently being irradiated to assess fission product retentivity and thermal stress effects. Detailed results are not yet available; preliminary tests at a burn-up of 15 000 MWd/tU and maximum rating about 460 W/g U showed no damage to the kernel, coat or matrix.

REFERENCES

1. Kronberger, H., *The Role of Dispersed Fuels in the Further Development of the Advanced Gas Cooled Reactor*, in

Proceedings of International Conference on Beryllium Oxide, Sydney, Australia (1963). To be published in J. Nucl. Mater.

2. Williams, N. R., *Method for the Production of Uranium Dioxide Spheroids*. UKAEA report AERE M-888 (1962).

3. Moore, R. E., Schaffer, J. H., and McDuffie, H. F., USAEC report ORNL 3323 (1962).

4. Steele, B. R., *et al.*, *The Preparation and Characterisation of Ceramic Grade Beryllia*, in Proceedings of International Conference on Beryllium Oxide, Sydney, Australia (1963). To be published in J. Nucl. Mater.

5. O'Neill, J. S., Hey, A. W., and Livey, D. T., *Density and Permeability Relationships in Fabricated Beryllia*. J. Nucl. Mater. 3, 125 (1961).

6. Livey, D. T., Hey, A. W., and O'Neill, J. S., *Residual Porosity in Relation to the Permeability of Pure Oxide Ceramics*, Powder Met., 94 (1963).

7. O'Neill, J. S., and Livey, D. T., *Some Effects of Fabrication Variables on the Sintering of Beryllia Powders*. UKAEA report AERE R-4325 (1963).

8. Livey, D. T., and Hey, A. W., *Sintering and Densification Studies on BeO Powders*. UKAEA report AERE R-4447 (1963).

9. Elston, J., Gewiss, C., and Labbe, C., *Effets des Traitements Thermiques sur les Propriétés de Frittés de l'Oxyde de Beryllium de Différentes Densités Irradiées par des Neutrons*. Comptes Rendus, 249, 1635 (1959).

10. Elston, J., and Labbe, C., *Effets des Traitements Thermiques et de l'Irradiation par les Neutrons sur les Propriétés Physiques et Mécaniques de l'Oxyde de Beryllium Fritté sous Charge*. J. Nucl. Mater., 4, 143 (1961).

11. Shields, R. P., Lee, J. E., and Browning, W. E., *Effects of Fast Neutron Irradiation and High Temperature on Beryllium Oxide*. ORNL 3164 (1961).

12. Hickman, B. S., Sabine, T. M., and Coyle, R. A., *X-Ray Diffraction Studies of Irradiated Beryllium Oxide*. J. Nucl. Mater., 6, 190 (1962).

13. Woollaston, H. J., and Wilks, R. S., *The Effect of Irradiation on the Microstructure of Hot Pressed BeO*. UKAEA report AERE R-4404 (1963).

14. Clarke, F. J. P., *Residual Strain and the Fracture Stress-Grain Size Relationship in Brittle Solids*. Acta. Met., Feb. 1964.

15. Clarke, F. J. P., *The Effects of Neutron Irradiation on Beryllia*, in Proceedings of International Conference on BeO, Sydney, Australia (1963). To be published in J. Nucl. Mater.

16. Shennan, J. V., and Nichols, M. J., in Proceedings of International Symposium on Carbides in Nuclear Energy, held at Harwell (1963). To be published.

17. Popper, P., in *Special Ceramics*, Heywood & Co., London (1960).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБНОТАЦІЯ—RESUMEN

A/152 Royaume-Uni

Mise au point préliminaire par l'UKAEA de combustibles dispersés

par F. S. Martin *et al.*

Le mémoire expose les raisons de l'étude au Royaume-Uni de combustibles céramiques non-métalliques dispersés et l'état de ces travaux. Deux

systèmes ont été choisis pour une mise au point poussée: une dispersion de dioxyde d'uranium dense dans de l'oxyde de béryllium, et une dispersion de carbure d'uranium enrobé dans du carbure de silicium.

Des études de frittage sur les poudres de BeO commerciales montrent qu'il n'est pas possible d'obtenir d'une façon constante un produit de haute densité ayant une résistance élevée et une faible dimension de grain. On a donc mis au point un

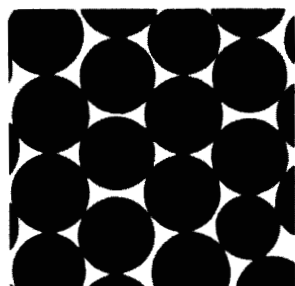


Figure 6. Green UO_2/C spheres $\times 100$

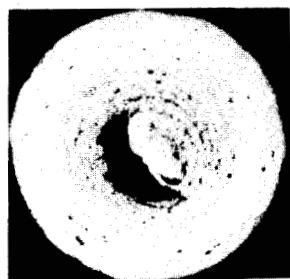


Figure 7. Sintered UC sphere

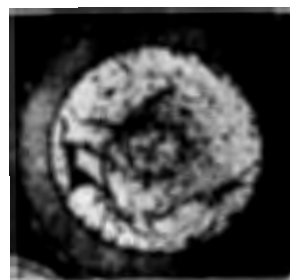


Figure 8. SiC coat on UC spheres $\times 400$



Figure 9. Columnar structure of SiC coat $\times 400$

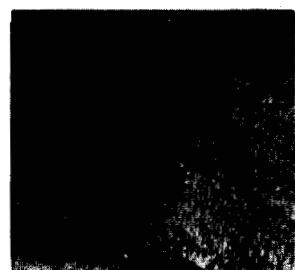


Figure 10. Fine grain pyrolytic carbon coat



Figure 11. Coarse grain pyrolytic carbon coat

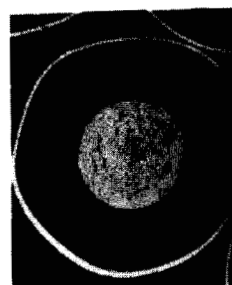


Figure 12. Duplex C/SiC coat

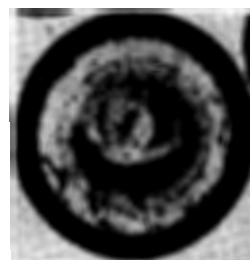


Figure 13. Triplex SiC/C/SiC coat



Figure 14. Microstructure of self-bonded SiC



Figure 15. Fuelled SiC matrix



Figure 16. Fuelled SiC matrix with unfuelled outer layer

The integrity of coated spheres is important both in subsequent fabrication and for fission product retention. Our coated spheres have a failure rate of less than 1 in 10^4 on acid leaching after heating at 1 700 °C, a result confirmed by neutron activation. However, although a coated sphere withstands thermal cycling it does not follow that it will withstand the mechanical forces to which it is subjected in the subsequent dispersion processes.

Preparation and properties of self-bonded silicon carbide

The preparation of dense self-bonded SiC is based on a reaction sintering process [17] adaptable to the fabrication of cylindrical fuelled bodies. A mix of SiC, C and a liquid binder is compacted to a calculated green density and the compact is impregnated with molten silicon. In siliconising, no change in gross volume occurs since the original porosity is

almost completely eliminated by the formation of β -SiC from the *in situ* reaction of the carbon with silicon. A typical microstructure shows the original silicon carbide grains well bonded in a virtually featureless structure of β -SiC (Fig. 14). Some properties of rods fabricated in this way are given in Table 3.

Table 3. Physical properties of silicon carbide

	lb/in ²	kg/cm ²
Young's modulus (at 20 °C)	60×10^6	4.2×10^6
Modulus of rupture at 20 °C	53 500	38 000
900 °C	75 400	53 000
1 200 °C	73 700	51 000
1 400 °C	25 800	18 000
Coefficient of thermal expansion (mean value 20 °C to 800 °C)	$4.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	
Thermal conductivity at 20 °C	0.294 cal/cm °C s	

where γ = a boundary surface energy in the absence of misfit strain, E = Young's modulus and $2l$ = average grain diameter.

This relationship suggests that the cracking should be strongly dependent upon the grain size of the beryllium oxide. It predicts the onset of cracking at about 3×10^{19} n/cm² (> 1 MeV) at 100μ grain size and about 3×10^{20} n/cm² (> 1 MeV) at 1μ grain size. The onset of cracking is actually rather difficult to determine, especially in the larger grain size material due to spontaneous cracking in the unirradiated state; this occurs because of the misfit strain arising from thermal contraction. However, the predictions of the model are fairly well borne out by experiment and it appears that cracking develops into powdering for an integrated neutron flux about ten times greater than that corresponding to the onset of cracking. The second prediction is that the modulus of rupture should decrease steadily for doses above that at which cracking occurs. Fig. 5 shows how this is expected to

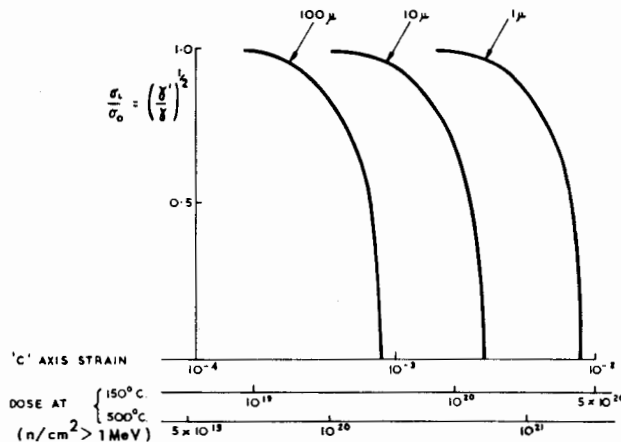


Figure 5. Calculated fractional change in fracture stress (σ_0) due to irradiation of BeO for grain sizes 1μ , 10μ and 100μ

vary with grain size, irradiation dose and irradiation temperature.

Hence, with currently available high grade material, beryllium oxide should be usable to a dose about 3×10^{21} n/cm² (> 1 MeV) at an irradiation temperature of 600°C . Thus, while beryllium oxide looks very promising as a fuel matrix it looks unpromising at present as a fixed moderator.

STUDIES OF THE URANIUM CARBIDE/SILICON CARBIDE SYSTEM

Of the possible carbide matrices SiC appears to have the best combination of strength, compatibility with CO_2 , thermal conductivity, resistance to irradiation damage and a method of fabrication allowing the dispersion of coated particles without radically changing its properties. The coating on the fuel spheres (pyrolytic C or SiC) is necessary for fabrication reasons and also provides a primary barrier to fission products; SiC has better retentivity than pyro-carbon to metallic fission products and fuel atoms especially at

temperatures over 1000°C . The fabrication route for this fuel has four stages:

- Preparation of green spheres of UO_2/C mixture;
- Reaction and sintering of the UO_2/C spheres to form UC;
- Coating of the carbide spheres with pyrolytic carbon or silicon carbide;
- Dispersion and incorporation of the coated spheres into a dense silicon carbide matrix.

Preparation of UO_2/C spheres [16]

UO_2 and carbon powders are ball milled together in the requisite ratio to give UC. A small quantity of binder is added and the mix is gyrated in a bowl where small spheres form and grow by the agglomeration of fine material. Further uniform growth of these spheres is obtained by the continuous addition of more powder during gyration and in this way spheres of up to 2 mm diameter have been produced (Fig. 6).

Preparation of uranium carbide spheres

Batches of UO_2/C spheres in molybdenum boats are reacted in a furnace. The carbon monoxide produced is removed continuously and the reaction is followed by observing the change in gas pressure. The temperature is raised at a controlled rate to the reaction temperature and held until the pressure fall indicates that the reaction is almost complete. The resultant UC_x is densified at higher temperatures, depending upon composition, e. g., values as high as 12.5 g/cm^3 have been obtained for near stoichiometric material. These spheres have highly dense outer shells with the porosity graded towards the centre (Fig. 7) and have low oxygen contents.

Pyrolytic coating of carbide spheres

Carbon coatings are deposited by the pyrolysis of a hydrocarbon, preferably methane, using argon to fluidise the particles in $1\frac{1}{2}$ in (3.8 cm) and 5 in (12.5 cm) diameter fluid bed units; silicon carbide is deposited by the pyrolysis of methyl trichlorosilane with hydrogen as the fluidising gas. The graphite fluid bed reactor is heated to 1200 to 1800°C ; a water cooled injection tube prevents premature pyrolysis of the reactant and blocking of the inlet. The bed is retained at low gas velocities by a tungsten carbide ball. The effects of temperature, fluidising gas rate, reactant partial pressure and batch size on the coating rate, coating structure and utilisation of reactants have been investigated. Silicon carbide coatings (Fig. 8) consist of columnar grains up to 50 microns in size (Fig. 9). Closed porosity in coatings produced at high temperatures has been noted. Pyrolytic carbon coatings consist of cone-like grains, whose size is a function of coating rate and temperature which are in turn correlated (Figs. 10 and 11). When coating UC with pyrolytic carbon, the initial carbon deposit reacts with the monocarbide to form a higher carbide. Duplex coats such as C/SiC (Fig. 12) and triplex coats, SiC/C/SiC (Fig. 13) have been deposited.

different rates in different areas within the pellet; or the rate of growth could be affected by different concentrations of impurities. These differences lead to a variation in grain size within the pellet and therefore to variations in the average bulk density at which grain growth occurs. At densities over about 96%, grain growth has occurred throughout the sample and all the porosity is closed.

Table 2. Effect of prefiring UO_2 on shrinkage of fuelled BeO extrusions

UO_2 granule pre-firing treatment in CO_2 ($^\circ\text{C}$)	Linear shrinkage of extrusion (%)	Sintered density of fuelled extrusion (% theoretical density)
Nil	17.3	97
800	16.7	95
900	15.1	95
1 000	14.2	96
1 200	12.0	95
1 650 (in H_2)	10.5	93

Sintering studies of BeO/ UO_2 mixtures

Table 2 shows the results of sintering studies carried out on dispersions of 30 vol% UO_2 in milled UOX BeO which had been extruded at 2.5 ton/in² (394 kg/cm²). Sintering was carried out in hydrogen for 4 h at 1 650 $^\circ\text{C}$; there is a gradual increase in linear shrinkage and density with decrease in UO_2 pre-firing temperature. In all cases, contact between fuel and matrix was good; the lower density compacts (associated with fully sintered UO_2) had a porous BeO matrix containing large closed pores which were not necessarily topographically connected with the fuel-matrix interface.

Fabrication studies by cold pressing and extrusion of BeO and fuelled BeO to high densities

For both compaction and extrusion routes, organic binders were used to provide a strong body in the green state and in the case of extrusion to impart the required plasticity. These took the form of 4% addition of polybutyl methacrylate in acetone for cold pressing and aqueous cellulose/glycerol (2% of each) for extrusion. In the fabrication of fuelled BeO by either technique UO_2 granules were added during the penultimate stages of mixing to prevent their abrasion or breakage.

Compacts up to 0.7 in (1.77 cm) diameter have been produced in automatic presses at rates up to 20 per min. Pieces 9 in (23 cm) long \times 0.4 in (1 cm) diam have been extruded satisfactorily through hardened steel nozzles with a 90 $^\circ$ lead angle. Binder removal before sintering from pure BeO can be achieved by heating in air to 800 $^\circ\text{C}$ but, in the presence of UO_2 , a prolonged soak in hydrogen at 1 000 $^\circ\text{C}$ during the heating stage of the sintering cycle is most convenient; this reduces carbon contents to approximately 50 ppm. By co-extruding a duplex charge consisting of fuelled and unfuelled BeO of equal extrudability and shrinkage characteristics,

BeO/ UO_2 specimens (0.2 in [0.5 cm] diam) clad in pure BeO (0.050 in [0.13 cm] thick) have been produced. Fig. 3 shows a section through such a sintered

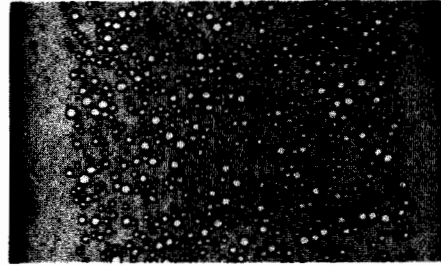


Figure 3. Section through extruded and sintered UO_2/BeO rod with fuel-free outer layer

specimen; the bonding between sheath and core (after air drying and hydrogen sintering) is good and the fuel distribution in the core is acceptable.

End sealing of co-extruded specimens was effected by hot pressing sintered BeO caps at 1 450 $^\circ\text{C}$ using either an interlayer of BeO powder followed by external glazing or one containing a siliceous flux (Fig. 4).



Figure 4. Miniature UO_2/BeO fuel rod with fuel free coat and end caps

The integrity of encapsulations was assessed by heating in air at 800 $^\circ\text{C}$ for periods of up to 4 days when faulty specimens failed through oxidation of the UO_2 . Such specimens are currently being irradiated to test fission gas release and resistance to thermal stresses at temperatures up to 1 000 $^\circ\text{C}$.

Strength tests on BeO and BeO/ UO_2

Some 3 point bend tests have been carried out at room temperature on extruded specimens of fuelled and unfuelled BeO. From these, moduli of rupture for pure BeO of about 30 000 lb/in² (2 100 kg/cm²) were obtained, with values around half this figure for 30 vol% UO_2 dispersions. Further 4 point tests are in hand at room temperature and at 800 $^\circ\text{C}$.

Irradiation of BeO

The basic problem in using beryllium oxide lies in well substantiated reports [9-13] that fast neutron irradiation may cause it to break up or crumble; to some extent this problem can now be overcome. Cracking or crumbling occurs primarily because irradiation causes adjacent grains in differing orientations to expand to differing amounts. The resultant misfit causes strain to build up around grain boundaries and the energy associated with it can help cracks to grow.

A theoretical analysis of the irradiation induced strain is given elsewhere [14, 15]. It predicts that for irradiation at 100 $^\circ\text{C}$ spontaneous cracking between grains should first occur at a misfit strain of

$$\epsilon = \left(\frac{24\gamma}{EI} \right)^{\frac{1}{2}}$$

pressing pressure relationships for several powders are shown in Fig. 1. This shows that a given increase

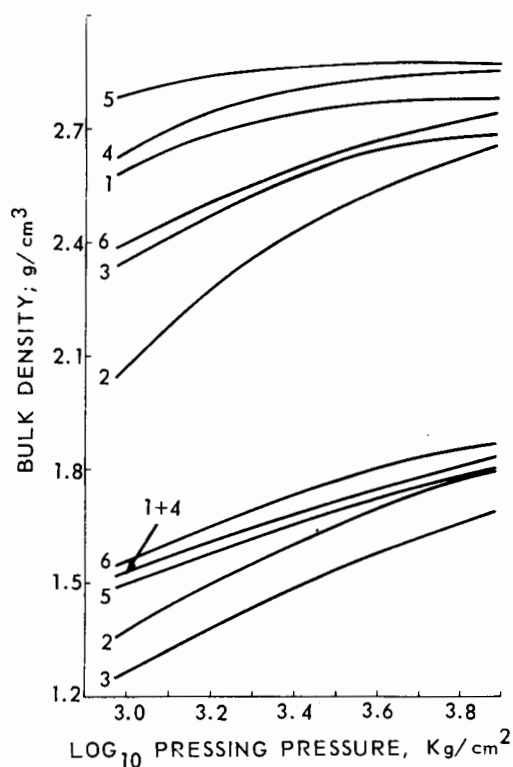


Figure 1. Effect of pressing pressure on green and sintered density of BeO

in pressing pressure produced approximately the same increase in green density for all the powders, but the green densities obtained at any given pressing pressure varied considerably from powder to powder.

The pellets were sintered in cylinder hydrogen for 2 h at 1 650 °C, using a heating rate of 300 °C/h. Sintered densities were calculated from the measured dimensions and weight (Fig. 1). These values tend to be slightly lower (about 1%) than the true bulk density. Considerably higher sintered densities are obtained at higher pressing pressures with all the powders; some of the powders show an increase of 15% in sintered density for an increase in pressing pressure from 6 to 48 ton/in² (945 to 7 560 kg/cm²). It is inferred from this that many of the powders contain large particles which are progressively broken down as the pressing pressure is increased. This results in a reduction in the average pore size in the pressed pellet and consequently very much smaller areas to be filled during sintering. The breakdown of these larger particles could also be achieved, e. g., by milling or sieving the original powder; the powder would then require a lower pressing pressure to achieve the same sintered density.

Beryllia powders derived from small crystals of beryllium sulphate have particles which are easily broken down (e. g. powder 4, Fig. 1) and thus give high sintered densities (2.64 g/cm³) at a pressing pressure of only 6 ton/in² (945 kg/cm²), increasing to

2.87 g/cm³ at a pressing pressure of 48 ton/in² (7 560 kg/cm²). The particles can be broken down by sieving prior to granulation after which the sintered density at the low pressing pressure is increased to 2.80 g/cm³ (powder 5). Beryllia powders derived from larger crystals of beryllium sulphate (greater than 50 mesh [= 300 μ]) do not break down as readily on pressing, and sieving has little effect, e. g., powder 6 gave a sintered density of 2.40 g/cm³ at 6 ton/in² (945 kg/cm²) increasing to 2.74 g/cm³ at 48 ton/in² (7 650 kg/cm²). Sieving the beryllia powder through 170 mesh (= 88 μ) did not cause any significant increase in these figures.

Samples of sintered beryllia pellets have been examined by optical and electron-microscopy. Specimens for electron-microscopy were mechanically fractured and a Bex film replica of the fractured surface was shadowed with Au/Pd and carbon coated. All the pellets of lower than 90% theoretical density which have been sintered for 2 h at 1 650 °C in hydrogen have a grain size of about 2 μ. A typical structure of such a pellet is shown in Fig. 2. This seems to be the



Figure 2. Electromicrograph of sintered BeO

crystallite size of these sulphate-derived beryllia powders heated under these conditions. No wide variations in crystallite size with sintered density were observed for densities in the range 75-90%. This suggests that differences in sintered density under these conditions were probably not due to differences in crystallite growth rates. Although fracture is predominantly intergranular in these low density samples, a few grains showed the characteristics of trans-granular fracture. In these grains no closed pores were visible. This observation is consistent with the porosity measurements which show that nearly all of it is open and must therefore lie along grain boundaries in order to be accessible to the surface of the pellet.

At somewhat higher bulk densities the pores are small enough to allow grain growth to occur, the pores now being trapped within the growing grains. Due to density variations this process may occur at

some coated uranium dioxide has been produced though the coats were non-uniform. Preliminary results indicate that soft coats are deposited at 700 °C and at 1 000 °C coats are denser. Development work is being directed towards providing more uniform denser coats and combinations of dense and porous coats.

The fabrication of BeO to impermeable forms [3-8]

To fabricate dense beryllia bodies containing uranium oxide fuel granules a beryllia powder is required which will sinter to high densities under conditions similar to those required to sinter the fuel phase. The product must be impermeable and have fine grain size, for irradiation damage resistance. To achieve these requirements the characteristics of the powder used are very important. The success of sintering and the achievement of impermeability depends on eliminating the pores between and within the particles forming the compact to be sintered. Pore structure has an important bearing on fission gas behaviour; consequently permeability measurements are used extensively in our work. It is found, at the start of the fabrication cycle, that the permeability of green compacts varies according to powder characteristics. This is illustrated in Table 1 for different BeO powders

Table 1. Surface areas and permeability coefficients for unsintered BeO compacts prepared from different powders

Surface area (m ² /g)	Total permeability coefficient, (<i>K</i>) at mean pressure = 10 ⁴ dynes/cm ² (cm ² /s)	Viscous flow permeability coefficient (<i>B₀</i>) (cm ² × 10 ¹⁶)
0.78	1.33	1.97
1.35	0.57	0.31
11.2	0.081	0.025
15.4	0.031	0.011

pressed to a density of 1.7 g/cm³. The variations (Table 1) imply that powders of high surface area (i. e., small crystallite size) give very much lower permeability than low surface area powders at the start of the fabrication cycle. Such powders, therefore, provide a better chance of achieving a certain degree of impermeability because the initial pore size in the compact is smaller than in compacts of low surface area powder. High surface area powders are also necessary to achieve high density in relatively short sintering times so that the small pore size achieved by using high surface area powders is important from both the sintering and permeability aspects. In general, powders with surface areas ≤ 10 m²/g are found to be necessary.

Studies on various powders have shown that control of surface area (or crystallite size) alone is not sufficient [6, 8], but that the aggregation of the crystallites and the purity of the powder play important roles. It has been shown, contrary to what might have been expected, that certain types of impure beryllia have poor sintering characteristics. It is suggested

that this is due to the operation of alternative mechanism of material transport which cause changes in pore structure and eliminate the possibility of reaching high density. For these reasons emphasis has been placed on the study of relatively pure powders in which these effects were not significant. With batches of such pure powder having suitable crystallite and particle sizes, it has been shown [5] that satisfactory sintering conditions can be achieved.

Very high densities (> 96%) were noted at temperatures of 1 500 °C and upwards, up to a maximum of > 99% theoretical density. Open porosity was found to fall to undetectable values at ≈ 2.90 g/cm³, ($\approx 96\%$ theoretical density) and the use of high compacting pressures was found to promote the achievement of high density and the retention of fine grain size, both of which features are ascribed to the improvement in pore structure induced by the higher pressure.

It is known, however, that the characteristics of powders are determined in large part by the characteristics of the compounds from which they are prepared and, for full control of the ultimate product, control must be exercised at the earliest stage. For this reason a route has been developed for the preparation of a suitable grade of beryllia by the ignition of a pure beryllium sulphate prepared under controlled conditions.

The sulphate may be purified by recrystallisation but we prefer solvent extraction by acetyl acetone [3]. The important steps are first to control the size of the purified beryllium sulphate crystals and secondly to control the conditions of ignition of the crystals. The thermal decomposition of sulphate crystals has been observed on a hot-stage microscope; during decomposition there is little change in the overall shape of crystals, i. e., large sulphate crystals produce large beryllium oxide aggregates and small crystals produce small aggregates. In turn these lead to sintered oxide compacts of low and high density respectively for given pressing pressures.

The sintering characteristics of the beryllia produced by the sulphate route are illustrated in the following. It confirms some of the general features referred to above and illustrates the importance of the control which must be exercised in the preparation of the sulphate itself.

Samples of beryllium sulphate were decomposed by heating in air at 950-1 000 °C for 4 h. Some were given a prior drying treatment at 100 °C for 4 h. The surface area of the beryllia powder produced by decomposition at 1 000 °C varied from sulphate to sulphate but all the results lay in the range 9-16 m²/g. The powders were granulated using polybutylmethacrylate binder diluted with trichlorethylene which was removed by heating to about 100 °C before pressing at pressures of 6 to 48 ton/in² (945 to 7 560 kg/cm²). The volume of binder present in the pressed pellet was insufficient to fill completely all the pores within the pellet; a minimum of 15% of gas space was present in the highest green density pellets. Green density and

Preliminary development of dispersed fuels in the UKAEA

By F. S. Martin,* F. J. P. Clarke,** R. W. M. D'Eye* and D. T. Lively**

Scientific and development work on two types of non-metallic dispersed nuclear fuels is in progress. These are a dispersion of uranium dioxide in beryllia and a dispersion of uranium carbide in silicon carbide. The work is aimed at long term AGR development, but to some extent is complementary to the work on dispersed fuels in graphite being done by the OECD DRAGON Project, situated in the United Kingdom.

The decision to examine such systems is logical when related to the longer term development of advanced gas (CO₂) cooled reactor systems. A limit to the further development of stainless steel clad UO₂ elements is set by the high temperature mechanical properties and corrosion of the sheaths. The development of the all-ceramic fuel element is aimed at significantly raising this temperature limit (e. g. to 1 200 °C) and we have chosen materials compatible with CO₂. A benefit in neutron economy is gained also by the removal of the stainless steel can. However, in order not to offset these gains it is important that the element be so retentive of fission products that no expensive coolant clean-up circuit is required. The most important ultimate criterion in assessing a new fuel is how it affects the performance of a power station particularly with respect to the cost of electricity. The economic gains accruing from the adoption of dispersed fuels in an advanced gas cooled reactor were recently discussed by Kronberger [1].

The properties of a dispersed fuel are predominantly determined by the matrix. The introduction of even small quantities of disperse phase of inferior properties detracts from the good qualities of the matrix; detractions become marked as the dispersed phase increases beyond 30%. The fuel compositions we have considered have a minimum matrix volume of approximately 70%. The disperse phase can consist of pure fuel (e. g. dense UO₂) or an association of fuel and protective coat (e. g. silicon carbide coated uranium carbide spheres).

Ratings may be calculated to correlate fuel element dimensions with tolerable thermal stresses for a particular material. This correlation is then used in a parametric survey to select an optimum range of ceramic fuel element diameters. A safety factor of four on the room temperature strength of normal quality beryllia and self-bonded silicon carbide is allowed in design

calculations. It seems possible to improve manufacture so that strengths could be raised to values where design stresses having safety factors of less than four would be permissible. The economies then resulting from increased rod diameters in the case of beryllia would be appreciable. The required fuel burn-up associated with the realization of the economies of ceramic fuel elements is up to 40 000 MWd/t but 100 000 MWd/t may be feasible. In order to expose the matrix to the minimum fission fragment bombardment damage, a minimum particle size for the disperse phase is generally 150 μ; it appears that the limitation on life of ceramic elements will be by fast neutron bombardment damage. The required life for AGR type fuel elements appears to be well within the potential range of the materials considered in this paper.

STUDIES OF THE UO₂/BeO SYSTEM

Dense oxide fuel granules

Milled UO₂ powder is pre-pressed, granulated and the granules are vibrated in an abrasive annular track [2]. The yield of granules of the required size (150 to 250 μ) is about 70% and they are well rounded and have a sintered density of 10.5 to 10.6 g/cm³; they usually have a central void, frequently of crescent shape. This route uses powders prepared by ammonium diuranate precipitation. It is more sensitive to the quality of the powder than are pressing and sintering routes for pellets. Consequently, any change in the scale of preparation of the powder must be matched by adjustments to the conditions of the granule preparation.

Coated oxide fuel granules

Studies have been made of the deposition of aluminium and beryllium oxides by vapour phase hydrolysis of the metal chlorides in a fluidised bed of dense uranium dioxide particles. Alumina coats have been deposited in a silica apparatus (100 g UO₂ scale) at a maximum coating temperature of 1 000 °C. The deposition efficiency of alumina for coats from 5-40 μ in thickness was about 30%. A similar apparatus has been used for beryllia/uranium dioxide on the 100 g scale. A larger apparatus (400 g scale) has been under development utilising constructional materials capable of withstanding coating conditions at 1 450 °C.

Considerable development has been required to solve the beryllium chloride containment problem;

* UKAEA, Reactor Group, Reactor Fuel Element Laboratories, Springfields, Lancashire.

** UKAEA, AERE, Harwell, Didcot, Berkshire.

сокой температуре. Почти полная задержка наблюдается для плотной двуокиси урана ниже примерно 1000°С для облучения вплоть до 10 000 Мвт·сутки/г урана.

i) Наблюдаемые моменты резкого выделения газообразных продуктов деления, по-видимому, связаны с поверхностным захватом, стехиометрическим равновесием, испарением вдоль трещин осколков деления и в меньшей степени с другими явлениями, например ядрами отдачи.

A/19 Canadá

Comportamiento de los gases de fisión en el combustible de UO_2

por W. B. Lewis et al.

Se sabe que con irradiaciones intensas aparecen y crecen en el combustible de UO_2 burbujas relativamente grandes. Quienes diseñan el combustible para grados de quemado muy por encima de 20 000 MWd/tonelada de U (5×10^{20} fisiones/cm³) tienen que saber cómo se distribuirá el gas de fisión entre estas burbujas, los espacios vacíos del proyecto y la masa de óxido. Se discuten experimentos hechos con el fin de poder comprender estos fenómenos.

Estos experimentos, confirmados por irradiación de combustible prototipo, indican que con nuestro diseño actual de reactor de potencia, la liberación de gases de fisión no es problema. Para algunos otros diseños parece necesario tener en cuenta muchos de los fenómenos de migración de gases de fisión observados. Ciertos experimentos han puesto de manifiesto que parte de los gases de fisión emigrarán a trampas internas en el UO_2 en vez de escapar a los huecos del elemento combustible. Otros experimentos han demostrado que se reabsorbe bastante xenón del gas en el óxido. El comportamiento general depende mucho de la temperatura y de los gradientes térmicos así como de la historia anterior, estequiometría del óxido, porosidad, coerción mecánica y de la irradiación total.

Se presentan las siguientes observaciones obtenidas de experimentos recientes:

a) La constante de difusión aparente, obtenida al templar UO_2 sinterizado, tras la irradiación, decrece con el tiempo de una forma que sugiere

no sólo que el gas se atrapa en poros cerrados sino también cierta reabsorción a partir de los poros.

b) Después que el UO_2 irradiado se hubo templado a 1 700 °C durante 3 horas a fin de permitir la difusión del xenón de fisión, 55% del xenón de fisión total se liberó al pulverizar.

c) La fracción del xenón de fisión capaz de difundirse al templar tras la irradiación decrece al aumentar la dosis de irradiación previa.

d) La emigración de huecos lentiformes en contra de un gradiente térmico, en la zona de 1 700 a 2 200 °C puede ser muy rápida y se cree que arrastra los gases de fisión hacia el centro del combustible. El resquebrajamiento del combustible mientras se apaga el reactor liberaría el gas de cualesquiera huecos expuestos.

e) Con temperaturas de hasta por lo menos 250 °C muy poca irradiación produce la adherencia de xenón a las superficies de UO_2 expuestas al gas. Gran parte de éste se libera al calentar a 400 °C. Por encima de 800 °C queda muy poco gas adherido.

f) Si se alarga la irradiación también se produce una adherencia mucho mayor de xenón que no se libera apreciablemente por debajo de 1 200 °C. La cantidad embebida es aproximadamente proporcional a la irradiación, presión del gas y a la superficie expuesta. Se han observado muestras que contenían hasta 3,6 veces la cantidad total producida por fisión a 2 500 MWd/tonelada de U.

g) En una serie de experimentos se observó considerable desproporción isotópica en el xenón absorbido. Esto parece poderse atribuir a diversos procesos de emigración a través de canales estrechos y sobre superficies.

h) Varias barras de UO_2 estudiadas tras la irradiación exhibieron la esperada distribución sigmoidea, de superficie a centro, del xenón producido por fisión. Sin embargo, en otra barra, la menor concentración de xenón no correspondía a la máxima temperatura. En UO_2 denso, por debajo de unos 1 000 °C y para irradiaciones de hasta 10 000 MWd/tonelada de U se produce una retención casi completa.

i) Las liberaciones súbitas de pequeñas cantidades de gas de fisión observadas parece que puedan atribuirse, asociadas a atrapamiento superficial, a equilibramiento estequiométrico, evaporación a lo largo de trazas de fragmentos de fisión y, en menor grado, a otros fenómenos tales como el retroceso nuclear.

дэгagé en dessous de 1 200 °C. La quantité emprisonnée est, en gros, proportionnelle à l'irradiation, à la pression du gaz et à la surface exposée. Des échantillons ont renfermé des quantités de gaz allant jusqu'à 3,6 fois le total produit par fission à 2 500 MWj/t U.

g) On a observé, dans une série d'expériences, une disproportion isotopique considérable du xénon absorbé. Ceci semble dû à plusieurs mécanismes de migration à travers des canaux étroits et le long des surfaces.

h) Des études après irradiation sur plusieurs barres de UO₂ ont montré que la distribution du xénon de fission, de la surface au centre, avait la forme sigmoïdale attendue. Cependant, dans une autre barre, la plus faible concentration de xénon ne correspondait pas à la température la plus élevée. Une rétention quasi totale a lieu dans le UO₂ dense, au-dessous d'environ 1 000 °C, lors des irradiations allant jusqu'à 10 000 MWj/t U.

i) Les émanations soudaines de gaz de fission qu'on a observées semblent attribuables, en plus de l'emprisonnement du gaz en surface, au retour à l'équilibre stoechiométrique, à l'évaporation le long des trajectoires des fragments de fission et, d'une façon moindre, à d'autres phénomènes tels que l'effet de recul du noyau.

A/19 Канада

Поведение газообразных продуктов деления в топливе из двуокиси урана

У. Б. Льюис et al.

Известно, что при облучении топлива из двуокиси урана в нем образуются довольно большие пузырьки, которые увеличиваются в объеме. Конструкторы тепловыделяющих элементов, стремящиеся достичь выгорания значительно выше 20 000 *Mвт · сутки/т* урана ($5 \cdot 10^{20}$ актов деления в 1 см³), должны знать, как распределяются газообразные продукты деления между этими пузырьками, а также специально предусмотренными в конструкции пустыми пространствами и массой окиси. Обсуждаются эксперименты по изучению этого явления.

Эти эксперименты, подтвержденные данными по облучению в прототипах, показали, что выделение газообразных продуктов деления не является проблемой для современных конструкций канадских энергетических реакторов. Для некоторых других конструкций представляется необходимым изучить многие наблюдаемые явления, связанные с миграцией газообразных продуктов деления. Эксперименты показали, что некоторые газообразные продукты деления скорее будут уходить во внутренние «ловушки» в двуокиси урана, чем попадут в пустые пространства, предусмотренные в тепловыделяющем элементе. В других экспериментах

было продемонстрировано, что значительное количество образующегося ксенона вновь поглощается в окиси. В целом поведение сильно зависит от температуры и температурных градиентов, а также от режимов предшествующей обработки, стехиометричности окиси, пористости, механических сил связи и полного облучения.

Рассматриваются следующие наблюдения, сделанные в ходе последних экспериментов.

a) Постоянная кажущейся диффузии, полученная путем отжига спеченной двуокиси урана после облучения, уменьшается со временем таким образом, что можно предположить не только улавливание газа в закрытых порах, но и небольшое выделение из пор.

b) После отжига облученной двуокиси урана при температуре 1700° C в течение 3 ч, чтобы мог продиффундировать ксенон, образовавшийся при делении, из превращенной в порошок двуокиси урана выделилось 55% всего ксенона.

c) Доля образовавшегося при делении ксенона, которая могла диффундировать при отжиге после облучения, уменьшалась при увеличении времени первоначального облучения.

d) Миграция линзообразных пустот при температурном градиенте в области от 1700 до 2200° C может быть очень быстрой, поэтому полагают, что в результате этого газообразные продукты деления переносятся к центру топлива. При растрескивании топлива во время останковки реактора газы будут выделяться из любых облученных пустот.

e) Очень небольшое облучение при температурах по крайней мере до 250° C вызывает прилипание ксенона к поверхности двуокиси урана, находящейся в газе. Большая часть этого газа выделяется при нагревании до 400° C. Очень небольшая доля сохраняется на поверхности при температуре более 800° C.

f) Более длительное облучение сказывается в значительно более прочном связывании ксенона, который выделяется в незначительном количестве при температурах ниже 1200° C. Закрепившееся количество грубо пропорционально продолжительности облучения, давлению газа и площади поверхности. Образцы содержали количества в 3,6 раза больше, чем образовывалось в результате деления при выгорании 2500 *Mвт · сутки/т* урана.

g) В одной серии экспериментов наблюдалось значительное изотопное диспропорционирование в поглощенном ксеноне. По-видимому, это связано с некоторыми процессами миграции через узкие каналы и через поверхность.

h) Исследование нескольких стержней двуокиси урана после облучения показало ожидаемое S-образное распределение продукта деления — ксенона от поверхности к центру. Однако в другом стержне самая низкая концентрация ксенона не соответствовала самой вы-

5. Lewis, W. B., in *Nuclear Metallurgy*, Vol. VIII, pp. 111-128 New York (1962); also Atomic Energy of Canada Limited, AECL-1567 (1962).
6. Robertson, J. A. L., *et al.*, *Behaviour of Uranium Oxide as a Reactor Fuel*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/193, Vol. 6, p. 655, United Nations (1958).
7. Rosenthal, M. W., Oak Ridge National Laboratory, CF-59-11-24 (1959).
8. Lustman, B., in *Uranium dioxide: properties and nuclear applications* (BELLE, J. ed.), pp. 431-666, Washington (1961).
9. Lewis, W. B., Atomic Energy of Canada Limited, AECL-964 (1960).
10. Lewis, W. B., Atomic Energy of Canada Limited, AECL-1402 (1961).
11. Hurst, D. G., Atomic Energy of Canada Limited, AECL-1550 (1962).
12. MacEwan, J. R., and Stevens, W. H., *J. Nucl. Mater.* 11, 77 (1964).
13. Stevens, W. H., and MacEwan, J. R., in *Special Technical Publication No. 306*, Amer. Soc. Testing Materials, Philadelphia, 97 (1962).
14. Frigerio, G., and Gerevini, T., *J. Nucl. Mater.* 10, 251 (1963).
15. Barnes, R. S., in *Nuclear Metallurgy*, Vol. VI, 21, New York (1959).
16. MacEwan, J. R., and Lawson, V. B., *J. Amer. Ceram. Soc.* 45, 42 (1962).
17. Bain, A. S., Atomic Energy of Canada Limited, AECL-1827 (1963).
18. Jost, W., *Diffusion in solids, liquids and gases*, Academic Press, New York, 314 (1952).
19. Rothwell, E., *J. Nucl. Mater.*, 5, 241 (1962).
20. MacEwan, J. R., Atomic Energy of Canada Limited, AECL-1184 (1961).
21. Stevens, W. H., *et al.*, in publication TID-7610, US Atomic Energy Commission, Oak Ridge, 7 (1960).
22. Carter, G., and Leck, J. H., *Proc. Roy. Soc. A*, 261, 303 (1961).
23. Horsman, J. C. *et al.*, *The installation, operation and maintenance of experimental loops in reactors*, P/14, Vol. 7, these Proceedings.
24. de Boer, J. H., *The dynamical character of adsorption*, Oxford (1953).
25. Kelly, R. O., *Canad. J. Chem.* 39, 2411 (1961).
26. Kelly, R. O., unpublished; reviewed by Lewis, W. B., in *Proc. Southwestern Ohio Section Amer. Nuclear Soc.*, 1, 101 (1962).
27. Morgan, W. W., *et al.*, Atomic Energy of Canada Limited, AECL-1249 (1961).
28. Robertson, J. A. L., *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, 7, 225 (1962).
29. Reynolds, M. B., publications GEAP-4135 and GEAP-4325, General Electric Atomic Power Equipment Department, San Jose (1963); also *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, 6, 152 and 406 (1963).
30. Harvey, A., *et al.*, unpublished work.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/19 Canada

Comportement du gaz de fission dans le combustible UO_2

par W. B. Lewis *et al.*

On sait que, sous irradiation intense, des bulles relativement grandes se forment et grossissent dans le combustible UO_2 . Pour concevoir des cartouches destinées à un taux de combustion très supérieur à 20 000 MWj/t U (5×10^{20} fissions/cm³), il est nécessaire de connaître la façon dont le gaz de fission se répartit entre ces bulles, dans les espaces libres prévus et à l'intérieur même de l'oxyde. L'étude traite des expériences effectuées pour mieux comprendre ce phénomène.

Ces expériences, confirmées par l'irradiation de cartouches prototypes, montrent que la formation du gaz de fission n'est pas un problème pour nos modèles actuels de centrales nucléaires. Pour d'autres modèles, il faudra étudier nombre de phénomènes observés dans la migration du gaz de fission. Des expériences ont montré qu'une partie du gaz de fission émigre vers des pièges internes dans l' UO_2 plutôt que vers les espaces libres de la cartouche. D'autres expériences ont montré qu'une partie considérable de xénon est réabsorbée par l'oxyde. Le comportement global dépend beaucoup de la température, des gradients thermiques, des états précédents, de la stoechiométrie

de l'oxyde, de la porosité, de la contrainte mécanique et de l'irradiation totale.

Les remarques suivantes concernent des expériences récentes:

a) La constante de diffusion apparente, obtenue par recuit du UO_2 fritté après irradiation, diminue dans le temps d'une façon qui suggère non seulement l'emprisonnement du gaz dans des pores fermés, mais aussi une certaine réabsorption à partir de ces pores.

b) Après avoir recuit durant 3 heures à 1 700 °C du UO_2 irradié pour laisser diffuser le xénon de fission, 55% du xénon total a été libéré par pulvérisation.

c) La fraction du xénon de fission qui se dégage librement pendant le recuit suivant l'irradiation diminue si l'on augmente la durée de l'irradiation préalable.

d) La migration des cavités lentiformes dans le sens contraire du gradient thermique entre 1 700 et 2 200 °C peut être très rapide et peut pousser, pense-t-on, les gaz de fission vers le centre de la cartouche. La fissuration du combustible, durant l'arrêt du réacteur, libérerait le gaz des cavités à découvert.

e) Une très faible irradiation à des températures allant jusqu'à 250 °C au moins provoque la fixation du xénon aux surfaces du UO_2 exposées au gaz. Une grande partie de ce gaz se dégage par chauffage à 400 °C. Il en reste très peu au-dessus de 800 °C.

f) Une irradiation prolongée aboutit aussi à une fixation plus prononcée du xénon, qui n'est guère

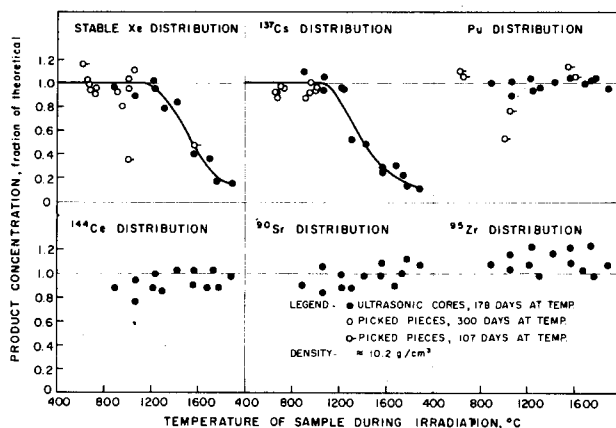


Figure 8. Distribution of fission and neutron-capture products in irradiated UO_2

One interesting exception to the general behaviour was observed in a series of samples from Pellet Rod Mk. III: the tagged points in Fig. 8 [10]. The xenon concentration at 1 000 °C is significantly less than the concentration at 1 550 °C. One would tend to relegate a single result such as this to error if it was not confirmed by plutonium depletion in the same sample and in a second sample from the same rod. A few other apparently anomalous results have been observed on samples from other test specimens [27]. These are not detailed here because the sample locations were not conclusively established by photography.

FISSION-GAS PRESSURE DURING IRRADIATION

Many attempts to measure the pressure due to released fission gases during operation have failed. Only one successful measurement has been reported [29]. One recent experiment (Pellet Rod Mk. IX) [30] at Chalk River still under analysis was partially successful. With fuel free from occluded gas and water, the gas pressure initially falls under irradiation. Even with highly rated fuel ($\beta\lambda d\theta \approx 60$ W/cm) several weeks elapse before sufficient fission gas is released to give a measurable pressure. Pellet Rod Mk. IX operated into the range of centre melting $\beta\lambda d\theta = 85$ W/cm to a burn-up of 3 000 MWd/t U; the gas pressure climbed rather irregularly with burn-up to 34 atm at full power and less than 5 atm with the reactor shut down. Most pressure increases followed immediately after a return to full power after shut-down. In steady operation at full power the pressure decreased slowly. The coolant was not in a recirculated loop, so a small escape of fission gas could have passed unnoticed. The rise of pressure with reactor power, although generally following the model of displacement of the gas from a central void to cooler regions as the oxide expanded, requires extra assumptions to secure a detailed fit. A suspected temporary (6 hours) leak caused termination of the experiment and may vitiate some of the analyses.

CONCLUSION

Like the mineral thorianite, dense sintered UO_2 will retain effectively all the fission gas produced at least up to 100 000 MWd/t if kept below perhaps 800 °C. More definitely it can be stated that retention is effectively complete to 15 000 MWd/t up to 1 200 °C.

Fission-gas retention above 1 600 °C is, on the other hand, quite low, and in irradiations of several months, more than 95% of the fission gas may escape if sufficient volume is available. The fraction released above 1 600 °C is effectively independent of the initial density of the sinter. Thermal expansion of the oxide with the cracking of cooler parts, if it results in distending its cladding, may provide sufficient volume for gas escape. If, however, the oxide is firmly restrained, the gas pressure may build up to the point at which irradiation-induced re-entry of the gas matches the rate of release.

If the density of the sintered oxide is less than 10.3 g/cm³, the rate of re-entry at 200 atm in the cooler parts of the fuel at ratings up to $\beta\lambda d\theta = 50$ W/cm will exceed the rate of release at least up to 15 000 MWd/t U. With fuel of this density or less, it is unlikely to be necessary to leave any extra space for the escaped gas for burn-ups at least up to 15 000 MWd/t U.

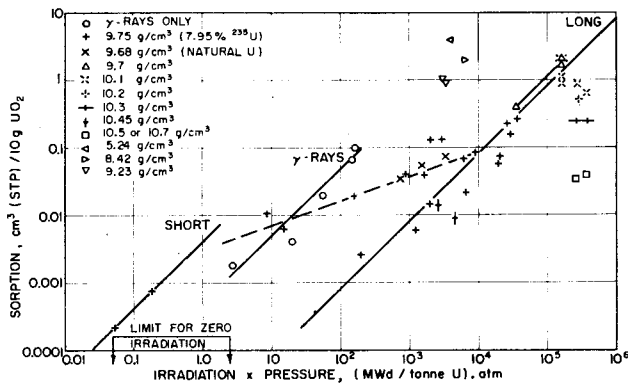
For fuel of higher density at high ratings, it is necessary to provide space to allow the thermal expansion of the oxide, and for high burn-up a comparable or larger space also may be needed to limit the pressure of the released fission gas. Any advantage from the initial higher density of the fuel is reduced and a density not greater than about 10.3 g/cm³ may be preferred to achieve more re-trapping of the escaped fission gas. Further experiments are planned to test these conclusions.

ACKNOWLEDGEMENT

The presentation has included results obtained in co-operative work by many too numerous to list. Their contributions are gratefully acknowledged. Special mention should be made of the mass spectrometer analyses by M. Lounsbury, R. W. Jones and I. H. Crocker and of irradiation experiments and post-irradiation analyses by R. W. Durham, R. C. Hawkings, A. Harvey and R. O. Kelly.

REFERENCES

1. Daniel, R. C., *et al.*, publication WAPD-263, Bettis Atomic Power Laboratory, Pittsburgh (1962).
2. Rutherford, E., *Some cosmical aspects of radioactivity*, J. Roy. Astron. Soc. Canada (May-June 1907).
3. Barney, W. K., *Irradiation effects in UO_2* , Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/615, Vol. 6, p. 677, United Nations (1958); also Barney, W. K., and Wemple, B. D., Knolls Atomic Power Laboratory, KAPL-1836, Schenectady (1958).
4. Robertson, J. A. L., *et al.*, *Uranium-Dioxide Performance - The Importance of Temperature Distribution*, P/17, this volume.

Figure 6. Sorption of natural xenon in UO_2 by irradiation

ISOTOPIC DISPROPORTIONATION OF SORBED XENON

A surprising anomaly was found in a detailed mass-analysis of the natural xenon sorbed in the pellets of assemblies RY and RZ of Table 1. A marked isotopic disproportionation of the natural xenon isotopes was found in the sorbed gas. The results for the lighter isotopes are shown in Fig. 7. The trend was continued through the heavier isotopes, but the overlap with fission xenon reduced the precision attainable. It will be noticed that a range of more than 12% for mass 124 relative to masses 129 + 130 has to be explained. The range for mass 136 was 35% for RY and, as expected, in the opposite direction. The phenomenon has been discussed further [10], and while not explained in detail, appears to be due to effects similar to those in the Clusius-Dickel thermal-diffusion column for isotope separation. It is attributed to the existence of several mechanisms of gas transfer, namely, (a) molecular interaction within the gas, Poiseuille flow, (b) interaction with the walls Knudsen flow, and (c) migration in surface layers subject to compounded driving forces. For example, a radial thermal gradient could be compounded with an axial electric field operating on the ionized gas or an axial thermal gradient may be superposed on a transverse or radial thermal gradient under conditions where the flow is impeded or restrained by a microporous medium. It is supposed that the isotopic separation observed took place in the gas before trapping. The trapping is envisaged as a very local process. At the low temperatures $< 1000^\circ\text{C}$ involved, we know that the fission gas does not migrate far. The same is likely to be true for the sorbed gas.

DISTRIBUTION OF RETAINED FISSION PRODUCTS

Experiments have shown virtually complete retention of fission gas in dense sintered UO_2 below 1200°C up to 15000 MWd/t U [27]. Some localized depletions have been observed at temperatures calculated to be below this, but these are exceptions rather than the rule.

Fission-product xenon concentrations were measured on small samples of UO_2 taken from irradiated

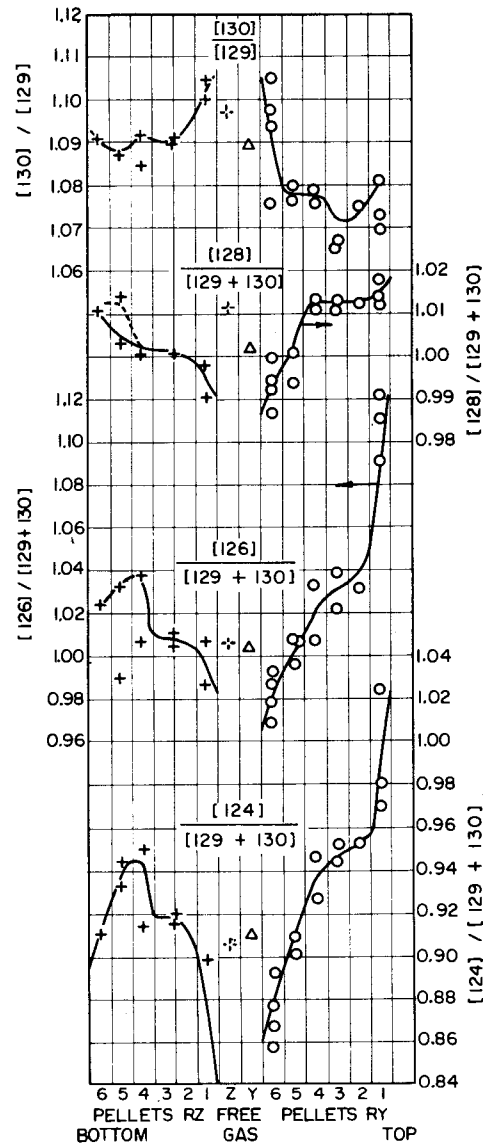


Figure 7. Isotope ratios of trapped gas in pellet samples and of residual free xenon

fuel test specimens. The locations of the samples were recorded photographically, and the mean temperature of each is calculated from the $\int \lambda d\theta$ versus temperature curve of Robertson *et al.* [28]. The most consistent results were obtained from ultrasonically drilled cores. The temperatures during irradiation of these cores are considered to be accurate to $\pm 8\%$. The data from all samples having reasonably well established temperatures are given in Fig. 8.

The amounts of the retained fission and neutron-capture products are expressed as a fraction of the total production based on the observed depletion of ^{235}U for each sample, taking account of plutonium fission and other secondary reactions. Caesium, cerium, plutonium, strontium and zirconium distributions are included for comparison. It will be noted that the distribution is consistent with the volatility of the stable oxides.

Table 2. Xenon sorbed in capsule experiments

Capsule No.	Time d	Density g/cm ³	Uranium enrichments wt% ²³⁵ U	Flux 10 ¹⁴ n/cm ² s	Irrad'n MWd/t U	Nat Xe pressure atm	Irrad'n × pressure atm MWd/t U	Natural Xe sorbed cm ³ (STP)/10 ³ g UO ₂
68	0.021	9.75	7.95	—	—	0.20	0.05	0.22
69	0.032	9.75	7.95	—	—	0.47	0.19	0.80
48	0.125	9.75	7.95	3.5	1.6	5.4	8.6	11.1
49	0.128	9.75	7.95	3.5	1.6	9.9	16.1	6.5
37	0.5	9.75	7.95	3.5	6.3	24	1.5 × 10 ³	19
38	0.5	9.75	7.95	3.5	6.3	25	1.6 × 10 ³	19
14	3.0	9.75	7.95	3.4	37	25	9.1 × 10 ³	40
42	3.0	9.75	7.95	1.2	14	11	1.5 × 10 ³	20
43	3.0	9.75	7.95	11.1	120	14	1.7 × 10 ³	41
35	3.4	9.75	7.95	6.0	75	43	3.4 × 10 ³	137
15	6.0	9.75	7.95	3.6	80	26	2.0 × 10 ³	131
2	18.6	9.75	7.95	3.0	205	1	2.0 × 10 ³	2.7
3	18.6	9.75	7.95	2.9	200	10	2.0 × 10 ³	14.3
6	18.6	9.75	7.95	3.2	220	27	6.0 × 10 ³	66
4	18.6	9.75	7.95	4.1	275	33	9.2 × 10 ³	85
7	29.4	9.75	7.95	3.5	380	3.2	1.2 × 10 ³	6.3
8	29.4	9.75	7.95	3.8	410	16.3	6.7 × 10 ³	22.5
9	29.4	9.75	7.95	4.1	440	44	1.9 × 10 ⁴	61
10	29.4	9.75	7.95	3.3	355	60	2.1 × 10 ⁴	79
12A	29.4	9.75	7.95	2.5	265	101	2.7 × 10 ⁴	241
12B	29.4	9.75	7.95	2.7	290	101	2.9 × 10 ⁴	165
11	29.4	9.75	7.95	3.0	325	116	3.8 × 10 ⁴	274
<i>Natural uranium at different pressures</i>								
18	46.5	9.68	0.71	4.5	69	11	7.6 × 10 ³	37
17	46.5	9.68	0.71	4.0	61	24	1.5 × 10 ³	53
19	46.5	9.68	0.71	4.9	74	45	3.3 × 10 ³	73
<i>Irradiation by γ-rays only</i>								
40	3	9.75	7.95	γ only	0.26	11	2.9	2.0
41	3	9.75	7.95	γ only	0.26	76	20	4.4
46	14	9.75	7.95	γ only	1.24	46	57	20
53	34	9.75	7.95	γ only	3.0	56	170	100
52	34	8.84	—	γ only	3.0	50	150	60
<i>Various densities of UO₂</i>								
22	20.1	10.45	3.97	2.8	102	26	2.6 × 10 ³	14
23	20.1	10.45	3.97	4.2	154	30	4.7 × 10 ³	9
31	26.3	9.23	3.97	3.0	143	24	3.4 × 10 ³	974
32	26.3	9.23	3.97	2.7	132	24	3.2 × 10 ³	1 084
29	26.3	8.4	3.97	4.0	194	33	6.4 × 10 ³	2 051
—	26.3	5.24	3.97	4.1	151	25	3.3 × 10 ³	2 916

MISCELLANEOUS XENON SORPTION STUDIES

Attachment of xenon to UO₂ was studied by R. O. Kelly [26] under a wide range of conditions. Because of the special interest in sintered UO₂, a standard material was chosen of 7.9% ²³⁵U to give results in short irradiations and of 9.75 g/cm³ to provide a fairly high surface. It was established that amounts attached depended on the surface area available. Unfortunately, the material was not uniform, and it is necessary to allow variations by a factor of 2 either way. Subject to this limitation, the strange result was found that, although irradiation caused the attachment, increase of irradiation by a factor of 400 did not change the amount. The amount was approximately proportional to the gas pressure. Two special results were noted, but may have to be explained by side effects. A sample first irradiated in vacuum and then in xenon absorbed

only half the normal amount. A sample irradiated first in xenon and then in krypton did not appear to lose xenon. No single-step process can explain these results. Within the allowable deviations it seems reasonable to account for the results by supposing that the light (2 eV activation) attachment reaches equilibrium rapidly under irradiation. Firmer trapping (4 eV activation) takes place relatively slowly and requires about 500 times the irradiation to trap an equal amount. The results are presented to illustrate this hypothesis in Fig. 6. Details are given in Table 2.

One interesting series is noteworthy in which γ-radiation alone was used. The γ-radiation usually measured in rads (100 erg/g) is here evaluated in MWd/t U (10¹⁰ rad). The amount of xenon sorbed appears less than from the equivalent fission energy, and within the range explored there was no saturation.

Table 1. Natural xenon sorbed in UO₂ by irradiation

Assembly	Pellet	Dens. ρ g/cm ³	Natural Xe pressure ^a atm	Δd0 W/cm	Irrad'n MWd/t U	Irrad'n × pressure 10 ⁴ atm MWd/t U	Outer samples (<1 000 °C)				Inner samples (>1 200 °C)			
							Core	Nat Xe sorbed mm ³ /g U	Fiss Xe mm ³ /g U	Nat Xe Fiss Xe	Core	Nat Xe sorbed mm ³ /g U	Fiss Xe mm ³ /g U	Nat Xe Fiss Xe
RY	1	9.7	62	3.1	670	4.2	—	52	—	2.33				
	2 3	9.7	62	15	2 540	16	—	221	—	3.55				
	4 5	10.1	62	16	2 540	16	—	225	—	3.55				
	6	10.1	62	16	2 540	16	—	136	—	2.03				
RZ	1	9.7	32.5	3.1	735	2.4	—	49	—	2.12				
	2 3	9.7	32.5	15	2 600	8.5	—	143	—	2.33				
	4 5	10.1	32.5	16	2 600	8.5	—	93	—	1.50				
	6	10.1	32.5	16	2 600	8.5	—	127	—	1.78				
SA	1	9.7	13	3.1	762	1.0	—	26	—	1.43				
	2 3	9.7	13	15	2 660	3.5	—	78	—	1.29				
	6	10.1	13	16	2 660	3.5	—	66	—	1.05				
ESB	4	10.15	30	48.6	4 550	13.6	F1	—	—	0.95				
							F1B	—	—	0.84				
	5	10.21	30	48.5	4 540	13.6	F2B	81.7	111.0	0.74				
							6	59.6	106	0.56	3	9.7	26.1	0.37
											7	12.4	11.5	1.07
ESE	2	10.71	30	47.9	4 400	13.2	4	—	—	0.044	1	2.6	6.9	0.39
							6	3.3	84.3	0.039	3	(2.0) ^b	(4.7)	0.42
	3	10.30	30	47.7	4 380	13.1	5	24.0	88.6	0.27	1	5.3	9.6	0.55
							4	—	—	0.30	3	2.4	12.1	0.21
	5	10.10	30	47.5	4 360	13.1	5	93.5	82.5	1.13	2	(2.3)	(3.9)	0.60
							6	—	—	0.91	3	3.8	6.3	0.60
ESL	2	10.50	30	46.6	4 275	12.8	5	4.1	90.2	0.046	1	(1.4)	(5.8)	0.24
							4	—	—	0.044	2	3.11	24.6	0.126
	3	10.30	30	46.4	4 255	12.8	5	—	—	0.29	2	3.9	9.8	0.40
							4	24.9	86.4	0.29	1	(2.07)	(5.57)	0.37
	5	10.10	30	46.2	4 240	12.7	4	—	—	0.75	2	5.9	8.5	0.70
							5	57.3	80.8	0.71	3	(3.23)	(4.94)	0.65

^a Strictly this is effective initial density being (volume of xenon at STP) / (free volume occupied). The Van der Waals' correction for xenon at room temperature is large but has been purposely omitted here.

^b Ratios of (natural xenon/fission xenon) are reliable but the measured concentrations are liable to be low due to experimental difficulties. Figures in brackets are suspect.

to 700 °C were about the same from each. Moreover, both released much more xenon up to 400 °C than in the range 400-700 °C. At 700 °C RR had released more than 90% of the total sorbed xenon. It is inferred from this and similar experiments that the xenon attached without irradiation is proportional to the pressure and surface area. Its relatively easy detachment suggests it is effectively at a surface layer. A second conclusion concerns the amount. The concentration achieved in RR is estimated as 0.02 to 0.04 atoms Xe/atoms U if in a single surface layer. This concentration is close to that of gas atoms temporarily at the surface with a dwell time estimated at 10⁻¹¹ s which is necessary to account for heat transfer between the gas and the surface as discussed in [24] and [10]. At 250 °C with a gas density of 70 atm at room temperature the concentration is about 0.07 atom Xe/atom U but with a large uncertainty.

These results suggest as a model for the sorption process that sites in layers close to the surface are accessible with activation energies of 0.2 eV, 2 eV

and 4 eV, each probably being a range rather than a precise energy. Occupation of the 0.2-eV sites with a dwell time of 10⁻¹¹ s at 250 °C is maintained by the gas pressure at N_1 atoms/cm³. Exchange takes place between these sites and neighbouring sites with an occupation of N_2 atoms/cm³ over a barrier $Q \approx 2$ eV. The transition rates from 1 to 2 and from 2 to 1 may be written

$$g_{12}v_0 \exp[-(Q-A_1)/kT] \text{ and } g_{21}v_0 \exp[-(Q-A_2)/kT]$$

where A_1-A_2 represents the free energy change and g_{12} and g_{21} combine the geometric and entropy factors. From the limited information given above, these rates appear approximately equal since at equilibrium $N_1 \approx N_2$. Transitions to deeper sites involving higher activation energies will come more slowly into equilibrium. The role of radiation is to make available higher excitation energies at a rate that does not vary steeply with energy as does thermal excitation [5]. This model, although general rather than specific, is in accord with the observations reported by Carter and Leck [22] and R. O. Kelly [25].

the temperature range 1 000 to 1 700 °C for $\text{UO}_{2.00}$ and UO_{2+x} (Fig. 4). The UO_{2+x} released slightly more xenon below 1 100 °C, considerably more xenon between 1 100 and 1 400 °C and then behaved similarly to the $\text{UO}_{2.00}$ above 1 400 °C. Subsequent analysis of $\text{UO}_{2.03}$ specimens showed that no change in composition occurred below 1 100 °C, but 1, 5, 40 and 100% of the excess oxygen was lost during successive anneals at 1 100, 1 200, 1 300 and 1 400 °C. The results demonstrate a remarkable enhancement of xenon migration during the period of simultaneous evolution of xenon and oxygen. The mechanism may involve increased mobility of oxygen-xenon complexes or a strong coupling between an oxygen concentration gradient and the migration of xenon atoms or clusters [21].

SORPTION OF XENON BY UO_2 IN LONG IRRADIATIONS

It is well known that in electrical discharges gases *clean up* and disappear, becoming embedded in the walls and electrodes. Moreover, the noble gases are not immune from this process [22]. It was natural to suggest that similar absorption or trapping might occur to return escaped fission gases to UO_2 , and many experiments over the last six years have shown that these processes are important and complex.

A number of assemblies as shown in Fig. 5 have been irradiated in a hot loop in NRX [23]. The density and enrichment of individual pellets were preselected as well as the initial density of the natural xenon for each assembly. After irradiation the residual gas was pumped off, measured and mass-analysed [10].

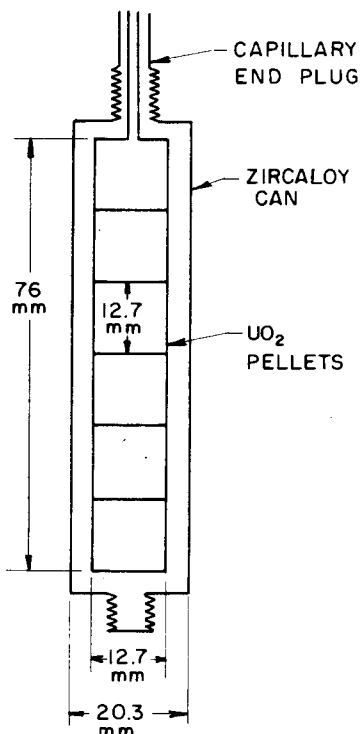


Figure 5. Assembly for xenon sorption studies

Fragments and drilled cores (of 10 to 250 mg) from selected positions in the pellets were dissolved to extract the embedded gas for measurement and mass-analysis. The results are summarized in Table 1 and show: (a) For oxide of 10.1 g/cm³ below 1 000 °C at xenon densities corresponding to 14 or 30 atm at room temperature, the natural xenon embedded is approximately equal to the fission xenon; the ratios found being 1.05, 1.13, 0.91, 0.75 and 0.71. At lower oxide densities, presumably due to the increased surface, the ratios were higher, 1.43 and 1.29 at 14 atm and 2.18 and 2.16 at 35 atm. At higher densities of 10.5 and 10.71 g/cm³ the ratio drops to 0.04 at 30 atm. (b) For oxide at temperatures >1 500 °C neither the amount of natural xenon embedded nor the fraction of fission xenon retained was markedly dependent on the initial oxide density. Ratios of natural to fission xenon ranged from 0.13 to 1.1 without obvious correlation except that for less than 10% fission xenon retained the ratios lay in the narrower range 0.24 to 0.70.

Subsidiary measurements showed the amount of fission xenon released was 3.3 cm³ (STP) for ESB, 2.2 for ESE, and 2.7 for ESL, during irradiation to a burn-up of 4 200-4 600 MWd/t U at $\int \lambda d\theta = 46$ to 49 W/cm and a surface temperature estimated at 750 °C. These amount to fractional releases of 35, 24 and 31% based on the preliminary calorimetric burn-up values. The natural xenon sorbed amounted to 2.4, 5.0 and 1.9 cm³ (STP). The initial free volumes were 0.62, 0.66 and 0.49 cm³. Under operating conditions the free volume is reduced by the thermal expansion of the UO_2 partly offset by reduction of the closed porosity and by the expansion of the Zircaloy. The density of the free xenon is likely to have been increased by 100 to 250%.

The embedded natural xenon is very firmly retained. An assembly RX, very similar to SA in Table 1 and similarly irradiated, was heated stepwise by 100 degC/day under vacuum, and the released gas was measured. Up to 1 400 °C and for 12 hours at this temperature only 1% of the sorbed xenon was released. When, however, at higher temperatures the sorbed xenon was released by diffusion, the amount of natural xenon released was a factor of three greater than the amount of fission xenon at first. It follows from the greater release that near the exposed surface the concentration of natural xenon was correspondingly greater than that of fission xenon.

Highly significant conclusions can also be derived from the 1% release up to 1 400 °C. The release was accompanied by smaller amounts of argon and nitrogen of uncertain origin. The release of these gases also increased above 1 400 °C but not in the same proportion. An unirradiated assembly RR similar to RY in Table 1 was held for a thermal soak at 250 °C for two months. When subsequently heated, it also released xenon, argon and nitrogen. The irradiated assembly RX had sorbed about 100 times as much xenon as RR but the amounts released up

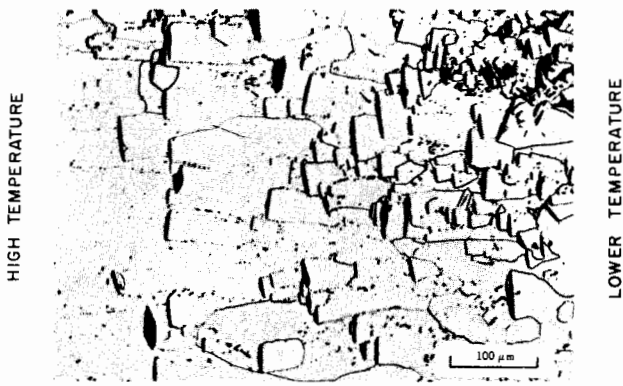


Figure 3. Migration of lenticular pores up a thermal gradient leaving columnar grains in their wake

Substitution of the result from Fig. 2 for an exposure of 10^{17} fissions/cm³ (≈ 4 MWd/t U) indicates an immobilization of 90% of the fission xenon on irradiation-induced traps. Pulverizing experiments have provided evidence that the xenon traps had smaller dimensions than the original pores of 15 nm radius in the unirradiated UO₂ [12]. Some evidence was obtained that the amount of trapping could be less at higher irradiation temperatures. The behaviour strongly suggests that, even at these short irradiation exposures, the nuclei have already formed for the fission-gas-filled bubbles that result in or accompany fuel swelling at high irradiation exposures.

There are two extreme models concerning the final equilibrium or quasi-equilibrium: one sets the gas pressure to balance an assigned surface tension so that the equilibrium pressure would be inversely proportional to the radius [15]; the other is the volatile solute model. In this model the pores pre-exist and take a shape of minimum potential energy but are not quickly filled because of the slow rate of supply of atoms. A gas or vapour equilibrating between the solid and the pores will have a density in the pore that is less the smaller the radius, as in the well-known lowering of vapour pressure over a concave meniscus. For both models the final pressure

is proportional to that over the external surface. Since each model has an adjustable parameter, namely, the surface tension, and the interatomic forces that determine the distribution and sizes of voids, any crucial experiment must await a more detailed hypothesis.

LENTICULAR PORES

Various escape mechanisms exist that can account for the high depletion of fission gas in the hotter regions of a fuel element. One process is the migration of lenticular pores up a thermal gradient leaving in their wake columnar grains in the temperature range 1700-2200 °C [16] (Fig. 3). The passage of these pores eliminates residual porosity at the time, as well as sweeping fission gases to the central void. These pores have been observed in low-density fuels, 10.2 g/cm³, even after fuel burn-up of 9000 MWd/t U, but are not generally found in restrained fuels of initial density greater than 10.5 g/cm³. The latter have either a single large grain at, or a few large μ e-shaped grains surrounding, the thermal centre [17].

Transit of the pores can be very rapid. In one sample irradiated for only three minutes, it was possible to identify a spot that must have been traversed by a void three times in that period.

STOICHIOMETRY EFFECTS

Another high-temperature release process is related to the Hahn emanation technique [18] where evolution of a radioactive gas accompanies a phase change in a solid. Rothwell [19] has observed brief periods of rapid krypton evolution on cooling uranium dioxide specimens after a 2000 °C anneal. His explanation is that gas evolution occurs when hypostoichiometric uranium dioxide, UO_{2-x}, formed during the anneal, disproportionates to UO₂ plus U metal on cooling [19, 20]. The following experiment shows that simultaneous migration of oxygen and xenon can cause accelerated xenon release without a phase change occurring. Xenon release was followed during 100-minute isochronal anneals at 100 °C intervals over

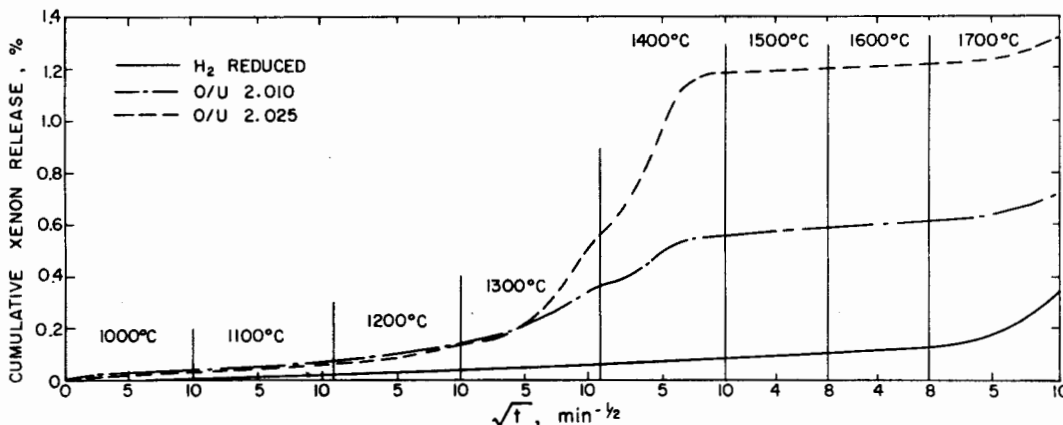


Figure 4. The effect of initial stoichiometry on the release of xenon from sintered UO₂ during isochronal annealing under reducing conditions

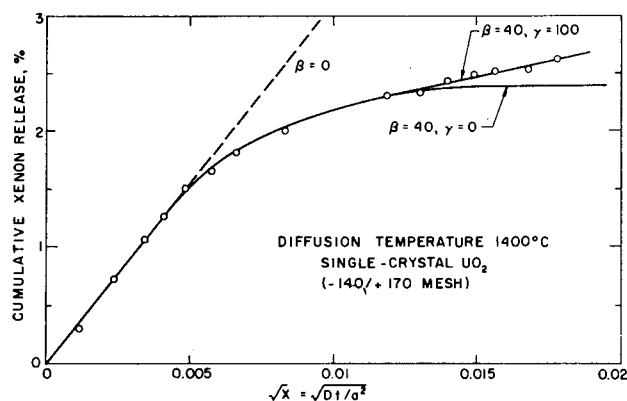


Figure 1. Observed xenon release fitted by solutions to the diffusion equation for a sparingly soluble gas escaping from a sphere containing porosity

lattice in unit time from a trap and D is the diffusion constant for gas atoms in the lattice. For a specimen where the release from the surface is small, a quasi-equilibrium will be reached when the ratio of xenon in the lattice to xenon in the pores is γ/β^2 .

The results of the following experiment [12] were fitted to the parameters of this model. The evolution at 1400 °C of fission xenon (2.3×10^{14} atoms/cm³) was followed for four days from a specimen consisting of -140/+170 mesh particles ($a = 30.7 \mu$) of fused UO₂ containing $\approx 2 \times 10^{13}$ cm⁻³ spherical pores of radius 15 nm. Gas release initially followed the normal curve for a sphere, but then decreased in accordance with $\beta = 40$, $\gamma = 100$ (Fig. 1). A β value of 40 is equivalent to $L = 0.24 \mu$, to be compared with 0.1μ calculated from the measured pore-size distribution using Eq. (1) for $d = 0.5$ nm. While the numerical agreement is not exact, this experiment and its interpretation provide good evidence for trapping of fission gas in internal pores. According to this simple model, over 97% of the fission xenon would be in the closed pores at the end of the four-day anneal. Subsidiary experiments, where these annealed specimens were crushed under vacuum and the released gases determined, confirmed that the gas was located in pockets approximating the size of the pre-existing pores [12].

Although the results shown in Fig. 1 are well fitted by $\gamma = 100$ for the re-entry, the interpretation is not conclusive and the upward slope at the end could be attributed to specimen heterogeneity. Assuming re-entry and setting $D/a^2 = 9 \times 10^{-10}$ s⁻¹, it would follow that $b = 9 \times 10^{-7}$ s⁻¹ corresponding to a mean life of 13 days in the traps. Although the concentration of only 11 atoms per trap is too low for the gas laws to apply, an upper limit may be set to the solubility of xenon in the UO₂ lattice at 1400 °C of 3×10^{-9} atm⁻¹ { (xenon atoms/uranium atom)/xenon pressure } since it is given by $3.1 \times 10^{-7} (273/T^\circ\text{K}) \gamma/\beta^2$. Noting that $\gamma/\beta^2 = L^2 b/D$, and that D is a very steep function of temperature, this solubility will also be a steep function of temperature unless b has a comparable activation energy.

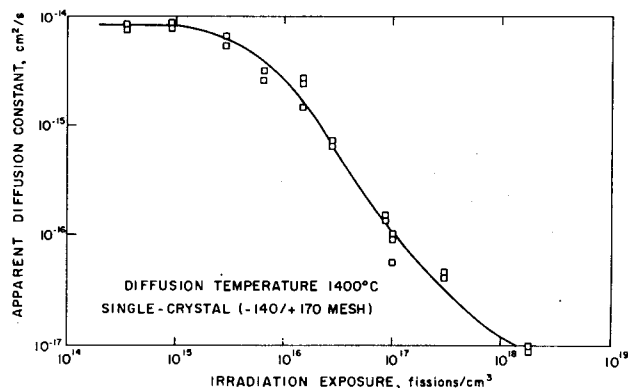


Figure 2. Variation of the apparent diffusion constant, D_n , with prior irradiation exposure at low temperature

Four days is a long period in a laboratory test, but short compared with the residence time of a fuel element in a reactor. Increasing the temperature accelerates the diffusion. A small piece of a lightly irradiated UO₂ sinter, density 9.93 g/cm³, was annealed for 3 h at 1700 °C. About 37% of the original fission gas escaped from open pores. On Hurst's [11] model most of the remaining gas should have diffused into the closed pores. Pulverizing to a small enough size to expose most of the pores released another 55% of the gas, thus accounting for 92% of the fission xenon [10], most of the remainder probably being in smaller unexposed gas agglomerates rather than in the lattice. Similar experiments with UO₂ of density 10.45 g/cm³ released 40% of the fission gas on pulverizing.

These experiments demonstrate that large fractions of the fission xenon can be trapped in closed pores. Calculations based on quantitative measures of the pore-size distributions in some UO₂ sinters of density 10.5 g/cm³ indicate that over 90% of the xenon would be held up in the pores for times depending on the rate of re-entry.

Several years ago it was reported that the fraction, f , of xenon released under standard annealing conditions decreased with increased irradiation exposure [13]. Analysis of these results with the approximate solution to the diffusion equation, $f = \sqrt{(4 D_n t/\pi)S/V}$ [12] indicated a decrease in the apparent diffusion constant, D_n , with increased irradiation exposure. This work was extended to obtain the results shown in Fig. 2 [12]; similar results have recently been obtained by Frigerio and Gerevini [14]. The interpretation offered for these results was that the increased fuel burn-up did not affect the diffusion constant, rather it increased the proportion of the fission xenon immobilized in small vacancy clusters. Since these clusters grow with increasing concentration of xenon atoms and vacancies, the diffusion constant, D , for single xenon atoms in UO₂ must be the upper limiting value obtained on decreasing the irradiation dose (Fig. 2). Thus for any given annealing time, the fraction, F , of xenon immobilized in the traps can be calculated from $(1 - F)^2 = D_n/D$.

Fission-gas behaviour in UO₂ fuel

By W. B. Lewis, J. R. MacEwan, W. H. Stevens and R. G. Hart*

Extensive irradiations of high-density sintered UO₂ fuel have been carried out in high-pressure loops in the NRX reactor [1]. Even at 100 000 MWd/t U (25×10^{20} fissions/cm³) the oxide swelled by no more than 8% of the volume when at temperatures below about 700 °C and restrained by 80 to 170 atm. The structure showed only a broadening of the grain boundaries. The good retention of fission gases at low temperatures accords with the long known occurrence of helium in thorianite to more than 10 cm³/g [2] corresponding to an age $>500 \times 10^6$ years, and equal to the concentration of fission gases at 300 000 MWd/t U.

At higher temperatures and with equal or less restraint, the UO₂ structure took the froth-like pore-filled form illustrated so dramatically at the 1958 Geneva Conference by Barney [3].

When designing fuel for good neutron economy, it is advantageous to use the fuel in such bulk that parts of it are at even higher temperatures (>2000 °C). In such fuel, fission-gas migration is affected by a wide range of phenomena characteristic of the operating temperature, thermal gradients and the oxide density, including cracking of the oxide from thermal stress, plastic deformation to accommodate thermal expansion, grain growth, the growth of columnar grains up the thermal gradient, densification sometimes leaving a central void at the point of highest temperature and melting with further expansion and plastic squeezing [4]. Within UO₂ the oxygen in general migrates more rapidly than the fission products especially when the oxygen-uranium ratio is not at the equilibrium for the environment [5].

There are still unanswered questions concerning the distribution of the fission gas between the body of the oxide, the internal bubbles and the spaces left by design around or within the fuel. Such questions have importance when designing fuel to operate at conditions of bulk, shape, temperature and irradiation not yet covered by experiment. A wide range of studies continues throughout the world, but the basic understanding so far derived suggests that there are particular cases where the result depends both on initial conditions and the irradiation history.

The general conclusion from these studies is that the mean free path for an isolated xenon atom before

it encounters a vacancy or an irregularity that serves as a delaying trap is quite short. The migration of these traps as a whole, however, does not necessarily require such a high activation energy as the escape of the xenon from the trap. These gas-filled vacancy traps agglomerate and grow into the observable bubbles, which also move under thermal gradients or other stresses. For a bubble to move it is only necessary for matrix atoms to move into, along and from a surface layer, processes that require less activation energy than diffusion within the solid. The speed of movement may have little relation to the nature or pressure of any contained gas. The passage of the gas from a bubble or free space back into the oxide takes place in several steps and at rates that are important during irradiation. A number of specific studies are reported below.

EFFECTS OF INTERNAL PORES

Despite the early recognition that hold-up of gas in internal pores would occur [6], the problem has been ignored in most investigations, delaying a proper appreciation of the phenomenon.

Early experiments were concerned with evaluating diffusion constants as a function of temperature for xenon and krypton migration in UO₂. Since most sintered pellets have exposed surface areas larger by orders of magnitude than their geometric surfaces, the material was represented for calculation by a hypothetical assemblage of uniform spheres of radius, a , having the same specific surface area. Rosenthal [7], Lustman [8] and Lewis [9, 10] have published computations showing that by neglecting internal porosity the *equivalent sphere* model should overestimate gas release unless the temperature is high enough for the pores themselves to migrate. Hurst [11] has provided a solution to the problem of sparingly soluble gas escaping from a spherical matrix of radius, a , containing a concentration, P_i , of fixed pores of radius, r_i . Gas trapping is related to a parameter $\beta = a/\pi L$, where L is the mean free path of an atom (migrating in unit jumps, d , before encountering a pore. L can be evaluated from the pore-size distribution by

$$L^2 = d/3 \sum_i (\pi r_i^2 P_i) \quad (1)$$

The tendency of an atom to re-enter the lattice is represented by the parameter $\gamma = [a^2/\pi^2 D]b$, where b is the probability of any given atom re-entering the

* Chalk River Nuclear Laboratories, Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River, Ontario.

En la Conferencia de Ginebra de 1958 se recomendó el valor de 40 W/cm para la integral de conductividad $\int_{\text{perifera}}^{\text{centro}} \lambda d\theta$ (λ es la conductividad térmica del combustible a la temperatura θ), para UO_2 sinterizado en reactores de potencia refrigerados por agua. Seguidamente se demostró, en ensayos efectuados a

10 000 MWd/t de U, que resultan aceptables los revestimientos finos de Zircaloy que pueden adaptarse al combustible. Los ensayos en el curso de los cuales se alcanzaron para la integral de conductividad $\int \lambda d\theta$ valores de hasta 85 W/cm han puesto de manifiesto la posibilidad de que el combustible de los reactores de potencia se explote hasta los 50 W/cm.

Анализ газообразных продуктов деления после облучения и анализ радиального распределения оставшихся газов подтвердили, что процесс выделения газов ускоряется вследствие нагревания. Сравнение облученных элементов друг с другом показало, что с увеличением плотности с 10,4 до 10,75 г/см³ отмечается прогрессирующее уменьшение выделения газообразных продуктов деления. Измерения, проведенные во время облучения, показали, что давление газа может заметно уменьшаться даже при незначительной деформации оболочки вследствие расширения топлива.

Наблюдениями, проведенными после облучения над элементами с концевыми пробками, определены условия, при которых цилиндрические таблетки UO₂ удерживаются от расширения под действием термических напряжений. Измерения, проведенные во время облучения, показали, каким образом происходит пластическая деформация UO₂ при температурах несколько выше 750° С. На модели с амитированным топливом в активной зоне можно объяснить диаметральное расширение UO₂, которое в основном составляет 2,2% диаметра в центральной зоне плавления. Согласно этому определению, увеличение скорости диаметального расширения в зависимости от энерговыделения объясняется изменением объема при плавлении.

На Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии в 1958 году для спеченной двуокиси урана, используемой в энергетических реакторах с водным теплоносителем, была рекомендована величина $\int \lambda d\theta$, равная 40 вт/см (λ — коэффициент теплопроводности топлива при температуре θ). Впоследствии опытным путем при выгораниях до 10 000 Мвт·сутки/т урана было установлено, что для этих случаев оказывается достаточной тонкая оболочка из циркония. Эксперименты с величинами $\int \lambda d\theta$ вплоть до 85 вт/см показали практическую возможность работы топлива энергетического реактора при величине коэффициента термического расширения 50 вт/см.

A/17 Canada

Comportamiento del UO₂ — Importancia de la distribución de temperaturas

por J. A. L. Robertson et al.

El comportamiento de los elementos combustibles de UO₂ está determinado en gran medida por la distribución de temperaturas en el combustible. De este factor depende el estado del combustible en el elemento, sus características de dilatación y la presión debida a los gases producidos durante la fisión.

La pastillas de UO₂ irradiadas suelen presentar grietas provocadas por tensiones térmicas. Irradiando pastillas con grietas formadas deliberadamente, se

observa que éstas se consolidan en un radio ligeramente superior al que corresponde a los límites de la región en que el crecimiento del grano del UO₂ puede percibirse aún. Dentro de esta región se cerraron grandes cavidades durante la irradiación, pero otras permanecieron inalteradas en el anillo periférico. Se ha confirmado, por medio de testigos de tungsteno, que pueden formarse granos columnares por debajo del punto de fusión. Esos granos se forman por solidificación y pueden identificarse por la estructura característica de los bordes y poros subgranulares.

Entre 400 y 1 600 °C, el valor medio de la conductividad térmica del UO₂ sinterizado durante la irradiación es de 0,03 W/cm °C, valor deducido de las indicaciones de pares termoelectrónicos y por observación del crecimiento de los granos. A temperaturas más elevadas, el valor medio obtenido basándose en la interpretación de la fusión del combustible fue de 0,035 W/cm °C, valor escaso o nulamente afectado por el crecimiento de los granos. Después de una irradiación que puso de manifiesto la conductividad térmica relativamente baja del UO_{2+z} se realizaron en el laboratorio sencillos ensayos comparativos de los que se dedujo que el UO_{2-z} posee conductividad más elevada. Ulteriormente se observó durante una irradiación que las temperaturas en el centro de muestras de UO_{1,98} fueron hasta 100 °C inferiores a las de testigos de UO_{2,007} a 1 200 °C. Los potenciales medidos entre el centro y la superficie del combustible mostraron que el óxido de uranio hipostequiométrico es un semiconductor de tipo n (el óxido de uranio hiperestequiométrico es de tipo p).

La recuperación de los gases producidos durante la fisión, así como las determinaciones de la distribución radial de los gases remanentes, confirmó que el proceso global de desprendimiento es activado por el calor. La comparación de elementos irradiados en forma yuxtapuesta indica que el desprendimiento de gases disminuye progresivamente al aumentar el peso específico en el intervalo de 10,4 a 10,75 g/cm³. Las mediciones realizadas durante la irradiación indican que la presión de los gases puede disminuir sensiblemente para una ligera deformación del revestimiento debido a la dilatación del combustible.

Las observaciones realizadas después de la irradiación en elementos que contenían calibradores internos permitieron definir las condiciones en las que resulta impedida la dilatación térmica de un apilamiento de pastillas cilíndricas de UO₂ hacia el espacio libre de los extremos. Las mediciones efectuadas durante la irradiación mostraron cómo ese impedimento puede causar la deformación plástica del UO₂, a temperaturas superiores a unos 750 °C. En lo que respecta al combustible, un modelo de núcleo plástico puede explicar también la dilatación diametral del UO₂, cuyo valor típico es de 2,2% del diámetro al iniciarse la fusión central. A partir de este instante, el incremento del índice de dilatación diametral en función de la producción de calor es atribuible a la alteración del volumen consecutiva a la fusión.

dessous du point de fusion. On peut reconnaître la structure basaltique formée lors de la solidification par son aspect caractéristique dû aux joints de sous-grains et aux pores.

La valeur moyenne (entre 400 et 1 600 °C) de la conductibilité thermique de UO_2 fritté au cours d'une irradiation est de 0,03 W/cm °C; cette valeur a été obtenue au moyen de thermocouples disposés dans le combustible, et au moyen d'observations sur la croissance des grains. Des observations sur la fusion du combustible ont permis de déterminer, aux plus hautes températures, une valeur moyenne de 0,035 W/cm °C, la croissance de grain influant peu, ou point, sur cette valeur. Après une irradiation ayant mis en évidence la conductibilité thermique relativement faible de UO_{2+x} , de simples essais comparatifs de laboratoire ont permis de supposer que UO_{2-x} avait une conductibilité supérieure. On a observé par après, au cours d'une irradiation, que les températures au centre d'échantillons de $UO_{1,98}$ étaient inférieures d'au moins 100 degC à celles qui régnaient au centre d'échantillons de référence de $UO_{2,002}$ à 1 200 °C. Des mesures de potentiel, entre le centre d'un échantillon et sa périphérie, ont montré que l'oxyde hypostœchiométrique d'uranium est un semi-conducteur de type n (l'oxyde hyperstœchiométrique est de type p).

La récupération des gaz produits durant la fission, ainsi que les déterminations de la répartition radiale des gaz restés emprisonnés dans le combustible, ont confirmé que le processus global de libération des gaz est susceptible d'activation thermique. La comparaison de différentes cartouches, irradiées l'une près de l'autre, a permis de montrer que la libération des gaz décroît progressivement lorsque le poids spécifique va en croissant de 10,14 à 10,75 g/cm³. Des mesures faites durant l'irradiation ont montré qu'une légère déformation de gaine causée par la dilatation du combustible peut provoquer une diminution appréciable de la pression des gaz.

Des observations effectuées, après irradiation, sur des cartouches munies d'appareils de mesure, ont permis de définir les conditions dans lesquelles un empilement de pastilles cylindriques de UO_2 n'est pas libre de se dilater thermiquement selon le jeu prévu par la construction de l'extrémité. Des mesures faites durant l'irradiation ont montré comment cette contrainte peut causer la déformation plastique de UO_2 à des températures supérieures à environ 750 °C. Un modèle de combustible à *noyau plastique* permet aussi d'expliquer la dilatation diamétrale de UO_2 qui, au début de la fusion du cœur, est égale habituellement à 2,2% du diamètre. Par la suite, l'expansion volumétrique due à la fusion du cœur serait responsable de l'accroissement du taux de dilatation diamétrale en fonction de la production de chaleur.

A la Conférence de Genève de 1958, la valeur de 40 W/cm de l'intégrale de conductivité: $\int_{\text{périphérie}}^{\text{centre}} \lambda d\theta$ a été recommandée pour UO_2 fritté dans des réacteurs de

puissance à refroidissement par eau (λ représente la conductibilité thermique du combustible à la température θ). Des essais à 10 000 MWj/t, U ont établi que des gaines minces en Zircaloy, pouvant se rétracter sur le combustible, sont acceptables. Des essais effectués, au cours desquels des valeurs de l'intégrale de conductivité $\int \lambda d\theta$ aussi élevés que 85 W/cm ont été atteints, ont montré qu'il est possible de tabler sur des valeurs 50 W/cm de cette intégrale dans les combustibles des centrales nucléaires.

A/17 Canada

Рабочие характеристики UO_2 . Значение распределения температуры

Дж. А. Л. Робертсон *et al.*

Рабочие характеристики тепловыделяющих элементов из двуокиси урана в основном определяются распределением температуры в топливе. От этого зависят расположение топлива, особенности его расширения и давление, образующееся в результате выделения газообразных продуктов деления.

В облученных таблетках двуокиси урана часто обнаруживаются трещины, вызываемые термическими напряжениями. В облученных таблетках с уже образовавшимися трещинами «залечивание» происходит по радиусу, несколько большему, чем едва различимый рост зерен в UO_2 . В пределах этой области во время облучения крупные трещины закрываются, но они остаются без изменения вне этого радиуса. Вольфрамовые маркеры подтвердили, что зерна столбчатой структуры могут образовываться ниже точки плавления. Эти столбчатые зерна, образующиеся при вымораживании, распознаются по характеристическим структурам подзерновых связей и пор.

От 400 до 1600°С среднее значение коэффициента теплопроводности спеченной двуокиси урана во время облучения составляет 0,03 вт/см·°С — эта величина получена по показаниям термопар и по наблюдениям роста зерен. При более высоких температурах коэффициент теплопроводности в среднем составляет 0,035 вт/см·°С с небольшими изменениями, вызываемыми ростом зерен. Опыты по облучению показали сравнительно низкую теплопроводность UO_{2+x} . В лабораторных условиях теплопроводность UO_{2-x} имеет большую величину. При последующем облучении температуры в центральной части образцов $UO_{1,98}$ были на 100°С ниже по сравнению с контрольными образцами $UO_{2,07}$ при температуре 1200°С. Измерение потенциалов в центре топлива и на поверхности показало, что гипостехиометрическая окись урана является проводником типа n (гиперстехиометрическая окись урана является проводником типа p).

REFERENCES

1. Hart, R. G., *et al.*, *J. Nuclear Sci. and Eng.* 18 6 (1964).
2. Bain, A. S., *et al.*, Atomic Energy of Canada Limited, report AECL-1192 (1961).
3. Robertson, J. A. L., *et al.*, in *Nuclear Metallurgy VI*, New York 45 (1959).
4. Kingery, W. D., *J. Amer. Ceram. Soc.* 38 3 (1955).
5. Stoll, W., Atomic Energy of Canada Limited, unpublished report (1961).
6. Bain, A. S., Atomic Energy of Canada Limited, report AECL-1827 (1963).
7. Robertson, J. A. L., *et al.*, *J. Nuclear Materials* 7 225 (1962).
8. Notley, M. J. F., *et al.*, Atomic Energy of Canada Limited, report AECL-1676 (1962).
9. Robertson, J. A. L., Atomic Energy of Canada Limited, report AECL-1529 (1962).
10. Unpublished work at Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River.
11. Horn, G. R., and Christensen, J. A., *Nucleonics* 21 68 (Sept. 1963).
12. Lawson, V. B., and MacEwan, J. R., Atomic Energy of Canada Limited, report AECL-994 (1960).
13. MacDonald, R. D., and Parry, G. W., *Zircaloy-2-clad UO₂ fuel elements irradiated to a burn-up of 10,000 MWd/tonne U*, publication in preparation, Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River (1964).
14. MacEwan, J. R., *Grain Growth in Nuclear Ceramics* presented at the Electro-chemical Society Meeting, Pittsburgh (1963) to be issued as a publication, Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River.
15. MacEwan, J. R., Atomic Energy of Canada Limited, report AECL-1184 (1961).
16. Hawkings, R. C., and Robertson, J. A. L., Atomic Energy of Canada Limited, report AECL-1733 (1963).
17. Hawkings, R. C., and Bain, A. S., Atomic Energy of Canada Limited, report AECL-1790 (1963).
18. Ross, A. M., and Stoute, R. L., Atomic Energy of Canada Limited, report AECL-1552 (1962).
19. Bogaievski, M. *et al.*, in *Proc. Conf. New Nuclear Materials Including Non-Metallic Fuels, I*, Vienna 307-322 (1963).
20. Veeder, J., Lee-Whiting, G. E., and Kennedy, J. M., private communication.
21. Roake, W. E., Hanford Atomic Products Operation, Richland HW-73072 (1962).
22. Notley, M. J. F., Atomic Energy of Canada Limited, report AECL-1822 (1963).
23. May, J. E., *et al.*, Atomic Energy of Canada Limited, report AECL-1641 (1962).
24. Ross, A. M., Atomic Energy of Canada Limited, report AECL-1096 (1960).
25. Ridal, A., *et al.*, Atomic Energy of Canada Limited, report AECL-1199 (1961).
26. Lewis, W. B., *et al.*, *Fission-Gas Behaviour in Uranium-Dioxide Fuel*, P/19, this volume.
27. Lewis, W. B., Atomic Energy of Canada Limited, report AECL-964 (1960).
28. Robertson, J. A. L. in *Proc. Conf. New Nuclear Materials Including Non-Metallic Fuels, 2*, 57-75 Vienna (1963).
29. Morgan, W. W., *et al.*, Atomic Energy of Canada Limited, report AECL-1249 (1961).
30. Bain, A. S., and Robertson, J. A. L., *J. Nucl. Mater.* 1 109 (1959).
31. Notley, M. J. F., and MacEwan, J. R., publication in preparation, Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River.
32. MacEwan, J. R., *et al.*, publication in preparation, Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River.
33. Notley, M. J. F., Atomic Energy of Canada Limited, report AECL-1598 (1962).
34. Spalaris, C. N., papers presented at Amer. Nuclear Soc. Boston (1962) and abstracted in *Trans. Amer. Nuclear Soc.* 5 228 and 235 (1962).
35. Baily, W. E., Westinghouse Atomic Power Division, Pittsburgh CVNA-152 (1962).
36. Martin, W. R., and Weir, J. R., Oak Ridge National Laboratory, ORNL-3103 (1961).
37. Notley, M. J. F., and Harvey, A., Atomic Energy of Canada Limited, report AECL-1846 (1963).
38. Armstrong, W. M., *et al.*, *J. Nucl. Mater.* 7 133 (1962).
39. Notley, M. J. F., and Fitzsimmons, W. D. C., Atomic Energy of Canada Limited, report AECL-1664 (1962).
40. Bain, A. S., *et al.*, Atomic Energy of Canada Limited, report AECL-1895 (1964).
41. Burdick, M. D., and Parker, H. S., *J. Amer. Ceram. Soc.* 39 181 (1957).
42. Christensen, J. A., Hanford Atomic Products Operation, Richland HW-75148 (1962).
43. Hancock, H. A., and Pidgeon, L. M., unpublished report, Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River (1959).
44. MacDonald, R. D., unpublished work at Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River.
45. Page, R. D., *et al.*, *Engineering and Performance of Uranium-Dioxide Fuel Assemblies*, P/018, Vol. 10, these Proceedings.
46. Thomas, W. R., *et al.*, *Irradiation Experience with Zircaloy-2*, P/21, Vol. 9, these Proceedings.
47. Eells, C. E., *et al.*, *Development of Zirconium-Niobium Alloys*, P/22, Vol. 9, these Proceedings.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/17 Canada

Comportement de UO₂ — Importance de la répartition des températurespar J. A. L. Robertson *et al.*

La répartition des températures dans le combustible détermine en grande partie le comportement des cartouches de combustible UO₂. De cette répartition dépendent l'état du combustible dans la cartouche, ses caractéristiques de dilatation, et la pression due aux gaz produits durant la fission.

On observe souvent des fissures dues aux contraintes thermiques dans des pastilles de UO₂ qui ont été irradiées. Il a été démontré, par irradiation de pastilles contenant des fissures créées intentionnellement, qu'il y a consolidation de ces fissures sur un rayon légèrement supérieur à celui correspondant à la fin de la région où la croissance du grain de UO₂ peut encore être décelée. Dans cette région, de grosses cavités se sont refermées durant l'irradiation, mais elles sont demeurées inchangées dans l'anneau périphérique. Des témoins de tungstène ont confirmé qu'il y a possibilité de formation de structure basaltique au-

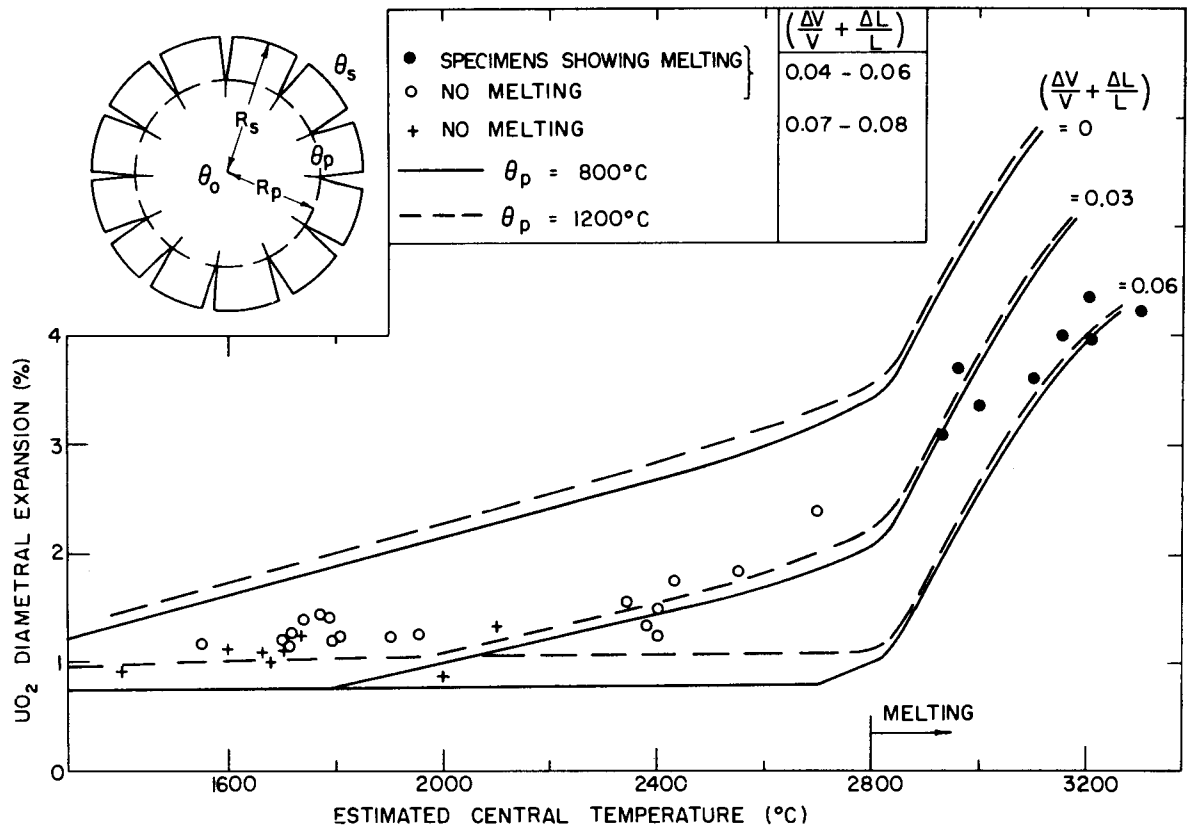


Figure 3. Diametral expansion of UO_2 pellets as a function of estimated central temperature for different void volumes and temperatures of plasticity
Observed values are compared with predictions of a simple model sketched in inset

$$\pi R_p^2 L \left\{ \frac{3}{2} \alpha (\theta_0 - \theta_p) + \left(\frac{R_m}{R_p} \right)^2 \frac{\Delta V_m}{V} - \frac{\Delta V}{V} \right\} =$$

$$\pi R_p^2 L \left\{ \frac{\Delta L}{L} + \frac{2 \Delta R_p}{R_p} \right\}$$

($\Delta L/L$ is the fractional elongation of the UO_2 estimated in preceding sections, R_m the radius of melting and θ_0 the central temperature.) Therefore,

$$\Delta R_{\text{total}} = \left\{ R_p \alpha \theta_p + \frac{1}{2} (R_s - R_p) \alpha (\theta_s + \theta_p) \right\} +$$

$$\frac{1}{2} R_p \left\{ \frac{3}{2} \alpha (\theta_0 - \theta_p) + \left(\frac{R_m}{R_p} \right)^2 \frac{\Delta V_m}{V} - \frac{\Delta V}{V} - \frac{\Delta L}{L} \right\}$$

where the second term must be included only when positive.

The last equation is plotted in Fig. 3 for various values of the parameters. There is good agreement with the experimental results if it is supposed that about half of the free volume due to UO_2 porosity plus pellet dishing can accommodate expansion of the plastic material. The agreement confirms our interpretation of melting and hence the values of thermal conductivity used in calculating the fuel temperatures. The calculated expansions suggest that decreasing the free volume below the present level could appreciably increase the fuel expansion. Also, too rapid start-up could prevent plastic deformation of the UO_2 . Experimental testing of these predictions is now desirable.

PRACTICAL APPLICATION

At the 1958 Geneva Conference we recommended the use of sintered UO_2 as fuel for water-cooled power reactors at values of $\int_{\text{surface}}^{\text{centre}} \lambda d\theta$ up to 40 W/cm. Since then many of our experiments have been concerned with establishing the conditions under which thin collapsible sheathing is acceptable, so that a high burn-up can be obtained from natural uranium oxide. In two tests [3, 8] elements in collapsible Zircaloy sheaths exposed to 10 000 MWd/tonne U at maximum values of $\int \lambda d\theta$ over 40 W/cm have proved the feasibility. One of the elements was exposed at an $\int \lambda d\theta$ value of 30 W/cm for most of its irradiation then at 45 W/cm for the last period [44]. The highly irradiated sheath was thereby strained 0.5% of its diameter without any harm resulting. The culmination of these experiments was the successful irradiation of complete fuel bundles, as described in another paper [45].

Investigations reported here with complementary studies of Zircaloy-2 and zirconium-niobium alloys [46, 47] show that fuel elements containing sintered UO_2 may be operated at values of $\int_{\text{surface}}^{\text{centre}} \lambda d\theta$ up to 50 W/cm, and proof-testing is proceeding.

THERMAL EXPANSION

Longitudinal expansion

Elongation of UO_2 fuel elements was expected because the fuel operates at much higher temperatures than the sheath. Experiments using maximum displacement markers [33, 34] or a continuously reading transducer [35] showed that the fuel could expand into a longitudinal clearance at the end of the pellet stack only when the diametral clearance was large and the sheath free-standing. Under these conditions a clearance of 3 mm was fully occupied by expansion of a pellet stack 300 mm long. Otherwise, there was little relative movement, <1 mm on a 300 mm fuel length.

Frictional forces between the fuel and the sheath are thought to restrict relative movement. If the longitudinal restraint on a length L of pellets at the free end, $2\pi R_s L \mu P_1$, exceeds the sheath strength, $2\pi R_s \sigma t$, sheath extension will occur in preference to pellet slipping. (R_s is the radius of the fuel surface, P_1 the fuel/sheath interfacial pressure, μ the coefficient of friction and σ the yield strength of the sheath.) Thus, only at the end of a pellet stack can slipping occur and $\sigma t / \mu P_1$ is an upper limit for the length of fuel that can utilize any end clearance. Substituting measured values gave 25 mm for L in the above series of experiments so the movement of <1 mm is understandable.

Plastic behaviour

Longitudinal expansion of UO_2 fuel elements has been measured in laboratory tests [36] and irradiations [37]. In the reactor an element 300 mm long containing flat-ended pellets elongated about 1% when first brought to power, then slowly contracted a little (about 0.2%) at constant power [37]. The magnitude of the changes suggests that under the load exerted by the sheath and coolant UO_2 is plastic above 750 °C, and sheath elongation is governed by the expansion of the innermost non-plastic annulus of UO_2 . Since laboratory determinations by Armstrong *et al.* do not predict appreciable plasticity below 1 200 °C [38], irradiation-induced creep at lower temperatures is suspected. Plastic flow of the UO_2 into pre-formed holes and pellet ends [3] is easily discernible above 1 500 °C.

External variables can affect the temperature, θ_p , where plasticity becomes significant. For thin-sheathed elements cooled by pressurized water at 275 °C and 100 atm, length changes indicated θ_p in the range 750 to 1 000 °C [33, 37], when the fuel is brought to temperature slowly. Where specimens are propelled into an operating reactor, so the fuel temperatures reach virtual thermal equilibrium in one minute, θ_p is 1 600 to 2 000 °C [39]. The increase is attributable to the shorter time available for plastic flow. Increasing the stress by using stronger sheaths reduces the elongation, indicating a decrease in θ_p [39]. In practice longitudinal expansion is reduced by dishing the pellet ends [3, 36, 37]. In a direct

comparison of elements 450 mm long, one containing flat-ended pellets had a residual elongation of 0.5% while another with dished pellets contracted 0.1% [40]. If the dish is sufficiently large, expansion of the plastic core is absorbed and the elongation is controlled by the cylindrical shell immediately enclosing the dish.

Effect on sheath strain

In either the longitudinal or diametral direction the fuel expansion during irradiation can be deduced from the residual sheath deformations using the relation:

Fuel expansion = Residual sheath strain + Sheath elastic strain + Sheath thermal expansion + Part of clearance used.

Errors can arise from inaccuracies in measuring residual strain and in assessing elastic strain, which varies with the amount of stress relaxation that occurred in fuel and sheath. In addition to concentrated clearances at the end, gaps between pellets can act as distributed longitudinal clearance [33]. Even gaps due to end faces not being perpendicular to the axis can contribute by fragmentation or re-alignment.

Diametral expansion

Irradiation of specimens in which only the diametral clearance was varied demonstrated that increasing the clearance decreased the sheaths' residual diametral expansion by an equal amount [2]. The diametral expansion of a UO_2 pellet depends on two main factors: (a) the coefficient of linear thermal expansion under isothermal conditions, α , [42, 43] and the volume increase on melting, $\Delta V_m/V$, [41, 42], and (b) elastic and plastic deformations due to external stresses on the fuel and thermal stresses within it. Figure 3 illustrates the UO_2 expansion (calculated from the relation in the previous section) as a function of estimated central temperature for a variety of specimens.

Plastic core model

These expansions can be calculated from the previously introduced model for the UO_2 pellets. Where the porosity and voids in the plastic region (radius $\leq R_p$, temperature $\geq \theta_p$) are sufficient to accommodate volume changes within it, the pellet's radial expansion, ΔR , is simply that of the outer cracked annulus. The latter equals the radial expansion of the elemental shell at R_p where the fragments are in contact, plus the radial expansion of an individual fragment (see diagram inset in Fig. 3). Thus,

$$\Delta R = R_p a \theta_p + \frac{1}{2}(R_s - R_p) a (\theta_s + \theta_p)$$

where the second term is an adequate approximation for $R_p > \frac{1}{2}R_s$. If there is insufficient free volume, $\Delta V/V$, in the plastic core the fragments will be pushed outwards by an additional amount ΔR_p obtained from the identity:

In a reactor experiment, specimens of $\text{UO}_{1.98}$ were irradiated alongside controls of $\text{UO}_{2.007}$ at three different power levels; all contained central thermocouples [10]. Initially, there was no appreciable difference between the readings due to composition, but by an exposure of about 10^{19} fissions/cm³, the central temperature of the $\text{UO}_{1.98}$ was 1 050 °C when that of the $\text{UO}_{2.007}$ was 1 200 °C. Electrical measurements showed that $\text{UO}_{2.007}$ behaves as a p-type conductor at all temperatures while the $\text{UO}_{1.98}$ is p-type below 600 °C and n-type above.

RELEASE OF FISSION-PRODUCT GAS

In the early work on fission-gas migration it was convenient to interpret the results in terms of diffusion from a hypothetical assemblage of uniform spheres having the same specific surface area as the sinter. Subsequent investigations have, however, demonstrated that such a model grossly oversimplifies a complex situation [26, 27]. Where the fuel temperatures are insufficient to cause microstructural changes the gas release is unimportant, being no more than a few per cent of that generated, for exposures up to 2.5×10^{20} fissions/cm³. At higher temperatures the structure of the fuel is altered so much during irradiation that the model should be abandoned. Here, we therefore relate the observed total releases with measurable quantities to permit empirical prediction.

Factors affecting release

Much of the evidence has been obtained by post-irradiation puncture of fuel-element sheaths, followed by collection and analysis of the free gas within. In a given test, where all the elements are prepared from the same batch of UO_2 and all are submitted to closely similar conditions, there is usually a very strong, positive correlation between the release and the value of $\int_{\text{surface}}^{\text{centre}} \lambda d\theta$ (or the estimated central temperature) [28]. Typically, an increase of 8 W/cm (250 °C increase in the fuel central temperature) doubles the release from 10 to 20%. The temperature dependence of release was confirmed by Morgan *et al.* [29] and Lewis *et al.* [26] who analysed the concentration of xenon retained in irradiated fuel as a function of radial position.

In an early irradiation $\text{UO}_{2.15}$ released relatively large percentages of fission-product gas [30], so most subsequent investigations have been confined to near-stoichiometric compositions ($\text{UO}_{2.00}$ to $\text{UO}_{2.01}$). In one experiment two sets of four specimens showed a progressive decrease in release with increasing fuel density in the range 10.44 to 10.74 g/cm³; from 17 to 12% for a value of $\int_{\text{surface}}^{\text{centre}} \lambda d\theta$ of 40 W/cm and from 19 to 15% for 42 W/cm [31]. These dependences might be due to changes in the properties of UO_2 ,

or merely reflect higher temperatures in the fuel. In a few instances, where irradiation time was the variable, the fractional release showed a small increase with increasing time [32]. Despite a strong correlation between the release and the extent of structural changes there is no conclusive evidence that equi-axed grain growth, *per se*, accelerates release. Possible mechanisms for release and the re-entry of gas already released are discussed elsewhere [26].

Modified method of predicting release

Experimental releases can be expressed by a single thermal function. For particular tests the release as a function of temperature can be fitted to give good agreement with the predictions of the simple diffusion model, but only by arbitrary selection of a parameter characterizing the fuel [28]. If the model's predictions are based on the properties of the virtually unirradiated fuel, as originally proposed, the agreement with observed releases is poor [32].

A modified method recognizes that the hot fuel releasing most of the gas has been profoundly altered from its condition before irradiation [32]. Since the experiments show that the release is thermally activated and time-dependent, the mathematical formalism of the original model has been retained. However, at this stage the same value of the characteristic parameter is assigned to all stoichiometric sintered UO_2 in the density range 10.10 to 10.75 g/cm³. The effect of fuel density is also accommodated empirically.

The gas release has been measured for 69 specimens irradiated at values of $\int_{\text{surface}}^{\text{centre}} \lambda d\theta$ from 30 to 90 W/cm for exposures up to 2.5×10^{20} fissions/cm³. For 54 specimens the release is adequately represented by this procedure; although 15 remain anomalous this constitutes better agreement than has been obtained from other methods. Small variations in the fuel's stoichiometry, the presence of minor impurities, variations in the elements' thermal history or errors in estimating the temperatures may account for the remaining disagreement.

Gas pressure

The pressure of gas over the fuel depends on the amount of free gas, its temperature and the volume in which it is confined. In elements assembled with small clearances and high-density UO_2 , the free volume during operation is the initial free volume less the difference in expansion of fuel and sheath and is typically about 1% of the fuel volume. The next section shows that there must be considerable uncertainty in the estimate. In-reactor measurements of the pressure are therefore essential, particularly since sheath strain, due to thermal expansion of the UO_2 , reduces the gas pressure.

These were presumably formed by outward movement of the boundaries of the original equi-axed grains at the centre [14].

Equi-axed grains

The isothermal grain growth of UO_2 has been studied in laboratory experiments. The effects of annealing time and temperature have been established quantitatively, but impurities, stoichiometry and external restraint all affect the kinetics of the process [14, 15]. Also, the amount of growth obtained in an anneal is reduced by prior irradiation exposure at low temperature; the effect is attributed to the presence of fission-product gas [14]. In principle, a temperature can be assigned to any point where the grain size reaches a given value in a measured time but in different batches of oxide the uncertainties of the corrections limit the accuracy of a temperature prediction to ± 150 °C. For a single batch of UO_2 , however, the limit of discernible grain growth provides a more precise isotherm for estimating the temperature distribution.

TEMPERATURE DISTRIBUTION

Thermal conductivity of UO_2

In determining the thermal conductivity of UO_2 during irradiation, the measured power output provides a value for $\int \lambda d\theta$ integrated between two temperature limits. When the lower is the fuel surface temperature, it is calculated from the sheath temperature and an estimate of the heat-transfer coefficient between the fuel and sheath. In the few experiments that have incorporated thermocouples the upper temperature limit is measured directly. Varying the power output then permits the conductivity to be calculated as a function of temperature and any changes in conductivity with exposure can be followed. In many more specimens without thermocouples the upper limit is assigned from the observed structural changes in the UO_2 . Even now, thermocouples are unreliable over 2 000 °C so that values for the conductivity of UO_2 up to the melting point rely on a measurement of the extent of melting.

From 400 to 1 600 °C the thermal conductivity of high-density sintered material during irradiation was 0.03 W/cm °C [7]. In the low temperature range, approximately 50 to 700 °C, the conductivity decreased with increasing exposures* up to 2×10^{19} fissions/cm³, with 0.03 W/cm °C as a lower limit [7, 16, 17]. Above 1 600 °C a value of 0.03 W/cm °C was deduced from our interpretation of melting. If the extent of melting were underestimated, the value would be lower. However, a lower limit of 0.03 W/cm °C in this range can be inferred from observed fuel expansions (see below).

Fuel/sheath heat transfer

Most of the conclusions regarding the thermal conductivity of UO_2 during irradiation depend in

part on values of the fuel/sheath heat-transfer coefficient estimated from laboratory determinations. Ross and Stoute, using UO_2 /Zircaloy pairs, found the coefficient increased considerably as the interfacial pressure was increased [18]. The value also increased as the roughness of the solid surfaces was decreased and as the thermal conductivity of the filling gas was increased. For conditions typical of thin-sheathed elements, argon-filled and in pressurized water, the coefficient is about 1.3 W/cm² °C. Two specimens, irradiated at Saclay by Bogaievski *et al.*, contained sufficient thermocouples for the coefficient to be calculated [19]. The results, about 1 W/cm² °C for evacuated elements in which there was strong pressure across the fuel/sheath interface, lay in the range of 0.5 to 1.5 W/cm² °C observed in the laboratory measurements.

In specimens assembled with such large diametral clearances that the fuel is still loose in the sheath at operating temperatures the coefficient is decreased. However the extent of grain growth in these specimens, shows that the coefficient is considerably higher than that calculated by assuming the fuel expands as an ideal elastic solid [20]. Presumably pellet cracking and subsequent relocation of the fragments reduces the clearance below that calculated, thereby improving heat transfer. Markedly eccentric and irregular patterns of grain growth and melting in high-clearance specimens indicates that the heat-transfer coefficient is highly variable under these conditions [10].

Effect of grain growth on conductivity

In one laboratory experiment a value for $\int_{200}^{800} \lambda d\theta$ of 34 W/cm was measured for a single crystal of UO_2 , compared with 26 W/cm for polycrystalline material [21]. A two-stage irradiation was performed [22] to determine whether large grains of UO_2 possess, under irradiation, similar high thermal conductivity. A specimen of sintered UO_2 was first irradiated at a power sufficient to cause growth of large grains in the central region, and was then re-irradiated at a substantially higher power. From the extent of melting observed in subsequent examination we concluded that the conductivity under irradiation was not significantly enhanced by the prior grain growth.

Departures from stoichiometry

May *et al.* compared the relative conductivities of pairs of specimens in a very simple laboratory apparatus [23]. They found that the composition had a measurable effect, not only for single crystals but also for polycrystalline sinters. At elevated temperatures, hypostoichiometric specimens (UO_{2-x} where x is about 0.01) had higher conductivities than those of $\text{UO}_{2.01}$. Earlier laboratory measurements [24] and irradiation experiments [17, 25] had shown excess oxygen to depress the conductivity of UO_2 .

* 10^{19} fissions/cm³ is equivalent to a burn-up of about 400 MWd/tonne U.

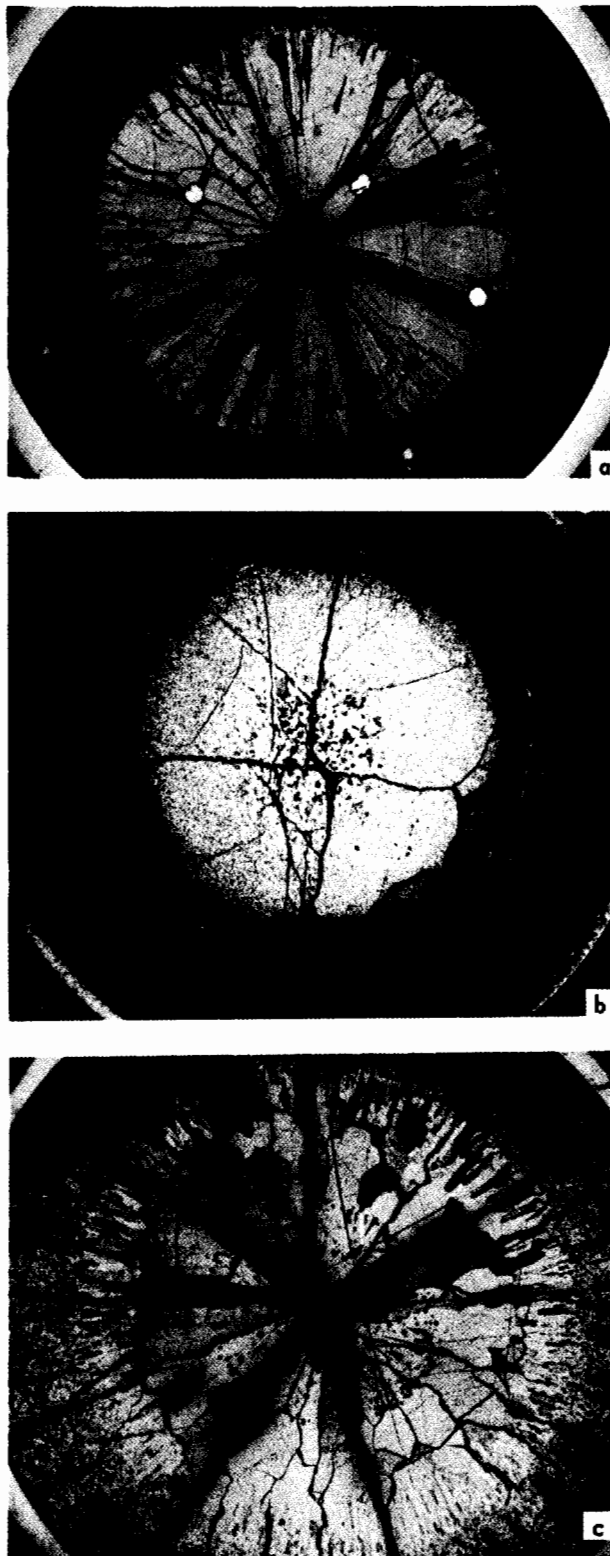


Figure 1. Polished cross sections of sintered UO_2 after irradiation

	a	b	c
$\int \lambda d\theta$ (W/cm)	30	59	76.5
UO_2 dia (mm)	19	18	19

In b, tungsten wires (white) had been placed in preformed holes similar to those still present in the outer region; missing wires fell out during post-irradiation handling

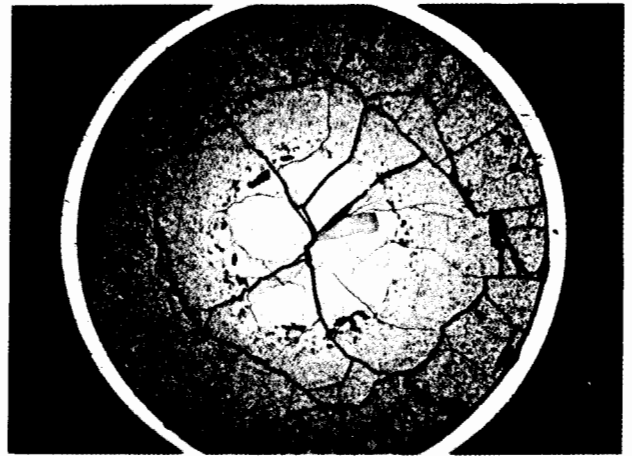


Figure 2. Cross section of sintered UO_2 after irradiation at a value of $\int_{\text{surface}}^{\text{centre}} \lambda d\theta$ of 39 W/cm, showing the development of large grains at the centre. UO_2 diameter 16 mm

Melting

To study the structures resulting from melting, elements have been irradiated for periods from one minute to several weeks at high power $\int_{\text{surface}}^{\text{centre}} \lambda d\theta = 70$ to 100 W/cm [2, 8]. When the fuel was rapidly cooled, a zone containing relatively large pores usually appeared at the centre (Fig. 1c). The amount and shape of the porosity, the flow patterns on the smooth interior of any axial void, the sharp demarcation between the central zone and the surrounding annulus of large pore-free grains, plus the sub-grain structure of the UO_2 all argue that the central zone had been molten [2, 7-9]. The full extent of melting during power transients may not be recorded in the structure since the extent of the central zone was less in some specimens that cooled slowly [10].

Columnar grains

Supporting evidence for our interpretation of melting is obtained from the results on fuel expansion (see below). More direct confirmation was given by irradiations at Hanford [11] and Chalk River [6] in which inert tungsten markers had been located in the UO_2 (Fig. 1b). Those in columnar grains outside the molten zone did not move. Simulation experiments in the laboratory have shown that columnar grains can form by the movement of lenticular voids up the temperature gradient [12], and similar voids have been seen associated with columnar grains in irradiated UO_2 of low density (10.2 g/cm^3) [13]. In fuel of higher density (10.6 g/cm^3) columnar grains occurred but no lenticular voids were observed [6], suggesting that at least one other mechanism for the formation of columnar grains may be possible [14]. In pellets of still higher density (10.75 g/cm^3), irradiated in the same element as the previous ones, instead of columnar grains there were large single grains (such as illustrated in Fig. 2).

UO₂ performance — The importance of temperature distribution

J. A. L. Robertson, A. S. Bain, J. R. MacEwan and M. J. F. Notley*

The good performance of UO₂ fuel elements was reported at the 1958 Geneva Conference. Investigations since then have increased our confidence in this fuel material by providing a better understanding of what occurs during irradiation. Although other fuels and fabrication routes have been studied, the present paper is confined to sintered UO₂.

Measurable damage can be produced when UO₂ is irradiated below 500 °C, but this is not important in most practical applications. Phenomena determining the fuel elements' performance depend primarily on the temperature distribution in the fuel. The function $\int \lambda d\theta$,** which provides a relative measure of the fuel temperature from a determination of the power output, is still very useful in correlating observations from different elements operating under various conditions.

Accurate determinations of the power output of the fuel have proved difficult but now, under favourable conditions, several methods give agreement within a few per cent [1]. Not only the time-average output, but also the thermal history is required. A fluctuation of $\pm 10\%$ in the power output has a large effect on a thermally activated process, yet few experimental reactors can maintain better stability over prolonged periods. Fortunately, techniques are now available for continuous measurement of many of the variables important to fuel behaviour: power output, thermal-neutron flux, temperatures in the coolant, sheath and fuel up to 2 000 °C, thermo-electric potentials within the fuel with an accuracy of 1 mV, length changes in the range 0.1 to 6 mm and gas pressures within an operating fuel element up to a few hundred atmospheres. Improved reliability is desirable but these techniques have already yielded a better knowledge of the processes concerned.

Structural changes in the fuel depend on the temperature distribution but, since they also provide evidence for the temperature distribution, they are considered first. After a discussion of other factors relating to the temperature distribution, the release of fission-product gases and the thermal expansion of the fuel are considered.

* Chalk River Nuclear Laboratories, Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River, Ontario.

** λ is the thermal conductivity of the fuel at temperature θ , and the integration is radial in cylindrical geometry.

STRUCTURAL CHANGES

Formation of cracks

Sintered UO₂ pellets show a complex cracking behaviour after irradiations of both short and long duration [2, 3]. The appearance ranges from apparently uncracked pellets to ones having both radial and circumferential cracks (Fig. 1). Calculations [4] and laboratory tests [5] show that the pellets crack at a temperature differential of 80 °C when the surface temperature is 20 °C, or at 150 °C when the surface temperature is 800 °C. Thus UO₂ pellets would normally crack under the thermal stresses appropriate to power reactors. Pellets that are apparently uncracked are anomalous: either cracks are undetected or there is an irradiation effect, possibly an increase in the modulus of rupture.

Healing of cracks and cavities

Pellets irradiated with pre-formed radial and circumferential cracks [6] confirmed that cracks heal within a radius slightly greater than that for just-discernible grain growth [7], leaving a cracked outer annulus. The outer fragments are interlocked and held together by the sheath so that the pellet acts as a unit. Patterns on the inside surfaces of sheaths also demonstrated that the outer annulus does not crack any more when the pellet is re-irradiated, even at significantly higher power. Most outer cracks therefore form during the initial start-up, but those seen in the grain-growth region occur during the last shutdown. The presence of a preformed circumferential crack had no measurable effect on the extent of grain growth. Considering possible errors in measurements and heat ratings, the heat-transfer coefficient between the two UO₂ surfaces must have been $>1.5 \text{ W/cm}^2 \text{ }^\circ\text{C}$. Similar arguments yield a value $>0.85 \text{ W/cm}^2 \text{ }^\circ\text{C}$ for naturally occurring circumferential cracks [7]. Within the region of columnar grains large cavities (pre-formed drilled holes) closed during irradiation (Fig. 1b); those in the region of equi-axed grain growth had partially closed, while those in the cooler region were unchanged. Movement of the UO₂ into the cavities suggests that compressive and nearly isostatic forces due to sheath restraint produce plastic flow.

Por tanto, las propiedades de sinterización de los polvos de dióxido de uranio y de torio dependen de las características del polvo y de su origen (incluso la presencia de pequeñas proporciones de impurezas). Para preparar briquetas sinterizadas de densidad próxima a la teórica, sea cual fuere el polvo original, es preciso elegir las condiciones de sinterización

con miras a evitar la formación de una porosidad cerrada. Se podría mantener la temperatura de sinterización suficientemente baja sin que el tamaño del grano crezca apreciablemente, incluso alcanzando una densidad de más de 95% de la teórica. Cuando convenga, el crecimiento de los granos puede lograrse mediante un tratamiento térmico ulterior.

спекания на плотность и микроструктуру спрессованных образцов окисей урана и тория. Порошки окисей были приготовлены путем термического разложения соединений уранила и тория, а именно танната, бензоата, оксалата и др. Микроструктура спрессованных образцов, подвергнутых спеканию, оказывает влияние на некоторые из его физических свойств, таких, как теплопроводность и способность удерживать газообразные продукты деления. Она является важным фактором, влияющим на разницу в характеристиках таблеток одной и той же плотности во время работы в реакторе.

Порошки окисей, приготовленные из различных соединений, обнаружили значительную разницу в размере их кристаллов; порошки окисей, полученные из одного и того же соединения, прокаленного при более высокой температуре, имели кристаллы большего размера. Поверхность таких порошков была меньше. В этом исследовании спекание двуокиси урана проводилось в среде водорода, а спекание окиси тория — на воздухе. В обоих случаях порошки с кристаллами меньшего размера начинали уплотняться при более низкой температуре и приобретали высокую плотность при довольно низких температурах (1200—1300° C), другие условия спекания были одинаковыми. Это была оптимальная температура для каждого из порошков, чтобы получить максимальное уплотнение порошков.

Исследование микроструктур позволило установить, что изменения в плотности происходили вследствие образования скрытой пористости во время нагревания материала и увеличения образования пор во время спекания. Рост зерен, зависел в большей степени от температуры, чем от увеличения плотности во время спекания. Небольшие примеси, атмосфера спекания и т. д. также оказывали влияние на уплотнение и рост зерен. Так, например, следы окиси титана в окиси урана способствуют уплотнению и росту зерен при более низкой температуре (около 1100° C).

Таким образом, характеристики спекания порошков окисей урана и зависят от происхождения и характеристик порошка (включая присутствие небольшого количества примесей). Для получения из любого данного порошка спеченных, предварительно спрессованных образцов, имеющих плотность, близкую к теоретической плотности, необходимо выбирать такие условия спекания, которые позволяли бы избежать образования скрытой пористости. Температуру спекания можно было бы поддерживать достаточно низкой без заметного роста зерен порошка даже в тех случаях, когда достигается плотность выше 95% от теоретической. Рост зерен, если это желательно, может быть получен путем последующей термической обработки.

Influencia del origen, las características del polvo y la sinterización sobre la densidad y microestructura de las briquetas de dióxido de uranio y de torio

por V. K. Moorthy et al.

Los autores han estudiado la influencia del origen, de las características del polvo y de los tratamientos de sinterización sobre la densidad y la microestructura de las briquetas de dióxido de uranio y de torio. Prepararon los óxidos en polvo por descomposición térmica de compuestos de uranio y torio tales como el tanato, benzoato, oxalato, etc. Algunas de las propiedades físicas de la briqueta sinterizada, entre ellas su conductividad térmica y su capacidad de retener gases de fisión, dependen de su microestructura que, por tanto, constituye un factor importante al que cabe atribuir las diferencias de comportamiento entre pastillas de igual densidad durante su utilización en un reactor.

En los polvos de óxidos preparados a partir de diversos compuestos se observaron diferencias significativas en el tamaño de las cristalitas en los obtenidos de un mismo compuesto; pero, calcinados a temperaturas más elevadas, las cristalitas eran de un mayor tamaño y de menor superficie. En este estudio, la sinterización de UO_2 se llevó a cabo en atmósfera de hidrógeno y la del ThO_2 en aire y en ambos casos la densificación de polvos con las cristalitas de menor tamaño se inició a temperaturas más bajas y también fueron apreciablemente inferiores las temperaturas necesarias para alcanzar densidades elevadas (1 200 a 1 300 °C) a igualdad de las demás condiciones de sinterización. Para cada uno de los polvos existe una temperatura óptima que permite obtener la máxima densificación.

Se estudió la influencia que ejerce sobre la densificación de las briquetas el tiempo durante el cual se las mantiene a la temperatura de sinterización. Para determinados intervalos de tiempo, característicos del polvo y de la temperatura de sinterización, se observó una significativa disminución de densificación, determinándose la relación de esta disminución y del momento en que se manifiesta, para cada temperatura de sinterización, con el origen y las características del polvo utilizado.

El estudio de las microestructuras reveló que las variaciones en la densificación se debían a la formación de una porosidad cerrada durante el período de calentamiento, que se acentuaba luego durante la sinterización. El desarrollo del grano depende más de la temperatura que de la densidad de sinterización alcanzada. Pequeñas impurezas, la atmósfera de sinterización, etc., también ejercen influencia sobre la densificación y el tamaño del grano; por ejemplo, la presencia de vestigios de dióxido de titanio en el dióxido de uranio favorece la densificación y el crecimiento del grano a temperaturas más bajas (1 100 °C aproximadamente).

to Mr. Prasad and the staff working with the electron microscopy for the electron micrographs. They are thankful to Dr. Brahm Prakash, Director, Metallurgy Group, and Dr. K. Tangri, Head, Metallurgy Division, for their keen interest in the work.

REFERENCES

1. Chalder, G. H., Meeting on *Characterization of Uranium Dioxide*, TID-7637, 205 (1962).
2. Belle, J., ed., in *Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications*, U. S. Government Printing Office (1961).
3. Moorthy, V. K., presented at the Annual Meeting of the Indian Institute of Metals, January 1964.
4. Moorthy, V. K. and Rao, S. V. K., Fourth Plansee Seminar on *Powder Metallurgy in the Nuclear Age*, 181 (1961).
5. Moorthy, V. K., and Kulkarni, A. K., Transactions of the Indian Ceramic Society, to be published.
6. Kulkarni, A. K., and Moorthy, V. K., presented at the Annual Meeting of the Indian Ceramic Society, February 1964.
7. Moorthy, V. K., and Mishra, C. S., private communication.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/750 Inde

Étude de l'influence de l'origine, des caractéristiques de poudre et du traitement de frittage sur la densification et les microstructures de briquettes d'oxyde d'uranium et d'oxyde de thorium

par V. K. Moorthy *et al.*

Nous avons étudié l'influence de l'origine, des caractéristiques de poudre et du traitement de frittage sur la densification et la microstructure de briquettes d'oxyde d'uranium et de thorium. La préparation des poudres d'oxyde a été faite par décomposition thermique de composés d'uranyle et de thorium, à savoir: tannate, benzoate, oxalate, etc. La microstructure d'une briquette frittée exerce une influence sur quelques-unes de ses propriétés physiques, telles que la conductivité thermique et la rétention des gaz de fission; elle est par conséquent un facteur important dans le comportement des diverses pastilles de même densité pendant le service dans le réacteur.

Les poudres d'oxyde qui sont préparées à partir de différents composés présentent des différences importantes dans la grandeur de leurs cristallites; les poudres d'oxyde du même composé, calcinées à des températures plus élevées présentent une augmentation de grandeur des cristallites et une réduction des aires superficielles. Au cours de cette étude, les frittages de UO_2 ont été faits dans l'hydrogène, et ceux de ThO_2 dans l'air. Dans les deux cas, les poudres dont les dimensions des cristallites étaient moins élevées ont commencé la densification à une température plus basse et ont atteint de grandes densités à des températures très basses (1 200-1 300 °C), les autres conditions du traitement de frittage restant les mêmes. On a observé une température optimale pour chacune des poudres correspondant au maximum de densification.

On a étudié l'influence du temps de trempé à la température de frittage sur la densification de ces briquettes de poudre. A certains intervalles de temps une diminution considérable de la densification a été remarquée pour une poudre et une température de frittage données. L'importance de la réduction de la

densité et l'instant de son apparition à chacune des températures de frittage sont liés à l'origine et aux caractéristiques de la poudre utilisée.

L'étude des microstructures a révélé que les changements de densification étaient dus à la formation de porosité fermée pendant le temps de chauffe et son augmentation ultérieure pendant le traitement de frittage. Le développement des grains dépend plus de la température que de la densité de frittage obtenue. De petites impuretés, les atmosphères de frittage, etc., ont aussi une influence sur la densification et la croissance des grains; par exemple, des traces d'oxyde de titane dans l'oxyde d'uranium favorisent la densification ainsi que la croissance de grains à une température plus basse ($\approx 1\ 100$ °C).

Les caractéristiques de frittage des poudres d'oxydes d'uranium et de thorium dépendent donc de l'origine et des caractéristiques des poudres (y compris la présence de petites impuretés). Pour préparer des briquettes frittées proches de la densité théorique à partir d'une des poudres données, il faut choisir les conditions de frittage de façon à éviter la formation de porosité fermée. La température de frittage peut être maintenue assez basse sans qu'aucune croissance de grain ait lieu, même si l'on atteint une densité de plus de 95% de la densité théorique. La croissance des grains, si nécessaire, peut être obtenue plus tard par un traitement par chauffage.

A/750 Индия

Влияние происхождения характеристик порошка и особенностей процесса спекания на плотность и микроструктуру спрессованных образцов из окисей урана и тория

В. К. Мурти *et al.*

Исследовалось влияние происхождения, характеристик порошка и особенностей процесса

At the beginning of this stage, bonds have developed between the particles without significant densification. As the necks grow at the points of contact, the material fills in the interparticulate gaps, eliminating the air (or gas) within, resulting in a densification of the compact.

At the next stage gross material movement occurs by slippage of material or by viscous flow or by volume diffusion or a combination of the three mechanisms. As long as the movement rate is not fast enough to close up outlets for the air in the interparticulate space, densification occurs by a decrease in open porosity. However, should the material movement be too fast, the capillary passages for the escape of the air are blocked and closed porosity results. Entrapped pores cannot be eliminated easily. If, at the sintering temperature, grain growth occurs, the material and the pores within the material move in a direction opposite to that of the boundary. Large pores in the mass result in an arrest of the grain growth at the pore surface. Very small pores are carried over with the mass and are left behind in the grains. Pores of an intermediate size remain at the grain boundary. The data in the present paper can be explained by the influence of the powder characteristics on the various stages of the above mechanism.

When the particle size is small and surface area great, the number of contacts between the particles is bound to be large. If the crystallite size is small, surface imperfections will be more; in other words, surface activity will be greater. Both these factors are conducive to coalescence of the particles at low temperatures. Also, the possibility of material movement (i.e., flow akin to plastic flow) will be greater. If the rates of movement are not high enough at the temperature employed to entrap the porosity, there will be a general enhancement in densification. At the sintering temperature, the gases in the closed pores formed at lower temperatures expand and make the pores grow larger (Fig. 5e). The same happens with entrapped pores held slightly above the temperature of their formation over prolonged periods of

time. The tendency of the entrapped pores to grow larger and to attain a spherical stage indicates a plastic behaviour of the material.

Minor impurities affect the material transport rates in the same manner in different UO_2 powders though to different extents. In the present results, titania in urania reduces the temperature of sintering, by some mechanism. This effect is superimposed on the effect of the powder characteristics on the sintering behaviour.

The fact that a theoretical density is rarely attained may be due to the inability to eliminate all the closed porosity. The extremely fine pores that may be present in the particles might be carried over in the mass even after grain growth (Fig. 5f).

CONCLUSIONS

The origin and thermal history of the oxide powders influence the powder characteristics. Even the method of preparation of the compound from which the oxide is prepared influences these properties. Higher temperature of calcination makes the powders less active.

The powder characteristics influence the sintering behaviour. Small crystallite size and high surface area enhance the densification rate; appreciably high densities are attained even at low sintering temperatures.

To attain a high densification, the sintering conditions should be such that densification occurs without formation of entrapped pores; should entrapped porosity be formed at some temperature during heating cycle, the gas inside the entrapped pores expands at higher temperatures and causes an enlargement of pores and of the over-all mass, thereby resulting in a lowered density. This result is not altered by prolonged soakings at temperatures slightly beyond the temperature of closed pore formation. Thus to attain high densification the sintering treatment should be specific for the characteristics of the powder used.

The influence of minor impurities is superimposed on the influence of the powder characteristics on the sintering behaviour.

The temperatures required for nucleation and grain growth are to a certain extent independent of the powder characteristics. For active powders, these temperatures may be above those required for the attainment of maximum densification.

In attempting to get a sintered mass of a high density and a desired grain structure using an active powder, the sintering cycle should be so adjusted as to attain high density first; grain development if necessary can be obtained by a continuation of or by a subsequent heat treatment. The sintering conditions should be specific for each of the powders, depending on its characteristics.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors express their appreciation to their colleagues in the ceramics section for their cooperation,

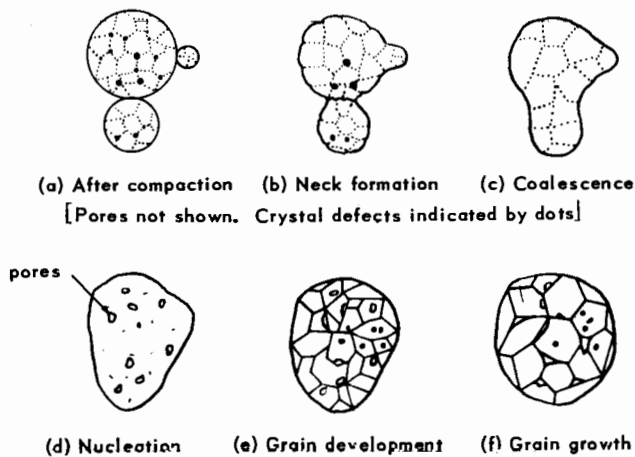


Figure 6. Stages in the sintering of particles

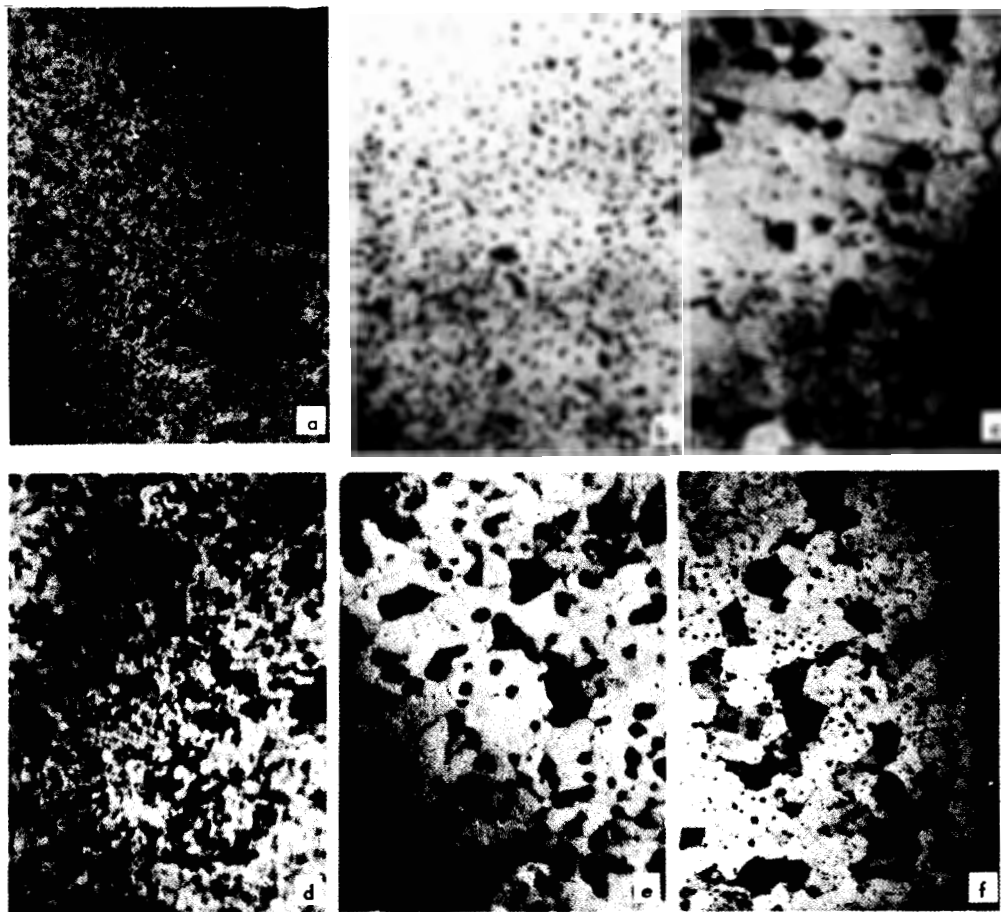


Figure 5. Typical microstructures of sintered ThO_2 and UO_2

a: ThO_2 from oxalate by calcination at 600°C . Sintered at 1300°C for 24 hours. Density: 8.7 g/cm^3 ($\times 200$); b: ThO_2 from oxalate by calcination at 600°C . Sintered at 1500°C for 150 hours. Density: 9.22 g/cm^3 ($\times 200$); c: ThO_2 from tannate by calcination at 800°C . Sintered at 1500°C for 200 hours. Density: 9.08 g/cm^3 ($\times 200$); d: UO_2 from tannate sintered at 1300°C for 3 hours. Density: 10.24 g/cm^3 ($\times 500$) (etched with $9\text{ H}_2\text{O}_2 + 1\text{ H}_2\text{SO}_4$); e: UO_2 from tannate with 0.25% titania. Sintered at 1400°C for 3 hours. Density: 8.75 g/cm^3 ($\times 500$) (a density of 10.35 was attained at 1200°C); f: Commercial UO_2 with 0.2% TiO_2 . Sintered at 1650°C for 3 hours. Density: 7.5 g/cm^3 ($\times 200$).

prepared by thermal decomposition of the compounds may be due to differences in the strength of the bonds with which the metallic atom is held and the spatial disposition of the metallic atoms in the parent compound. Spatial distribution of the metallic atoms in the compound similar to that in the oxide lattice, would, on decomposition of the parent compound, facilitate a rapid development of crystallinity in the oxide formed. Thoria particles derived from the oxalate by calcination at 600°C have a well defined cubic structure, whereas those derived from the tannate have not developed the structure even after calcination at 1000°C (Fig. 1). Even the degree of crystallinity of the same parent compound may influence the characteristics of the oxide derived from it, as is indicated by the wide divergence of the properties of urania derived from ADU prepared by different methods.

The important stages in sintering are: (a) adherence of the particles at the points of contact, (b) growth

of necks, (c) gross mass movement of material, and (d) grain growth. The powder properties influence practically all these stages. However, maximum densification occurs in the second and third stages mentioned.

The various stages in sintering of powder compacts are pictorially depicted in Fig. 6. The particle size and distribution affect the initial compaction; the smaller the particles the more numerous will be the points of contact. When a system like this is heated, the atoms at the particle surfaces in contact tend to develop bonds amongst themselves. If the crystallite size in the material is smaller, there will be more irregularities on the surface and the faster the reaction. With a rise in temperature, the area of contact at the surface tends to increase. As more of the defects within get eliminated, the crystallite size tends to increase. At the same time, surface area is reduced by coalescence and by the very small particles being assimilated by the larger ones.

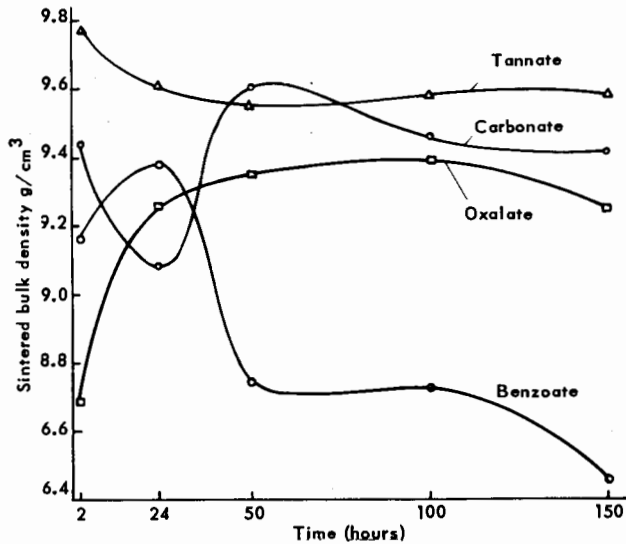


Figure 3a. Bulk density vs. soaking time at 1500 °C of compacts of thoria prepared from various compounds by calcination at 600 °C

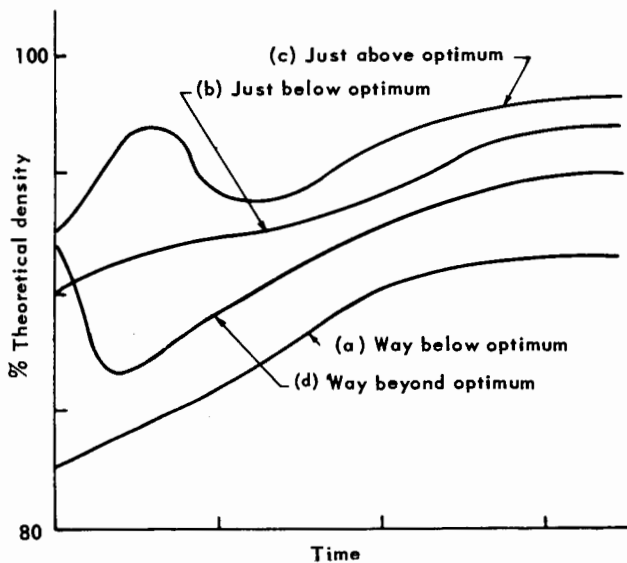


Figure 3b. Idealised curve depicting variation of bulk density with time of soaking at sintering temperatures above and below optimum

in Fig. 3b, where the sintering temperature is (a) way below the optimum temperature, (b) just below it, (c) just above it and (d) way above the optimum sintering temperature for the powder.

Influence of minor additions

The data on sintering temperature and sintered density of two samples of urania, without and with minor additions of titania [7] are given in Fig. 4. The general shape of the curve is the same; however, titania addition has lowered the optimum temperature for attainment of maximum density for both the powders; the drop in density at higher sintering temperatures was also more marked.

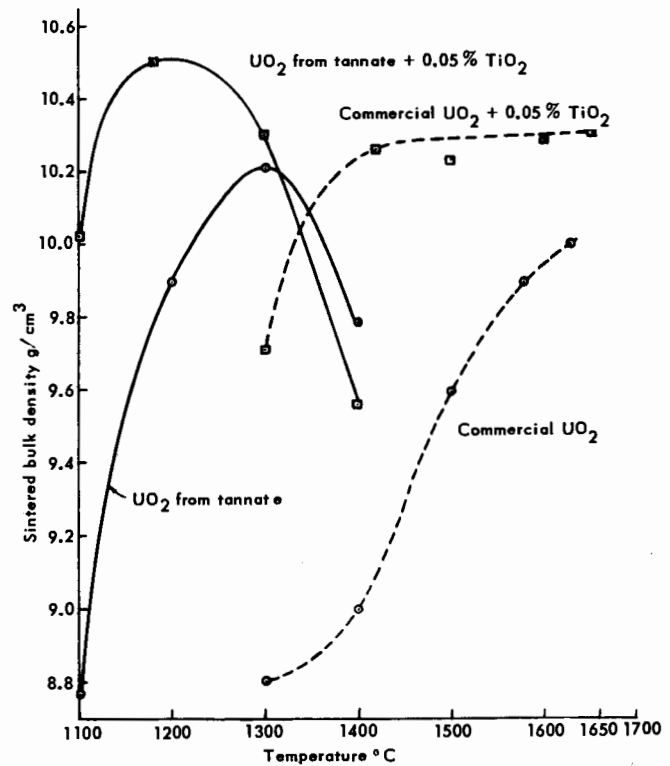


Figure 4. Bulk density vs. sintering temperature of compacts of urania with 0.05% titania addition

Microstructures of sintered pellets

Some typical microstructures depicting the various stages of the development of porosity are given in Fig. 5. In Fig. 5a the pores are irregular and of the open type. In Fig. 5b, porosity is of the closed type, consisting of numerous small pores. In samples soaked for long periods, the pores tend to get larger in size and spherical in shape as shown in Figs. 5c and 5e.

In many powder compacts, sintering below 1500 °C revealed little or no grain development in normal soaking periods. On soaking beyond 24 hours, small grains (2-5 microns) were noticed. In the more easily sintered powders, densification is achieved at a temperature, which is too low for nucleation and grain growth.

Urania samples with titania additions, (Figs. 5d, e and f) seem to have better defined grains than the pure urania samples. The presence of the trace amounts of titania has promoted densification at lower temperature as well as a better grain boundary development. Influence of such minor impurities on sintering has been noticed earlier [2].

DISCUSSION

Sintering behaviour of a material is markedly influenced by its powder characteristics, viz particle size and surface activity. Powders of the same material, but of different origin and thermal history, show widely varying powder characteristics. The difference in crystallite size and particle size of the oxide powders

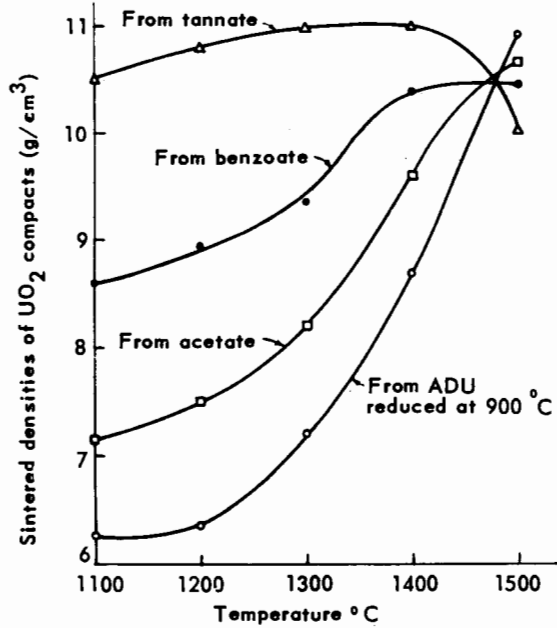


Figure 2a. Bulk density vs. sintering temperature for urania prepared by calcination and reduction of different compounds at 500 °C

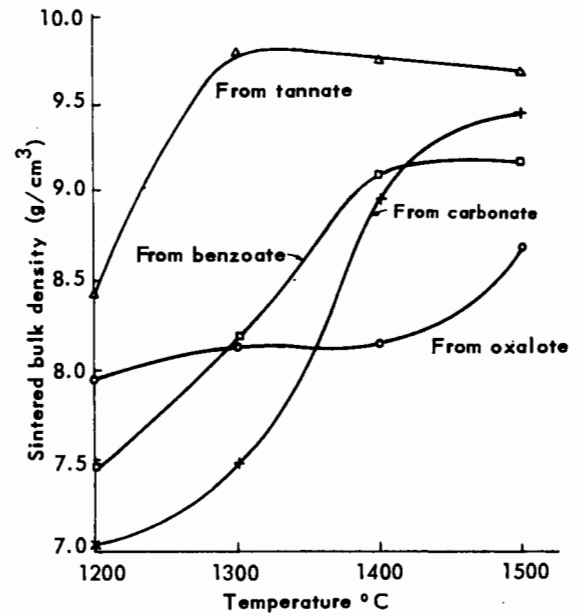


Figure 2b. Bulk density vs. sintering temperature of compacts of thoria prepared from different compounds by calcination at 600 °C

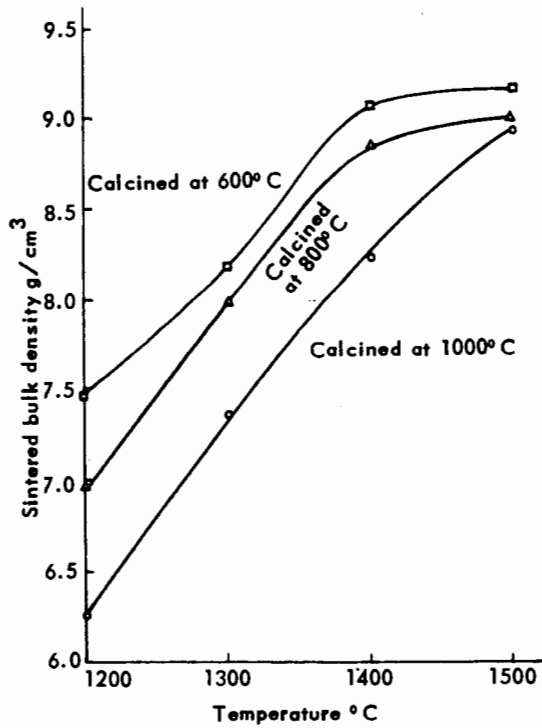


Figure 2c. Bulk density vs. sintering temperature of compacts of thoria prepared from thorium benzoate by calcination at different temperatures

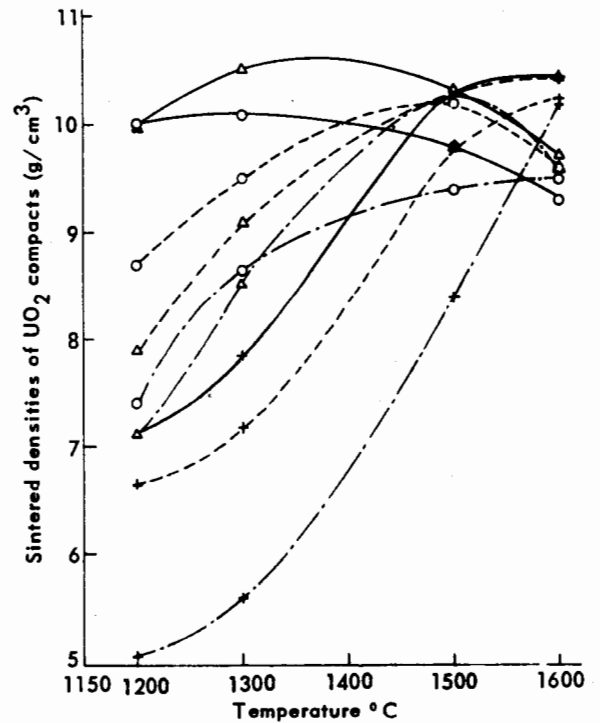


Figure 2d. Bulk density vs. sintering temperature of compacts of uranium
 UO₂ from ADU prepared by precipitation from:
 —NH₄OH solution
 ---urea solution
 -.-NH₄CO₃ solution, at ○ 400 °C, ▽ 600 °C, + 900 °C.

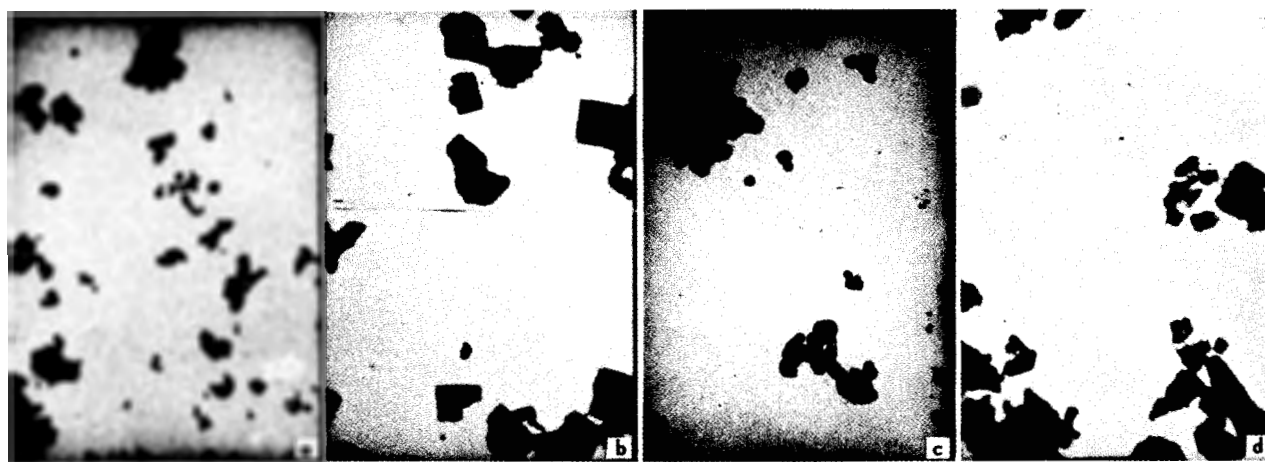


Figure 1. Electron micrographs of thoria powders derived from different compounds
a: Prepared by calcination of tannate at 600 °C ($\times 11\,300$); *b*: Prepared by calcination of oxalate at 600 °C ($\times 11\,440$); *c*: Prepared by calcination of tannate at 1 000 °C ($\times 45\,760$); *d*: Prepared by calcination of benzoate at 600 °C ($\times 45\,760$). Size reduction factor: $\frac{2}{3}$.

of small crystallite size and high surface area; a rise in the temperature of decomposition or calcination results in an increased crystallite size and lowered surface area. The properties are not, however, affected to the same degree.

The divergence in the properties of urania prepared from the same compound *viz.*, ammonium diuranate (ADU) (Table I), highlights the influence of the mode of origin of the same parent compound on the characteristics of the oxide derived from it.

The electron micrographs (shadowgraphs) of thoria powders prepared from different compounds by calcination at 600 °C are given in Fig. 1. The particles in powders derived from tannate are very small and appear amorphous; the ones from oxalate have already developed a certain degree of crystallinity. The tannate powder, even on calcination at 1 000 °C, has not shown crystallinity.

Sintering behaviour of powders of different characteristics

Some typical data of densities attained at sintering temperatures between 1 100 °C and 1 650 °C, by powder compacts made with different powders are given in Figs. 2 *a-d*. The general trends of densification are the same for both urania and thoria. In Figs. 2*a* and 2*b* the densification of the oxides derived from various compounds at different sintering temperatures are given. At lower sintering temperatures (1 100-1 200 °C) compacts of powders with smaller crystallite and particle sizes and higher surface area generally attained higher densities. Raising sintering temperature in general resulted in improved densities in all cases, though to different extents, till at the maximum temperature studied, the densities tended to be of the same order.

In Fig. 2*c*, the data on thoria derived from one compound (thorium benzoate), but calcined at different temperatures, are given. The lower temperature calcined powders densified to a greater extent

at lower sintering temperatures. At elevated sintering temperatures, the difference in densification is greatly reduced (Figs. 2*a* and 2*b*).

In Fig. 2*d*, the relation between the sintering temperature and density attained for urania powders derived from ADU made by three different precipitation methods is given. The sintering behaviour varied with the powder characteristics, though the parent compound is the same.

From Figs. 2*a*, *b* and *d*, it is seen that some powder compacts which sintered to fairly high densities at a certain temperature, when sintered at an elevated temperature had lower densities. This phenomenon indicates the existence of an optimum sintering temperature for each of the powders, to attain the maximum densification.

Influence of soaking time on sintered densities

It is generally expected that an increased soaking time at the sintering temperature would result in an enhancement of densification to a certain extent. If the sintering temperature is low, this beneficial effect is not noticeable; if it is high, a high density is attained quite fast and additional time does not show further improvement. Soaking time promotes densification only within a range of temperatures where the densification occurs at an optimum rate.

The influence of soaking time at a temperature of 1 500 °C, on the densification of thoria powders [6] made from various compounds (calcination 600 °C), is given in Fig. 3*a*. Powders which attained a high density in a short period showed at a certain time, a lowering in density, generally followed by a slow increase with extended soaking time. The periods where the reversal in density occurred varied with the powders. This data show that to attain the maximum densification, both the sintering temperature and time have to be optimal, to suit the characteristics of the powder used. The shape of the idealised curves, depicting the influence of time on density are shown

Relation between the origin, powder characteristics and sintering treatment on the densification and microstructures of compacts of urania and thoria

By V. K. Moorthy, A. K. Kulkarni and S. V. K. Rao*

Urania is now a widely accepted reactor fuel; however, in the present state of knowledge, the factors which limit its useful service life are still not clearly understood. The microstructure of the material influences its physical properties and hence the service life. So, in addition to the density, the microstructure of the material should be specified, if a better definition of the fuel is required [1]. Thoria is mainly used as a fertile material; service requirements are still not very stringent.

Dense pellets are generally made by sintering cold pressed powder compacts. It is seen from the literature that the densification obtained for the same sintering treatment varies with powders used [1, 2]. It has been shown that the origin and the thermal treatment influence the sintering behaviour.

Hitherto, the aim in sintering was the attainment of a high density and no particular consideration was given to the microstructure developed. However, a high densification and controlled microstructure [3] can be obtained, by sintering of compacts of powders of widely different characteristics, if a sintering treatment suited to the powder is used.

The present paper is aimed at understanding the relation between the powder characteristics, densification, sintering behaviour and microstructure of the sintered pellets. The stages of sintering can be controlled so as to give a high density, the required pore structure and minimal grain development;

grain development, if desirable can be achieved by a further heat treatment.

EXPERIMENTAL

Urania and thoria, of different characteristics were prepared from uranyl and thorium compounds (mainly the salts with organic acids) by thermal decomposition and reduction or calcination. The crystallite size (by X-ray line broadening technique), surface area (by BET method), particle density (by fluid displacement) of the various powders were determined. Experimental details have been reported earlier [4,5].

Compacts were made by pressing about 2 g of material (with stearic acid or camphor as binder) in a die of about 1 cm diam, at a pressure of 20 tsi. The urania samples were sintered in a hydrogen atmosphere and those of thoria in air.

The bulk density of the sintered pellets was determined by liquid displacement; the microstructure was studied by the usual metallographic techniques.

RESULTS

The influence of origin and thermal treatment on powder characteristics

The data of the physical properties of urania and thoria prepared by different routes and thermal treatments are given in Table 1. From the results it is seen that in general (at least for salts of organic acids), the oxides derived from compounds with a large number of other atoms tend to result in powders

* Atomic Energy Establishment, Trombay.

Table 1. Influence of origin on powder characteristics of thoria and urania

	Calcination temp. °C	Thoria derived from				Urania derived from ADU prepared by precipitation with		
		Benzoate	Oxalate	Tannate	Carbonate	Ammonium hydroxide	Urea	Ammonium carbonate
Crystallite size: Å	400	—	—	—	—	272	302	220
	600	119	97	86	85	283	252	230
	800	321	280	321	324	—	—	—
	900	—	—	—	—	367	384	305
	1 000	539	747	598	804	—	—	—
Surface area: m ² /g	400	—	—	—	—	9.4	6.5	5.0
	600	14.8	21.6	18.5	24.3	7.1	—	3.7
	800	7.6	8.1	8.7	7.5	—	—	—
	900	—	—	—	—	3.1	1.0	3.2
	1 000	4.7	3.7	3.8	2.4	—	—	—

peraturas elevadas de los óxidos del sistema UO_2 - ThO_2 - O_2 y especialmente de la cinética y mecanismo de formación de las soluciones sólidas. Se demuestra que el mecanismo en virtud del cual el U_3O_8 reacciona con el ThO_2 en el aire, a temperaturas iguales o mayores que $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, para formar una solución sólida incluye una fase gaseosa. Se discute la importancia de esta reacción en fase gaseosa en la elaboración de combustibles de alta densidad. Basándose en el estudio de reacciones similares con otros óxidos (Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , HfO_2 , ZrO_2 y ZrO_2 estabilizado), se señala que la reacción en que interviene el UO_3 gaseoso sólo se verifica si el substrato sobre el cual se condensa tiene simetría cúbica. Efectivamente, no se observa ninguna reacción con los óxidos no cúbicos [Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 (por debajo de unos $1.250\text{ }^\circ\text{C}$)] y las reacciones que empiezan a manifestarse en óxidos con modificaciones pseudocúbicas a alta temperatura, sólo adquieren intensidad con los óxidos cúbicos.

Para conocer la cinética de las reacciones U_3O_8 - ThO_2 , se ha estudiado el comportamiento a alta temperatura y la cinética de la pérdida de peso del U_3O_8 de pureza nuclear entre los $1\,200$ y los $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$, comprobándose que la pérdida de peso isotérmica del U_3O_8 calentado en el aire varía proporcionalmente a la superficie expuesta y obedece a una cinética de primer orden con una energía de activa-

ción de 104 kcal/mol y una entropía de activación de $30,5$ unidades entrópicas. En las mezclas U_3O_8 - ThO_2 se observa una rapidísima pérdida de peso inicial que luego se prolonga por un período cuya duración aumenta al disminuir la temperatura. El final de dicho período coincide con la formación de un 80% de solución sólida, después de lo cual la pérdida de peso isotérmica responde a una cinética de primer orden, con una energía de activación de 74 kcal/mol y una entropía de activación de $16,5$ unidades entrópicas (estos valores corresponden a una mezcla molar de 50%). La especie que se volatiliza es un óxido de uranio puro y los autores discuten esta volatilidad de la mezcla dióxido de uranio-dióxido de torio desde el punto de vista de la estabilidad del material a temperaturas elevadas.

La cinética de la formación de la solución sólida obedece a la ecuación de Jander. Del diagrama de Arrhenius se deduce una energía y entropía de activación de $41,5\text{ kcal/mol}$ y $6,3$ unidades entrópicas, respectivamente.

Durante el estudio del U_3O_8 a temperaturas elevadas, se observó que al enfriarse este óxido muy lentamente ($100\text{ }^\circ/\text{día}$) desde temperaturas superiores a los $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$, aparece una fase diferente de U_3O_8 . Se discute la relación estructural de esta fase con la fase de Rundle y el U_3O_8 (en fase α), en función de los defectos de ordenamiento.

Ainsi on n'observe aucune réaction avec des oxydes non cubiques [Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 (au-dessous d'environ 1250°C)] mais on observe des réactions perceptibles avec les modifications pseudo-cubiques de haute température, et de fortes réactions avec les oxydes cubiques.

Pour éclaircir la cinétique des réactions U_3O_8 - ThO_2 on a étudié le comportement à haute température et la cinétique de la perte de poids de U_3O_8 de pureté nucléaire dans l'intervalle de température 1200-1500 °C. On trouve que la perte de poids isothermique de U_3O_8 chauffé dans l'air varie linéairement en fonction de l'aire exposée et suit une cinétique du premier ordre avec une énergie d'activation de 104 kcal/M et une entropie d'activation de 30,5 u.e. Dans le mélange U_3O_8 - ThO_2 , il y a une perte de poids très brusque au début. La période pendant laquelle cette perte de poids a lieu augmente avec la décroissance de la température. La fin de cette période correspond à peu près à la formation de 80% de solution solide, après laquelle la perte isothermique de poids suit une cinétique du premier ordre avec une énergie d'activation de 74 kcal/M et une entropie d'activation de 16,5 u.e. (valeurs pour un mélange à 50 M%). L'espèce qui volatilise est un oxyde d'uranium pur. On discute cette volatilité de UO_2 - ThO_2 du point de vue de la stabilité de tels combustibles à hautes températures.

La cinétique de la formation de solutions solides suit l'équation de Jander. Le graphique d'Arrhénius donne une énergie et une entropie d'activation de 41,5 kcal/M et 6,3 u.e. respectivement.

Au cours des études à haute température de U_3O_8 , on remarque que pendant un refroidissement extrêmement lent ($100^\circ/\text{jour}$) à partir de températures plus élevées que 1100° , une phase différente de U_3O_8 apparaît. On discute la relation structurelle de cette phase avec la phase Rundle, et α - U_3O_8 en fonction des défauts d'empilement irréguliers (*out-of-step stacking faults*).

A/749 Индия

Изучение поведения окисей урана при высокой температуре, а также кинетики и механизма образования твердых растворов окисей урана и тория

M. D. Karkhanavala et al.

В докладе изложены результаты исследований высокотемпературной химии окисей в системе UO_2 - ThO_2 - O_2 , причем особое внимание уделено кинетике и механизму образования твердых растворов. Показано, что механизм реакции U_3O_8 с ThO_2 на воздухе при температурах, равных или более 1000°C , с образованием твердого раствора включает газовую фазу. Обсуждается значение этой реакции с газовой

фазой для изготовления топлива высокой плотности. На основе изучения подобных реакций с другими окислами (окись алюминия, двуокись кремния, окись кальция, двуокись гафния, двуокись циркония и стабилизированная двуокись циркония) показано, что реакция с газовой фазой трехокси урана происходит только при условии, что питающий материал, на котором она конденсируется, имеет кубическую симметрию. Таким образом, с некубическими окисями (окись алюминия, двуокись кремния, двуокись циркония) при температурах ниже примерно 1250°C не наблюдалось реакций; заметные реакции происходили с высокотемпературными псевдокубическими модификациями, а с кубическими окисями шла сильная реакция.

Для объяснения кинетики реакций U_3O_8 - ThO_2 были изучены поведение при высокой температуре и кинетика весовых потерь из ядерночистой U_3O_8 в области температур 1200—1500 °C. Установлено, что изотермические весовые потери из U_3O_8 , нагретой на воздухе, изменяются линейно с площадью поверхности и следуют кинетике первого порядка с энергией активации 104 ккал/моль и энтропии активации 30,5 эл. ед. В смесях U_3O_8 - ThO_2 наблюдаются очень внезапные начальные весовые потери. Период, в течение которого происходят эти весовые потери, увеличивается с уменьшением температуры. Окончание этого периода соответствует образованию примерно 80% твердого раствора, после чего изотермические весовые потери следуют кинетике первого порядка с энергией активации 74 ккал/моль и энтропии активации 16,5 эл. ед. (значения для смеси 50 моль·%). При этом улетучивается чистая окись урана. Летучесть окиси урана — окисл тория обсуждается с точки зрения стабильности такого топлива при высоких температурах.

Кинетика образования твердого раствора подчиняется уравнению Джандера. График Аррениуса дает энергию и энтропию активации 41,5 ккал/моль и 6,3 эл. ед. соответственно.

В процессе высокотемпературных исследований U_3O_8 наблюдалось, что после очень медленного охлаждения (100°C в день) от температур более 1100°C образуется новая фаза U_3O_8 . Структурное соотношение этой фазы с фазой Рундла и α - U_3O_8 обсуждается с точки зрения ошибок, выходящих за обычные пределы.

A/749 India

Estudios del comportamiento de los óxidos de uranio a alta temperatura y de la cinética y mecanismo de formación de soluciones sólidas de dióxido de uranio y dióxido de torio

por M. D. Karkhanavala et al.

En la memoria se resumen los resultados de los estudios acerca del comportamiento químico, a tem-

along the c axis to be converted to U^{5+} , and the stacking of $2U^{5+}$ and $1U^{6+}$ planes increased to $3U^{5+}$ and $1U^{6+}$. The observed stacking fault in $\delta-U_3O_8$ could thus be considered as an intermediate step. On the basis of the repeat frequency of U^{5+} and U^{6+} planes as proposed by Sato [21], the b axis in the limiting U_3O_{8-y} phase would have to be 15.9 \AA , roughly half that observed ($31.71 \pm 0.1 \text{ \AA}$) by Baenziger *et al.* [22] for the Rundle phase. Also the O/U ratio for this arrangement would be about $UO_{2.56}$. It is possible therefore that the various phases observed in the range $UO_{2.55}$ to $UO_{2.67}$ arise as a result of the $U^{5+} \rightleftharpoons U^{6+} + e$ equilibrium and the consequent changes in the stacking sequence of planes of U^{5+} and U^{6+} .

When the $\delta-U_3O_8$ reverts to $\alpha-U_3O_8$ at $120 \text{ }^\circ\text{C}$ as revealed by differential thermal analysis and X-ray studies [19], the extra U^{5+} would revert to U^{6+} , releasing an electron. This would result in an increase in the electrical conductivity, as is actually observed [18]. Work is in progress to quantitatively correlate the electrical properties with these structural changes. It is not clear why the U^{5+} does not revert on slow cooling to U^{6+} , but on this basis one could explain some of the observed behaviour of the $\delta-U_3O_8$ as well as its structure as deduced by X-ray diffraction.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors thank Dr. J. Shankar, Head, Chemistry Division, for his interest throughout the work and his help in the preparation of the manuscript.

REFERENCES

- Hund, F., and Niessen, G., *Z. Elektrochem.*, **56**, 972 (1952).
- Handwerk, J. H., Abernathy, L. L., and Bach, R. A., *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **36**, 99 (1957).
- Lynch, E. D., Handwerk, J. H., and Hoenig, C. L., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **43**, 520 (1960).
- Mumpton, F. A., and Roy, R., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **43**, 234 (1960).
- Ackermann, R. J., Thorn, R. J., Alexander, C., and Tetenbaum, M., *J. Phys. Chem.*, **64**, 350 (1960).
- (a) Hoekstra, H. R., in *Uranium Dioxide Properties and Nuclear Applications* (Belle, J. ed.), United States Atomic Energy Commission, 232-270 (1961).
- (b) Gronvold, F., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1**, 357 (1955).
- (c) Perio, P., *Bull. Soc. Chim. France*, **20**, 256 (1953).
- (d) Hoekstra, H. R., Siegel, S., Fuchs, L. H., and Katz, J. J., *J. Phys. Chem.*, **59**, 136 (1955).
- (e) Rundle, R. E., Baenziger, N. C., Wilson, A. S., and McDonald, R. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 99 (1948).
- Wilson, W. B., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 242 (1961).
- Budnikov, P. P., Tresvetskii, S. G., and Kushakovskii, V. I., *Dok. Acad. Nauk. USSR*, **128**, 85 (1959).
- Karkhanavala, M. D., and Damani, V. D., *Role of Substrate Symmetry in Gas-Solid Reactions Involving U_3O_8* , Atomic Energy Establishment Trombay, AEET/CD/24 (1964).
- Batelle Memorial Institute, AD 2818 87, OTS, *Chemical Vapor Deposition*, Dept. of Commerce, Washington D. C. (1960).
- Ferguson, D. E., Arnold, D. A., Ernst, W. S. Jr., and Dean, O. C., *Preparation and Fabrication of ThO_2 Fuels*, Oak Ridge National Laboratory (USA), ORNL-3225 (1962).
- Karkhanavala, M. D., and Momin, A. C., *J. Nucl. Mater.*, **11**, 114 (1964).
- Kolar, D., Handwerk, J. H., and Beals, R. J., *Investigations in the System Urania-Neodymia*, Argonne National Laboratory (USA), ANL-6631 (1962).
- Felton, F. J., and Aitken, E. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 35 (1962).
- Klug, H. P., and Alexander, L. E., *X-ray diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley and Sons, New York (1954).
- Neumann, L., *Collection of Czech. Chem. Commun.*, **25**, 2235 (1960).
- (a) Economos, G., and Clerenger, T. R. Jr., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **43**, 48 (1960).
- (b) Hedvall, J. A., and Jagitch, R., *Z. anorg. chem.*, **262**, 49 (1950).
- (a) George, A. M., and Karkhanavala, M. D., *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 1207 (1963).
- (b) George, A. M. and Karkhanavala, M. D., *Studies of the Electrical Properties of Uranium Oxides II. Electrical Conductivity and Thermoelectric Power of $\delta-U_3O_8$* , Atomic Energy Establishment Trombay, AEET/CD/21 (1963).
- Karkhanavala, M. D., George, A. M., and Amirthalingam, V., *Preparation and Structural Characteristics of $\delta-U_3O_8$* , Atomic Energy Establishment Trombay, AEET/CD/23 (1964).
- Zachariassen, W. H., *Structure Reports*, **13**, 435 (1950).
- Sato, R., Hidekazu, D., Ishii, B., and Uchikoshi, H., *Acta Cryst.*, **14**, 763 (1961).
- Baenziger, N. C., *The Crystal Structures of Some Thorium and Uranium Compounds*, AECD 3237, Technical Information Service, Oak Ridge, Tennessee (1948).
- Andresen, A. F., *Acta Cryst.*, **11**, 612 (1958).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБНОТАЦІЯ—RESUMEN

A/749 Inde

Étude du comportement à haute température des oxydes d'uranium et de la cinétique et du mécanisme de formation des solutions solides d'oxydes d'uranium et de thorium

par M. D. Karkhanavala et al.

Le mémoire résume les résultats des études entreprises sur la chimie des oxydes dans le système $UO_2-ThO_2-O_2$ à haute température, en particulier ceux qui concernent la cinétique et le mécanisme de

formation de solutions solides. On montre que le mécanisme par lequel U_3O_8 entre en réaction avec ThO_2 dans l'air à des températures supérieures ou égales à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ pour former une solution solide implique une phase gazeuse. L'importance de cette réaction en phase gazeuse dans la fabrication de combustibles à haute densité est discutée. En se basant sur une étude de réactions semblables avec d'autres oxydes (Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , HfO_2 , ZrO_2 et ZrO_2 stabilisé) on montre que la réaction où intervient UO_3 gazeux n'a lieu que si la substance de substrat sur laquelle il se condense possède la symétrie cubique.

air at 1 400 °C for 3 hours. The weight losses from powders of these preformed solid solutions were then studied at 1 400 °C in air (Fig. 6). The cell parameters increased in 48 hours from 5.573 to 5.577 Å in 90% ThO₂ and in 96 hours from 5.541 to 5.558 Å in 75% ThO₂ and from 5.50 to 5.526 Å in 50% ThO₂ solid solutions. The shift was thus towards the higher thoria end in all cases.

Whilst this variation in cell parameters could partly be ascribed to loss of excess oxygen, this could not be the cause of the high weight losses (8.5%) observed in the 50% ThO₂ solid solution in 96 hours. This was found to be due to the preferential loss of uranium as confirmed by:

(a) Reacting in air at 1 400 °C a ThO₂ pellet out of contact with the preformed solid solution. The exposed surface of the ThO₂ pellet darkened indicating solid solution formation, which was confirmed by X-ray analysis.

(b) Identifying as U₃O₈ the black deposit that formed on the cooler zone of the furnace.

This volatilization has been studied at 1 400 °C, but it is to be expected that it would increase with temperature. Even at this temperature it is quite high, and increases with increasing urania content. The 50% solid solution was found to lose weight even after 480 hours. The effect of the particle size on this volatilization is being studied.

This preferential volatilization in air of uranium oxide from a preformed solid solution at ≈ 1 400 °C, and its deposition on cooler surfaces, ≈ 1 000 °C, could be a source of trouble in reactors employing such fuels. Also, in the fabrication process extending the soaking period beyond a certain optimum would lead to variation from the intended composition. For both these reasons this aspect needs to be studied in still greater detail.

Slow cooling of U₃O₈ from high temperatures—the new δ-phase

Since it was known [3] that beyond 450-500 °C, U₃O₈ loses oxygen, the electrical properties of U₃O₈ are under study [18] to determine the effect of oxygen movement in and out of the U₃O₈ lattice, and to correlate the data with studies on the residual phases.

During these studies, it was observed that on extremely slow cooling (100 °C/day) from temperatures greater than 1 100 °C, a different modification of U₃O₈, designated δ-U₃O₈ is obtained [19]. From single crystal photographs, the cell constants of the δ-U₃O₈ were found to be

$$a = 6.70, \quad b = 4.11,$$

$$c = 8.53 \text{ \AA}, \text{ space group } Ccc2 \text{ or } Iba2,$$

$$Z = 4(UO_{2.67}), \quad d_{cal} = 7.97, \quad d_{obs} = 8.16 \text{ g/cm}^3.$$

Considering the uranium ions only the two space groups are identical. The equivalent uranium positions are, 000, $00\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. In the powder patterns indications have been obtained of a possible super lattice. This aspect is being investigated.

This cell can be derived from that of the normal α-U₃O₈ ($a = 6.71$, $b = 11.97$, $c = 4.14$ Å, space

group C222) if it is assumed that every alternate U⁶⁺ along the *c* axis and the U⁶⁺ on *c* face change to U⁵⁺. The projections along the *c* axis, ignoring the oxygens for α- and δ-U₃O₈, are shown in Fig. 7.

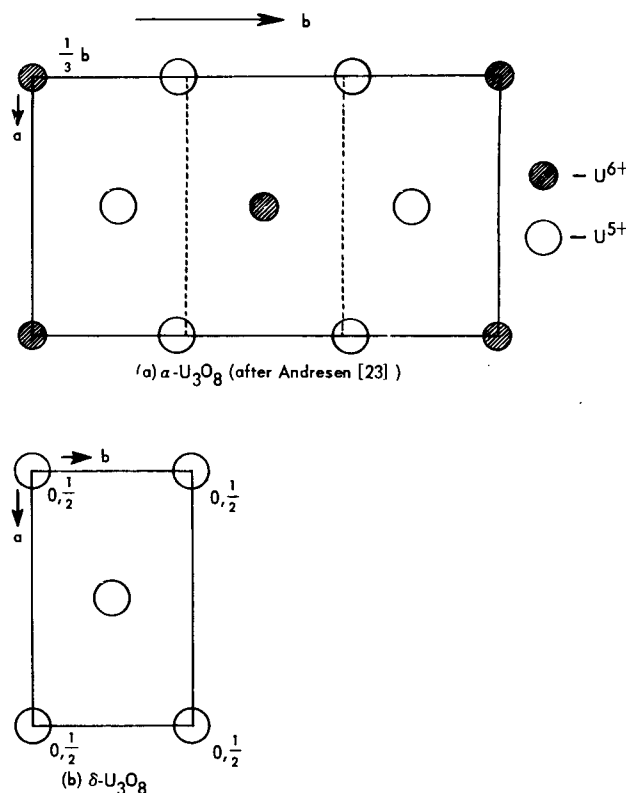


Figure 7. Projections on (001) face of (a) α-U₃O₈ and (b) δ-U₃O₈ showing uranium positions only. In δ-U₃O₈, the U⁵⁺ and U⁶⁺ are not differentiated, all atoms at $0, \frac{1}{2}$ height

The δ-U₃O₈ cell is obtained if the *c* axis is doubled, and the $\frac{1}{3}b$ axis is slightly enhanced from 3.99 to 4.11 Å, the *a* axis remaining unchanged. In α-U₃O₈ the *c* axis consists of infinite chains of -O-U⁶⁺-O-U⁶⁺-O-U⁶⁺-O-, and the *c* axis distance is merely the distance between two successive U⁶⁺ ($1.50 + 2.64 = 4.14$ Å) if the ionic radii of U⁶⁺ and O²⁻ are taken as 0.75 and 1.32 Å. With the conversion of an alternate U⁶⁺ to U⁵⁺ along this chain, the repeat distance is now between two U⁶⁺ (or U⁵⁺) once removed from each other, i.e., -U⁵⁺-O-U⁶⁺-O-U⁵⁺-. If the ionic radius of U⁵⁺ is taken as 0.89 Å [20], the increased *c* axis would be 8.56 Å. Similarly, the increase in the *b* axis would be 0.14 Å giving the new value of 4.13 Å. These values are in good agreement with the observed single-crystal data.

Accordingly, the δ-U₃O₈ becomes a more ordered structure with alternate planes of U⁵⁺ and of mixed U⁵⁺ and U⁶⁺, perpendicular to the *c* axis. This leads to a higher symmetry compared to that in α-U₃O₈ in which all such planes are mixed planes. This could be considered a kind of stacking fault, similar to that observed along the *b* axis by Sato *et al.* [21] as U₃O₈ is heated and changes to U₃O_{8-γ}. Such stacking faults along the *b* axis would require all the U⁶⁺

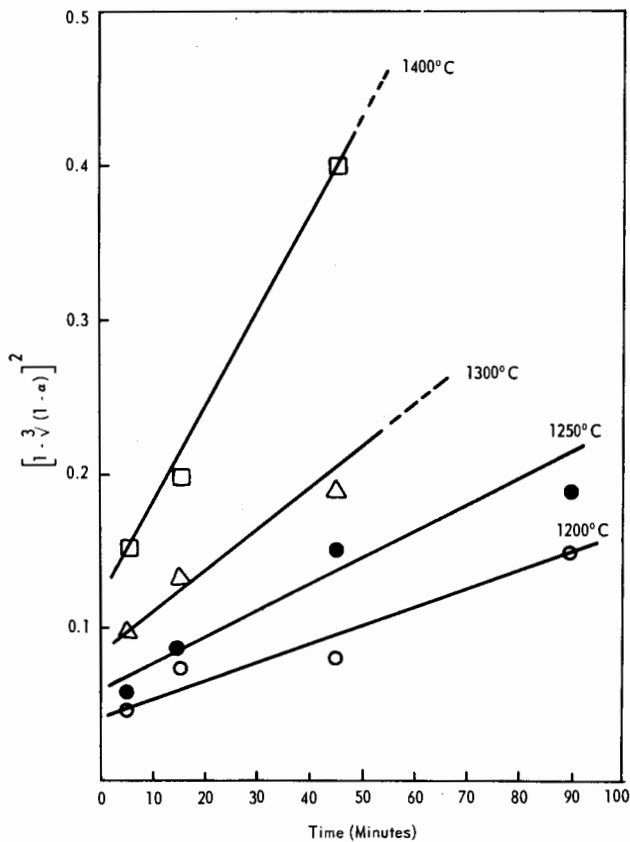


Figure 5. Plots of $[1 - \frac{\alpha}{3}]^2$ vs. time at various temperatures for U_3O_8 : 50 mole % ThO_2 mixture

Table 2. Solid solution formation in loose powders of U_3O_8 - ThO_2 mixtures in air

Temp. °C	Composition (mole %) UO_3 : ThO_2	Time min.	% Solid solution formed	
1 000	10: 90	5	65	
		30	70	
		40	75	
		90	85	
1 050	10: 90	5	75	
		20	85	
		40	90	
		60	100	
		25: 75	5	55
			120	100
1 100	10: 90	5	95	
		20	100	
1 200	10: 90	5	100	
	25: 75	5	100	
1 250	10: 90	5	100	
		25: 75	5	100
			5	60
			15	70
		50: 50	45	80
			90	90
1 400	50: 50	5	85	
		15	100	

* Added as equivalent amount of U_3O_8 .

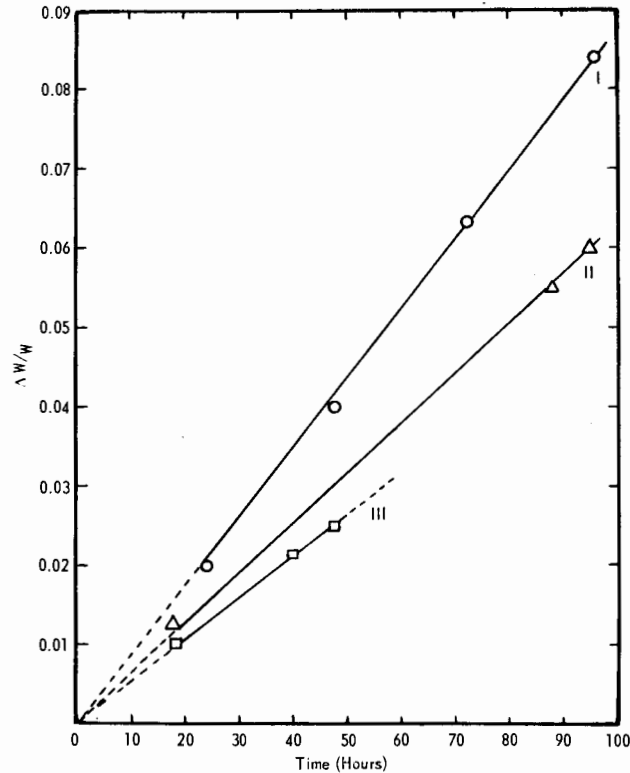


Figure 6. Weight loss per unit total weight from preformed urania-thoria solid solutions at 1400 °C in air for (I) 50%, (II) 75%, and (III) 90% ThO_2

lines did not pass through the origin (Fig. 5). It was known from the weight loss curves (Fig. 4) that there was considerably greater loss within the first five minutes suggesting that in this early period the kinetics were different. This could be attributed to the different surfaces and surface energies involved. Initially the volatile UO_3 molecule would encounter a pure ThO_2 surface, whereas later on it would be the $(U,Th)O_{2+x}$ surface. Therefore, once a surface layer of the solid solution was formed, further solid solution formation would obey the usual law. This type of deviation has been reported in reactions involving other oxides [17].

The variation of the rate constant with temperature obeyed the Arrhenius relation, with an energy and entropy of activation of 41.5 kcal per mole and 6.3 e.u.

Volatilization from the solid solution (powders)

Handwerk *et al.* [2] have reported that the solid solution once formed is stable, and such bodies (75% ThO_2) reheated in air to 1 750-1 850 °C showed no visible cracking and negligible weight loss. These authors have not mentioned how long the heating was continued, but as was observed above the 50% mixture continued to lose weight at $T > 1 250$ °C, even after complete solid solution had formed.

To determine the volatilization from the solid solution, 90, 75 and 50% ThO_2 solid solutions were formed by reacting appropriate loose mixtures in

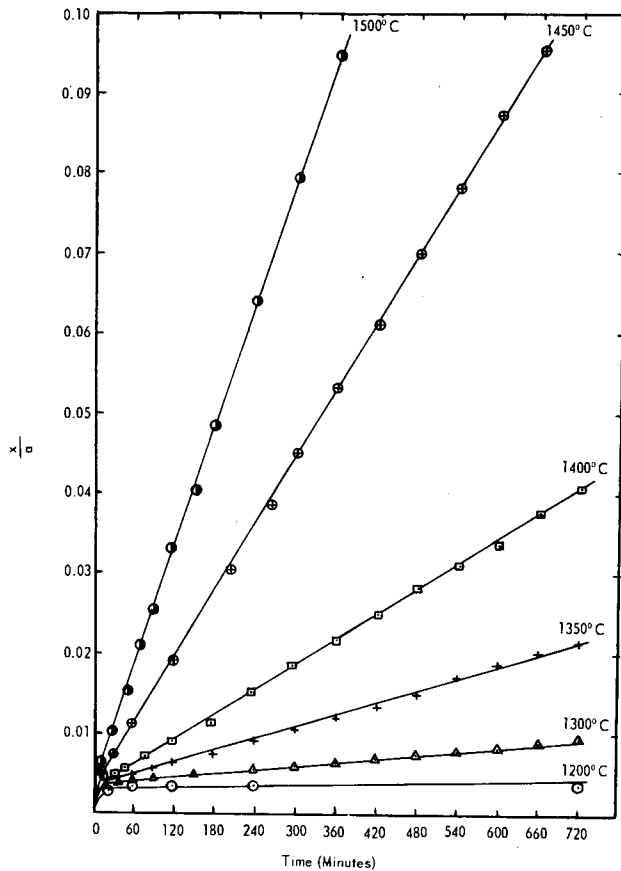


Figure 1. Weight loss per unit weight of pure U_3O_8 powder (— 300 mesh) at various temperatures in air

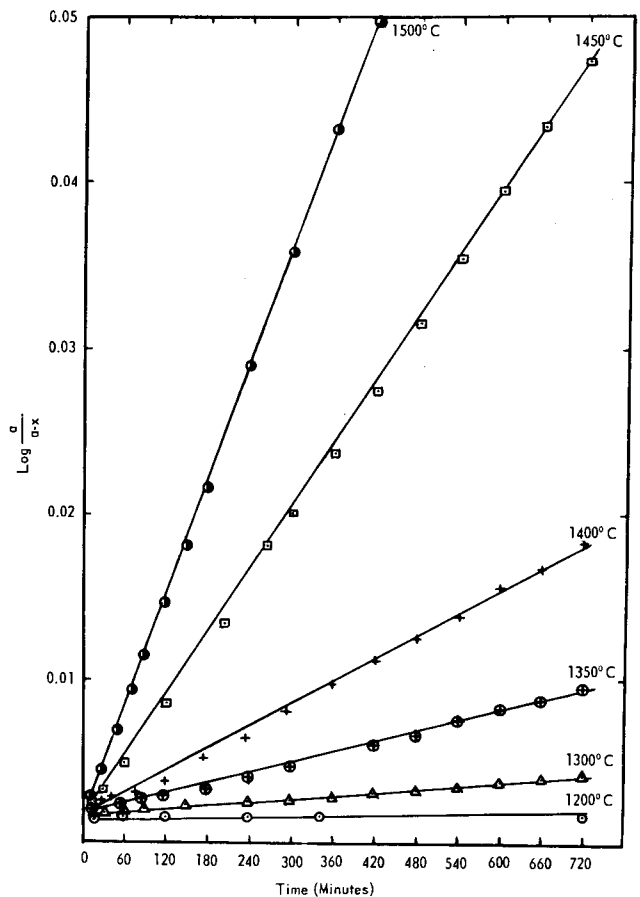


Figure 3. Plots of $\log a/a-x$ vs. time for U_3O_8 (powder) at various temperatures in air showing first order kinetics

ThO_2 mixtures were studied only as loose powders in the range 1 000 to 1 400 °C. The results are given in Table 2.

It is seen that in the case of the 90% ThO_2 mixtures almost complete solid solution is formed in one hour even at 1 050 °C. At temperatures of 1 200 °C and above, the reaction is complete within five minutes for both the high thoria compositions. Even the 50% ThO_2 mixture required only about 15 minutes at 1 400 °C for complete solid solution formation. Thus,

the time for solid solution formation reduces drastically with reduction in the UO_2 content and with increasing temperature.

Kinetics of reaction

The isothermal plots of mole % solid solution vs. time for the 50% ThO_2 pellets were found to obey reasonably well Jander's equation

$$[1 - \sqrt[3]{(1 - \alpha)}]^2 = Kt$$

where α is the fraction reacted in time t , and K is the isothermal reaction rate constant. However, the

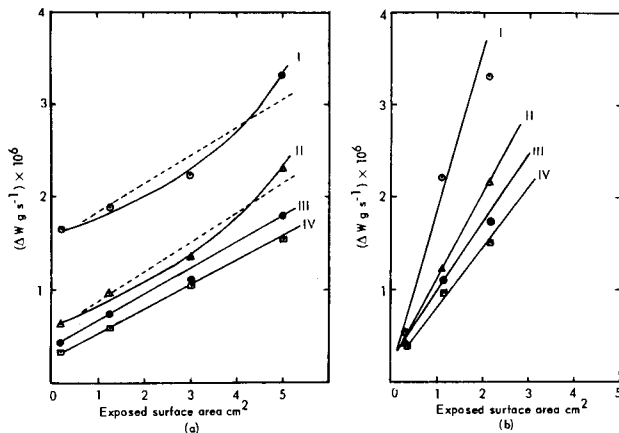


Figure 2. Rate of weight loss for various exposed surface areas of pure U_3O_8 . (a): Powder (— 300 mesh); (b): Pellets (dry pressed 2 000 kg/cm²) at 1 400° in (I) 15, (II) 45, (III) 75 and (IV) 120 minutes

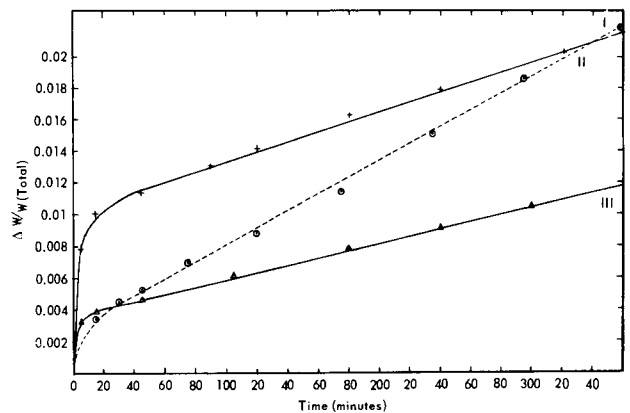


Figure 4. Weight loss per unit total weight of (I) U_3O_8 powder, (II) 50% ThO_2 , and (III) 75% ThO_2 mixtures, heated in air at 1 400°

EXPERIMENTAL

Materials used

U_3O_8 and ThO_2 used in this investigation were of nuclear purity and were supplied by the Atomic Fuels Division of the Establishment. All compositions are listed on mole % UO_2 - ThO_2 basis. Equivalent amounts of U_3O_8 to give the desired mole % UO_2 were used.

Weight loss studies

Known weights of the required materials were heated in platinum containers to specified temperatures (controlled $\pm 3^\circ$) for requisite lengths of time in electric resistance furnaces. Weight losses were followed by weighing the air-quenched materials.

X-ray studies

Standard X-ray powder diffraction techniques (diffractometry, Debye-Scherrer and back reflection) were used to identify the phases and to determine their cell dimensions. The cell dimensions of the cubic phases were corrected by the Nelson-Riley method [15]. The percentage of solid solution formed was determined by quantitative X-ray diffractometry of air-quenched specimens, using the ratio of the intensity of the (111) reflection of the solid solution to that of the (001) reflection of U_3O_8 . Working curves were prepared from synthetic mixtures of U_3O_8 , ThO_2 and $(U,Th)O_{2+x}$.

Determination of oxygen to metal ratio

The O/U ratios were determined by the standard volumetric method [16]. In case of high thoria compositions, the oxygen to metal ratio was obtained thermogravimetrically by reduction in hydrogen at $650^\circ C$.

KINETICS OF WEIGHT LOSS

The kinetics of isothermal weight loss (vapourization and decomposition) were studied for pure U_3O_8 and 50% U_3O_8 - ThO_2 mixture in the range 1 200-1 500 $^\circ C$.

U_3O_8

Since the reaction of U_3O_8 and ThO_2 to form a solid solution involved a loss in weight, the kinetics of weight loss from pure U_3O_8 were studied first. For a simple decomposition of U_3O_8 to UO_2 , the weight loss is 3.8%. It was found (Fig. 1) that below 1 300 $^\circ C$ the weight loss tended to be nearly constant, while at higher temperatures the weight loss increased almost linearly far exceeding 3.8%. This was to be expected as the gaseous UO_3 formation is known to increase markedly above 1 300 $^\circ C$, the $(-\log p_{UO_3})$ being 4.8 to 3.4 in the range 1 300-1 500 $^\circ C$ [5].

Thus, it is concluded that decomposition (reaction (1)) is the predominant reaction below about 1 150 $^\circ C$ while at higher temperatures it is gas formation (reaction (2)). This receives further confirmation from the fact that with both pellets and powders of constant particle size, the rate of isothermal

weight loss varied linearly (Fig. 2) with the exposed surface area at temperatures above 1 300 $^\circ C$, which would not be the case in simple decomposition. In the case of powders, the relationship became more nearly linear only after about 50 minutes. This is due to initial sintering and consequent changes in particle size. Hence, for the determination of the kinetics of isothermal weight loss, both the particle size and the exposed surface area were kept constant. The data was found to obey first order kinetics (Fig. 3). The energy and entropy of activation were calculated to be 104 kcal/mole and 30.5 e.u. respectively.

U_3O_8 - ThO_2 mixtures

In 50% U_3O_8 - ThO_2 mixtures the weight loss was found to vary linearly with the exposed surface area. Hence the kinetics were determined on mixtures of constant particle size and exposed surface area. It was found that:

(a) The weight loss followed first order kinetics (energy and entropy of activation of 74 kcal/mole and 16.5 e.u. respectively) but only after a certain initial period.

(b) This initial period decreased with increasing temperature. The weight loss during this period was much more than for pure U_3O_8 under identical conditions (Fig. 4) and followed the parabolic rate law.

(c) The end of this stage corresponded to nearly 80% solid solution formation.

(d) At temperatures above 1 250 $^\circ C$, the weight loss continued even after almost 100% solid solution formation.

Rate of solid solution formation

The rate of the U_3O_8 - ThO_2 reaction was studied in the range 1 000-1 400 $^\circ C$ for 90, 75 and 50% ThO_2 mixtures. The kinetics were determined for 50% mixtures pelleted at 2 000 kg/cm².

Effect of pelleting pressure

Since the reaction was at first presumed to be a solid-solid reaction, the kinetics were studied initially on pellets pressed at 2 000 kg/cm². It was expected that the rate of the reaction would increase with the pelleting pressure. However, to obtain a base for comparison, the 50% mixture after the usual mixing was reacted at 1 400 $^\circ C$ in the form of a loose powder. No reaction was expected. However, almost complete solid solution was formed within five minutes in the loose powder, while the pellet required about an hour to attain the same stage. This suggested that the solid solution formation in air involved a gas phase reaction. This was proved [11] by reacting U_3O_8 and ThO_2 out of contact with each other.

Rates of reaction in powders

Because of the large enhancement in reaction rates observed with loose powders, the 90% and 75%

The reaction shifts to the right with increasing temperature [5] and is consistent with the observed [7] complete volatilization of U_3O_8 in free flowing air at 1 650 °C in 20 hours. At still higher temperatures there could be sufficient volatilization of UO_3 to change the composition of the solid to below about $UO_{2.6}$ to reach the two phase region [8]. It is possible that not all the excess oxygen required for UO_3 formation would be taken from the environment; a part of it could come from the solid, thus decreasing the oxygen to metal ratio in the solid residue.

Solid solution formation

The third reaction, which proceeds only in the presence of ThO_2 , or other cubic oxides, explains the fact that solid solutions are formed quite rapidly and completely at temperatures well below the Tammann temperatures of both UO_2 and ThO_2 and where true solid state reactions would be extremely sluggish. Thus, in the 90 and 75 mole % thoria compositions, solid solution is formed in 2 hours at 1 050 °C, and within 5 minutes at 1 200 °C.

The reactions also explain, why the weight loss observed with U_3O_8 - ThO_2 mixtures is much more in the initial period than that for pure U_3O_8 under identical conditions (see later). This is due to the fact that reaction (2) would be shifted progressively to the right if there is utilization of the product (UO_3), as in reaction (3). If the amount of U_3O_8 is small, it is completely consumed in a very short time with the formation of the solid solution.

The above mechanism further explains the observation that with pure U_3O_8 the isothermal weight loss obeyed first-order kinetics from the beginning, whereas for 50 mole % ThO_2 mixtures, the first-order kinetics were obeyed only after a certain initial period which corresponded to nearly 80% solid solution formation (see later).

Structural considerations in the gas solid reaction

For elucidating the mechanics of this vapour phase interaction, the reaction of gaseous UO_3 (formed from U_3O_8) with oxides of different structures was studied in air between 1 200-1 400 °C. In all cases U_3O_8 and a pellet of the appropriate oxide were reacted out of contact with each other. It was found that:

(a) The reaction was vigorous if the solid substrate had a cubic symmetry (ThO_2 , $Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_2$, CaO , CdO). Solid solutions were obtained only with oxides of fluorite structure; with rocksalt type oxides, compounds were formed.

(b) Reaction was noticeable if the solid substrate had nearly cubic symmetry (tetragonal ZrO_2).

(c) Reaction did not take place if the substrate had markedly non-cubic symmetry (Al_2O_3 , SiO_2 , monoclinic ZrO_2 and HfO_2).

The role of substrate symmetry in this gas solid reaction has been discussed elsewhere [9] but in the case of oxides with fluorite structure e.g. ThO_2 ,

the reaction is due to the symmetry of the cations on the (111) planes, which form the predominant crystal habit of such oxides.

IMPORTANCE OF THE VAPOUR PHASE REACTION IN FABRICATION OF FUEL MATERIALS

Fabrication of urania-thoria bodies

It is known [10] that materials formed by vapour phase reactions tend to be impervious and dense. The solid solutions obtained by reacting loose mixtures of U_3O_8 and ThO_2 show these characteristics. Thus, the 90 mole % ThO_2 mixture reacted at 1 200 °C in air for 2 hours had a composition $U_{0.1}Th_{0.9}O_{2.031}$ and a density of 9.99 g/cm³ (96% theoretical density) as determined by the helium displacement method.

The main advantages of reacting materials as a loose mixture are the relatively lower temperature and the much shorter reaction time. Thus, the 90 and 75% ThO_2 solid solutions were formed within 60 and 120 minutes at 1 050 °C, and within 5 minutes at 1 200 °C. Even with the 50% ThO_2 mixture, solid solution was formed in less than 20 minutes at 1 400 °C.

For making fuels in the form of pellets it might still be advantageous to form the solid solution *in situ* during the sintering of a U_3O_8 - ThO_2 pellet, rather than first forming the solid solution and then pelleting to the desired dimensions. For materials required for swaging or vibro-compaction, the powder material obtained would be advantageous. Thus, the material obtained by the sol-gel process recently worked out at Oak Ridge National Laboratory [11] has very good characteristics for vibratory compaction. Karkhanavala and Momin [12] have suggested that the excellent quality of the solid solutions so obtained is due to this vapour phase reaction.

Fabrication of solid solutions with other oxides

Kolar *et al.* [13] have observed that in the system UO_2 - Nd_2O_3 , solid solutions were formed slowly and incompletely in hydrogen up to 1 650 °C, but in air solid solutions formed readily in the range 20-60 mole % Nd_2O_3 . These observations can now be easily understood on the basis of the vapour phase reaction postulated above. In hydrogen, the reaction would be a pure solid state reaction and hence would be sluggish. In air, the UO_2 would be oxidised to U_3O_8 as was actually observed. This U_3O_8 would then form the gaseous UO_3 required for easy solid solution formation. Similar considerations apply to the UO_2 - Y_2O_3 system [14].

It is hoped that the present findings, *viz.*, that at high temperatures in air U_3O_8 reacts with other oxides via the vapour phase UO_3 , would not only help in the fabrication of dense fuel materials, but would enable fabrication of urania bearing solid solutions with other oxides with which solid-solid reactions are difficult.

Study of the high temperature behaviour of uranium oxides and of the kinetics and mechanism of formation of urania-thoria solid solutions

By M. D. Karkhanavala, A. C. Momin, A. M. George, V. D. Damani, N. Singh and V. Amirthalingam*

In 1952, Hund and Niessen [1] showed that urania-thoria solid solutions up to 56.5 mole % U_3O_8 could be formed by reaction of U_3O_8 and ThO_2 in air. In 1957, Handwerk, Abernathy and Bach [2] demonstrated that fairly dense urania-thoria bodies could be formed by this reaction in air at 1700 °C. The advantage of this development was that a protective or inert atmosphere was not required. Subsequently, it was shown [3, 4] that the reaction temperature could be as low as 1350 °C and that the solid solution limit was up to about 75 mole % U_3O_8 . However, the solid solutions so obtained were non-stoichiometric (oxygen excess) but the non-stoichiometry decreased with increasing reaction temperature and thoria content [3].

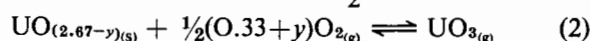
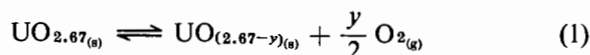
It was believed that U_3O_8 decomposed at high temperatures to a lower oxide, and eventually to UO_2 which formed the solid solution. The possibility of U_3O_8 and ThO_2 forming a solid solution, which at sufficiently high temperature reformed to one composed of UO_2 and ThO_2 , was not ruled out [2].

However, the exact mechanism and kinetics of this cubic solid solution formation by the reaction of orthorhombic U_3O_8 and cubic ThO_2 in air, were not known. The present investigation was therefore undertaken to throw light on these aspects.

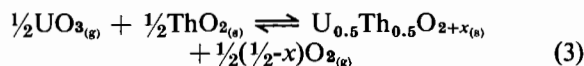
THE HIGH TEMPERATURE OF U_3O_8 AND MECHANISM OF SOLID SOLUTION FORMATION

From considerations of crystal symmetry and solid state chemistry the interaction in the solid state of ThO_2 and U_3O_8 in air to form a cubic (U,Th) O_2 solid solution cannot be explained satisfactorily. But it became clear during this investigation, that the reaction actually proceeds by the intermediate formation of a gaseous uranium oxide which is presumed, after Ackerman *et al.* [5], to be monomeric UO_3 .

The reactions in air can therefore be written as



* Atomic Energy Establishment, Trombay.



These reactions explain satisfactorily the known high temperature behaviour of U_3O_8 as well as the observations made in the present investigation on U_3O_8 and U_3O_8 - ThO_2 mixtures.

Decomposition

The first reaction represents simple decomposition and can be assumed to proceed essentially in the forward direction above about 450 °C, and is considered to be the predominant reaction till about 1150 °C. This would be consistent with the observation [3] that above 450 °C, U_3O_8 progressively loses weight (oxygen) which is regained almost completely on cooling. The reverse reaction is believed to be slower and could be the cause of the variation in the values ($UO_{2.56}$ to $UO_{2.60}$) reported [6] for the limiting orthorhombic $UO_{2.67-y}$ composition at 1100 °C. In the present work, the O/U ratio of the $UO_{2.67-y}$ phase in the air-quenched samples was found to decrease with increasing temperature and time of soaking (Table 1). The effect of the cooling rate on the residual phase is discussed later.

Table 1. Variation of $UO_{2.67-y}$ composition with temperature and time of soaking

Temp. °C	Time of soaking h	O/U ratio of air-quenched residue	Phase present in residue
850	24	2.66	Orthorhombic U_3O_8-y
1200	24	2.65	"
	96	2.64	"
1300	24	2.63	"
	96	2.62	"
1400	24	2.60	"

Vapour formation

The second reaction represents vapour formation and is probably simultaneous over the whole range from about 500 °C. However, it begins to predominate above about 1150 °C and is primarily responsible for the weight losses observed between 1200-1500 °C.

янным потенциале на ртутном электроде является единственным способом получения устойчивых растворов карбонатных комплексов урана (IV). Восстановление урана (VI) на платиновых или никелевых электродах оказалось неселективным, поэтому использовать эти металлы в качестве материала электродов в восстановительных процессах не рекомендуется.

Описываются условия, обеспечивающие возможность осаждения урана (IV) из устойчивых растворов. Осаждение вызывают либо повышением температуры до 60° C, либо повышением pH раствора, либо разбавлением. Концентрационные пределы осаждения получают по графику зависимости концентрации общего количества карбоната натрия от концентрации урана.

Проведено восстановление урана (VI) на ртутных катодах с разной площадью поверхности (1:10:100). Плотность тока на катоде зависит от интенсивности перемешивания в условиях эксперимента. Для определения оптимальных пределов осаждения получают опытной электролизер с вращающимся ртутным электродом, емкость электролизера 200 л. Потенциал катода регулировали электронным устройством.

На основании полученных результатов предлагается схема циклического процесса. Обсуждаются два аспекта возможного применения:

a) Производство двуокиси урана из диураната аммония посредством электролиза растворов карбоната аммония с большим содержанием урана.

b) Извлечение урана из жидкостей, полученных при выщелачивании руды для получения пригодных технических концентратов. Рассматривается также распространение метода на растворы от выщелачивания бедных руд.

Соотношение кислород/уран в осадке, полученном из растворов с высоким содержанием урана, никогда не бывает меньше 2,10. После сушки при 300° C в инертной атмосфере продукт имеет кубическую кристаллическую структуру, как это следует из рентгенографического анализа.

Таблетки двуокиси урана, полученные прессованием под давлением 4000 кг/см² и спеканием при 1350° C, имели плотность до 10,2 г/см³.

A/703 Yugoslavia

Producción de dióxido de uranio. Estudio de la reducción electroquímica y de la precipitación a partir de soluciones de carbonatos

por V. Pravdić *et al.*

Los autores estudian las condiciones de reducción electroquímica del uranio (VI) contenido en solu-

ciones de carbonatos, a uranio (IV), así como las condiciones de la precipitación consecutiva del dióxido (o hidróxido) de uranio, y discuten los resultados obtenidos.

En solución de carbonatos, la reducción electroquímica de uranio (VI) comprende la formación primero, por reacción de un solo electron, de uranio (V) que seguidamente se dismuta con arreglo a una reacción de segundo orden, en complejos de uranio (VI) y de uranio (IV). La velocidad de dismutación depende del pH y de la concentración total de carbonatos. La reducción electroquímica sobre electrodo de mercurio de potencial constante parece ser el único método para obtener soluciones estables de complejos de carbonatos de uranio (IV). La reducción de uranio (VI) sobre electrodos de platino o de níquel no es selectiva, por lo que dichos metales no pueden utilizarse para construir electrodos destinados a la reducción.

Se exponen las condiciones de precipitación del uranio (IV) a partir de soluciones estables. La precipitación se provoca aumentando la temperatura hasta los 60° C, elevando el pH de la solución, o por dilución. La representación en ejes cartesianos de la concentración total de carbonatos de sodio en función de la concentración del uranio permite definir los límites de concentración para la precipitación.

Se ha estudiado la reducción de uranio (VI) sobre cátodos de mercurio de superficies diferentes (1:10:100). En condiciones experimentales determinadas, la densidad de la corriente catódica depende de la velocidad de agitación. A fin de obtener las densidades óptimas de corriente, se ha construido una celda electrolítica experimental con un cátodo de mercurio giratorio. La celda tiene un volumen útil de 200 l. El potencial catódico se controla electrónicamente.

Sobre la base de los resultados obtenidos, se propone el esquema de un proceso cíclico, analizándose dos posibles aplicaciones del mismo:

a) Producción de dióxido de uranio a partir de diuranato amónico por electrólisis de soluciones de carbonato de amonio ricas en uranio;

b) Extracción del uranio de las soluciones obtenidas por lixiviación de minerales con carbonatos para obtener concentrados, incluso a partir de minerales pobres en uranio.

El precipitado obtenido con soluciones de elevada concentración de uranio presenta por regla general una razón O/U inferior a 2,10. El examen roentgenográfico revela que el producto secado a 300° C en atmósfera inerte posee una estructura cristalina cúbica.

Por aplicación de presiones del orden de 4 000 kg/cm² y sinterización a 1 350° C se obtienen pastillas de dióxido de uranio cuya densidad llega hasta los 0,2 g/cm³.

- Italian and Yugoslav Experts on Uranium Technology and Metallurgy*, Herceg Novi (Yugoslavia), September 1961, paper no. 1-2.
9. Pravdić, V., Branica, M., and Pučar, Z., *Croat. Chem. Acta*, 33, 151 (1961).
 10. Pravdić, V., Branica, M., and Pučar, Z., *Electrochemical Techn.*, 1, 312 (1963).
 11. Pravdić, V., Branica, M., and Pučar, Z., *Proceedings International Conference on New Nuclear Materials Technology Including Nonmetallic Fuels*, Prague, July, 1, 45 (1963) (edited by IAEA, Vienna).
 12. Branica, M., Pravdić, V., and Pučar, Z., *Yug. Patent No. P-882* of 15 June 1962.
 13. Branica, M., Pravdić, V., and Pučar, Z., *2nd Polish-Yugoslav, Symposium on Uranium Technology and Metallurgy*, Zakopane, Poland, September 1963.
 14. Branica, M., Pravdić, V., and Pučar, Z., *Croat. Chem. Acta*, 35, 281 (1963).
 15. Pučar, Z., Pravdić, V., and Branica, M., to be published.
 16. Branica, M., and Pravdić, V., Paper presented at the 3rd International Congress of Polarography, Southampton (UK), July 1964.
 17. Čaja, J., and Pravdić, V., to be published.
 18. Levich, V. G., *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J. (1962).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/703 Yougoslavie

Production d'oxyde d'uranium. Étude de la réduction électrochimique et de la précipitation à partir de solutions de carbonates

par V. Pravdić *et al.*

On présente une étude des conditions de la réduction électrochimique de l'uranium(VI) en uranium(IV) dans des solutions de carbonates suivie de la précipitation d'oxyde (ou hydroxyde) d'uranium. On donne une discussion des résultats obtenus.

Dans les solutions de carbonates la réduction électrochimique d'uranium(VI) conduit d'abord, par une réaction faisant intervenir un seul électron, à un complexe de carbonate d'uranium(V) qui se trouve ensuite dismuté, grâce à une réaction de second ordre, en complexes d'uranium(VI) et d'uranium(IV). La vitesse de dismutation dépend du pH et de la concentration totale des carbonates. Il en ressort que la réduction électrochimique sur électrode de mercure à potentiel constant semble constituer le seul moyen d'obtenir des solutions stables de complexes de carbonates d'uranium(IV). La réduction d'uranium(VI) n'est pas sélective si l'on utilise des électrodes de platine ou de nickel. Ces métaux ne peuvent donc pas être utilisés pour les électrodes du procédé de réduction.

Les conditions de précipitation d'uranium(IV) à partir de solutions stables sont décrites. La précipitation peut être obtenue soit en élevant la température à 60 °C soit en augmentant le pH de la solution, soit en diluant celle-ci. La représentation graphique de la relation entre la concentration totale de carbonate de sodium et la concentration d'uranium permet de définir les limites de précipitation.

On a étudié la réduction de l'uranium(VI) sur des cathodes de mercure de surfaces différentes (1:10:100). La densité du courant à la cathode dépend de la vitesse d'agitation lorsque les autres conditions expérimentales sont fixées. Pour obtenir les densités de courant optimales on a construit une cellule électrolytique expérimentale avec électrode de mercure rotative. La cellule a un volume efficace de 200 litres. Le potentiel de cathode est commandé électroniquement.

Les résultats de ces expériences permettent d'établir un schéma du processus cyclique. Ce schéma comprend deux aspects d'application, qui sont discutés:

a) Production d'oxyde d'uranium à partir de diuranate d'ammonium au moyen de l'électrolyse de solutions de carbonate d'ammonium avec une haute concentration d'uranium.

b) Extraction de l'uranium des solutions obtenues par traitement de minerais en vue de la production de concentrés techniques. On envisage aussi l'application du procédé à des solutions obtenues par traitement de minerais pauvres.

Le précipité obtenu à partir de solutions à concentration d'uranium élevée présente régulièrement un rapport O/U inférieur à 2,10. Après séchage à 300 °C en atmosphère inerte le produit présente, d'après l'étude aux rayons X, une structure cristalline cubique.

Les densités des pastilles d'oxyde d'uranium soumises à une pression de 4 000 kg/cm² et en frittées à 1 350 °C vont jusqu'à 10,2 g/cm³.

A/703 Югославия

Получение двуокиси урана электрохимическим восстановлением и осаждением из карбонатных растворов

В. Правдич *et al.*

Описываются условия электрохимического восстановления урана (VI) в карбонатных растворах до урана (IV) и условия последующего осаждения двуокиси урана (при его гидратированных окисей). Обсуждаются полученные результаты.

Электрохимическое восстановление урана (VI) в карбонатных растворах происходит по реакции присоединения одного электрона с образованием карбонатного комплекса урана (V), который переходит затем по кинетике второго порядка в карбонатные комплексы урана (VI) и урана (IV). Скорость превращения зависит от pH и от общей концентрации карбоната. Электрохимическое восстановление при посто-

inlets and outlets, potential probes, and for pH and temperature measurements.

The complete unit for the electrochemical reduction is shown in Fig. 7. On the left hand side the cell is shown. On the right hand side the electrical power supply and control unit is shown. The essential part of the power supply unit is the rectifier which is fed from the mains via a saturable core inductor. The saturable core inductor is controlled by means of the dc output of an all-electronic potentiostat. The system was damped to a response time constant of about 1 second. The unit was provided with recording and measuring instruments and safety overload relays.

The experimental arrangement proved that the current density at the rotating cathode is increased by a factor of 1.5 with respect to the mercury pool electrode. Due to the favourable shape of the cathode an approximately 3.3 times higher current density is obtained at the rotating electrode as compared with the same projected area of the mercury pool.

The proposed method of electrochemical reduction and precipitation from carbonate solutions is, in our opinion, applicable in uranium technology in two respects:

(a) Production of uranium dioxide from ammonium diuranate by electrolysis of ammonium carbonate solutions of high uranium contents. The product obtained from these solutions has to be well defined and applicable in nuclear fuel fabrication.

(b) Extraction of uranium from ore leach liquors to obtain technical concentrates. The procedure should be applicable to carbonate ore leach solutions down to an initial concentration of uranium of 300 g/m³.

The flow sheet of the process proposed is given in Fig. 8. The flow sheet is essentially the same in both applications. The ore leach liquors contain sodium carbonate at relatively high pH, and the rate determining reaction is the disproportionation of uranium (V). Filtration and sedimentation equipment must be sized to the flow of large volumes of liquids. In the uranium dioxide production scheme, the rate determining process is the diffusion of uranium (VI) towards the cathode in the electrolysis cell.

The products obtained in the ammonium carbonate cycle were characterised by low O/U ratios and high specific surfaces [11]. By drying at 300 °C in inert atmosphere all traces of ammonium carbonate were removed. The dry powder showed the X-ray characteristics of a typical cubic structure. Experiments on pressing and sintering this material were performed. By application of pressure of 4 000 kg/cm² and sintering temperatures of 1 350 °C pellets of densities up to 10.2 g/cm³ were obtained.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors express their thanks to the Director of the Ruder Bošković Institute, Professor Dr. T. Bosanac, for his help and support during the realization of this research project. Special gratitude goes to Professor Dr. B. Težak for his continuous encouragement, interest in the research work and the

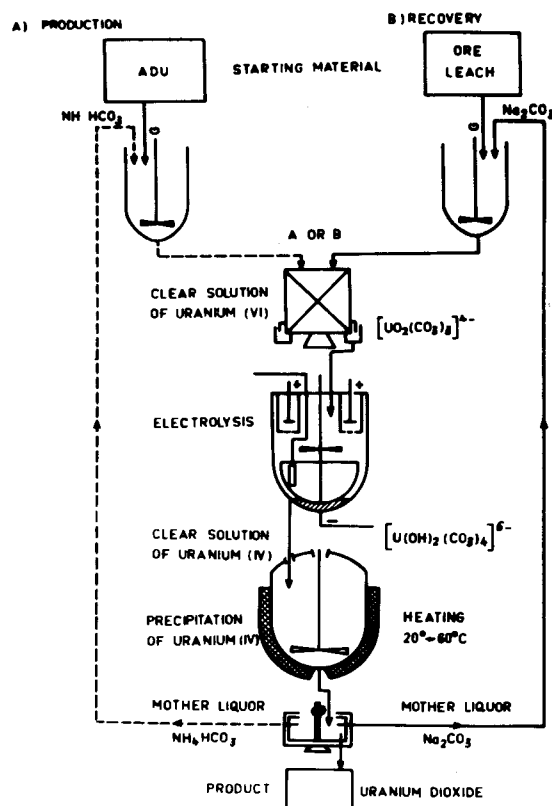


Figure 8

The flow sheet for the cyclic process of electrochemical reduction and precipitation. Part A: Production of uranium dioxide from ammonium carbonate solutions. Part B: Recovery of uranium from sodium carbonate ore leach solutions

helpful discussions. For help in design and construction of the equipment thanks are due to Mr. S. Puškarić. The skillful technical assistance of Mr. F. Matijevac, Mrs. H. Rosenthal, Miss. E. Bona and Mr. E. Keršek is appreciated. The chronopotentiometric measurements were done by Mr. J. Čaja, M.Sc.

REFERENCES

- Harrington, C. D., and Ruehle, A. E. (Editors), *Uranium Production Technology*, D. van Nostrand Co. Inc., Princeton (1959).
- Galkin, N. P., Shubin, V. A., and Krylov, A. S., *Zhur. Neorgan. Khim.*, 6, 2325 (1961).
- Forward, F. A., and Halpern, J., *Can. Mining Met. Bull.*, 498, 645 (1953); *AIME trans.*, 200, 1408 (1954); *US Patent*, 2, 727, 806, 20 Dec. 1955, cited *CA*, 50, 8151e (1956).
- Bunji, B., and Zogovic, B., *Reduction of Uranium from Carbonate Solutions with Hydrogen using UO₂ as catalyst*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/485, Vol. 3, p. 350, United Nations (1958).
- Huggins, J. C., *et al.* USAEC reports RMO-2603 (1951); RMO-2607 (1952); RMO-2611 (1954); RMO-2612 (1954).
- McClaine, L. A., Bullwinkell, E. P., and Huggins, J. C., *The Carbonate Chemistry of Uranium: Theory and Applications*, Proceedings of the First International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/525, Vol. 8, p. 26, United Nations (1956).
- Perec, M., *Nukleonika*, 6, 357 (1961).
- Branica, M., Pravdić, V., and Pučar, Z., *1st Symposium of*

of uranium (IV) could be achieved. Thus it is possible to devise a process in which no reagents would be consumed.

PILOT PLANT OPERATION

On the basis of the investigations of the electrochemical reduction of uranium (VI), of disproportionation of uranium (V), and of precipitation of uranium (IV) large scale experiments were devised.

The preliminary experiments were performed with volumes of 0.3 liters and a mercury pool electrode of 25 cm². In a similar cell the electrochemical reduction was studied on a rotating disk electrode of 1.1 cm diameter and at high rotation speeds (up to 7 200 rpm). Further development aimed at increased volumes and areas of electrodes and improved stirring. For this purpose a cell of hard PVC was constructed. It had a mercury pool electrode of 230 cm². The volume of the cell itself was 3.5 liters, but provision was made for circulation of total volumes of up to 50 liters (see Fig. 6). The two anodic compartments of the cell were separated from the cathodic compartment by cation exchange membranes each of 100 cm² area. The anodic recirculation system contained 10 liters of the supporting electrolyte. Platinum foil was used as the anode material. Stirring was provided in two ways, by a stirrer floating on the surface of mercury providing simultaneous stirring of the mercury surface and of the solution, and by recirculation of the cathodic solution which was continuously injected into the surface of the cathode.

Data reported previously [11, 13] indicated that 24 hours were needed to complete the reduction in an experiment using 40 liters of a 70 mM solution of uranium (VI) in 1.5M ammonium bicarbonate. A maximum current density of about 0.66 mA/mM cm² was obtained. These results did not warrant the desired large scale production. A further enlargement of the mercury pool cathode would impose difficulties in the enormous quantity of mercury needed and in the impossibility of efficient working-potential control.

A possibility of further development was found in the construction of a cell with a rotating mercury film electrode [13, 15]. This film is formed on the inner surface of a rotating paraboloid-shaped body made of hard plastic. The body had an upper diameter of 60 cm and was rotated at 105 rpm. At this speed mercury enters into the body through small holes at the bottom, rises in a continuous film along the sides up to the rim, and flows over it back to the bottom of the cell, thus completing the cycle. 60 kg of mercury were used in the cell of which about 15 kg were on the body covering an effective electrode area of 62 dm².

The cell itself had an effective volume for the cathodic compartment of about 200 liters. Six anodic elements of tubular shape were placed circularly round the main stirring shaft. Platinum anodes were used, and each anodic element employs a cation exchange membrane of 1 dm² of free, exposed area. The stirring shaft carries both the cathode body and

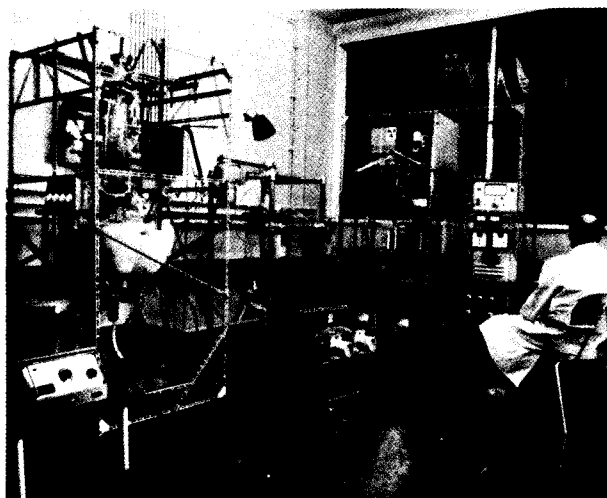


Figure 6

The complete apparatus for the electrochemical production of uranium dioxide. Operating volume, 50 liters. On the right-hand side is the cell for electrolysis with the power supply and control unit. In the middle part of the figure the all-glass vessels for the dissolution and precipitation operations are seen. On the left-hand side the centrifuge is seen



Figure 7

Apparatus for the electrochemical reduction of uranium (VI) in carbonate solutions for volumes up to 200 liters. It consists of the electrolysis cell with the rotating electrode. On the right-hand side is the power supply and control unit

a propeller, which stirs the solution and rotates in the opposite sense at twice the rotation speed of the cathode. Provision was made on the celle for gas

containing a mixture of uranium (total concentration 10 mM) in the four, five and six valent states is shown in Fig. 4, curve 1. The first anodic wave corresponds to the oxidation of uranium (IV), Eq. (3), the second to the oxidation of uranium (V), Eq. (2), whereas the third wave is the cathodic wave due to the reduction of uranium (VI), Eq. (1). Curve 2 shows the reduction wave of a solution containing 10 mM of uranium in the six valent state. Curve 3 corresponds also to a mixture of the three valence states with the five valent state predominating.

The diffusion currents of the six and five valent uranium, as well as from the characteristic slopes, show that both reactions correspond to one-electron transfers. The oxidation of uranium (IV) is a two-electron transfer reaction. This can be seen from the corresponding diffusion current which is twice that for uranium (V) of the same concentration. This fact was also proved coulometrically, and by the observation of the change in the polarographic wave heights on oxidation at a potential controlled at 0.0 V vs. S.C.E.

Uranium (V) obtained by controlled potential electrolysis in carbonate solutions, disproportionates by a second order chemical reaction to uranium (VI) and uranium (IV):



The disproportionation was studied polarographically [16] and the composite rate equation was defined as follows:

$$-dU^V/dt = k[U^V]^2 \times [CO_3^{2-}]^{-2} \quad (5)$$

This rate equation indicates the very pronounced influence of the free carbonate ion concentration on the rate of the disproportionation. In solutions containing 1 molar free carbonate, the value of the composite rate constant k was found to be 5.7×10^{-3} M/s at 25 °C. Therefore in solutions of 1M total carbonate and pH 11.8 and at low concentrations of uranium (V), no disproportionation of uranium was observed.

The galvanostatic electrolysis (chronopotentiometry) proved as a useful technique in studying the mechanism of the electrochemical reactions involved in this study. Results reported elsewhere [17] indicate that there are no structural changes in the carbonate complex on reduction of the uranium ion from the six to the five valent state. This results from the observation that the characteristic chronopotentiometric constant, $i_{\sqrt{t}}/C$ is independent of changes in current density.

THE PRECIPITATION OF URANIUM (IV) FROM SODIUM CARBONATE SOLUTIONS

Two general aspects of the precipitation phenomena were investigated. The first, to find out the upper solubility limit of uranium to enable maximum productivity of the electrolysis cell and precipitation equipment. This is the aspect of application of the process proposed in preparation of stoichiometrically defined uranium dioxide for nuclear fuel fabrication. The second aspect was to find out the lower limit of

solubility of uranium (IV), data needed in the process of recovery of uranium from ore leach solutions. In the first case the concentration of carbonate (and its cost) is practically unimportant. In the second one, the concentration and consumption of sodium carbonate enters into economical considerations.

The results on precipitation are summarized in Fig. 5. The limits of precipitation are indicated in log

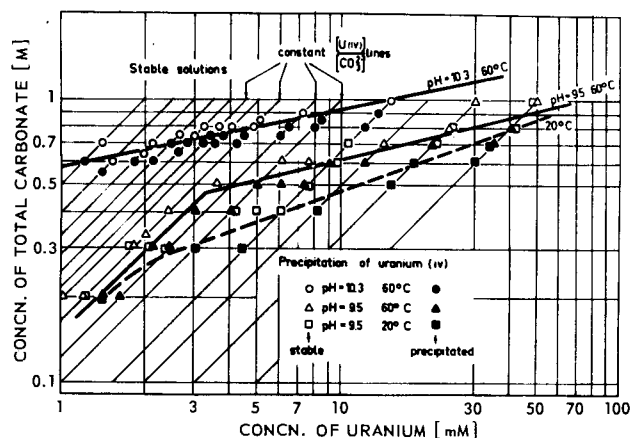


Figure 5

Graphical presentation of the limits of precipitation of uranium (IV) from sodium carbonate solutions at constant pH of 9.5 and 10.3, and temperatures of 20 and 60 °C

coordinates of concentrations of carbonate vs. uranium. The diagram indicates the difference in the solubility limits for solutions with an initial pH of 9.5 at 20 and 60 °C, and for solutions with an initial pH of 10.3 at 60 °C.

The shift of the precipitation limit to higher carbonate concentrations is clearly shown for solutions with higher pH. The diagram indicates two straight lines with a slope of $1/4$ at 60 °C. At low concentrations of uranium and total carbonate, at pH 9.5 and 60 °C there is a part of the line with a slope of one to one, indicating a change in the predominating uranium (IV) complex species in the solution. The limit of precipitation at 20 °C and pH 9.3 (24 hours after mixing) indicates the limit of concentrations suitable for electrolysis without the risk of precipitation occurring in the electrolysis cell.

The negative fourth power dependence of the solubility limits of uranium (IV) in carbonate solutions enables the precipitation of uranium by simple dilution with water. It can be seen that there is a region where the precipitation occurs, above and below which stable solutions are obtained. Next to this it can be also seen that it is possible to precipitate uranium (IV) at all the concentrations encountered in practice if appropriate concentration ratios of uranium to carbonate are maintained. The precipitates obtained therefore showed favourable O/U ratios in the range of 2.03 and 2.09 [9, 10, 11, 14].

As the result of these investigations, conditions were defined under which, by only increasing the temperature of the solutions, efficient precipitation

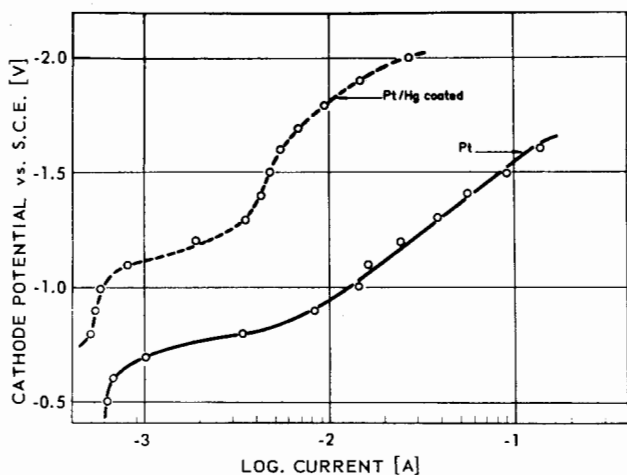


Figure 2

The cathode potential versus logarithm current curves for the rotating disk electrode: 11 mm diam platinum and mercury coated platinum, sweep rate 2 V/min, 3 mM uranium (VI) 1M NaHCO₃, pH 8.4, 18 °C, rotation speed 6 420 rpm

is exceeded, reduction of water, formation of sodium amalgam in sodium carbonate solutions, and evolution of hydrogen take place. This results in decreased current efficiency for the main process, and in a rise of the pH of the cathodic solution, which in turn might induce precipitation of uranium (IV) in the electrolysis cell. The diagram in Fig. 1 shows also that the current density at a given constant potential is proportional to the uranyl concentration, a feature characteristic of diffusion controlled electrochemical processes.

As reported previously [10] experiments in reduction using platinum and nickel stationary cathodes were used. It was found that there was no distinct uranium reduction step, similar to the reduction on the mercury cathode. At the platinum cathode a simultaneous reduction of uranium (VI) and water took place, even for current densities at which, for the mercury electrode, only reduction of uranium occurred. It was soon realized that the stirring and the geometry of the mercury pool electrode are poorly defined. Therefore techniques using a rotating disk electrode [15, 18, 19] were employed. In Fig. 2 the potential vs. log current curves for mercury and platinum in the same solution are given for comparison. The mercury electrode was in fact the same platinum disk which, after being used as the platinum electrode, was gold plated and amalgamated. The absence of any selectivity of the platinum electrode for uranium (VI) reduction is evident: the current is much higher and the coulometric data indicate very low current efficiency.

The dependence of the current upon the rotation speed for the disk electrode at several constant potentials is given in Fig. 3. The straight line relationship between the current and the square root of the angular velocity indicates a pure diffusion controlled process. Results of experiments for a high pH are shown here.

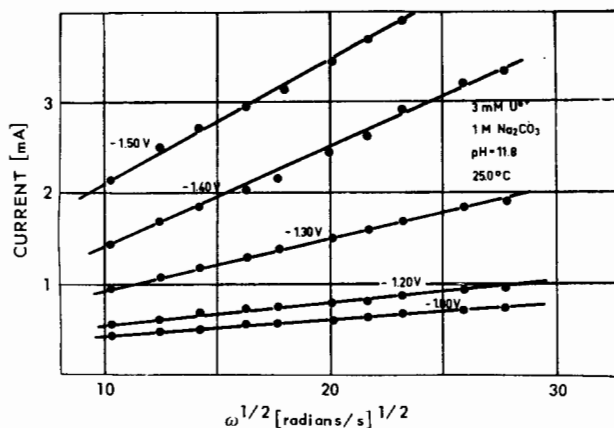
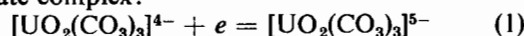


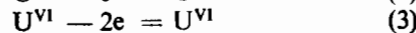
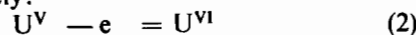
Figure 3

The current versus square root of angular speed of the rotating mercury coated platinum disk electrode: 11 mm diam 3 mM uranium (VI), 1M Na₂CO₃, pH 11.8, 25 °C, cathode potential varied

Polarographic investigations reported in detail elsewhere [16] have shown that uranium (VI) in carbonate solutions is reduced to uranium (V) carbonate complex:



The half-wave potential for this reaction is about -0.9 V vs. S.C.E. The oxidation of the carbonate complexes of uranium (V) and (IV) occurs at the half wave potentials of about -0.65 V and -0.25 V vs. S.C.E. respectively:



The three reactions yield separate well defined polarographic waves. A typical polarogram of a 1M sodium carbonate solution with pH 11.0

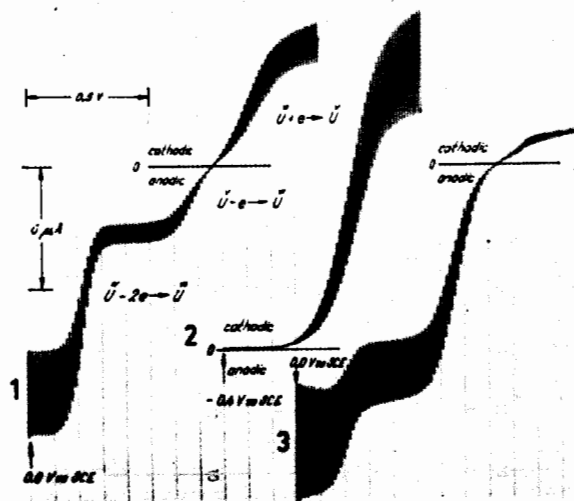


Figure 4

Polarograms of uranium (VI), (V) and (IV) in 1M Na₂CO₃, pH 11.0, 40 °C, total concentration of uranium 10 mM, undamped, sweep rate 0.2 V/min. Polarogram 1 was obtained for a mixture of approximately equal concentrations of uranium (VI), (V) and (IV). Polarogram 2 was obtained for a solution containing only uranium (VI). Polarogram 3 was obtained for a solution containing predominantly uranium (V)

Uranium dioxide production. A survey of electrochemical reduction and precipitation from carbonate solutions

By V. Pravdić, M. Branica and Z. Pućar*

The problem of preparation of uranium dioxide was solved in uranium production technology by reduction of the readily available form of uranium (VI) in any of the most usual ways: at elevated temperatures with gaseous hydrogen or ammonia [1, 2], in aqueous solutions with hydrogen under pressure and some catalytic agent [3, 4], or electrochemically [5-7]. The ultimate result of the electrochemical reduction processes was a precipitate containing a mixture of hydrolysed products of uranium (IV) and uranium (VI). The electrochemical processes described by other authors had to cope with the problem of hydrogen evolution at the cathode, poor current efficiency in general, and precipitation in the electrochemical cell.

Preliminary studies [8, 9] of the electrochemical reduction of uranium (VI) in carbonate solutions promised that this process could be of interest in the production of uranium dioxide for nuclear fuel applications, as well as in the recovery of uranium from ore leach solutions. Some of the features of the process had already been proposed by several authors. The electrochemical reduction was performed at controlled potentials, the cathodic compartment of the electrolysis cell was separated from the anodic one by a cation exchange membrane, and the uranium (VI) for reduction was dissolved in sodium carbonate/bicarbonate solutions.

The special features of the process proposed by us [10-14] are: the reduction of uranium (VI) is performed in such a manner that no precipitation occurs in the electrolysis cell itself; clear and stable solutions are formed; the precipitation of uranium dioxide after reduction of uranium (VI) is performed separately and accurately controlled.

In the present paper a review is given of our work on the reduction of uranium (VI) at mercury electrodes in solutions of various compositions and concentrations of sodium and ammonium carbonates and bicarbonates. The mechanism of the electrochemical process was studied in detail by application of constant potential electrolysis [15], polarography [16] and chronopotentiometry [17]. The conditions for the precipitation of uranium (IV) from stable carbonate solutions were also studied. The precipitation was

induced by either raising the temperature, or by raising the pH of the solutions, or by diluting it with water [14].

THE ELECTROCHEMICAL PROCESSES

The experimental results of extensive investigations of some aspects of the electrochemical reduction have been reported previously [8-10]. Figure 1 shows typical plots of the mercury cathode potential vs. logarithm of current density for various concentrations of uranyl ion in 1M ammonium bicarbonate solutions at pH 8.0. This diagram was constructed on the basis of data on experiments performed in an all glass cell of 300 ml volume and a mercury pool electrode of 25 cm² area. In this cell the cathode and anode compartments were separated by a cation exchange membrane of 2.5 cm² exposed cross section. By this membrane the anionic uranyl tricarbonate complex $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, the predominant uranyl species in carbonate solutions, is prevented from migration towards the anode.

It was evident on the basis of these types of diagrams that the current plateau is reached at about -1.0 V vs. the Ag/AgCl/sat. KCl reference electrode. These and similar diagrams [10, 13] show that the optimum control potential for the reduction of uranium (VI) was about -1.50 V. If this potential

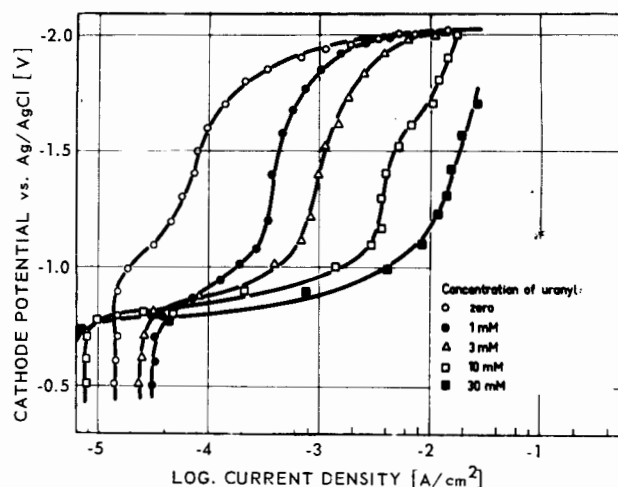


Figure 1

The cathode potential versus logarithm current density curves for the mercury pool cathode: 1M ammonium bicarbonate solution, pH 8.0, 20 °C, sweep rate 1 V/min, stirring rate 20 rpm

* Department of Physical Chemistry, Institute Ruder Bošković, Zagreb.

por evaporación en superficie se estudia experimentalmente para CaF_2 , UO_2 y ThO_2 , basándose en un simple modelo físico del proceso. En el caso del UO_2 la evaporación sola determina el escape de gas por encima de los 1600 °C. Se presentan ejemplos de algunos otros procesos que entrañan el escape de gas, como el escape de los átomos de retroceso

inducido y el que se produce durante la recristalización.

Se tabulan los valores medidos de D_0 y Q para la difusión de gases nobles y los correspondientes datos sobre las dosis de irradiación y los intervalos de temperatura para los sistemas UO_2 , UC, ThO_2/Xe y CaF_2/Ar .

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/472 République fédérale d'Allemagne

Dégagement de gaz rares par les solides, notamment par les combustibles nucléaires

par F. Felix et al.

La diffusion des gaz rares dans les solides a été étudiée depuis 1959 par Zimen et ses collaborateurs à l'Institut de recherche nucléaire Hahn-Meitner à Berlin, le plus souvent avec la coopération de l'EURATOM. Cette étude, fondée sur des expériences faites après irradiation, a fourni au cours des trois dernières années des données fondamentales sur le dégagement, la fixation et la diffusion des gaz rares, et a permis de se rendre compte de l'importance de deux processus autres que la diffusion, à savoir le piégeage d'atomes de gaz rares dans les groupes de lacunes par suite de la dégradation par irradiation et le dégagement de gaz rares par évaporation de surface. Le premier processus a été mesuré sur le système CaF_2/Ar et sa description est suivie d'un examen du mécanisme de diffusion tant dans la gamme de températures où il peut s'expliquer par un mécanisme interstitiel, qu'en dehors de celle-ci. De plus, on propose l'application de ces résultats au système UO_2/Xe , car la structure des deux systèmes a une grande analogie. La cinétique du dégagement par évaporation de surface est traitée expérimentalement pour CaF_2 , UO_2 , et ThO_2 sur la base d'un modèle physique simple de ce processus. Dans le cas de UO_2 , l'évaporation seule devrait déterminer le dégagement de gaz au-dessus de 1600 °C. On donne également des exemples de quelques autres processus aboutissant au dégagement de gaz, tels que le dégagement d'atomes de recul et le dégagement pendant la recristallisation. Les valeurs mesurées de D_0 et de Q pour la diffusion de gaz rares sont données sous forme de tableau, ainsi que les données pertinentes sur la dose d'irradiation et les gammes de températures pour les systèmes UO_2 , UC , ThO_2/Xe et CaF_2/Ar .

A/472 ФРГ

Выделение инертных газов из твердых веществ, в частности из ядерных топливных материалов

Ф. Феликс et al.

Диффузию инертных газов в твердых веществах исследовали Зимен с сотрудниками в Институте ядерных исследований имени Отто Гана и Лизы Мейтнер в Западном Берлине начиная с 1959 г., причем большая часть исследований проводилась при финансовой поддержке Евратома. В результате этой работы, основан-

ной на послеактивационных экспериментах, за последние три года получены фундаментальные данные по выделению, удержанию и диффузии инертных газов. Подчеркнута важность первых двух процессов, помимо диффузии, по сравнению с улавливанием атомов инертных газов в скоплениях вакансий под действием радиационного повреждения и с выделением инертного газа путем испарения с поверхности образца. Первый процесс измерен в системе CaF_2/Ar и описан вместе с дискуссией по механизму диффузии как во внутренней, так и во внешней сфере. Кроме того, предлагается применить эти результаты к системе UO_2/Xe , поскольку обе системы имеют сходную структуру. Кинетика выделения путем испарения с поверхности изучается экспериментально для CaF_2 , UO_2 и ThO_2 на основе простой физической модели этого процесса. В случае UO_2 при температурах более 1600 °C выделение газа определяется только одним испарением. Приводятся примеры некоторых других процессов, приводящих к выделению газа, например выделение, вызванное атомами отдачи, и выделение при рекристаллизации.

Измеренные величины D_0 и Q для диффузии инертных газов сведены в таблицу вместе с соответствующими данными по дозам облучения и интервалам температур для систем UO_2 , UC , ThO_2/Xe и CaF_2/Ar .

A/472 República Federal de Alemania

Escape de gases nobles en sólidos, especialmente en combustibles nucleares

por F. Felix et al.

La difusión de gases nobles en los sólidos la han investigado Zimen y colaboradores en el Instituto Hahn-Meitner de Investigación Nuclear de Berlín a partir de 1959, la mayor parte del tiempo con apoyo del EURATOM. Este trabajo, basado en experimentos posteriores a la irradiación, ha proporcionado durante los últimos tres años información fundamental sobre el escape, la retención y la difusión de gases nobles. Se ha establecido la importancia de los dos procesos aparte de la difusión, a saber: el atrapamiento de átomos de gases nobles en grupos de vacancias como resultado de los daños por irradiación y el escape de gases nobles por evaporación de la superficie de la probeta. Se describe el primer proceso, que se ha medido en el sistema CaF_2/Ar , y se discute el mecanismo de difusión tanto en su alcance intrínseco como extrínseco. Además, se propone la aplicación de los resultados al sistema UO_2/Xe , ya que los dos sistemas son muy similares en cuanto a la estructura. La cinética de la difusión

the same material was mixed with sodium carbonate powder before irradiation in order to separate the individual UO_2 spheres by distances greater than the recoil range of fission atoms, thus preventing xenon atoms from penetrating neighbouring UO_2 spheres. The UO_2 was separated from the sodium carbonate, and again annealed at 1 000 °C. This time no burst was observed. The xenon content of the carbonate varied from 13 to 18%, which is in good agreement with the theoretical fraction of recoiled xenon (15%) as calculated with the method of Flügge and Zinnen [20].

This burst of recoil-induced atoms observed in very fine particles should also emerge from bulk material with a larger interior surface. This has been shown by Schmeling [21] for polycrystalline UC. The material consisted of grains measuring about 150 μ , with a BET-surface indicating a surface-to-volume ratio of a 15 μ equivalent sphere.

Figure 5c shows the effect of grain growth which is responsible for another type of initial burst. A green pellet pressed from KF powder produces a burst of Ar after irradiation. On the other hand, a pellet annealed before irradiation released activity with only a small burst not much different from the release curve of a single crystal.

Figure 5d shows the contribution of closed porosity, drawing an analogy from the experiments of Stevens on UO_2 (see [22]). The grinding of previously annealed KCl pellets released more rare gas, thus indicating that Ar had diffused into closed pores which were subsequently opened by the grinding (see 4.2.2 in [14]).

The evaluation of a release with an initial burst is only possible if the release experiments are performed over a period of time which is sufficient to prove that the long term release is unaffected by the initial burst period and really is governed by ideal diffusion. Thus, the appropriate evaluation of D -values from this type of non-ideal gas release is made in an F vs. \sqrt{t} diagram by calculating D from the long-term portion of the curve (see [11]). Results are given in Table I for polycrystalline UO_2 , UC and ThO_2 which have been calculated in this manner.

CONCLUSIONS

After a considerable gathering of data and improvement of the experimental technique, which characterized the first decade of research on fission gas release from nuclear fuel material, it has been possible in the last three years to gain more fundamental information on rare gas release, retainment and diffusion and to shed some light on the physical nature of these phenomena. Thus, the importance of two processes apart from diffusion has recently been established: (a) trapping of rare gas atoms in vacancy clusters as the result of radiation damage, leading to retainment of the gas in the solid [15, 19, 23], and (b) the evaporation of the specimen surface, which in the case of UO_2 is thought to be responsible for the main part of the release at high temperatures [11, 14, 15]. Since it is intimately connected with

the thermodynamic non-equilibrium under annealing conditions, the latter process is the more important the higher the oxygen content of UO_{2+x} .

The non-recognition of these effects could well be sufficient to explain the very broad scattering of data from different investigators. It also suggests that one should be careful when trying to interpret the existing investigations on gas release as being due to a diffusion mechanism. It is worth noticing in this connection that, according to Zener [24], the entropy of activation for a volume diffusion process has to be positive, whereas in all experiments on fission gas release from nuclear materials large negative values have been found.

Due to the superposition of several processes affecting the release from nuclear materials and the consequent difficulties in interpreting the experimental data, it has been most convenient that the pure diffusion process, the influence of radiation damage and the influence of evaporation could be studied separately in the case of CaF_2 .

These results may certainly be applied, in view of the similar structure, to UO_2 in a generalized way. However, for UO_2 and other nuclear fuel materials more experiments are still needed, especially in the light of the recent knowledge of influencing factors.

REFERENCES

1. Zimen, K. E., Trans. Chalmers Univ. Technol. (Göteborg). No. 175, 1-7 (1956).
2. Inthoff, W., Zimen, K. E., Trans. Chalmers Univ. Technol. (Göteborg) No. 176, 1-7 (1956).
3. Zimen, K. E., Dahl, J., Z. Naturforschg. 12a, 167 (1957).
4. Felix, F., Nukleonik 1, 66-67 (1958).
5. Zimen, K. E., HMI-B16, 28 S, Mai 1961.
6. Gaus, H., Z. Naturforschg. 16a, 1130 (1961).
7. Schmeling, P., Felix, F., HMI-B19, Nov. 1961.
8. Gaus, H., Z. Naturforschg. 17a, 197 (1962).
9. Lagerwall, T., Nukleonik 4, 158 (1962).
10. Lagerwall, T., Zimen, K. E., HMI-B25, June 1963.
11. Lagerwall, T., Schmeling, P., HMI-B27, Oct. 1963.
12. Felix, F., Schmeling, P., Zimen, K. E., Eur 259. d, Sept. 1963.
13. Schmeling, P., Eur 1454. e (1964).
14. Brenner, A., Felix, F., Lagerwall, T., Migge, H., Richter, A., Schmeling, P., and Zimen, K. E., EURAEC, Eur 1729 d. 1964 final report 1963, in print.
15. Lagerwall, T., Nukleonik 4, 179 (1964).
16. Carroll, R. M., et al., in: Kaufmann, A. R. (ed.) *Nuclear Reactor Fuel Elements*, Interscience, New York, p. 299 (1962).
17. Stubbs, F. J., Webster, C. B., Ceramics in Nuclear Science Conference, Harwell, Nov. 1961.
18. Gaus, H., Nukleonika 6 (1964), in press.
19. McEwan, J. R., Stevens, W. H., J. Nucl. Mater. 11, 77 (1964).
20. Flügge, S., Zimen, K. E., Z. phys. Chem. 42, 179 (1939).
21. Schmeling, P., Eur-report, 1964, to be published.
22. Lewis, W. B., AECL-1402 (1961).
23. Barnes, R. S., Mazey, D. I., Phil. Mag. 7, 160 (1960).
24. Zener, C., J. Appl. Phys. 22, 372 (1951).

95% of the argon is trapped. If rare gas atoms are trapped at a given low temperature, a sudden increase in temperature should set a considerable part of them free. A larger apparent diffusion coefficient should now be found upon returning to the same initial temperature.

This has been verified experimentally. Thus, a highly irradiated CaF₂-crystal was successively annealed at 800, 900, 1 100 and again at 900 °C. As expected, the value for the second 900 °C anneal is much higher, indicating a value no longer influenced by radiation damage.

NON-IDEAL GAS RELEASE

Non-ideal gas release has been found experimentally in one form or another in all systems. Even systems in which ideal diffusion has been observed in a given temperature range showed non-ideal gas release at low temperatures, as did CaF₂ after high irradiation doses.

Initial burst and incomplete release are the two characteristics of non-ideal gas release. An example of a typical depressed release is shown in Fig. 5a in a low-temperature anneal of a UO₂ single crystal where the release ceases completely at very low *F*-values. Initial bursts are shown in Fig. 5b for a single crystal of UC and in Fig. 5c for polycrystalline KF.

The latter effect may be explained by a trapping mechanism and has been discussed above, therefore only the burst effect will be described here.

The burst is characterized by a drastic reduction of the release rate after a relatively short annealing

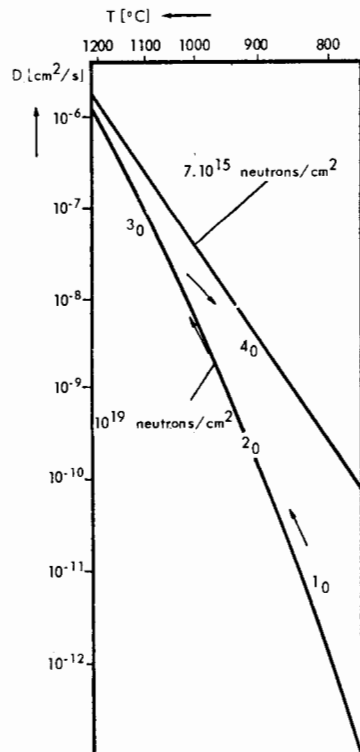


Figure 4. Trapping of rare gas atoms in the system CaF₂/Ar

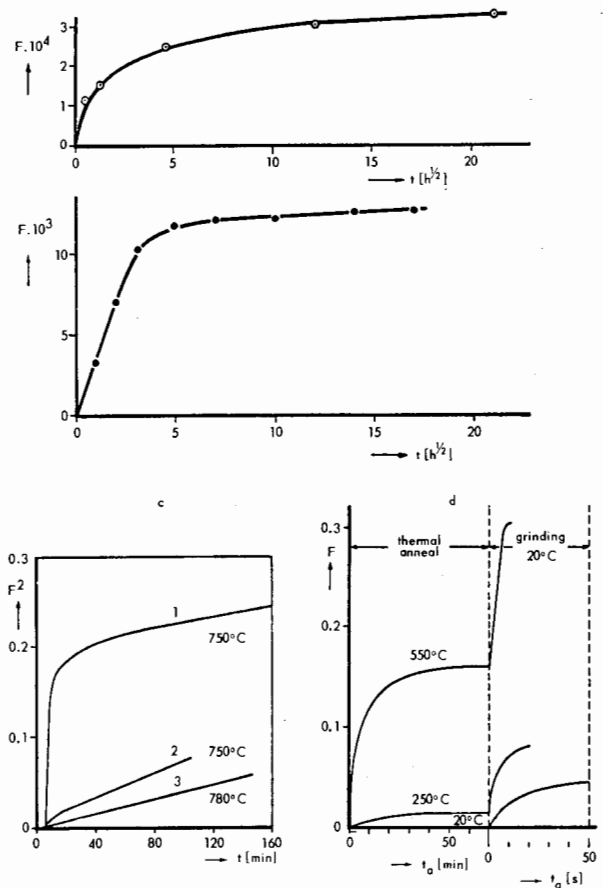


Figure 5. a: Xe release from a UO₂ single crystal at 1 000 °C; b: Xe release from a UC single crystal at 1 300 °C; c: Ar release from KF at 750, 750, and 780 °C resp.: curve 1 green pellet; curve 2 pellet pretreated at 800 °C before irradiation; curve 3 single crystal; d: Ar release from KCl pellet by thermal anneal and grinding

time. After prolonged annealing, the release may follow ideal lattice-diffusion kinetics.

In simple cases, ideal diffusion will persist even over another temperature change. On the other hand it has been observed by Felix with thin UO₂ layers [4] and by Schmeling with polycrystalline UC [13] that each temperature change may produce a new burst, eventually making an evaluation impossible (see 6.6.1 in [11]).

An initial burst is usually observed in polycrystalline materials with large surface areas. Therefore the gas released during the burst probably comes from a surface layer having properties other than those of the bulk of the material, e.g., the surface may be affected by radiation damage or may be chemically unstable due to phase changes or corrosion.

As an example, Felix (see 4.1 in [11]) showed the effect of recoil-induced gas atoms on the release behaviour of sintered 50 μ spheres of UO₂. 2-3% of the total amount of gas was released as a burst at 1 000 °C if the spheres were in contact with each other during the irradiation and only 0,1-0,2% was found in the gas phase prior to the anneal (total number about 10⁷ spheres). Another portion of

Table 1

System	Temper. range (°C)	Neutron dose (n/cm ²)	Q (kcal/mol)	D ₀ (cm ² s ⁻¹)	Remarks
UO ₂ -single crystals (Mol)/ ¹³³ Xe	1 050 - 1 760	≈ 1 × 10 ¹⁷ (thermal)	70 ± 3	5 × 10 ⁻⁴ - 1 × 10 ⁻²	Material grown in the vapour phase S/V from macroscopic dimensions
UO ₂ -single crystals (BMI)/ ¹³³ Xe	1 250 - 1 680	..	70	≈ 1 × 10 ⁻⁴	Arc fused material S/V from macroscopic dimensions
UO ₂ -single crystals (Westinghouse)/ ¹³³ Xe	1 250 - 1 680	..	40.5	≈ 1 × 10 ⁻¹⁰	Old melted material S/V from macroscopic dimensions
UO ₂ -sintered spheres 200 μ diam/ ¹³³ Xe	800 - 1 400	..	53	≈ 2 × 10 ⁻⁷	S/V from BET-surface deviations at temperatures > 1 400 °C
Polycrystalline UC/ ¹³³ Xe	1 000 - 2 000	..	67	8 × 10 ⁻¹⁰ - 8 × 10 ⁻⁶	S/V from BET-surface
ThO ₂ crystals/ ¹³³ Xe	1 200 - 2 000	≈ 0.3 × 10 ¹⁷ (fast)	81 ± 6	1 × 10 ⁻⁴ - 2 × 10 ⁻²	Material grown from sodium tetraborate-melt based on preliminary D/a ² -values
Polycrystalline ThO ₂ / ¹³³ Xe	500 - 1 100	7 × 10 ¹⁵ (fast)	37	—	Evaluated as D/a ² -values after subtraction of the initial burst
CaF ₂ single crystals/ ⁴¹ Ar	600 - 1 300 200 - 600	..	67.4 ± 2.5 8.9 ± 2.0	1 × 10 ⁵ 6 × 10 ⁻¹⁰	Interstitial diffusion Dislocation diffusion

ThO₂ and CaF₂. On the other hand, the influence of evaporation is very important for UO₂, especially above 1 600 °C where evaporation alone should determine completely the gas release. This could explain the fact that the activation energy for gas-release tends to have very high values at high temperatures, comparable to the heat of sublimation of UO₂ of 147 kcal/mole.

INFLUENCE OF RADIATION DAMAGE

The influence of radiation damage on rare-gas diffusion through lowering of the diffusion coefficient was reported independently by McEwan and Stevens for UO₂ [19] and by Lagerwall for CaF₂ [9, 15]. In both cases the results could be interpreted in terms of the trapping of rare gas atoms in the lattice, for which the clusters of vacancies created by irradiation are thought to be responsible.

The effect of irradiation dose on the *D*-value at 750 °C for the system CaF₂/Ar is shown in Fig. 3. The *D*-values are seen to be most strongly affected in the range between 10¹⁷ and 10¹⁸ n/cm² and to reach a saturation value, *D*[∞], between 10¹⁹ and 10²⁰ n/cm². At doses ≤ 10¹⁵ n/cm² the *D*-value does not differ appreciably from the extrapolated value at zero dose, *D*⁰, the latter being representative for the real lattice diffusion. At 750 °C the value of *D*⁰/*D*[∞] is equal to 2.5 × 10³. Similar curves may be traced for different temperatures. The value of *D*⁰/*D*[∞] decreases with increasing temperature. The influence

of the irradiation can be disregarded above about 1 200 °C.

This temperature dependence is shown in Fig. 4 by the two curves in the Arrhenius diagram corresponding to a fast neutron dose of 7 × 10¹⁵ n/cm² and 1 × 10¹⁹ n/cm² respectively. If interpreted in terms of trapping, the value √(*D*/*D*⁰) gives as a function of the irradiation dose the fraction of the argon atoms in the crystal which is free to diffuse. Thus after irradiation doses > 10¹⁶ n/cm², about 50% of the argon is trapped, and after doses > 10¹⁸ n/cm², more than

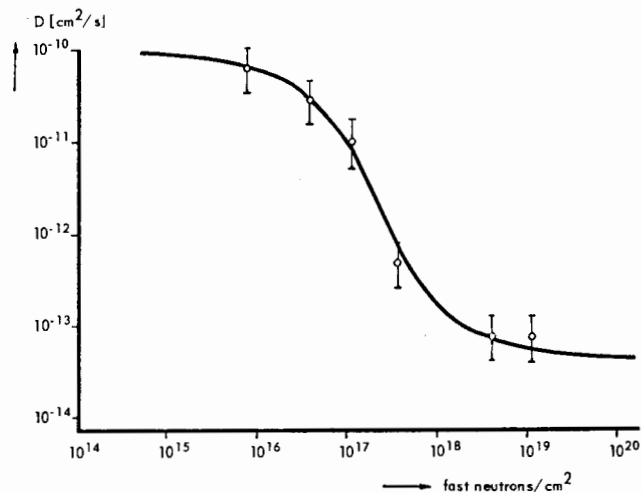


Figure 3. Macroscopic diffusion coefficient for argon diffusion in CaF₂ at 750 °C as a function of the fast neutron dose

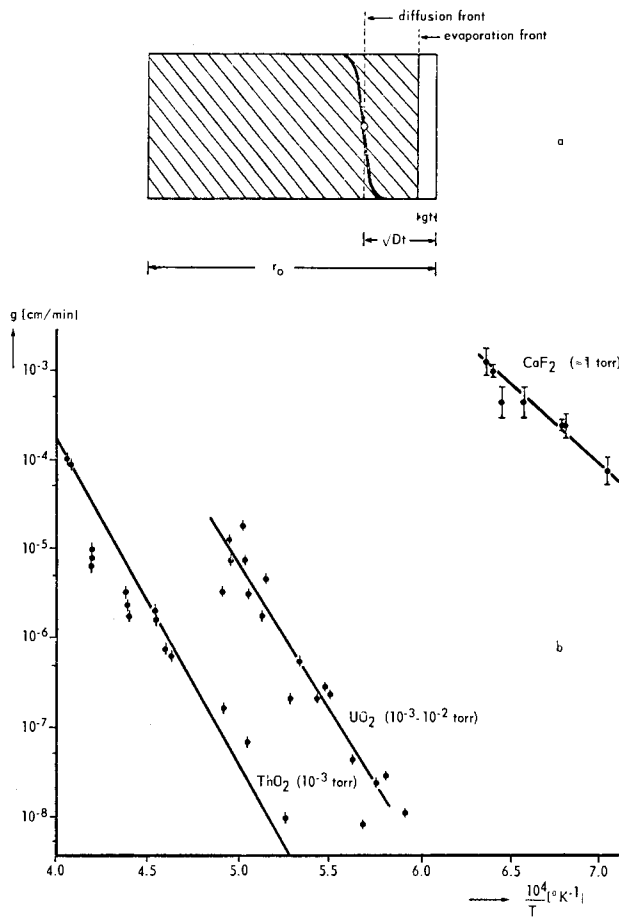


Figure 2. a: Schematic comparison of gas-release by diffusion and evaporation; b: Experimental g -values

for an experiment on Ar diffusion in a CaF_2 single crystal during a multi-temperature anneal by using the relation between ψ^2 and F^2 shown in Fig. 1b. This method allows a rapid and exact evaluation over the entire range $0 \leq F \leq 1$ from the relation

$$d\psi^2/dt = (4/\pi)(S/V)^2 D \quad (1)$$

where S/V is the surface-volume ratio of the specimen.

The results of experiments with single crystals of CaF_2 and UO_2 and crystalline ThO_2 are shown in Table I with the values for D_0 (pre-exponential term) and Q (activation energy).

DIFFUSION MECHANISM

The only system for which the diffusion mechanism has been established with certainty is that of Ar in CaF_2 . By investigating CaF_2 with varying thermodynamic disorders Lagerwall [15] has shown that the diffusion with high activation energy (67 kcal/mole) between 600 and 1400 °C can be attributed to an interstitial mechanism. Thus the diffusion coefficient was not influenced by doping the CaF_2 with Na^+ or Y^{3+} , though it should differ, e.g. at 800 °C, by a factor of more than 10^2 in both cases, if a vacancy-mechanism operated. Below 600 °C the release could

be attributed to transport along dislocations. This process is characterized by a particularly low energy of migration (8 kcal/mole).

The general features based on these results should be the same for the system $\text{UO}_2/\text{Xe Kr}$, since the two systems are quite similar with respect to structure. This may be of importance for the understanding of the latter system, as it seems to be impossible to make measurements on this system which have bearing on the diffusion mechanism.

As an example it is suggested that the release of Xe from UO_2 during irradiation at very low temperatures with an activation energy for gas-release lower than 10 kcal/mole, hitherto attributed to recoil losses [16, 17], could be explained as above by transport along dislocations.

RELEASE DUE TO EVAPORATION

Weight losses of the specimen are almost always observed during annealing experiments at high temperatures, and the influence of evaporation upon the release kinetics [11, 18] must be taken into consideration. If the loss of mass per time unit, dm/dt , is proportional to the surface area S :

$$-dm/dt = kS \quad (2)$$

the radius, r , of a spherical specimen will diminish with a constant rate g according to:

$$-dr/dt = g \quad (3)$$

The fractional mass loss due to evaporation, F_e , is then:

$$F_e = 3gt/r_0 - 3(gt/r_0)^2 + (gt/r_0)^3 \quad (4)$$

where r_0 is the radius at $t = 0$.

F_e (pure evaporation) and F (pure diffusion) behave quite differently with respect to the square root of t . For small values of t , F increases linearly, whereas F_e increases parabolically, i.e. infinitely slow for $t = 0$. Therefore, it is possible that at the beginning of an anneal the rate of diffusion determines the kinetics of the gas release, depending on the values of g and D .

Sooner or later, however, the evaporation should make a contribution to the release, which can no longer be neglected. This is explained in Fig. 2a where the concentration profile (diffusion front) of the rare gas is shown in a sphere (initial radius r_0) at the time t . Since $t = 0$, this profile has moved a distance approximately equal to \sqrt{Dt} . At the same time the radius, r_0 , has diminished by the amount of surface evaporation, gt (evaporation front). As long as gt is small compared with \sqrt{Dt} , it is to be expected that the diffusion is not appreciably influenced by the evaporation, since only those surface layers already emptied of gas by diffusion are subjected to evaporation. The values of g as a function of temperature have been determined experimentally under the same conditions as the diffusion experiments for UO_2 , ThO_2 and CaF_2 (see Fig. 2b). In fact the comparison with the respective D -values (see 5.3 in [11]) indicates that evaporation has a negligible influence on the release kinetics in the cases of

Rare gas release from solids with special attention to nuclear fuel materials*

By F. Felix, T. Lagerwall, P. Schmeling, K. E. Zimen**

The diffusion of rare gases in solids has been investigated by Zimen and co-workers, and has been intensified by support from the Euratom/USAEC Joint Programme since 1960 [1-14].

The aim of these studies is the quantitative understanding of the various mechanisms which lead to the retainment and the release of rare gases in solids, especially in reactor fuel materials. The investigation of single crystals is an important part of this work. This report summarizes the main results of post-irradiation experiments obtained to date.

EXPERIMENTAL EQUIPMENT

Experimental equipment for the investigation of rare-gas diffusion in solids has been thoroughly discussed by Schmeling and Felix [7]. Briefly it consists of the following. The specimen container, of a suitable material, is situated in an evacuated quartz tube and the heating is carried out by means of a high frequency coil outside the tube. An activated-charcoal trap cooled with liquid air is connected to the quartz tube and the vacuum system. The released rare gas is adsorbed in the trap which, from time to time, is emptied by transferring the gas to evacuated

chambers which are separately measured with a G-M or scintillation counter.

IDEAL DIFFUSION

The diffusion is designated as ideal when the kinetics can be analysed in terms of a time-independent diffusion coefficient at constant temperature in such a way that eventually 100% of the rare gas atoms have diffused out of the crystal.

Ideal lattice diffusion was observed in the system CaF_2/Ar and also in the systems UO_2/Xe and ThO_2/Xe over a certain temperature range. The lower limit of this range is determined by the irradiation dose and the upper one by evaporation (see later sections).

The ideal volume-diffusion kinetics are described by the equations of Inthoff and Zimen [2]. The exact solution has been calculated with a digital computer and the results have been published as tables and graphs for a direct evaluation of experiments made with crystals of spherical or of any cylindrical or parallelepipedic form [10]. A further simplification for the analysis of release curves is obtained if the function $\psi^2(t)$ is used instead of $F^2(t)$ (F = fractional release). $\psi^2(t)$ compensates for the nonlinearity of $F^2(t)$ at higher values of F . If the release is governed by pure volume diffusion, $\psi^2(t)$ should be a straight-line function and coincide with the tangent of $F^2(t)$ at zero release. The use of $\psi^2(t)$ is shown in Fig. 1a

* This work is part of a research programme undertaken on behalf of the joint research and development programme of the agreement for co-operation between Euratom and the USAEC.

** Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin.

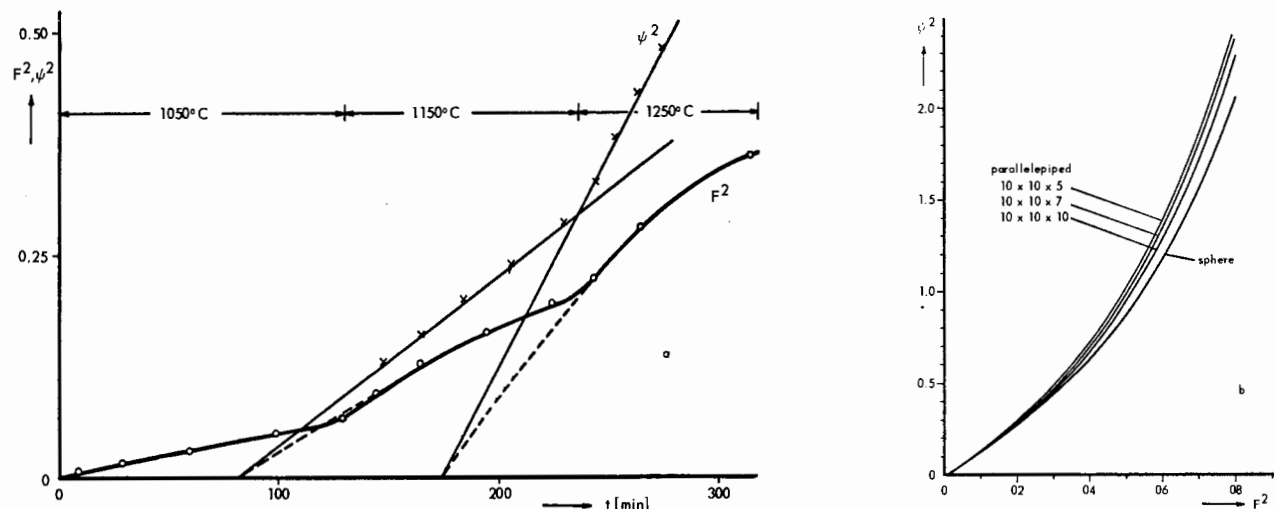


Figure 1. a: Diffusion of Ar in a CaF_2 single crystal ($10 \times 10 \times 5$ mm); b: Relation between ψ^2 and F^2

сублимации. Можно приготовить полусферические кристаллы высокого качества диаметром от 4 до 15 мм и весом до 7 г. Стехиометрическое избыточное содержание кислорода в кристаллах UO_{2+x} может изменяться в пределах $0 < x < 0,25$ при тщательно контролируемом окислении. Это достигается применением нового простого и нарезного метода.

Монокристаллы двуокиси урана могут быть изготовлены в виде тонких фольг для исследования под электронным микроскопом. Такие фольги изготавливаются химическим методом при температуре $200^{\circ}C$ или электролитическим методом при комнатной температуре. Обсуждаются наблюдаемые дислокации, различные формы осадков, состоящих, по-видимому, из U_4O_9 , повреждения осколками деления, а также треки, скопления точечных дефектов и малых дислокационных кучностей.

Из монокристаллов, выращенных путем испарения, оказалось возможным вырезать квадратные призмы длиной 8 мм. Эти призмы пригодны для измерения теплопроводности, которая была определена в диапазоне температур от жидкого гелия до комнатной. Не обнаружено скольких-нибудь значительных качественных отклонений от результатов, полученных при других исследованиях с использованием спеченных поликристаллических материалов.

Электропроводность и термоэлектродвижущая сила различных композиций монокристалла двуокиси урана измерена в широком диапазоне температур до и после облучения в реакторе. Результаты, полученные после облучения, указывают на заметное уменьшение проводимости нестехиометрических кристаллов. Этот эффект может быть отнесен за счет образования ловушек для «дырок» в процессе облучения. Из опытов по регенерации было сделано заключение о существовании пика отжига при температуре $725^{\circ}C$, связанного с энергией активации порядка 2,5 эв. Это обстоятельство предполагает возможную миграцию точечных дефектов в уране.

Из анализа оптического спектра поглощения найдено, что край полосы поглощения при комнатной температуре расположен в области 2,18 эв.

Константы упругости определены с использованием метода эхо, позволяющего получать точность около 1%.

A/444 Бѣлгика

Preparación y propiedades físicas de monocristales de UO_2

por P. Nagels et al.

Se ha llevado a cabo un amplio estudio de las diferentes propiedades físicas fundamentales de los monocristales de UO_2 de composición diversa. Se

estudiaron las diferentes propiedades antes y después de la irradiación en el reactor. Este trabajo incluye la preparación de monocristales, la variación de la composición de los monocristales por oxidación controlada, la sinterización de esferas monocristales, la observación por transmisión en el microscopio electrónico de láminas delgadas; y también la medida de la conductividad térmica, de la conductividad eléctrica, de la potencia termoeléctrica, del espectro óptico de absorción, de las constantes elásticas y de la absorción de los rayos γ por resonancia.

Se han revisado en esta comunicación los resultados obtenidos hasta ahora. Se ha desarrollado un método por sublimación, para el crecimiento de monocristales de óxido de uranio. Se han preparado cristales semiesféricos de alta calidad, de 4 a 15 mm de diámetro, y hasta 7 g de peso. Por medio de una oxidación controlada cuidadosa, se puede variar posteriormente el exceso de oxígeno estequiométrico de los cristales de UO_{2+x} , en el intervalo $0 < x < 0,25$. Esto se consiguió con un método nuevo, sencillo y seguro.

Se puede preparar monocristales de UO_2 en forma de láminas delgadas, apropiadas para la observación por transmisión en el microscopio electrónico. El adelgazamiento se consigue químicamente a $200^{\circ}C$ o electrolíticamente a la temperatura ambiente. Se han observado y se discuten las dislocaciones, los precipitados de formas diferentes, probablemente de U_4O_9 , el daño producido por los productos de fisión, así como trazas, cúmulos de defectos puntuales y pequeñas cadenas de dislocaciones.

Se han podido cortar prismas cuadrados alargados de cerca de 8 mm de longitud, en los monocristales crecidos a partir de la fase de vapor. Estos prismas son apropiados para la determinación de la conductividad térmica, la cual ha sido medida desde la temperatura del helio líquido hasta la temperatura ambiente. No se ha encontrado ninguna diferencia cualitativa importante con los resultados obtenidos por otros investigadores, usando material policristalino sinterizado.

Se han medido en un amplio intervalo de temperaturas, antes y después de la irradiación, la conductividad eléctrica y la potencia termoeléctrica de los monocristales de UO_2 de diferente composición. Después de la irradiación, se advierte un decrecimiento muy marcado en la conductividad de los cristales no estequiométricos. Este efecto puede atribuirse a la formación de agujeros trampa durante la irradiación.

De los experimentos de recuperación se deduce la existencia de un pico de recocido alrededor de $725^{\circ}C$, siendo la energía de activación asociada de unos 2,5 eV. Esto sugiere la migración en el uranio de posibles defectos puntuales.

Del análisis del espectro óptico de absorción se obtiene para el límite de absorción, a la temperatura ambiente, un valor de 2,18 eV.

La constante elástica se ha determinado usando una técnica de eco pulsado, que permite una precisión de alrededor del 1%.

3. Ambler, J., and Slattery, G., *J. Nucl. Mater.* **4**, 90 (1961).
4. Blank, H., and Amelinckx, S., *J. Appl. Phys.* **34**, 2200 (1963).
5. Ashby, M., and Brown, L., *Phil. Mag.* **8**, 1083 (1963).
6. Devreese, J., *Bull. Soc. Belge Phys. Ser. III*, 259 (1963).
7. Nagels, P., Denayer, M., and Devreese, J., *Solid State Communications I*, 35 (1963).
8. Nagels, P., Devreese, J., and Denayer, M., *J. Appl. Phys.* **35**, 1175 (1964).
9. Van der Pauw, L., *Philips Research Repts.* **13**, 1 (1958).
10. Nagaev, E., *Fiz. Tverdого Tela* **3**, 2567 (1961); **4**, 2201 (1962).
11. Balarin, M., Zetzsche, A., *Phys. Status Solidi* **2**, 1670 (1962).
12. Holland, M., Rubin, C., *Rev. Sci. Instr.* **33**, 923 (1962).
13. Bethoux, O., Thomas, P., Goering, H., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **6**, 19 (1958).
14. *Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications* (J. Belle ed.) United States Atomic Energy Commission (1961).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/444 Belgique

Préparation et propriétés physiques de monocristaux d'UO₂

par P. Nagels et al.

On a entrepris une étude approfondie de certaines propriétés physiques fondamentales de monocristaux d'UO₂ de différentes compositions. Ces propriétés sont étudiées avant et après irradiation au réacteur. Ce travail comprend la préparation de monocristaux, le changement de la composition des monocristaux par oxydation contrôlée, le frittage de sphères monocristallines, l'observation par transmission au microscope électronique de minces feuilles, et, de plus, la mesure de la conductivité thermique et électrique, du pouvoir thermo-électrique, du spectre optique d'absorption, des constantes élastiques et de l'absorption résonnante des rayons γ .

On expose dans le mémoire les résultats obtenus jusqu'ici. On a développé une méthode de croissance par sublimation de monocristaux de bioxyde d'uranium. On peut aussi obtenir des cristaux semi-sphériques de 4 à 15 mm de diamètre pesant jusqu'à 7 g. L'excès d'oxygène stoechiométrique des cristaux de composition UO_{2+x} peut être ultérieurement modifié dans l'intervalle $0 < x < 0,25$ par une oxydation soigneusement contrôlée. Cela est réalisé par une méthode nouvelle, simple et sûre.

On peut préparer des lames minces de monocristaux d'UO₂ pour observation par transmission au microscope électronique. L'amincissement est réalisé chimiquement à 200 °C ou électrolytiquement à la température ambiante. On observe des dislocations, des précipités de formes variées, constitués probablement par de l'U₄O₉, des dégâts provoqués par des fragments de fission, ainsi que des traces, des amas de défauts ponctuels et des petites boucles de dislocation.

En découpant des monocristaux qui se sont développés à partir de vapeurs d'UO₂, on a pu obtenir des prismes allongés de base carrée, d'environ 8 mm de longueur. Ces prismes permettent de mesurer la conductivité thermique. On a mesuré cette dernière de la température de l'hélium liquide à la température ambiante. Il n'y a pas de différence qualitative notable entre ces résultats et ceux obtenus par les expériences

utilisant des échantillons polycristallins obtenus par frittage.

On a mesuré dans un intervalle étendu de températures, avant et après irradiation au réacteur, la conductivité électrique et le pouvoir thermoélectrique de monocristaux d'UO₂ de différentes compositions. Les irradiations ont pour effet de diminuer très fortement la conductivité des cristaux non stoechiométriques. Cet effet peut être attribué à la formation de pièges de trous pendant l'irradiation. A la suite d'expériences de guérison, on peut conclure à l'existence d'un pic de recuit situé vers 725 °C, l'énergie d'activation associée étant d'environ 2,5 eV. Ceci suggère la possibilité d'une migration de défauts ponctuels d'uranium.

L'analyse du spectre d'absorption optique a permis de déterminer la limite de l'absorption à la température ambiante; la valeur trouvée est 2,18 eV.

La constante élastique a été déterminée en utilisant une méthode d'échos ultrasonores qui permet d'obtenir une précision d'environ 1%.

A/444 Бельгия

Изготовление и физические свойства монокристаллов двуокиси урана

П. Нагельс et al.

Проведены широкие исследования фундаментальных свойств различных композиций монокристалла двуокиси урана. Различные свойства исследовались до и после облучения в реакторе. Эта работа включает изготовление монокристаллов, изменение композиций монокристаллов при контролируемом окислении, спекание монокристаллических шариков, исследование под электронным микроскопом тонких фольг, а также измерение теплопроводности, электропроводности, термоэлектрической движущей силы, оптического спектра поглощения, констант упругости и резонансов поглощения γ -излучения.

Проводится обзор полученных до настоящего времени результатов. Разработан метод выращивания монокристаллов двуокиси урана путем

gases. The latter can be ignored at very low temperature but become more important if the crystal is heated up. At room temperature one finds that about 25% of the heat applied to the oven is lost. Therefore some modifications of the method of Holland and Rubin were necessary. The apparatus is schematically represented in Fig. 15.

The thermal conductivity of a UO_2 single crystal, presenting a slight oxygen excess ($\sigma = 1.7 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at room temperature) has been measured between 4 and 300 °K. The experimental results are represented by curve 1 in Fig. 16. Curve 2 of this

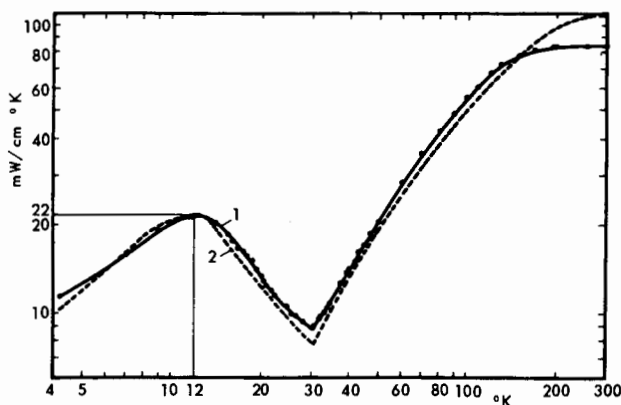


Figure 16. Thermal conductivity of a UO_2 single crystal as a function of temperature (curve 1). The broken line (curve 2) corresponds to measurements made by Bethoux *et al.* on a sintered UO_2 polycrystal

diagram corresponds to measurements made by Bethoux *et al.* [13] on a specimen of sintered UO_2 of apparent density 9.97. Both curves are similar; in particular, there is a minimum at 30 °K. Between 4 and 200 °K the single crystal values coincide to a good approximation with those given by Bethoux *et al.* for the sintered polycrystal. From 200 °K the two values start to become different and at 300 °K the thermal conductivity of the single crystal is about 20% less than that of the polycrystal. However, it should be pointed out that the value calculated without taking into account the thermal losses agrees well with the one given by Bethoux *et al.*

It is somewhat surprising that at very low temperatures (4-30 °K) the curves for a single crystal and for a polycrystal correspond so very well. In our opinion this suggests that the grain size is not the factor limiting the mean free path of the phonons at these very low temperatures. On the contrary, one is forced to believe that another limiting factor must be present in both the sintered material and the single crystal. The single crystal used in the investigation certainly has an oxygen content greater than 2.001, as can be deduced from its electrical conductivity. Transmission electron microscopic observations (see earlier) have shown that in such a crystal finely divided small U_4O_9 precipitates are distributed homogeneously, their mean distance being about 1 000 Å. One can expect that such precipitates were also present in the sintered substance. It is therefore

thought that these precipitates with the strained region around them are responsible at very low temperature for the scattering of the phonons. The observed mean distance of 10^3 Å is then of the right order of magnitude.

ELASTICITY MEASUREMENTS

The velocity of elastic waves in a UO_2 single crystal has been measured using the pulse echo technique. This consists of measuring the travelling time between two plane-parallel faces of the crystal of a high frequency mechanical pulse generated by a resonating quartz in acoustical contact with the specimen. The orientation of the specimen used in this investigation, as determined by the Laue back reflection technique, was such that the propagation direction of the mechanical pulses was in the neighbourhood of the [311] and [211] directions. The direction cosines of this direction with respect to the cubic axes are $l = 0.87$, $m = 0.41$ and $n = 0.27$.

The propagation velocity for longitudinal waves in the direction specified by (l, m, n) was measured as a function of temperature between room temperature and -130 °C and for frequencies of 5, 15, 25 and 35 MHz. It has been found that the travel time is independent of temperature. Also, no frequency dependence was observed. The travel time is related to the stiffness constants C_{ij} by

$$\rho v_l^2 = C_{11} - 4 \Gamma \left[\frac{C_{11} - C_{12}}{2} - C_{44} \right]$$

where: ρ is the density

v_l the velocity of longitudinal waves in the direction (l, m, n)

$$\Gamma = l^2 m^2 + m^2 n^2 + n^2 l^2$$

C_{ij} the elastic stiffness coefficients.

The travel time for a distance of $2 \times (4.00 \pm 0.05)$ mm was 1.47 ± 0.03 μs . Using the density $\rho = 10.96$, one obtains:

$$0.61 C_{11} + 0.39 C_{12} + 0.78 C_{44} = 32 \pm 2 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$$

Of course, two more measurements are needed for a separate determination of the elastic stiffnesses. These will be made as soon as suitable specimens are available. If for simplicity one assumes that UO_2 is elastically isotropic and that the interaction forces are central (which is reasonable in ionic crystals), one obtains at once

$$C_{11} = E = 32 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$$

This value may be compared with Young's modulus E obtained for polycrystal-line material, corrected for zero porosity [14]:

$$E = (16-21) \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$$

REFERENCES

1. Van Lierde, W., Strumane, R., Smets, E., and Amelinckx, S., *J. Nucl. Mater.* 5, 250 (1962).
2. Van Lierde, W., and De Jonghe, L., *Solid State Communications* (in press).

removed per fission fragment. It turns out that, due to the atomic displacements produced in the fission track region, the total number of holes present in the disturbed region is trapped.

The conductivity reaches a constant value at about 4×10^{15} fissions/cm³; this indicates saturation of damage in UO₂. This effect can be explained easily by overlapping of tracks, especially at rather large doses. The fraction of volume affected by the fission tracks, taking overlapping into account, is given by the following formula:

$$f_{\text{vol}} = 1 - e^{-Nv_0}$$

where N is the number of tracks per cm³, and v_0 the volume of a track. Introducing $v_0 = 4.5 \times 10^{-16}$ ($d = 100 \text{ \AA}$, $l = 6\mu$), one finds that 97% of the volume is affected by fission tracks for $N = 8 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ (or 4×10^{15} fissions/cm³) and 100% for $N = 10^{16}/\text{cm}^3$. There is good agreement between the experimentally observed and the calculated value of the number of fission tracks at which saturation of damage occurs.

The increase in activation energy, which has been observed after irradiation can be explained by assuming that two different energies are involved in the transport process after trapping of the charge carriers in the hole traps:

- (a) The energy required to overcome the trapping;
- (b) The energy required for the jumping process.

Another effect which has been observed as a result of radiation damage is the change of the slope of the conductivity curves at low temperatures. This is in agreement with Nagaev's [10] theory of small polarons, which predicts a decrease in the mobility activation energy with increasing degree of defectiveness of the crystals.

It turns out that the displacement defects produced by irradiation in most metal oxides are less easily removed by annealing than in other non-refractory materials. The results of recovery experiments between 100 and 850 °C, following the method of Balarin and Zetzsche [11] are shown in Fig. 14. After each annealing step the residual conductivity is measured at room temperature as reference temperature. One notices that no annealing occurs between 90 °C (reactor temperature) and 350 °C. Above 350 °C there is a slight increase in the resistivity. Annealing starts at about 650 °C with an annealing peak at 725 °C.

Two platelets of UO₂ were irradiated in the low temperature facility of the BR1 reactor, the conductivity was measured between 125 and 370 °K in steps of about 20 °K. At each step the temperature was kept constant, so that a possible change in conductivity could be followed. Annealing of electrically active defects has not been observed in this low temperature range.

The method of Balarin and Zetzsche allows the determination of the activation energy of migration by using isochronal annealing curves only. One concludes the presence of second order kinetics of the annealing process at the 725 °C peak. The

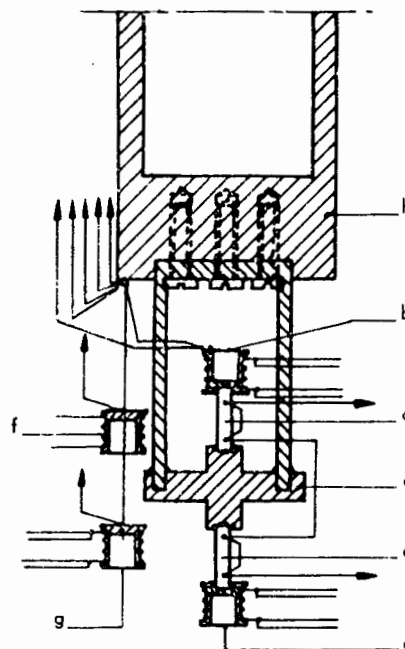


Figure 15. Schematic drawing of the arrangement used for measurements of the thermal conductivity at low temperatures a and c: UO₂ single crystals; b, d, f, and g: Heaters; d: Heat sink; h: Gas thermometer

activation energy of migration is 2.5 ± 0.3 eV. By comparing the energy of motion E_m determined in this way with the activation energy Q for uranium and oxygen self-diffusion (3.8 to 4.7 eV for U and 1.3 eV for O), one finds that the most plausible explanation for the 2.5 eV process and thus for the recovery stage at 725 °C is uranium point defect migration. This suggests that the defect centres, which act as hole traps, are uranium vacancies.

The annealing curve shows an increase in resistivity at 350 °C. Transmission electron microscope observations have shown (see earlier) that the superlattice structure in the U₄O₉ precipitates is completely destroyed by the passage of a fission fragment. However, upon subsequent heating to 350 °C, the oxygen will rearrange in the ordered sublattice. This leads of course to a removal of electrically active oxygen ions.

THERMAL CONDUCTIVITY

A prism of about 8 mm in length and 2 mm in diameter prepared from a vapour grown crystal has been used to determine the thermal conductivity from liquid helium temperature up to room temperature. The method of Holland and Rubin [12] has been adopted; it allows measurements without temperature stabilization of the measuring chamber. Due to the small dimensions of the specimen available for the measurements, together with the low value of the thermal conductivity, special care has to be taken to account for the variations in the temperature gradient and, more important, for the thermal losses due to radiation and convection of the residual

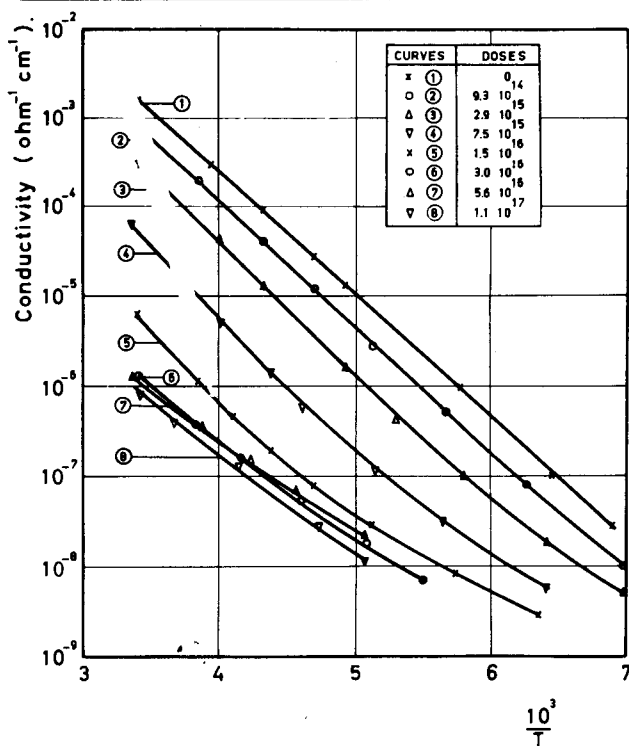


Figure 12. Specific conductivity of an oxidized crystal ($O/U = 2.06$) as a function of temperature after various irradiation doses in n/cm^2

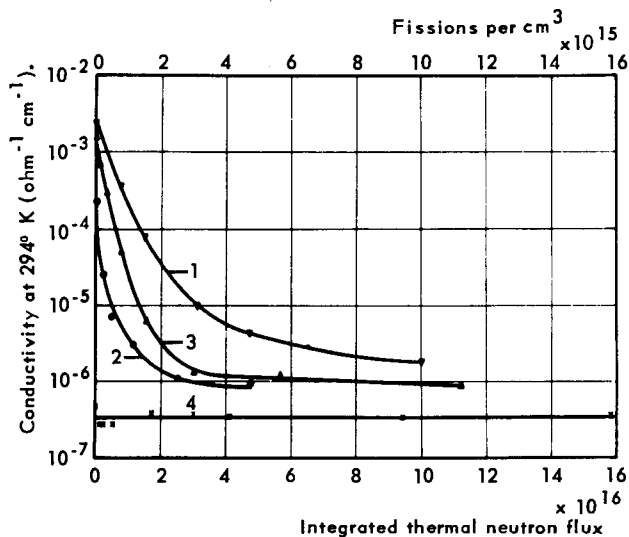


Figure 13. Specific conductivity of a series of UO_2 single crystals with compositions between $UO_{2.000}$ and $UO_{2.06}$ as a function of the number of fissions/ cm^3

that the mobility is thermally activated and increases exponentially with increasing temperature. The very low value of the Hall mobility together with its temperature dependence $\ln \mu T \approx 1/T$ are direct arguments for the existence of small polarons in UO_2 .

Effects of fission fragment damage on the electrical properties

Resistivity measurements as a function of temperature have been carried out on UO_2 single crystals

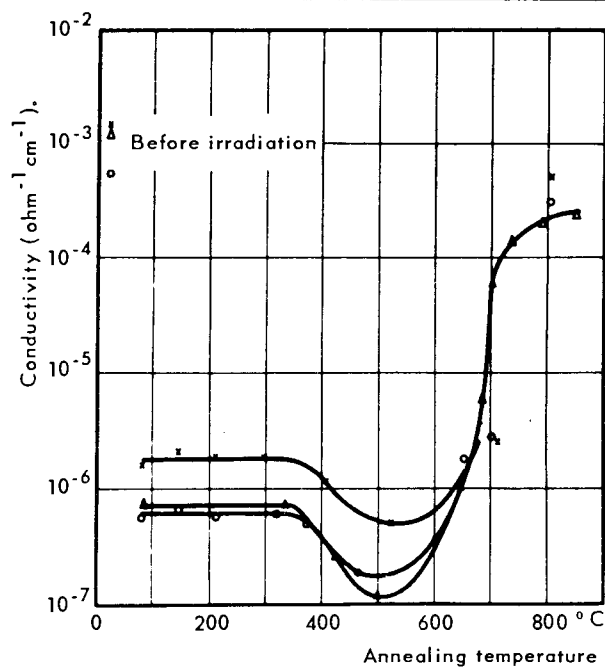


Figure 14. Results of pulse annealing of three irradiated UO_2 single crystals

of different composition after successive periods of exposure in the BR1 reactor. The temperature dependence (from 140 to 300 °K) of the electrical conductivity before and after reactor irradiation of a UO_2 crystal with $O/U = 2.06$ is represented in Fig. 12. In Fig. 13 are plotted the values of the conductivity measured at 294 °K of an as-grown crystal ($O/U \approx 2.007$) (curve 1), a slightly reduced crystal ($O/U < 2.001$) (curve 2), an oxidized crystal ($O/U = 2.06$) (curve 3) and a stoichiometric crystal (curve 4) as a function of the number of fissions/ cm^3 . In all these experiments, the exposures were done at reactor temperature (about 90 °C).

The three main effects on the electrical behaviour of UO_2 are given below:

(a) An appreciable decrease in conductivity for the non-stoichiometric UO_2 . A constant value of about $10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 294 °K is reached at an integrated thermal neutron flux of about $4 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$ (or $4 \times 10^{15} \text{ fissions/cm}^3$). The electrical conductivity of the stoichiometric crystal ($\sigma = 3 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 294 °K) remained practically unchanged after exposures up to $1.6 \times 10^{16} \text{ fissions/cm}^3$.

(b) A bending of the curves at low temperatures. This bending shifts towards higher temperatures with increasing dose, so that finally completely curved lines are obtained.

(c) An increase in activation energy (calculated from the slope of the straight parts of the conductivity curves) with increasing dose.

The fact that the conductivity of the non-stoichiometric crystals decreases markedly, shows that the defect centres produced by irradiation are mainly hole traps, which reduce the initial free hole concentration.

From the initial change in conductivity one is able to calculate the number of charge carriers



Figure 7. Bright field image of fission tracks in a UO_2 crystal. The tracks are only visible in the needle shaped U_4O_9 precipitate

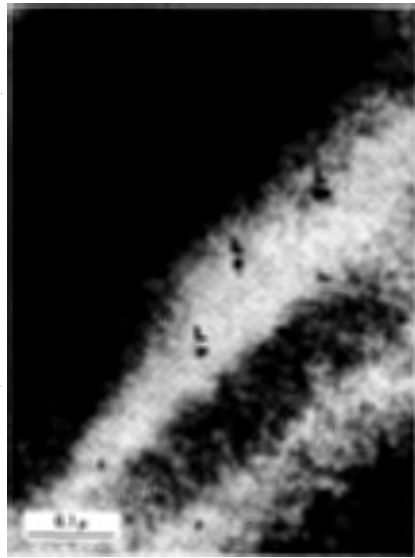


Figure 8. Bright field image of a stoichiometric UO_2 single crystal irradiated at $80^\circ C$ up to an integrated flux of $10^{17} n/cm^2$ (thermal). Small loops have been formed



Figure 9. Bright field image of a stoichiometric UO_2 single crystal irradiated at $300^\circ C$ up to an integrated flux of $10^{17} n/cm^2$ (thermal). Numerous clusters of point defects are revealed

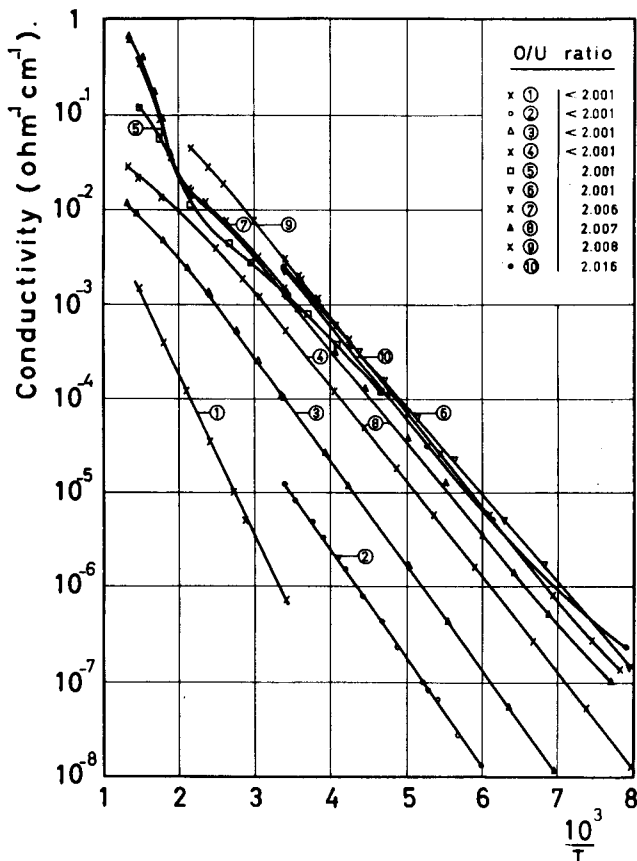


Figure 10. Specific conductivity of UO_2 single crystals of various O/U ratios as a function of the reciprocal temperature

response. From the sensitivity of the apparatus, this indicates that in the whole temperature range (200-950 °K) the Hall mobility has to be smaller than $0.06 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ ($\mu_H < 0.015 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ at room temperature).

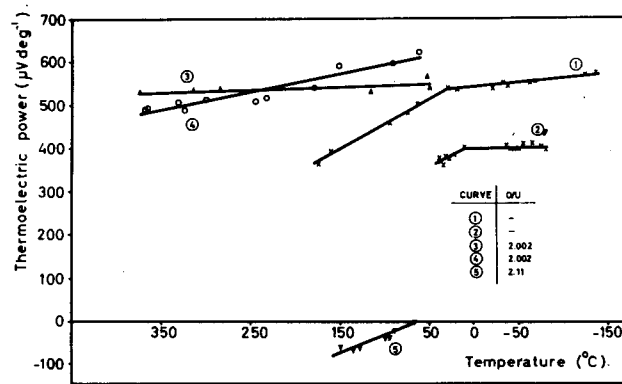


Figure 11. Thermoelectric power of various UO_2 single crystals as a function of temperature

In order to obtain information about the origin and number of the charge carriers, the thermoelectric power of a series of single crystals has been measured between 120 and 450 °K. Typical plots of the thermoelectric power as a function of temperature are shown in Fig. 11. Below room temperature the variation of the Seebeck coefficient with temperature is small. Above 300 °K the thermoelectric power decreases; this probably corresponds to an increase in the number of charge carriers, which can be explained by a change in the ratio of $UO_2-U_4O_9$, the formation of UO_{2+x} being favoured at increasing temperature. A single crystal, which was oxidized to an O/U ratio of 2.11, showed n-type conductivity.

From the thermoelectric measurements the conclusion can be drawn that the number of charge carriers changes only slightly between 120 and 300 °K. However, in the same temperature range the conductivity increases exponentially over about 4 decades. This behaviour can be explained if one assumes

parallel to a [110] direction of the UO_2 matrix and exhibits a characteristic lamellar structure exactly perpendicular to the [110] direction (see Fig. 4). Selected area diffraction of the needles shows numerous additional spots besides the spots of the UO_2 matrix and indicates faults in the periodicity of the oxygen superlattice of the needle in the [110] direction (see Fig. 5). The lamella spacing can be resolved and is mostly about 1.5 times the diagonal of the cube side of the U_4O_9 superlattice cell. One can conclude therefore that the lamellae are due to a shift of the oxygen sublattice with respect to the large U_4O_9 unit cell which has, apart from the very slight lattice contraction, a lattice constant 4 times that of UO_2 . The lamellae may thus be regarded as arising from antiphase boundaries in the U_4O_9 lattice.

If one increases the oxygen content of the crystals to $x = 0.1$ or $x = 0.2$ by oxidizing the as-grown crystals at about 1400 °C, the U_4O_9 occupies more and more of the volume of the crystal and due to intergrowth between the particles of the second phase the needle form is lost, also the lamellar structure disappears. Figure 6 shows a diffraction pattern of an area in a crystal with $x = 0.17$; no streaks due to faults are present. It is therefore supposed that the lamellar structure of the U_4O_9 needles is intimately related with a rapid growth process of the needles into the UO_2 matrix in the [110] direction.

Fission fragment damage in electron transparent foils

Irradiation of electron transparent foils at room temperature with doses up to 10^{15} n/cm² (thermal) reveals fission tracks in the UO_2 matrix and in the needles of U_4O_9 . Comparison of the observed diffraction contrast of tracks in stoichiometric UO_2 with the images to be expected from contrast theory on the basis of a radial displacement of cylindrical symmetry shows that tracks are only produced in a layer of the material close to the surface with a thickness less than half an extinction depth. This suggests that track formation in UO_2 only takes place by interaction with the surface.

Fission tracks in the needles of U_4O_9 are much more visible as shown in Fig. 7. The tracks show up as dark bands with a diameter of about 100-150 Å if the needle is oriented for maximum transmission of intensity. This type of image is due to an absorption effect. It can be explained as follows. The energy dissipated in the U_4O_9 lattice by the fission fragment is high enough to disorder the ordered oxygen sublattice near the tracks. As a consequence the local transmitted intensity is lower in these regions.

Bulk damage in stoichiometric UO_2

Damage caused by small irradiation doses like 10^{15} n/cm² consists of some dislocation loops in crystal platelets thinned after irradiation. Small loops (diameter up to 200 Å) are polygonal in shape whereas loops of diameters of 1500 Å and more are seen as ellipses or near circles.

Increasing the dose to about 10^{17} n/cm² leads to a pronounced dependence of the damage on the irradiation temperature. Foils prepared from platelets irradiated at 80 °C showed a few dislocation loops with diameters up to about 100 Å (Fig. 8) whereas the same dose given to a crystal at 300 °C produced a dense pattern of clusters and dark points the smallest of which have a diameter of about 30 Å (Fig. 9). Further investigations are in progress.

ELECTRICAL PROPERTIES

Electrical measurements before reactor irradiation [6-8]

It has been recognized for some time that the band theory is inadequate in describing the electrical properties of a large number of ionic semiconductors, such as the transition metal oxides. In these ionic crystals the electron-phonon interaction is so strong that small polarons are present. The treatment of the small polaron motion has led to a hopping model (the carriers move by random jumps) characterized by an activated mobility:

$$\mu \approx e^{-E/kT}$$

The four probe method of Van der Pauw [9], which requires plane-parallel platelets of arbitrary shape with four point contacts at the circumference, has been used to determine the electrical conductivity and the Hall coefficient. The results of the electrical conductivity measurements between 90 and 800 °K for a number of single crystals with compositions between $\text{UO}_{2.000}$ and $\text{UO}_{2.06}$ are shown in Fig. 10. The activation energy deduced from the slope of the $\ln \sigma$ vs. $1/T$ curves decreases from 0.33 eV to 0.17 eV with increasing excess oxygen content. The O/U atomic ratio was obtained by dissolving the specimens in orthophosphoric acid and determining polarographically the amount of the U^{6+} ions. The sensitivity of this method is limited to $\text{O/U} = 2.001$.

The differences in conductivity at a given temperature for different specimens are associated with differences in excess oxygen content. The addition of an interstitial oxygen ion in the UO_2 lattice results in the creation of two holes on neighbouring U^{4+} ions. Hence, a linear relationship between the conductivity and the excess oxygen content is to be expected. However, this is only true as long as there is no precipitation of ordered U_4O_9 precipitates. It has been found that the conductivity of crystals with O/U ratio smaller than 2.001 have values varying from 6×10^{-7} to about 2×10^{-3} ohm⁻¹ cm⁻¹ at room temperature. The latter value is obtained for samples having an O/U ratio equal to 2.001. At still higher excess oxygen contents (up to $\text{UO}_{2.06}$) no further change in conductivity occurs. The feature indicates that the upper limit of the UO_{2+x} phase is $\text{UO}_{2.001}$ at room temperature, confirming the data obtained by recent thermodynamic measurements and the electron microscope observations.

Hall effect measurements by dc and ac techniques, performed between 200 and 950 °K on low and high ohmic crystals of UO_2 , have yielded no measurable



Figure 3. Bright field electron transmission microscopic image of a thin plate of UO_2 ($\text{O/U} = 2.007$) showing small coherent precipitates of U_4O_9 with a few much larger precipitates of U_4O_9 .



Figure 4. Bright field image of a large needle shaped U_4O_9 precipitate in UO_2 obtained after thermal treatment ($\text{O/U} = 2.007$). Note the lamellar structure in the needle.

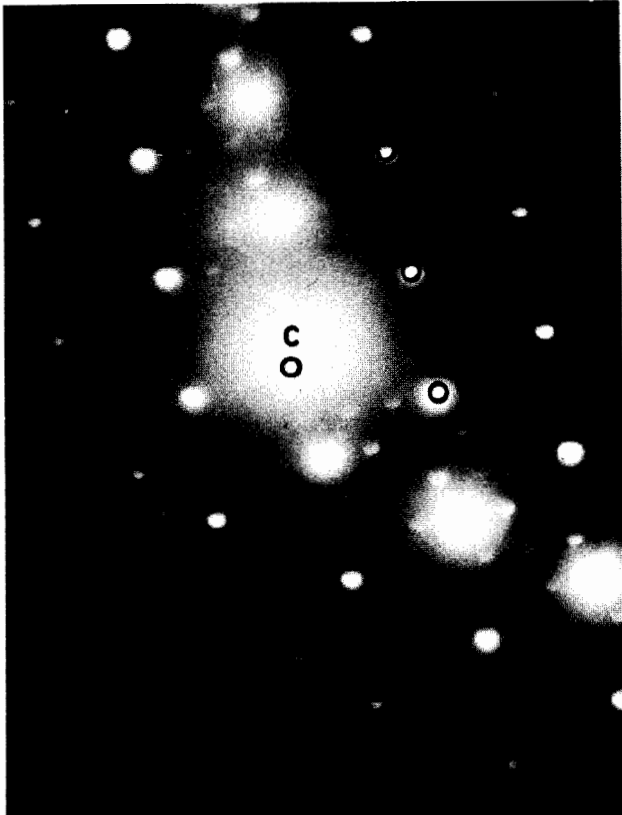


Figure 5. Diffraction pattern corresponding to Fig. 4.

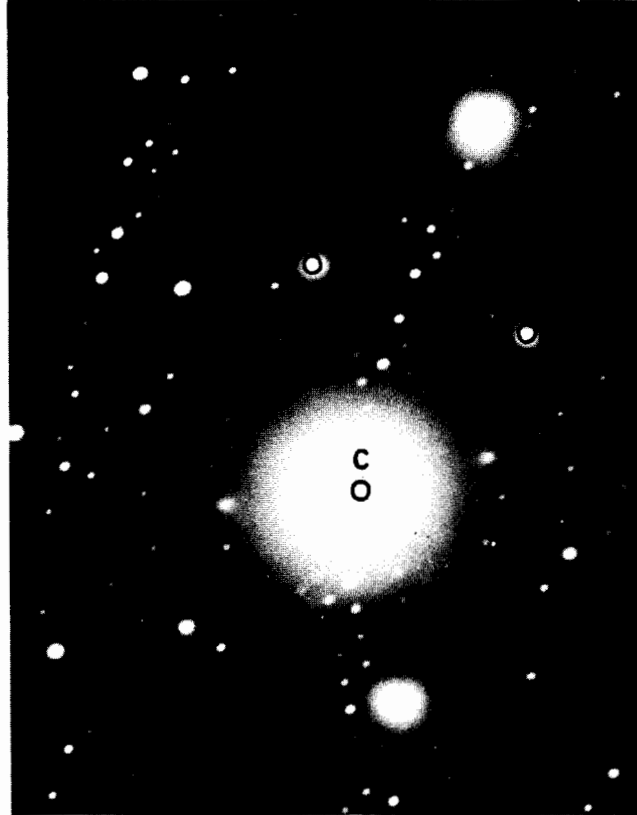


Figure 6. Diffraction pattern showing the presence of U_4O_9 in a $\text{UO}_{2.17}$ crystal. No indication of disorder is observed as in Fig. 5.

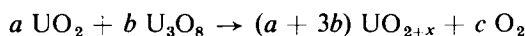
is that no gas mixtures have to be introduced and measured. Only one parameter, the furnace temperature has to be controlled. Two procedures have been used:

- (a) The constant temperature method,
- (b) The constant pressure method.

The constant temperature method

If UO_2 and U_3O_8 are heated simultaneously in vacuum up to a fixed temperature, U_3O_8 will decompose. The oxygen liberated by the decomposition of U_3O_8 is distributed between the solid UO_{2+x} phase and its equilibrium gas phase.

One has:



The oxygen equilibrium pressures for UO_{2+x} as a function of temperature and composition are available from literature. From these data the parameter c present in the relation can be found for any value of x and T for a given volume of the reaction vessel.

The UO_2 single crystals and a calculated amount of U_3O_8 are introduced into the same vacuum furnace. The latter is first evacuated whilst heating up to 800 °C, and next warmed up to 1 400 °C, the heating rate being about 2 °C/min.

The constant pressure method

Two zones of different independent temperature are created in a vacuum tube. Zone 1 (containing the UO_2 single crystal) and zone 2 (containing U_3O_8 powder) are outgassed respectively at 1 000 °C and 650 °C. The whole system is then isolated from the pumps and the temperature of zone 1 is raised to 1 400 °C. If zone 2 is now slowly heated one attains at a certain moment an oxygen pressure which is in equilibrium with a crystal of given composition UO_{2+x} in the other zone. The system is kept in stationary state as long as necessary to obtain equilibrium conditions.

The main advantage of this procedure is that no calculation or weighing of the amount of U_3O_8 or UO_2 is necessary.

The two methods described above proved to be suitable for the preparation of crystals of composition up to $\text{UO}_{2.25}$. The difference between the calculated and experimental values of x never exceeded 0.03.

The surfaces of the oxidized crystals were examined under the optical microscope. Figures 2a and b show typical micrographs of UO_2 - U_4O_9 samples with different oxygen contents. The samples were polished and strain-etched according to the method of Ambler and Slattery [3]. It should be noted that coherent precipitates of U_4O_9 are distributed homogeneously in the UO_2 matrix.

STRUCTURAL INVESTIGATIONS BY ELECTRON MICROSCOPY [4]

Electron-transparent foils were prepared by cutting as-grown crystals along predetermined crystallographic planes. These platelets were thinned chemically

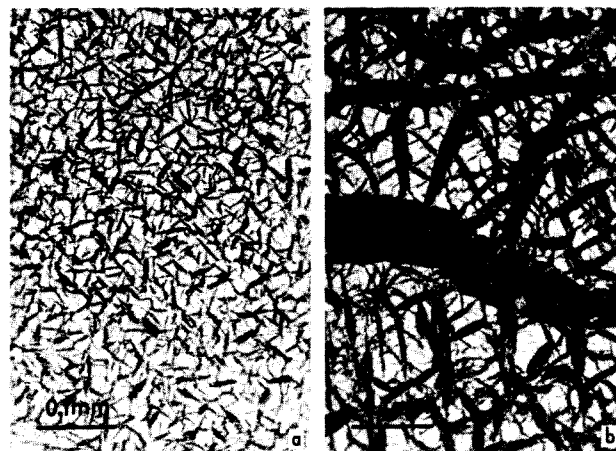


Figure 2. Polished and strain-etched surfaces of UO_2 single crystals as observed by reflection in the optical microscope. Dark regions: U_4O_9 ; Bright regions: UO_{2+x} ; a: $\text{O}/\text{U}=2.08$; b: $\text{O}/\text{U}=2.19$.

in orthophosphoric acid at 200 °C or electrolytically at room temperature.

Precipitation of higher oxides in nearly stoichiometric UO_2

Crystals with $\text{O}/\text{U} = 2.004$ to 2.007 invariably show a dense pattern of coherent precipitates with a mean diameter of about 200 to 250 Å (see Fig. 3). Occasionally one finds bigger non-coherent precipitates which appear as crosses if the foil plane is parallel to (100).

Different arguments can be put forward identifying these precipitates as being U_4O_9 :

(a) From the contrast theory of Ashby and Brown [5] one can deduce the sign of the strain field around the small precipitates and obtain also the order of magnitude of this strain. The results are consistent with the assumption of U_4O_9 precipitates;

(b) By measuring the diameters and counting the number of precipitates in a given volume, one can obtain a fair estimate of the O/U ratio in the precipitates from the over-all chemical analysis. Once again no contradiction with the hypothesis of a U_4O_9 composition is found.

(c) The precipitates are absent in well reduced crystals, i.e., in stoichiometric UO_2 .

Since a crystal with $\text{O}/\text{U} = 2.001$ did not show these precipitates the solubility limit of excess oxygen in UO_{2+x} should be close to $x = 0.001$ at room temperature. This agrees well with the measurements of the electrical conductivity on UO_2 single crystals.

From the annealing behaviour of the coherent particles one can conclude that they are probably nucleated at uranium vacancies and quenched in by rapid cooling after the growth process of the crystals.

After annealing as-grown crystals with $\text{O}/\text{U} \approx 2.007$ above 600 °C one no longer finds coherent precipitates and big crosses but needles of U_4O_9 (see Fig. 4). These needles develop from the non-coherent crosses by preferential growth in a [110] direction. The axis of a needle is oriented within a few degrees

Preparation and physical properties of UO_2 single crystals*

By P. Nagels, W. van Lierde, R. Penninckx, J. Devreese, M. Denayer, L. de Jonghe, R. de Coninck, R. de Batist, H. Blank, R. Gevers and S. Amelinckx**

During the past ten years, the importance of uranium dioxide as a reactor fuel material has increased considerably. The physico-chemical properties of this compound have hitherto been studied mainly on powders or sintered specimens. However, many of these properties can be affected by the intergranular boundaries. As a consequence of the availability of UO_2 single crystals, an extensive study of different fundamental physical properties of UO_2 single crystals of different composition has been undertaken. In order to understand the irradiation behaviour of uranium dioxide the properties were studied before and after reactor irradiation.

This work includes the preparation of single crystals, the variation of composition of the single crystals by controlled oxidation, transmission electron microscope observation of thin foils and the measurement of the thermal conductivity, the electrical conductivity, the thermoelectric power and the elastic constants.

The results obtained up to the present are reviewed in this communication; the investigations will be continued.

CRYSTAL GROWTH [1]

The vapour pressure of UO_2 is appreciable at high temperature, at 2 300 °C it is about 1 mm Hg. The single crystals are prepared by sublimation of UO_2 from the interior of a cylinder of pressed and sintered UO_2 , followed by condensing the UO_2 vapour on a cooled tungsten sheet. The UO_2 itself is used as a container and as a heating element, contamination of the deposit is avoided with this arrangement.

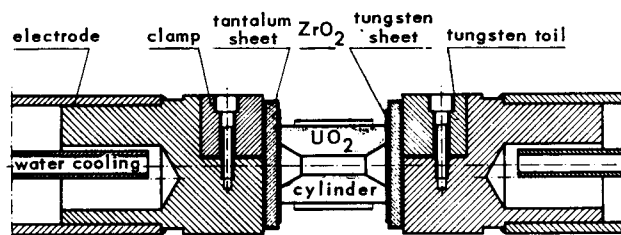
The UO_2 cylinder is 5 cm long and 2 cm thick. It is mounted in a vacuum chamber between two cooled electrodes. For the detailed structure of these see Fig. 1. Since UO_2 is a poor conductor at room temperature, the UO_2 cylinder is preheated to a temperature of about 1 000 °C with a tungsten filament. Subsequent heating is obtained by passing a current through the cylinder. Preheating of the cylinder can be avoided by applying a sufficiently high voltage across the cylinder. This procedure considerably shortens the preparation time, but neces-

sitates the purchase of special equipment. Due to the radiation losses at the outer surface, a large temperature gradient is set up between the inside and the outside of the tube wall (inner part 2 200-2 500 °C, outer part \approx 1 000 °C). The material sublimates from the inside of the tube and is deposited on the cooler electrodes, where it builds up hemispherical deposits, consisting usually of at most three single crystals. It is thought that grain boundary migration is also partly responsible for the formation of large grains. High quality single crystals from 4 to 15 mm diameter and up to 7 g in weight, can be grown. Lately larger cylinders have been tried (prepared by a modified slip casting technique), large crystals were expected and obtained.

The excess oxygen content of the UO_2 material of the cylinder has a strong influence on the properties of the deposits and on the sublimation-condensation process itself. Nearly stoichiometric cylinders, obtained by sintering in dry hydrogen ($\text{O}/\text{U} \approx 2.003$), yield the best crystals. The partial pressure of oxygen built up by dissociation of the UO_{2+x} allows the deposition of UO_2 without precipitation of free uranium. The single crystals obtained in this way are nearly stoichiometric.

CONTROLLED OXIDATION OF UO_2 TO UO_{2+x} [2]

In order to study the influence of the excess oxygen content on the different physical properties, it was necessary to use a simple and reliable method of preparing single crystals with compositions between $\text{UO}_{2.00}$ and $\text{UO}_{2.25}$. This was achieved by the controlled oxidation of UO_2 single crystals in an oxygen atmosphere generated by the thermal dissociation of U_3O_8 . An important advantage of the procedure



ELECTRODE AND UO_2 CYLINDER ARRANGEMENT

Figure 1. Scheme representing the UO_2 single crystal growth apparatus

* Work done under contracts CEN-EURATOM No. 063-61-10/RDB and 010-63-3/TEEB.

** Centre d'étude de l'énergie nucléaire (CEN), Mol.

Данный доклад посвящен изготовлению топливных сборок из 19 стержней, начиная с керамического порошка двуокиси урана. Двуокись урана готовится в различных условиях с использованием газообразного или жидкого аммиака или других реагентов для осаждения и путем изменения условий окисления и восстановления. Изучался выбор условий для снижения до минимума пирофорной тенденции порошка и достижения желаемого отношения количества кислорода и урана. Проводилось исследование влияния физических свойств порошка, таких, как размер частиц, удельная поверхность, объемный вес и объем утряски, на конечную плотность керамического порошка.

В докладе рассматриваются различные стадии изготовления таблеток из двуокиси урана, такие, как гранулирование, смешивание, уплотнение, депарафинизирование и спекание. Изучались влияние матричного конуса в конструкции матрицы, условия прессования, влияние различных атмосфер (вакуум, двуокись углерода, азот) во время процесса депарафинизирования. Соответственно варьировались условия спекания в целях достижения высокой плотности керамики при возможно более низкой температуре спекания.

Спеченные таблетки расцентровываются, а их поверхность шлифуется до сборки; эти стадии также кратко обсуждаются в докладе. Дается описание укладки обработанных таблеток из двуокиси урана в трубки из сплава алюминий 1S (внутренний диаметр 14,4 мм, толщина стенки 0,7 мм и длина 2429 мм), герметизации концов трубок посредством дуговой сварки плавлением в атмосфере аргона и монтирование трубок в 19-стержневые топливные сборки. Полная топливная загрузка, предназначенная для проведения испытаний на реакторе ZERLINA, будет готова к середине 1964 года.

A/751 India

Fabricación de elementos combustibles de óxido de uranio en Trombay

por S. Fareeduddin *et al.*

El óxido de uranio se utiliza en escala creciente como combustible, especialmente en los reactores

de potencia, debido a sus excelentes propiedades entre las que destacan la resistencia a la corrosión y la estabilidad bajo irradiación, que se traducen en un alto grado de combustión. Para obtener una potencia específica elevada, se ha adoptado para el prototipo de reactor de potencia NUHMOC un conjunto combustible formado por 19 barras. Los actuales elementos combustibles se fabricaron para estudiar los parámetros físicos en el reactor ZERLINA, de potencia nula.

En la presente memoria se describe la fabricación del conjunto de 19 barras a partir de la obtención de polvo cerámico de óxido de uranio. El óxido de uranio se preparó en distintas condiciones, utilizando amoníaco gaseoso o líquido para la precipitación y variando las condiciones de calcinación y reducción. Se estudió la forma de preparar el polvo para reducir al mínimo su carácter pirofórico y lograr una relación conveniente de oxígeno a uranio y se investigó también el efecto que sobre la densidad de sinterización definitiva ejercen las características físicas del polvo, como el tamaño de las partículas, la superficie específica y las densidades del material suelto y sometido a vibración.

Los autores describen las diversas fases de fabricación de las pastillas de óxido de uranio, tales como la granulación, mezcla, compactación, eliminación de la cera y la sinterización. Asimismo estudian el efecto de la conicidad del molde sobre la construcción del mismo, las condiciones de prensado y el efecto de distintos medios, tales como el vacío, el anhídrido carbónico y el nitrógeno durante la eliminación de la cera. Análogamente, describen cómo han ido modificando las condiciones de sinterización a fin de alcanzar elevadas densidades a la temperatura más baja posible.

Después de discutir brevemente el rectificado superficial y sin puntos de las pastillas sinterizadas antes del montaje, se describe la forma de introducir las pastillas de óxido de uranio maquinadas en tubos de aluminio-1S (de 14,4 mm de diámetro interno, 0,7 mm de espesor de pared y 2 429 mm de largo), la forma de cerrar los extremos por soldadura al arco en atmósfera de argón y la forma de montar los haces de 19 barras. A mediados de 1964 estará terminada una carga completa de combustible que se ensayará en el reactor ZERLINA.

for integrity of the second weld by X-radiography. The pencil was then subjected to a glycol test. After approval, 19 such pencils were assembled in parallel, by positioning between two machined end plates of 2S aluminium and by screwing tight with stainless steel screws. Three spacers of perspex were provided at equal intervals in order to maintain proper inter-spacing between the pencils. This completed the assembly of the 19 rod cluster.

SUMMARY

In connection with lattice parameter experiments in the zero-energy reactor and keeping in view the future requirements, production and fabrication of uranium oxide fuel bodies have been investigated on a semi-industrial scale. Active uranium oxide powder that sinters consistently to 94% theoretical density and above has been produced with the use of aqueous ammonia within a fairly wide range of production

conditions, i.e., precipitation, calcination and reduction. Some of the variables, though affecting powder properties to some extent, are not found to influence the final sintered density markedly, perhaps because of the introduction of further operations. Comparatively, the powders pertaining to runs 56 and 58 were found to be superior and from them two tonnes of sintered pellets were made with a density exceeding 94% theoretical which were assembled in 19 rod cluster elements for ZERLINA.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to express their deep sense of gratitude to Dr. B. Prakash, Director, Metallurgy Group and Shri H. N. Sethna, Director, Chemical Group for their keen interest and encouragement in the work. They also acknowledge collectively the contribution of others who have helped in the completion of this work.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/751 Inde

Fabrication d'éléments combustibles d'oxyde d'uranium à Trombay

par S. Fareeduddin *et al.*

L'oxyde d'uranium s'emploie de plus en plus comme combustible, surtout dans les centrales nucléaires, à cause de ses propriétés favorables, et plus particulièrement à cause de sa résistance à la corrosion et de sa stabilité sous irradiation permettant un taux de combustion élevé.

En raison de la puissance spécifique élevée qu'on envisage, un type de grappe de 19 barres d'éléments combustibles a été préféré pour le prototype envisagé de réacteur de puissance NUHMOC. Les éléments combustibles dont il est question ont été fabriqués en vue de l'étude de paramètres physiques dans le réacteur de puissance zéro ZERLINA.

Le mémoire décrit la fabrication des grappes de combustible de 19 barres à partir de la production de poudre d'oxyde d'uranium de qualité céramique. L'oxyde d'uranium a été préparé dans différentes conditions, en utilisant l'ammoniac gazeux ou liquide pour la précipitation, et en faisant varier les conditions de calcination et de réduction. On a étudié le conditionnement de la poudre pour réduire au minimum sa tendance pyrophorique et pour obtenir le rapport O/U désiré. On a étudié également l'effet sur les densités frittées finales des caractéristiques physiques de la poudre, telles que la grandeur des particules, la surface spécifique, les densités avant et après le tassement.

Les différentes étapes, telles que la granulation, le mélange, le briquetage, le décirage et le frittage, qui entrent en jeu dans la fabrication des pastilles d'oxyde d'uranium, ont été examinées. L'effet de la conicité des matrices, des conditions de compression, l'effet de milieux différents tels que le vide, ou une atmo-

sphère d'anhydride carbonique ou d'azote pendant le décirage ont été étudiés. De même on a fait varier les conditions de frittage pour atteindre de hautes densités de frittage à une température aussi basse que possible.

Les pastilles frittées sont sans centre et polies à la surface avant le montage. Ces aspects sont brièvement décrits. Le chargement des pastilles d'oxyde d'uranium usinées dans des tubes d'aluminium-IS (14,4 mm de diamètre, 0,7 mm d'épaisseur de paroi et 2 429 mm de longueur), la fermeture de l'extrémité par soudure à l'arc à l'argon et leur assemblage en grappes de 19 barres sont également décrits. Une charge complète de combustible pour des essais sur ZERLINA doit être prête vers le milieu de 1964.

A/751 Индия

Изготовление тепловыделяющих элементов из двуокиси урана в Тромбее

С. Фареедуддин *et al.*

В настоящее время в качестве ядерного топлива, особенно в энергетических реакторах, все шире и шире используется двуокись урана благодаря ее превосходным свойствам, главными из которых являются коррозионная стойкость и стабильность в условиях облучения, что позволяет добиваться высокого выгорания. В целях достижения высокой удельной мощности для предполагаемого прототипного энергетического реактора NUHMOC был выбран тепловыделяющий элемент типа сборки из 19 топливных стержней. Изготавливаемые в настоящее время тепловыделяющие элементы предназначены для изучения физических параметров в реакторе ZERLINA нулевой мощности.



Figure 3. Electronmicrographs of UO_2 powder
 a: Lot 56, $\times 4030$; b: Lot 58, $\times 12480$.

DEFECTS IN SINTERED UO_2 PELLETS

During the production of uranium dioxide pellets, cracks and defects can occur at any or all of the pressing, sintering and grinding operations. The causes of breakages at the pressing stage can be entrapped air, poor pressure distribution, poor lubrication and/or improper containment of the pellet during ejection. The first two depend principally on powder characteristics such as the nature of the powder particles, their size distribution, etc., though they can be mitigated by a slow build-up of pressure preferably from both ends. The friction between the powder matrix and the die surface is reduced by external lubrication of the die wall, while proper containment of the pellet during ejection is provided by incorporating a suitable taper in the die to allow for the expansion of the pellet. Retention of slight co-axial pressure on the pellet during ejection is found to be of great help in preventing transverse laminations. It can be provided by retaining the top plunger on the pellet without any load, as the pellet is ejected upwards. This was satisfactorily accomplished during manual operation of the hydraulic press but during automatic operation, this did not work with equal efficiency, consequently the percentage breakage during automatic operation of the press was higher.

During sintering the breakages or deformation of the pellets can be due to a variety of reasons:

(a) Rapid generation of gaseous products inside the pellets such as hydrocarbons from the residual carbon or steam from the excess oxygen;

(b) Non-uniform density distribution in green pellets causing either hour-glassing, or swelling with a low density core;

(c) Impurity inclusions;

(d) Thermal shock due to faster rates of heating etc.

The deformations that can occur during grinding operations are mainly end-chipping and breakage caused either by vibration or mechanical impact. It has also been noticed that those defects which were due to improper compacting, and that escaped notice during the sintering operation, were revealed on centreless grinding. Peeling off of top ends and surface cracks were traced to pressing being done in a worn-out die.

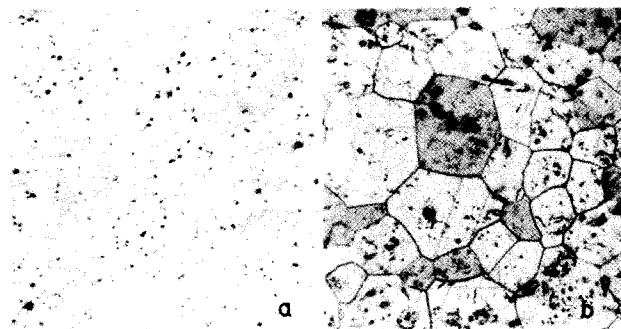


Figure 4. Photomicrographs of sintered UO_2 , density 10.84 g/cm^3
 a: Unetched, $\times 154$; b: Etched in conc. HNO_3 , $\times 432$.

MACHINING AND ASSEMBLY OF THE COMPONENTS

The exact dimensional requirements on the sintered pellets were met by grinding the surface and the two flat ends on centreless grinding and end-grinding machines respectively. The centreless grinding machine was of conventional type, fitted with a silicon carbide grinding wheel (80 grit). The grinding wheel was rotated with a surface speed of 28 to 30 m/s while the regulating wheel speed was one-seventh to one-eighth that of the grinding wheel. The work travelled at a rate of 40 mm/s approximately and the maximum material removed per pass was 0.20 mm on diameter. An adequate supply of coolant was maintained while grinding. A surface finish of 15-20 micro inches was obtained with a tolerance of 0.02 mm on diameter. Because of the brittle nature of the material, the grinding wheel was dressed suitably at the entrance and exit ends to eliminate end chipping while feeding through.

Since the pellets were stacked one over the other in the fuel tube during assembly, strict orthogonality was specified which was achieved on a double disc grinding machine. The two silicon carbide wheels, rotating on horizontal axis, were independently controlled and as they approached each other, face to face, grinding of the ends of the pellets was effected. About 50 to 70 pellets were loaded at a time and ground by an oscillating feed.

The finished ground pellets were cleaned in an ultrasonic cleaner. This was followed by drying and inspection.

The fuel-tubes, made of 1S aluminium, were first sized to accurate dimensions of 14.4 mm id with 0.7 mm wall thickness, on a draw-bench. They were then checked for straightness and cut accurately to a length of 2429 mm. After degreasing in trichloroethylene, one end of the tube was closed by inserting and welding an end plug in an electron beam welding unit. The integrity of the weld was checked by X-radiography. Sintered oxide pellets were then slipped inside the tube, one after another, to a total stacked height of 2409 mm. The second end plug was then inserted at the open end and sealed by welding with an argon arc. The loaded and sealed fuel tubes, called "pencils", were once again checked

Table 1. Summary of results of sintering of UO_2

Parameter Investigated	Lot No.	Conc. of U g/l	Temp. of ppt ⁿ of ADU °C	Conc. of NH_4OH N	Rate of addn. of NH_4OH cm ³ /mm	Temp. of Calcination °C	Temp. of Reduction °C	Density of powder g/cm ³		Density of pellet g/cm ³	
								Pour	Packing	Green	Sintered ^a
Temperature of precipitation	41	50	30	10	300	600	600	1.80	2.80	5.20	10.10
	42	50	40	10	300	600	600	1.80	2.80	5.30	9.90
	43	50	50	10	300	600	600	1.50	2.50	5.10	10.00
	30	50	60	10	300	600	600	1.16	1.82	5.50	10.00
	40	50	75	10	300	600	600	0.80	1.32	5.20	10.10
Concentration of uranium	39	50	60	10	300	600	600	1.16	1.82	5.50	10.00
	47	60	60	10	300	600	600	1.00	1.52	5.00	9.80
	46	80	60	10	300	600	600	1.10	1.70	5.00	10.00
	52	95	60	10	300	600	600	1.19	1.68	5.50	10.25
	48	110	60	10	300	600	600	1.25	2.00	5.00	10.40
	56	110	60	10	300	800	600	1.48	2.60	6.40	10.65
Normality of NH_4OH	66	50	60	9	300	600	600	1.43	2.00	5.30	10.30
	54	50	60	10	300	600	600	1.07	1.69	5.20	10.25
	50	50	60	11	300	600	600	1.09	1.75	5.20	9.90
	64	50	60	12	300	600	600	1.47	2.00	5.50	10.50
	65	50	60	13	300	600	600	1.43	1.92	5.40	10.25
	63	50	60	13.5	300	600	600	1.39	1.85	5.48	10.25
Rate of addition of NH_4OH	57	50	60	10	150	600	600	1.49	2.27	5.45	10.40
	58	50	60	10	200	600	600	1.49	2.32	5.30	10.40
	54	50	60	10	300	600	600	1.07	1.69	5.20	10.25
	68	50	60	10	600	600	600	1.31	2.25	5.20	10.25
	69	50	60	10	900	600	600	1.29	2.21	5.20	10.40
	70 ^a	50	60	10	1 200	600	600	1.32	2.56	5.45	10.40
Stabilisation atmosphere	70 ^a	50	60	10	1 200	600	600	1.32	2.56	5.45	10.40 ^b
	70 ^b	50	60	10	1 200	600	600	1.20	2.41	5.56	10.40 ^c
	70 ^c	50	60	10	1 200	600	600	1.09	1.97	5.48	10.30 ^d
	70 ^d	50	60	10	1 200	600	600	1.27	2.17	5.51	10.30 ^e
Temperature of calcination	74 ^a	50	60	10	200	500	600	1.66	2.44	5.30	10.30
	58	50	60	10	200	600	600	1.49	2.32	5.30	10.40
	74 ^b	50	60	10	200	700	600	2.15	3.28	5.90	10.20
	74 ^c	50	60	10	200	800	600	2.25	3.58	6.60	10.00
Temperature of reduction	73 ^a	50	60	10	200	600	750	1.56	2.41	5.50	10.25
	73 ^b	50	60	10	200	600	700	1.45	2.50	5.50	10.30
	73 ^c	50	60	10	200	600	650	1.58	2.27	5.40	10.25
	73 ^d	50	60	10	200	600	600	1.54	2.27	4.50	10.25
	73 ^e	50	60	10	200	600	550	1.50	2.27	5.40	10.35
Gaseous NH_3	76	50	50	3: 40	-	400	600	2.38	3.20	5.70	10.20 ^f

^a Densities are by dimensional measurements. Lot Nos. 30-43, 46, 47, 50 compacted with binder and lubricant. Lot Nos. 48 and 52 onwards compacted without binder but with die-wall lubrication only. ^b CCl_4 . ^c CO_2 . ^d CO_2 +air. ^e Partial air oxidation. ^f Gas-air mixture.

without any change in their sintering behaviour. However, the chloride remained adsorbed on the powder surface and was found to cause severe corrosion of the mild steel chamber of the sintering furnace. In the earlier stages, when mixing of binder and lubricant with the powder was being adopted, the solvent was changed from carbon tetrachloride to alcohol to reduce the chloride content. But this only reduced the amount of adsorbed chlorides, and the subsequent dewaxing, even up to 700 °C, did not eliminate all the chlorides from the charge, about 3 000 ppm of chlorides were found to remain perhaps as oxychlorides. The corrosion by the chloride vapours was noticed even on the stainless steel chamber.

(j) As can be seen from the results presented in the Table 1, for trials carried out without the use of binder, the final density of the UO_2 pellets is not less than 10.25 gm/cm³ regardless of the conditions of ADU precipitation. It seems that differences between

precipitates disappeared to a large extent during subsequent processing. The temperature of calcination of ADU appeared to have a greater bearing than any other production variable. Further considerable changes in the powder properties might be introduced during the granulation and pressing stages which are not related to the powder preparation conditions.

As regards the physical properties of the sintered pellets, density measurements (by dimensions and by a water displacement method), evaluation of closed and open porosities and microstructural determinations were made. The density obtained by water displacement was higher than that obtained by geometric dimensions by 0.1-0.15 gm/cm³. A sharp decrease in the open porosity was observed at about 92% theoretical density. This decreased to almost zero at densities of about 94% theoretical and above. A few typical photographs of the powder (electron-micrographs) and the micro-structure of the sintered pellets are presented in Figs. 3 and 4.

on ejection from the die by 0.2 to 0.3 mm in diameter. In general, the compacts made from powders of lower packing densities expanded more. Also the compacts of the same powder when prepared after mixing of binder and lubricant expanded more than those compacted without any binder. To allow for this expansion, it is essential to provide a taper of equal magnitude at the ejection end of the die. A much smaller or much bigger taper caused circumferential cracking of the pellets.

The dies and the plungers employed for compaction were made of hardened steel with hardness of about Rc 60. The die wear was rather fast because of the abrasive nature of the powder and the die life was only to 3 000 to 5 000 compacts. After this, the region where compaction occurred was enlarged by about 0.1 to 0.2 mm in diameter and good pellets could not be produced. In order to increase the die life the use of tungsten carbide is proposed.

DEWAXING AND SINTERING

The binder added to the powder for compacting was removed in the dewaxing operation. This was carried out at a temperature of 600 °C for three hours in a nichrome heated furnace and the influence of different atmospheres such as vacuum, hydrogen, carbon dioxide and nitrogen was studied. It was observed that in a hydrogen atmosphere, the dewaxed pellets got hot on exposure to air resulting in the formation of fine cracks. This was probably due to the high surface activity of the uranium oxide that became stoichiometric during the dewaxing operation and tended to oxidise on exposure to air.

A nitrogen atmosphere was not found to be very satisfactory. But either a vacuum or a carbon dioxide atmosphere gave satisfactory dewaxing. The charge was heated under vacuum at a rate of 60 °C/h to a temperature of 600 °C which was maintained for 3 hours. Since the cooling of the furnace took substantially longer periods under vacuum, it was done under an atmosphere of flowing carbon dioxide.

The dewaxed pellets and later the green pellets prepared without addition of any binder, were then sintered in hydrogen, in 80 kW batch-type molybdenum resistance furnaces. To achieve a high sintered density, trials were made of sintering at temperatures between 1 500 to 1 800 °C with a soaking time varying from 1 to 8 hours. A sintering cycle consisting of heating at a rate of 100 °C/h to 1 700 °C, soaking for 3 hours, and cooling to room temperature in about 15 hours was finally selected. A full furnace load consisted of 40-45 kg of UO_2 pellets arranged on molybdenum trays stacked one over other.

RESULTS AND DISCUSSION

The results of the investigations made are summarised in Table 1. The following observations are made:

(a) The use of gaseous ammonia as the precipitant produced UO_2 powder of a higher packing density. Yet the sintered densities were lower perhaps due

to the spherical shape of the powder particles. Aqueous ammonia produced aggregates of much smaller particles, which sintered to higher densities. For all trial and production runs, therefore, aqueous ammonia was employed.

(b) The concentration of the aqueous ammonia did not appear to have any effect on the powder characteristics.

(c) Different rates of addition of the precipitant also did not appear to have any significant influence on the final density although the settling rates of the ADU slurry were found to decrease markedly with faster rates of addition.

(d) Increasing the concentration of uranium in the uranyl nitrate solution at the precipitation stage increased the pour and packed densities of the UO_2 powder, the effect being more pronounced at concentrations above 100 gm U/litre.

(e) Increasing the temperature of precipitation decreased the packing density of UO_2 powder, the material becoming more fluffy at higher temperatures.

(f) The calcination temperature of ADU for conversion to UO_3 or U_3O_8 did appear to have a pronounced effect on the final powder produced. In general, increasing the temperature of calcination increased the pour and packing densities of the powder, but this was not so with the sintered density. For every set of runs there appeared to be an optimum calcination temperature that gave rise to a maximum sintered density.

(g) Temperature of reduction of UO_3 to UO_2 up to 750 °C, seemed to influence only the physical properties of the powder but not the final sintered density. Powders produced by reduction at lower temperatures exhibited pyrophoricity while those reduced at higher temperatures tended to be more stable.

(h) Attempts at activation of the powders by oxidation reduction cycles in order to enhance sinterability, did not yield any significant change, as the powders produced were already of the active grade. This was inferred from our densities of less than 2 gm/cm³, BET surface areas of more than 2 m²/g, average particle sizes of less than 5 microns and sintered densities of more than 10 gm/cm³ for almost all the batches of powder produced with aqueous ammonia.

(i) The method of stabilization affected the handling behaviour of the powder, though not the final sintered density. Stabilization by controlled oxidation yielded a powder that slowly oxidized with time and changed colour from brown to black during storage thus necessitating immediate compacting and sintering after production or storage under an inert atmosphere. The stabilization with a mixture of CO_2 and air gave a product which was stable and could be stored for a long time without any danger of re-oxidation. The use of carbon tetrachloride as stabilizer in quantities up to 1% was favoured since it was found to stabilize even highly pyrophoric oxides, which could then be stored for an indefinite time

With a view to ascertaining the conditions for production of UO_2 conforming to the above requirements, an extensive study was made on a pilot plant scale.

The physical characteristics of ADU precipitated from uranyl nitrate solution are mostly governed by the precipitation conditions such as the concentration of the uranyl nitrate, the type or the form of precipitant and its concentration and rate of addition, temperature of the reaction and the type of stirring. Therefore, in order to establish the optimum conditions of preparation of ADU and its subsequent conversion to UO_2 , the following variables were investigated:

- (a) Temperature of precipitation: 30 to 80 °C;
- (b) Concentration of uranium (in uranyl nitrate solution): 50 to 110 g/l;
- (c) Concentration of ammonium hydroxide: 9 to 13.5N;
- (d) Rate of addition of NH_4OH : 150 to 1 200 cm³/min;
- (e) Temperature of calcination of ADU: 500 to 800 °C;
- (f) Temperature of reduction of UO_3 : 550 to 750 °C.

The precipitation was carried out in a jacketed vessel, having a facility for heating or cooling, with the capacity to treat 1 000 litres of solution per batch. The precipitation could be carried out either by adding aqueous ammonia at a predetermined rate or by bubbling gaseous ammonia suitably diluted with compressed air. The temperature was maintained at the desired level and the slurry was agitated by a propeller type stirrer. The precipitant was added until a pH of 8 was reached, and the slurry was filtered on a Nutsche filter. The cake was dried on the filter and then loaded in stainless steel trays for calcination in a chamber furnace. The calcination was done at the required temperature for five hours after which the trays were taken out for cooling. The calcined oxide was then passed through a rotary tubular furnace where the material was reduced by a current of hydrogen-nitrogen mixture, obtained by cracking ammonia. The reduced oxide was highly pyrophoric, and was, therefore, kept under an atmosphere of hydrogen and nitrogen until it cooled to room temperature. The oxide was then stabilised to facilitate its handling, during the subsequent fabricating steps, by one of the following methods:

- (a) Partial reoxidation under controlled conditions;
- (b) Treatment with a mixture of carbon dioxide and air in different proportions;
- (c) Treatment with carbon tetrachloride.

With a view to obtaining activated oxide powder, different oxidation-reduction cycles were also attempted.

PELLET FABRICATION

The uranium dioxide powder was formed into pellets by cold pressing and sintering. It is customary to add binders and lubricants to the refractory powder prior to compaction in order to increase the

green strength and to reduce die wear. Successful compaction of green pellets depends primarily on properties that are inherent to the powder such as type and nature of the particles (i.e., spherical or fibrous, fluffy or dense, particle size distribution, surface area, etc.). However, external factors such as binders and lubricants, die design and the compacting pressure also contribute significantly. After initial trials with several binders and lubricants such as polyvinylacetate, methyl cellulose, stearic acid, camphor, dextrin and paraffin wax, either singly or in different combinations, the following combination was selected:

- Camphor: 2% in solution with CCl_4 or alcohol;
- Stearic acid: 0.5% in solution with CCl_4 or alcohol.

However, as the powders prepared under different conditions did not compact in identical fashions, variations in the quantities of binder and lubricant were necessary. In order to eliminate the use of binders and lubricants, attempts were made to produce compacts with the use of die wall lubrication alone. This proved successful and resulted in elimination of the mixing and dewaxing steps. This reduced handling breakages and shattering during sintering caused by incomplete removal of binder on dewaxing. Also the sintered densities were increased reproducibly. Consequently, powders of lot No. 48 and from lot No. 52 onwards were compacted without the addition of any binder or lubricant, using only lubrication of the die cavity for which a suitable automatic device was incorporated.

Another problem was the wide variation in the pour and packing densities of the powders from different experimental runs which resulted in the height of the pellets varying considerably for the same die-fill. To obviate this as well as to give relatively a free-flowing powder, granulation was attempted. The powder was first compacted at a pressure of about 1 ton/cm² in larger dies and the resultant compacts were broken down to minus 28 mesh in an oscillating granulator. This process had the additional advantage of partially de-aerating or removing the entrapped air from the powder, which was one of the main causes of shattering of green compacts on ejection. Thus, compactibility was also improved and pellets with good integrity and desirable height were pressed from the granulated powder with appreciably lower rejection rates. The final pressing was carried out on an automatic hydraulic press using a floating die assembly. A compacting pressure of about 4 t/cm² was used which yielded on average a density of 5-5.5 g/cm³ for the green pellets. Application of higher pressures did not increase the sintered density appreciably while it caused cup-and-cone-like lamination in pellets of certain powders.

The green pellets prepared were right cylinders with a height to diameter ratio roughly equal to unity, the diameter being about 18 mm which reduced to 15 mm on sintering. The compacts prepared from different experimental lots of powders expanded

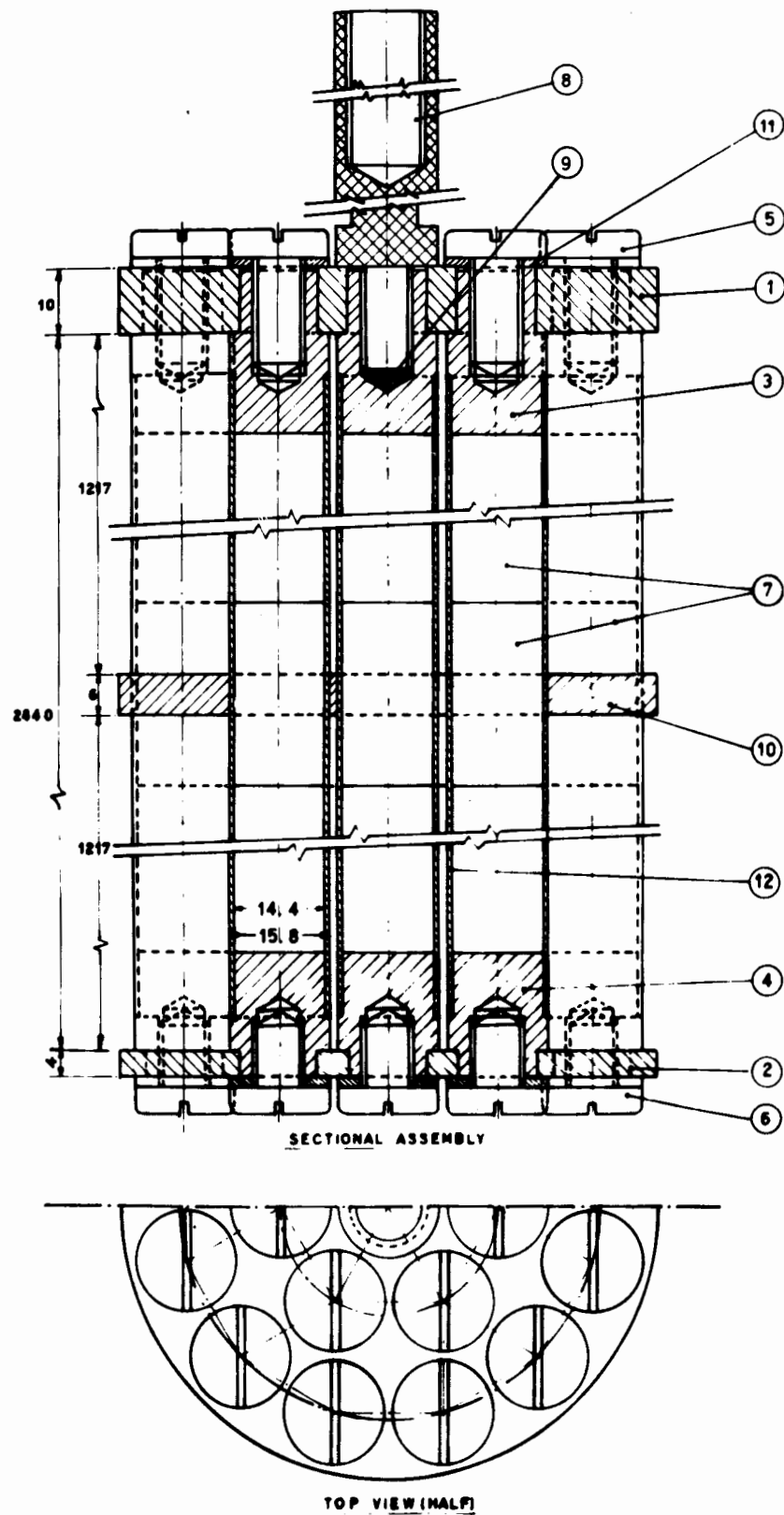


Figure 2. Uranium oxide fuel bundle assembly

1: Top plate; 2: Bottom plate; 3: Top plug; 4: Bottom plug; 5: Top screw; 6: Bottom screw; UO₂ pellet; 8: Adaptor; 9: Teflon washer; 10: Spacer plate; 11: Washer; 12: Aluminium tube.
Dimensions are in mm

Fabrication of uranium oxide fuel elements at Trombay

By S. Fareeduddin, R. K. Garg, U. C. Gupta, S. K. Kantan, R. Rajendran, N. K. Rao, K. K. Sinha, G. V. S. R. K. Somayajulu and K. Subramanian*

Uranium oxide is being increasingly used as fuel in power reactors on account of its superior properties, chiefly due to its stability under irradiation that leads to higher burn-up, its high melting point and resistance to aqueous corrosion at elevated temperatures. The power reactor at Rana Pratap Sagar (in Rajasthan) and the proposed reactor at Kalpakkam (in Madras) are to employ natural uranium oxide as the fuel with Zircaloy as the sheathing material. A prototype power reactor NUHMOC (natural uranium oxide heavy water moderated organic cooled) has also been proposed from considerations of high specific power for which a 19-rod cluster-type fuel element is favoured. In order to establish operating conditions for manufacture of UO_2 fuel and for studying the physics parameters in the zero-energy reactor ZERLINA (zero energy reactor for lattice investigation and new assemblies), production of 19-rod cluster type elements with aluminium as a cladding material was undertaken. Two tonnes of UO_2 fuel elements were fabricated and the observations made during its fabrication are presented.

The scheme of production of the uranium oxide fuel element bundle is presented in Fig. 1 while the assembly is shown in Fig. 2. The uranium oxide powder was prepared by the ammonium diuranate (ADU) route consisting of precipitation, calcination and reduction steps. The powder was cold pressed, sintered and ground to finished pellets which were subsequently loaded into 1S-aluminium tubes (14.4 mm id, 0.7 mm wall thickness and 2 429 mm length) and the two ends closed by welding the end-caps. The first end-cap was welded by electron beam-welding while the second end, after filling the pellets, was sealed by argon-arc fusion welding. Nineteen such pencils were assembled between two end plates of 2S aluminium to form the fuel bundle. Intermediate spacers of perspex were employed to maintain the inter-spacing between the pencils. Each fuel bundle contains 74.0 kg of UO_2 pellets.

PRODUCTION OF UO_2 POWDER

The essential quality requirements of UO_2 specified for the stated fuel application, are: (a) adequate stability in air for handling; (b) amenability to cold pressing; and (c) sinterability to high densities.

* Atomic Energy Establishment, Trombay.

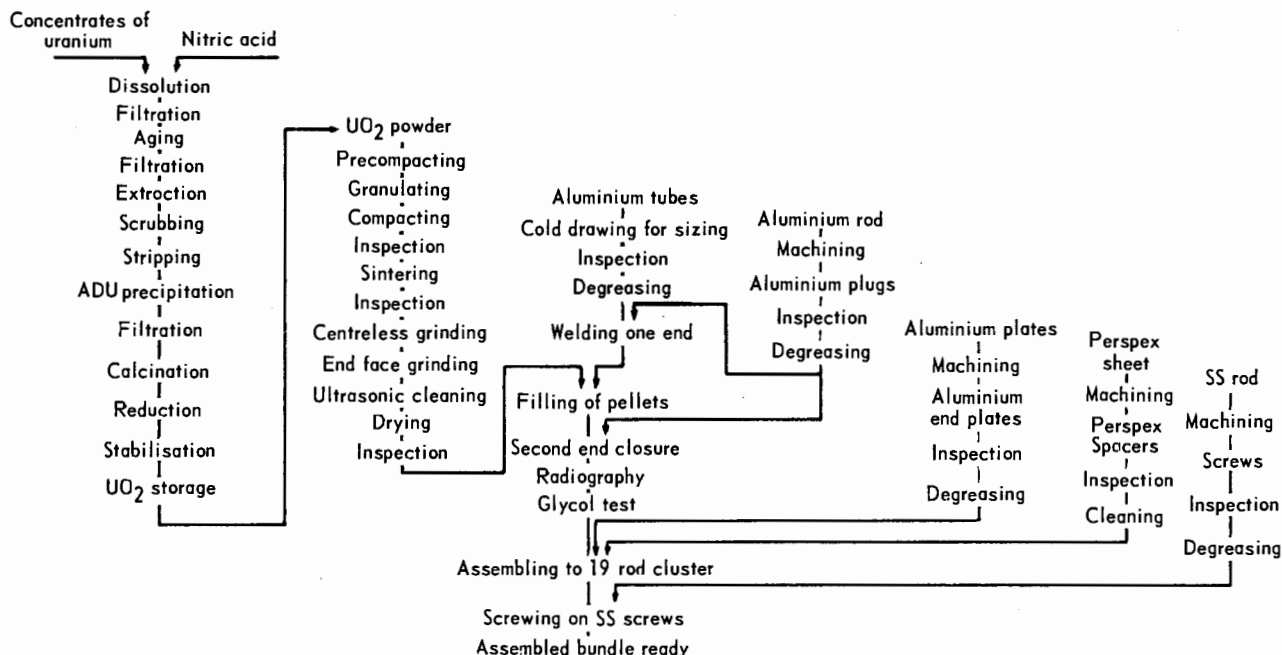


Figure 1. Scheme of fabrication for uranium oxide fuel element

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/700 Yougoslavie

Combustible céramique obtenu à partir de la poudre de UO_2 de qualité métallurgiquepar D. S. Jovanović *et al.*

On a étudié la possibilité d'utiliser de la poudre de UO_2 de qualité métallurgique pour obtenir UO_2 fritté de haute densité. Une des caractéristiques de la poudre de UO_2 est la taille moyenne des particules, qui a été déterminée par analyse de sédimentation. En accord avec les travaux antérieurs, théoriques et expérimentaux, on montre que le diamètre moyen pondéré de la poudre de UO_2 est une fonction linéaire de la concentration dans la suspension, permettant l'extrapolation à la valeur zéro, ce qui définit le paramètre caractérisant la poudre.

La poudre d'oxyde d'uranium de qualité métallurgique a été frittée à 1 300 °C pendant deux heures dans une atmosphère de gaz carbonique, de vapeur, d'argon ou d'azote. Les résultats indiquent que par frittage dans les trois premières atmosphères on peut obtenir des densités dépassant 96% de la valeur théorique. On a constaté toutefois, par des observations de microstructure, que les meilleurs résultats sont obtenus par frittage dans une atmosphère de gaz carbonique.

A/700 Югославия

Получение керамического топлива из порошкообразной UO_2 „металлического качества“Д. С. Иованович *et al.*

Изучены возможности использования порошкообразной UO_2 «металлического качества» для получения спеченной UO_2 высокой плотности. Одной из характерных особенностей порошка UO_2 является средний размер частиц, определенный методом седиментационного анализа. Согласно предыдущим теоретическим и экспериментальным работам авторов установле-

но, что средний диаметр частичек двуокиси урана находится в линейной зависимости от концентрации в суспензии и может быть экстраполирован до нуля, что и составляет характеристический параметр порошка.

Порошок двуокиси урана «металлического качества» спекали при температуре 1300° C в течение двух часов в атмосфере водяного пара, углекислого газа аргона или азота. Результаты показывают, что при спекании в первых трех средах можно получить плотность, достигающую 96% теоретической величины. Однако наблюдениями под микроскопом установлено, что наилучшие результаты получаются при спекании в атмосфере углекислого газа.

A/700 Yugoslavia

Combustible cerámico obtenido a partir de polvo de UO_2 de "grado metálico"por D. S. Jovanović *et al.*

Se ha estudiado la posibilidad de utilizar polvo de UO_2 de «grado metálico» para obtener UO_2 sinterizado de gran densidad. Una de las características del polvo de UO_2 es el tamaño medio de las partículas, el cual se ha determinado por análisis de sedimentación. De conformidad con nuestro anterior trabajo teórico y experimental se demuestra que el diámetro ponderal medio del polvo de UO_2 depende linealmente de la concentración en la suspensión y que se puede obtener por extrapolación a concentración cero, pasando a ser así el parámetro característico del polvo.

El polvo de dióxido de uranio de «grado metálico» se sinterizó a 1 300 °C durante dos horas en atmósfera de dióxido de carbono, vapor de agua, argón o nitrógeno. Los resultados obtenidos muestran que por sinterización en las tres primeras atmósferas se pueden obtener valores superiores al 96% de la densidad teórica. Sin embargo, las observaciones microestructurales indican que se logran los mejores resultados mediante la sinterización en atmósfera de dióxido de carbono.



Figure 4. Electron micrograph of UO_2 sintered in an atmosphere of CO_2



Figure 5. Polyhedra formation in pores in UO_2 which was sintered in an atmosphere of CO_2



Figure 6. Electron micrograph of UO_2 sintered in an atmosphere of steam

discern inter-granular fractures with a lot of displaced grains (Fig. 8) and occasional intra-granular fractures. This is probably the results of the fast grain growth.

Analysing the results we come to a conclusion that the choice of atmosphere is very important in the production of a high density sintered fuel from metallic grade uranium dioxide. Starting from the basic requirements related to the characteristics of fracture and microstructure, it is evident that sintering in carbon dioxide gives the best results. However, one should point out that satisfactory results are obtained by sintering in a steam atmosphere, as was previously reported [2].

CONCLUSION

The possibility of using metallic grade UO_2 for the production of a high density fuel has been studied. To determine powder characteristics the method of sedimentation analysis has been employed. Taking the earlier theoretical and experimental studies as a base it has been found that the average characteristic magnitudes can be determined regardless of orthokinetic flocculation. It has also been shown that metallic grade UO_2 powder can be sintered.

By sintering UO_2 compacts in carbon dioxide, steam, argon and nitrogen at 1300 °C for two hours, high

densities have been achieved in the first three atmospheres. However, from microstructural investigations it is evident that the most favorable medium is carbon dioxide. The facts reported above show that high density fuels of good quality can be obtained from metallic grade UO_2 powder.

ACKNOWLEDGEMENTS

We wish to express our thanks to S. Radić and M. Andjelić for their technical assistance in the experiments.

REFERENCES

1. Bel, A., and Carteret, Y., *Contribution to the study of sintering of uranium dioxide*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/1165, Vol. 6, p. 612, United Nations (1958).
2. Ristić, M. M., *Keramische Rundschau*, in press.
3. Jovanović, D. S., *Bull. Boris Kidrić Inst. Nucl. Sci., Beograd, 14*, 209 (1963).
4. Jovanović, D. S., *Bull. Boris Kidrić Inst. Nucl. Sci., Beograd*, in press.
5. Ristić, M. M., Radić, S., and Živanović, B., *Bull. Boris Kidrić Inst. Nucl. Sci., Beograd, 14*, 199 (1963).
6. Momčilović, I., and Ristić, M. M., *Observation par fractographie des phénomènes accompagnant le frittage du bioxyde d'uranium*, reported at Third European Conference on Electron Microscopy, Prague, 1964.



Figure 7. Electron micrograph of UO_2 sintered in a nitrogen atmosphere



Figure 8. Electron micrograph of UO_2 sintered in an atmosphere of argon

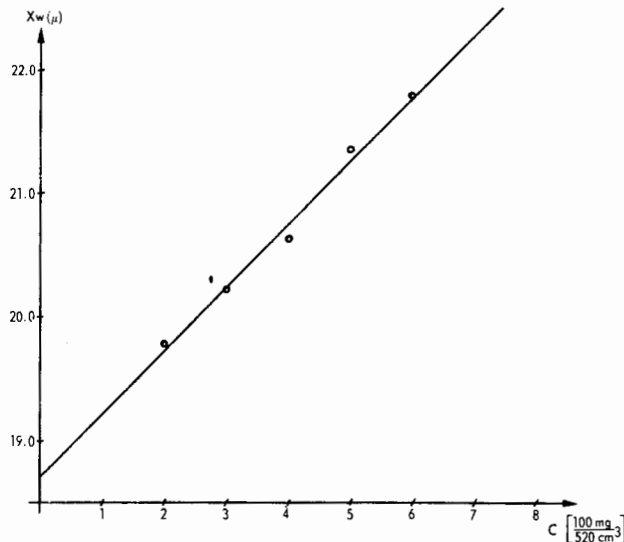


Figure 1. Dependence of the weight mean diameter of UO_2 powder on its concentration in suspension

Table 2. Sintered UO_2 densities

Atmosphere	Density (g/cm^3)
Carbon dioxide	10.56 ± 0.01
Steam	10.53 ± 0.01
Argon	10.51 ± 0.02
Nitrogen	10.30 ± 0.09

that carbon dioxide, steam and argon can be considered as favorable media for sintering metallic grade uranium dioxide. However, it should be pointed out that the highest densities were obtained by using carbon dioxide.

Microstructure of sintered UO_2 compacts

To find the characteristics of sintered UO_2 we carried out several ceramographic and electron micrographic investigations. At the same time grain and pore sizes were observed and fractures analysed. These investigations were done with a Reichert MF metallographic microscope and a Zeiss electron microscope.

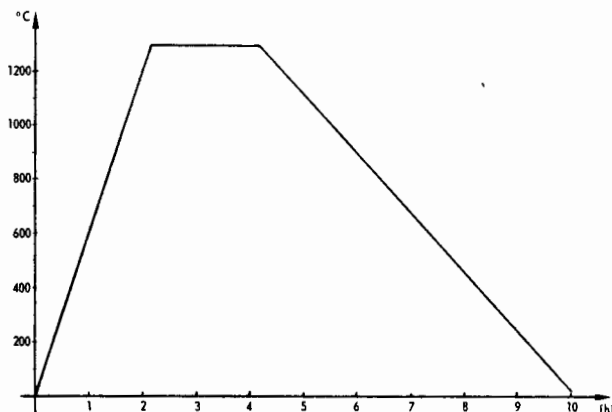


Figure 3. Temperature-time sintering programme for UO_2

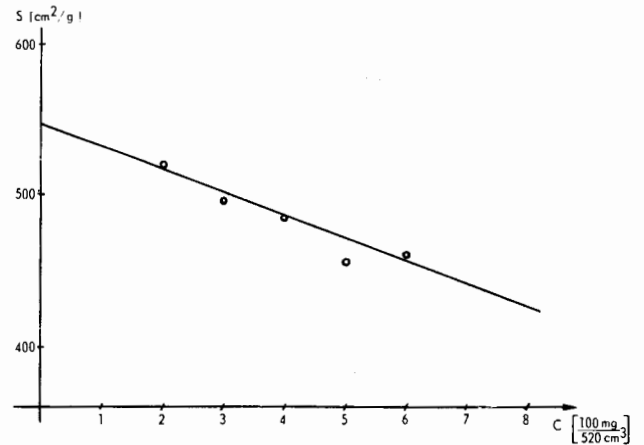


Figure 2. Dependence of the ideal specific UO_2 powder surface on the concentration of the powder in suspension

Table 3. Average grain size and pore distribution in sintered UO_2

Microstructural characteristic	Atmosphere			
	CO_2	Steam	Ar	N_2
Average grain size (μ)	10	10	14	10
Pore size distribution: %	%	%	%	%
0-0.5 μ	71	79	76	74
0.5-1 μ	20	15	15	13
1-2 μ	9	3	5	9
2-3 μ	-	3	4	3
3-4 μ	-	-	-	1

Table 3 shows the results for average grain sizes and pore distributions. It is evident that the largest average grain size resulted from sintering in argon, and the smallest pore size was obtained after sintering in carbon dioxide.

Examination of fractured surfaces in sintered UO_2 also gives interesting information about the effect of the atmosphere on the sintering of metallic grade uranium dioxide.

Carbon dioxide atmosphere. A characteristic fracture through grains with pronounced river lines occurs in samples sintered in carbon dioxide (Fig. 4). A great number of pores have undergone transformations, which is indicated by the presence of growth steps (Fig. 5). Details of this phenomenon are the subject of a separate paper [6].

Steam atmosphere. Electron micrographs of samples sintered in this atmosphere show that these fractures are a combination of inter-granular and intra-granular elements, the latter being prevalent (Fig. 6). Observations also show that polyhedra grow in the pores.

Nitrogen atmosphere. Electron micrographs of fractured surfaces produced in this atmosphere indicate that they are intra-granular fractures (Fig. 7). Early stages of polyhedra growth are noticed in pores.

Argon atmosphere. By sintering in this atmosphere the fastest grain growth is achieved, the most numerous are grains of 25μ . In electron micrographs one can

Ceramic fuel obtained from metallic grade UO_2 powder

By D. S. Jovanović, E. M. Kostić, I. G. Momčilović, V. J. Petrović and M. M. Ristić*

The development of technical methods for obtaining sintered UO_2 has been the subject of extensive studies. However, in most cases investigations are concerned with the ceramic grade UO_2 powder. Since a considerable amount of UO_2 is produced as an intermediate product in the process of obtaining uranium metal, the problem of using this powder for the production of high density fuel naturally occurs.

Bel and Carteret [1] sintered metallic grade UO_2 and obtained 90% of the theoretical density. Our previous investigations showed that markedly higher densities can be obtained if agglomerate fractions exceeding 60μ were removed prior to sintering [2].

The objective of this report is to contribute to study of the possibility of using the metallic grade uranium dioxide powder with special reference to:

- (a) The study of the effect of furnace atmosphere on the sintering of metallic grade UO_2 powders, and
- (b) The determination of possible characterizations of UO_2 powders by sedimentation analysis and by the technique earlier described [3, 4] regardless of orthokinetic flocculation.

The results prove that the metallic grade UO_2 powder can be used for the production of high density ceramic fuels.

EXPERIMENTAL

Powder characteristics

In our experiments we used the metallic grade UO_2 obtained from ammonium diuranate via UO_3 [2]. We took the fraction below 60μ with $\text{O}/\text{U} = 2.08 \pm 0.01$. The chemical analysis of the powder is given in Table 1. Its specific surface area, which

* Boris Kidrić Institute of Nuclear Sciences, Beograd-Vinča.

Table 1. Impurities contained in UO_2 powder

Element	ppm
Cd	0.1
B	0.6
Fe	95
Mn	5
Pb	5
Cr	20
Al	130
Ti	7.5
Zn	20
Co	2

was determined by the dynamic absorption method, was $4.02 \text{ m}^2/\text{g}$. The characteristic temperature difference determined by differential thermal analysis was 234°C .

The characteristics of the powder were also determined by sedimentation analysis to obtain an average particle size and a factor of roughness. Sedimentation was carried out on a Sartorius sedimentation balance, in a room which was thermostatted at $22 \pm 1^\circ\text{C}$, at a constant temperature of 25°C . As a medium for sedimentation n-hexyl alcohol was used to compensate with the higher viscosity of the fluid for the rapid sedimentation caused by the high specific weight of the powder. The results show (Figs. 1 and 2) that the weight mean diameter and the ideal specific surface vary appreciably with concentration in the suspension. This indicated that the flocculation of the metallic grade UO_2 is greater compared to other powders which are not liable to flocculation [3]. According to investigations made up to the present this is probably due to the presence of large particles ranging from 1 to 60μ [4].

The experimental results prove that the weight mean diameter of the metallic grade uranium dioxide is 18.70μ (Fig. 1) and that the ideal specific surface is $550 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Fig. 2). Accordingly, the factor of roughness of the powder is 73 which indicates a very rough surface.

Pressing and sintering

The material was prepared for pressing by mixing UO_2 powder with 4 wt% of water in a stainless steel mixer. This mixture was pressed in a hydraulic press under a pressure of $4 \text{ t}/\text{cm}^2$ [5]. Green compacts were dried in vacuum at 80°C . The green compact density was $5.95 \pm 0.20 \text{ g}/\text{cm}^3$.

The samples were sintered in a silit resistance furnace in atmospheres of carbon dioxide, steam (cooled and heated in argon), argon or nitrogen at 1300°C for two hours. Taking as a base our earlier investigations [2] we selected a time and temperature which showed that these conditions may be considered to be the optimum. A precise temperature-time sintering program is presented in Fig. 3.

RESULTS AND DISCUSSION

Sintered density of uranium dioxide

Results of measurements of the densities of sintered UO_2 compacts are shown in Table 2. These illustrate

Los experimentos de irradiación con flujos esencialmente térmicos han demostrado que la estabilidad bajo los efectos de los productos de fisión es excelente hasta valores de 2×10^{21} fisiones/cm³ de partículas de combustible, a temperaturas desde 600 a 850 °C y esfuerzos térmicos hasta de 30 000 lb/pulg².

El daño causado por los neutrones rápidos es un problema más serio porque en dosis elevadas provocan la pulverización de la matriz de óxido de berilio (Ref. [6] de la memoria). A temperaturas de hasta 800 °C se ha demostrado que el fenómeno obedece al desplazamiento de átomos que origina un crecimiento anisótropo de cristales, así como también a grandes esfuerzos intergranulares y, a veces, a microfracturas. Estas microfracturas de la matriz del combustible deben evitarse porque son causa de disminución de resistencia y conductividad térmica y aumento del escape de productos de fisión. Su iniciación se ha demostrado que depende de la estructura del material, particularmente del tamaño de grano, así como de la temperatura de irradiación, dosis e intensidad de la misma. Sobre la base de los resultados obtenidos, se han deducido expresiones analíticas para poder predecir los cambios que cabe esperar en las propiedades del óxido de berilio bajo diferentes condiciones en el reactor; según estas expresiones, un óxido de berilio con

tamaño de grano inferior a 5 micrones debería soportar una dosis de 2×10^{21} n/cm² (neutrones rápidos) a 400 °C y mayor de 10^{22} n/cm² (neutrones rápidos) a temperaturas de 800 °C y superiores, lo cual lo capacitaría para ser empleado como matriz de combustible en dispersión, aunque no como moderador fijo que pueda durar lo que la vida del reactor.

Se describen en la memoria diversas técnicas de elaboración para obtener contexturas de alta densidad y grano fino con la adecuada resistencia a los esfuerzos térmicos y condiciones satisfactorias de retención de los productos de fisión, así como posibles técnicas para el tratamiento del combustible. Las pérdidas por corrosión hasta temperaturas de 1 000 °C debidas al vapor de agua contenido en el refrigerante resultan casi despreciables.

Los resultados de los trabajos preliminares indican que las propiedades del combustible cerámico con matriz de óxido de berilio resultan satisfactorias, siempre que se utilice en formas simples que faciliten las operaciones de elaboración y manejo y que convengan a la naturaleza intrínsecamente quebradiza del material. El autor informa, por último, acerca del progreso de los trabajos en curso para valorar todos los aspectos técnicos de los elementos combustibles esféricos destinados a un nuevo reactor del tipo lecho de bolas.

топливных циклов, но экспериментальные работы ограничены главным образом циклом U^{235}/Th и дисперсными видами топлива, состоящими из частиц гомогенного топлива $(UTh)O_2$ в матрице из BeO . Для этих работ используется топливо, состоящее на 3—30 об. % из частиц неправильной или сферической формы размером 10—200 мк.

В докладе рассматриваются выполняемые в Австралии работы, целью которых является выяснение и оценка поведения окиси бериллия и топлива на основе окиси бериллия в тех условиях, в которых они могут использоваться в предполагаемой реакторной системе. Основное внимание направлено на изучение проблем сопротивления термическому напряжению, удержания продуктов деления, коррозионной стойкости, поведения при облучении, химической переработки, общей стоимости топливного цикла и ее зависимости от условий изготовления, микроструктуры, температурных и нейтронных характеристик.

Эксперименты по облучению потоками по существу тепловых нейтронов показали превосходную устойчивость при повреждении, связанном с высвобождением продуктов деления, до $2 \cdot 10^{21}$ делений/см³ топливной частицы при температурах 600—850°С и термических напряжениях до 2100 кг/см².

Более серьезная проблема связана с облучением быстрыми нейтронами матрицы из окиси бериллия, что при больших дозах приводит к превращению ее в порошок (библ.[6]доклада). Показано, что при температурах до 800°С это объясняется смещением атомов, вызывающих анизотропный рост кристаллов, большие межфазовые напряжения, появление микротрещин. Образование микротрещин в топливной матрице приводит к потере прочности, снижению теплопроводности и увеличению выделения продуктов деления. Этого следует избегать. Показано, что начало появления микротрещин зависит от структуры материала, в частности от размеров зерен, а также от температуры облучения, общей дозы облучения и мощности дозы. На основании этих результатов были составлены аналитические зависимости, позволяющие предсказывать те изменения свойств окиси бериллия, которые следует ожидать при различных условиях работы реактора. Тонкозернистая окись бериллия (размер зерен менее 5 мк) должна выдерживать облучение дозой быстрых нейтронов $2 \cdot 10^{21}$ нейтр/см² при температуре 400°С и более 10^{22} нейтр/см² при температуре 800°С и выше; это должно позволить использовать окись бериллия в качестве разбавителя дисперсного топлива, но не в качестве фиксированного замедлителя, который должен проработать в течение всего срока службы реактора.

Сообщаются методы изготовления тонкокристаллических изделий высокой плотности с соответствующим сопротивлением термическому

напряжению, удовлетворительным удержанием продуктов деления, а также возможные методы химической переработки топлива. Показано, что коррозионными потерями при температурах до 1000°С, вызываемыми наличием водяных паров в теплоносителе, можно почти пренебречь.

Предварительные работы дают основания верить в хорошие технические свойства целнокерамического топлива на основе окиси бериллия при условии, что оно будет использоваться в виде изделий простой формы, которая упрощает проблемы изготовления и работы с ним, а также соответствует природе этого хрупкого материала. Приводятся данные о ходе работ по более полной технической оценке теплоделяющих элементов для реактора с гранулированным топливом.

A/543 Australia

Combustibles con matriz de óxido de berilio para los reactores de alta temperatura refrigerados por gas

por R. Smith

Como parte del anteproyecto de un reactor de alta temperatura refrigerado por gas estudiado por la Comisión de Energía Atómica de Australia, se ha venido desarrollando desde 1958 un programa de investigación de materiales encaminado a estimar el valor potencial del óxido de berilio como elemento matriz de combustible en dispersión y también como moderador. El programa ha sido aplicado a un reactor refrigerado por anhídrido carbónico con núcleo de material cerámico constituido por combustibles de gran calidad, alto grado de combustión, buenas propiedades de retención de productos de fisión y una temperatura superficial máxima de 1 000 °C. Aunque son varios los ciclos de combustibles que se están considerando, el trabajo experimental se ha dedicado principalmente al ciclo de $^{235}U-Th$ y al combustible formado por partículas homogéneas de $(U,Th)O_2$ dispersas en una matriz de BeO . La proporción de partículas de combustible, de forma irregular o esférica, oscila entre el 3 y el 30% en volumen y sus tamaños están comprendidos entre 10 y 200 micrones.

La memoria describe los trabajos realizados en Australia para llegar a comprender y valorar el comportamiento del óxido de berilio y de los combustibles dispersos en este material en las condiciones en que se utilizarían en el reactor propuesto. Los problemas que han solicitado mayor atención han sido la resistencia a los esfuerzos térmicos, la retención de productos de fisión, la resistencia a la corrosión, el comportamiento bajo irradiación, el tratamiento químico y el costo total de los ciclos de combustible, además de la relación de todos estos problemas con las variables de elaboración, la microestructura, la temperatura y el medio neutrónico.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/543 Australie

Mise au point de combustibles à base de glucine pour réacteurs à haute température refroidie par un gaz

par R. Smith

Un programme de recherche sur les matériaux est en cours depuis 1958, en vue d'évaluer les possibilités qu'offre l'oxyde de béryllium comme diluant dans les combustibles en dispersion et aussi comme modérateur. Ce programme fait partie d'une étude sur la possibilité de réalisation de réacteurs à haute température refroidis par un gaz, faite par l'Atomic Energy Commission de l'Australie. On a envisagé un cœur entièrement céramique refroidi au gaz carbonique, et des combustibles à puissance spécifique élevée, à haut degré de rétention des produits de fission, permettant d'atteindre des taux de combustion élevés avec une température maximale à la surface du combustible de 1 000 °C. Bien que divers cycles de combustibles soient examinés, le travail expérimental sur les matériaux a été limité principalement à un cycle $^{235}\text{U}/\text{Th}$ et à des combustibles en dispersion composés de particules de combustible homogènes (U, Th) O_2 dans une matrice de BeO. Ce travail a porté sur des combustibles contenant de 3 à 30% en volume de particules irrégulières ou sphériques variant en grandeur de 10 à 200 microns.

Le mémoire passe en revue les travaux australiens visant à élucider et à évaluer le comportement de la glucine et des combustibles à base de glucine compte tenu des conditions dans lesquelles on peut les employer dans le réacteur envisagé. On a étudié surtout les problèmes de résistance aux efforts thermiques, de rétention des produits de fission, de résistance à la corrosion, de comportement sous irradiation, de traitement chimique du combustible irradié, et de coût global du cycle de combustible en relation avec les variables de la fabrication, la microstructure, la température et le milieu neutronique.

Les expériences d'irradiation dans des flux essentiellement thermiques ont montré que la stabilité dans les cas de dégâts causés par les produits de fission est excellente jusqu'à 2×10^{21} fissions/cm³ de particules de combustible à des températures de 600 à 850 °C avec des contraintes thermiques pouvant aller jusqu'à 30 000 lb/in².

Un problème plus important est celui des dégâts causés par les neutrons rapides à la matrice de glucine, qui donnent lieu à la formation de poudre aux doses élevées (réf. [6] du mémoire). On a montré qu'à des températures allant jusqu'à 800 °C, ce phénomène est dû à des atomes déplacés causant une croissance anisotropes des cristaux, des contraintes intergranulaires élevées et finalement des microfissures. Les microfissures dans la matrice du combustible doivent être évitées parce qu'elles causent une perte de résistance, une réduction de la conductivité thermique et

une libération accrue de produits de fission. On montre que l'apparition de microfissures dépend de la structure du matériau, en particulier de la taille du grain aussi bien que de la température d'irradiation, de la dose et du débit de dose. Sur la base des résultats acquis, on a établi des expressions analytiques pour la prévision des changements de propriétés auxquels on peut s'attendre pour la glucine, dans diverses conditions de marche du réacteur. La glucine à grains fins (grains inférieurs à 5 microns) devrait résister à une dose de 2×10^{21} n/cm² (rapides) à 400 °C et à une dose supérieure à 10^{22} n/cm² (rapides) à 800 °C et au-dessus.

On pourrait donc utiliser la glucine comme diluant satisfaisant dans les combustibles en dispersion, mais non comme modérateur fixe destiné à durer pendant toute la vie utile du réacteur.

On décrit le mode de fabrication employé pour obtenir des matériaux à grains fins de haute densité possédant une résistance suffisante aux contraintes thermiques et une rétention satisfaisante des produits de fission, ainsi que les techniques possibles de traitement chimique du combustible irradié. On montre que les pertes par corrosion à des températures allant jusqu'à 1 000 °C dues à la présence de vapeur d'eau dans le réfrigérant sont presque négligeables.

Le travail préliminaire a donné confiance dans les caractéristiques techniques d'un combustible entièrement céramique à base de glucine pourvu qu'on l'emploie sous des formes simples qui permettent de résoudre plus facilement les problèmes de fabrication et de manutention et qui conviennent à la nature intrinsèquement fragile de ce matériau. Le mémoire indique aussi l'état d'autres travaux ayant pour but une évaluation technique plus complète d'éléments de combustible à forme sphérique pour un réacteur à lit de boulets.

A/543 Австралия

Разработка топлив на основе окиси бериллия для высокотемпературных реакторов с газовым охлаждением

Р. Смит

Как часть исследований высокотемпературного реактора с газовым охлаждением. Комиссия по атомной энергии Австралии осуществляет с 1958 года программу исследования материалов, в том числе по определению возможности использования окиси бериллия как разбавителя дисперсного топлива и как замедлителя. Программа рассчитана на цельнокерамическую активную зону, охлаждаемую двуокисью углерода, топливная загрузка которой характеризуется высоким энерговыделением, удержанием продуктов деления, глубоким выгоранием и максимальной температурой поверхности 1000° С. Хотя рассматриваются несколько

purified by a process similar to that adopted for producing sulphate-derived BeO. Any heavy metals which dissolve in the sulphate solution are extracted by a suitable amine together with as much of the fission product content as possible; these can then be directed back into the nitric acid stream by extraction from the organic amine phase.

CONCLUSION

Although considerable progress has been made towards our aim of understanding and evaluating beryllia as a reactor material, it is premature to predict that it will have widespread application in HTGC reactor systems. A prime factor in this respect is the cost of the raw material which, at the present price of about 15 dollars per pound, is a severe limitation. There are indications however that this could be reduced substantially if the demand were to increase [41]. On the technical side there are still many gaps in our knowledge and further tests must be made before reactor engineers will be convinced that beryllia can maintain adequate properties in a reactor environment. In particular more work is required to show that fuel element shapes can be fabricated economically to yield products of uniform properties with high strength, fine grain size, and high density; also further data are required on fission product release and the change in mechanical properties as a function of irradiation dose at high temperatures. However the progress, which has been summarized in this paper, is sufficiently encouraging to warrant the continuation of the research programme. A more realistic assessment should be available towards the end of 1965.

ACKNOWLEDGEMENT

The work summarized in this paper has been the combined effort of the staff of the Materials Division at the Lucas Heights Research Establishment.

REFERENCES

1. McCullough, *et al.*, Clinton Laboratories USA report N-383 (1947).
2. Alder, K. F., and Roberts, W. H., Australian AEC report E122 (1964).
3. Weber, C. E., *Progress in Nuclear Energy*, Series V, 2 (Finniston, H. M., and Howe, J. P., eds.) (1959).
4. Hickman, B. S., Australian AEC report TM139, (1963).
5. Hanna, G. L., Australian AEC report TM212 (1962).
6. Elston, J., and Caillat, R., *Physical and Mechanical Properties of Sintered Beryllia under Irradiation*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/1159, Vol. 5, p. 345, United Nations (1958).
7. Hanna, G. L., Hilditch, R. J., and Hickman, B. S., *The effects of fission-product damage in BeO dispersion fuels*.*

* To be reported in the Proceedings of the International Conference on Beryllium Oxide, Sydney. North Holland (1964) (in press).

8. Hickman, B. S., Walker, D. G., and Hemphill, R., *Comparison of macroscopic and X-ray growth in irradiated BeO single crystals*.*
9. Walker, D. G., Mayer, R. M., and Hickman, B. S., *X-ray diffraction studies of irradiated beryllium oxide*.*
10. Hickman, B. S., Sabine, T. M., and Coyle, R. A., *J. Nucl. Mater.*, 6, 190 (1962).
11. Hickman, B. S., and Pryor, A. W., *The effect of neutron irradiation on beryllium oxide*.*
12. Walker, D. G., *Electron irradiation of BeO*.*
13. McDonald, D. L., *App. Phys. Letters*, 2, 175 (1963).
14. Sabine, T. M., Pryor, A. W., and Hickman, B. S., *Phil. Mag.*, 8, 43 (1963).
15. Pryor, A. W., Tainsh, R. J., and White, G. K., *Thermal conductivity at low temperature of neutron irradiated BeO*.*
16. Sabine, T. M., *An interpretation of some X-ray diffraction effects in irradiated BeO*.*
17. Chute, J. H., and Walker, D. G., *Direct observation of damage in neutron irradiated BeO*.*
18. Walker, D. G. - submitted as Letter to *J. Nucl. Mater.*
19. Clarke, F. J. P., UKAEA AERE report R-4275 (1963).
20. Hickman, B. S., Australian AEC report E99 (1962).
21. Collins, C. G., *Radiation effects in BeO*.*
22. Whitfield, H. J., and Clark, R. (Australian AEC) unpublished work.
23. Pryor, A. W., and Clare, T. E. (Australian AEC), unpublished work.
24. Palmer, A. R., Whitfield, H. J., and Clark, R., *Release of xenon 133 on post-irradiation heating of UO₂-ThO₂-BeO compacts*.*
25. Palmer, A. R., Roman, D., and Whitfield, H. J., *Diffusion of tritium from irradiated BeO*.*
26. Stuart, W. I., and Price, G. H., *The high-temperature reaction between beryllia and water vapour*.*
27. Nicholson, F. D., and Cairns, R. C., (Australian AEC) unpublished work.
28. Wright, W. J., *Methods and costs of fabrication for attainment of satisfactory performance of BeO in an HTGC reactor*.*
29. Clare, T. E., *Studies in the cold-pressing and sintering of beryllia*.*
30. Bardsley, J., and Ridal, A., *Development of a technique for extrusion and sintering of beryllia*.*
31. Veevers, K., and Rotsey, B. R. (Australian AEC) unpublished work.
32. Reeve, K. D., *Fabrication and structure of beryllia-based dispersion fuels*.*
33. Reeve, K. D., and Jones, K. A., Australian AEC report E104 (1963).
34. Alfredson, P. G., and Cairns, R. C., *Development of coated fuel particles for beryllia based fuels*.*
35. Ramm, E. J., and Whitfield, H. J. (Australian AEC) unpublished work.
36. Hamner, F. L., Chapman, A. T., and Harms, W. O., *Fabrication development and irradiation testing of fuelled BeO*.*
37. Ferguson, D. E., Oak Ridge National Laboratory USA report ORNL-3385 (1963).
38. Baillie, M. G., and Cairns, R. C., (Australian AEC) private communication.
39. Cairns, R. C., *Chemical reprocessing of beryllia-based fuels*.*
40. Farrell, M. S., Baillie, M. G., and Cairns, R. C., (Australian AEC) private communication.
41. Wright, W. J., *Availability and cost of nuclear-grade BeO*.*

BERYLLIA-BASED FUEL ELEMENTS FOR THE AUSTRALIAN HTGC REACTOR SYSTEM

The above results allow reasonable confidence in the technical performance of beryllia-based fuels in HTGC reactor systems. Consequently, during 1963, the Australian AEC decided to make a detailed study of a pebble-bed HTGC reactor concept [2] employing dispersion fuel in which the fissile material, plutonium, and the fertile material, thorium, are dispersed uniformly through all of the moderator. The approximate composition of the core and the fuel elements is $\text{PuO}_2 : \text{ThO}_2 : \text{BeO} = 1 : 10 : 2\ 000$.

With an all-ceramic core, the fuel element shapes and core designs which can be considered are seriously limited by the intrinsically brittle nature of ceramic materials, the high cost of fabricating anything but simple shapes, and the fact that with the proposed fuel cycle, particularly if the fuel is to be re-cycled, the fuel elements will have to be fabricated remotely. These were major considerations in the choice of spherical balls as the most practical shape of fuel element. On the basis of present results, it is hoped to achieve over-all power densities of $15\ \text{W}/\text{cm}^3$ with a ball diameter approaching 2.5 cm. Initially the fuel is to be dispersed uniformly throughout the beryllia ball as 150-200 micron particles of a solid solution of $(\text{Pu,Th})\text{O}_2$, apart from a fuel-free layer at the surface for fission-product retention. The volume percentage of fuel particles in the structure will be approximately 1.7%.

It is expected that a density of greater than 96% will be achieved in both the fuel particles and matrix and that the matrix will have a grain size of less than 5 microns with a strength of greater than 25 000 psi at operating temperature.

Hot-pressing as a process for fabricating beryllia shapes has not been found satisfactory from the point of view of either cost or the properties attainable [28]. Present practice in producing fuelled beryllia is to produce the fuel particles in the required size range by cold-pressing a homogeneous mixture of fissile and fertile materials at 20 tsi and then crushing and sieving. Then they can be rounded by a self-abrading process [33], if desired, but before incorporation in the beryllia powder, partial or full sintering is necessary to provide sufficient strength during mechanical mixing. Preliminary compaction and shaping of the dispersion fuel mixture into spheres is then proposed, by isostatic pressing in flexible dies or by extrusion followed by injection moulding.

Several processes have been investigated to yield a fuel-free layer of beryllia at the surface. Coating of both fuel particles and fuel shapes by the vapour deposition method developed at Battelle Memorial Institute has been investigated [34]. This method, which relies on hydrolysis of beryllium chloride,

appears impractical on the grounds of expense and the difficulty in producing a thick impervious fine-grained coating. Coatings of the surface of shapes with ceramic glazes is also not feasible [35], because of reaction between the fuel particles and the coating. Attention is therefore being concentrated on two processes, both of which are relatively cheap, but it has yet to be demonstrated that they will provide fission-product retentive coatings. One is to produce a relatively thick coating of beryllia on the fuel particles by the *roll-up* process developed at Oak Ridge National Laboratory [36], prior to incorporation of the particles in the matrix beryllia; the other is to form a *slip* of beryllia on the spherical shape and consolidate this by isostatic pressing prior to final sintering.

In the long term, a more attractive process for production of dense fine-grained shapes may be a form of sol-gel process [37] as developed for re-constitution of thoria-urania particles. This could be considered not only for production of fuel particles but also as a means of producing the desired properties in the beryllia itself.

The need for chemical reprocessing of beryllia-based fuels is dictated by the need to conserve the materials and by the need to improve the fuel cycle economics compared with the use of new material in each reactor charge. At present the relative importance of these factors cannot be defined. If very high burn-ups could be achieved (e.g. 3 fissions per initial fissile atom), it would be more economic to discard the spent fuel [38]; however until such high burn-ups are shown to be possible, it is necessary, owing to the high cost of materials involved, to study processes for recovering both beryllia and the fissile material in an attempt to improve the fuel-cycle economics [39].

Ceramic beryllia-based fuels present a difficult reprocessing problem because the fissile-fertile fuel particles are effectively locked within a chemically refractory material. Various processing methods are technically feasible [39], but the unknown and limiting factor in each method is the cost of recovery.

The process which has been chosen for detailed study at Lucas Heights is not necessarily the one considered to have the greatest ultimate potential but rather the one where there is sufficient background data to ensure that a practical design can be produced and a cost estimate made in a time which is matched to the remainder of the reactor feasibility study. Sufficient information now exists to show that this process is chemically feasible but no cost estimates are yet available. Briefly the process [40] consists of leaching the crushed fuel in nitric acid to dissolve 90-95% of the fuel particles leaving 90% of the beryllia as residue. The nitric acid solution is treated in a conventional Thorex-Purex liquid/liquid separation process and the BeO in the waste discarded. The BeO residue from the crush-leach step is dissolved in sulphuric acid and eventually

CORROSION OF BeO BY WATER VAPOUR

At high temperatures, water vapour reacts with beryllium oxide to form a gaseous product. Some work has been done to elucidate certain aspects of the reaction and to provide confirmation of work in other laboratories that corrosion losses at temperatures up to 1 000 °C are very low.

Steady-state equilibrium tests have been made [26] in which steam and moist gases were passed through a bed of sintered beryllia chips under conditions in which the flowing gas was saturated with the gaseous complex. The number of moles of BeO, n_{BeO} , lost from the bed was measured as a function of $n_{\text{H}_2\text{O}}$, the moles of water passed. Weight losses of BeO were a function solely of water throughput and temperature, and could be described by the equation:

$$\log n_{\text{BeO}} = 1.62 - \frac{8.8 \times 10^3}{T^{\circ}\text{K}} + \log n_{\text{H}_2\text{O}}$$

This equation gives an estimate of the upper limit for corrosion losses in any particular system. Estimates confirm that corrosion of BeO is not a serious problem at temperatures below 1 000 °C.

Some results have also been obtained from mass transfer studies [27] at 1 000 °C to 1 400 °C in a dynamic loop using carbon dioxide containing up to 12 vol % water vapour. These studies indicate that at 1 000 °C, a Reynolds number of 10^4 , with 330 ppm water vapour in carbon dioxide at 30 atmospheres pressure, the corrosion rate is approximately 2.5 microns per year.

MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES

A major consideration in the design of ceramic fuel elements is the possibility of thermal-stress fracture of the brittle material. In any fuel, the thermally-induced stress is given by:

$$\sigma = \frac{\alpha E}{K(1-\gamma)} q \Delta^2,$$

where α = coefficient of thermal expansion,
 E = Young's modulus,
 K = thermal conductivity,
 γ = Poisson's ratio,
 q = internal heat generation rate, and
 Δ = a dimensional term varying with the shape being considered.

Because of the relatively high present-day cost of beryllia, simple economic arguments [28] show that it is essential to achieve high power densities in reactor cores employing beryllia. Most of the terms in the thermal stress equation are fundamental properties of beryllia and high power densities can be achieved only by increasing the strength of the beryllia or by reducing the size of section. There is considerable incentive therefore to improve the strength of beryllia by producing a uniform flaw-free

microstructure with minimum grain size and porosity. Such a structure requires very close control of sintering conditions and although considerable progress has been made, further improvements are desirable. In modulus of rupture tests, average strengths of 33 000 psi have been achieved in beryllia with individual values up to 45 000 psi, by fabrication techniques of cold-pressing and sintering [29] and extrusion and sintering [30]. However the scatter in values has been unacceptable at about $\pm 8\,300$ psi for 95% confidence. Figure 8 shows average values for modulus of rupture and Young's modulus as a function of temperature for extruded and sintered beryllia tested in the as-sintered condition. Although these results look promising, a factor which requires further investigation is the influence of surface condition on strength; preliminary tests [31] have shown that the strength of as-sintered specimens is reduced from 33 000 to 24 000 psi when surface flaws are introduced by grinding the sintered surface.

A further factor which must be considered in fuelled beryllia is the influence of the fuel particles on strength. Preliminary tests [32] indicated that the particles behaved as pores and that the strength was given by:

$$S = S_0 \exp.-2.7V,$$

where S_0 is the strength with no fuel addition and V is the volume fraction of fuel particles.

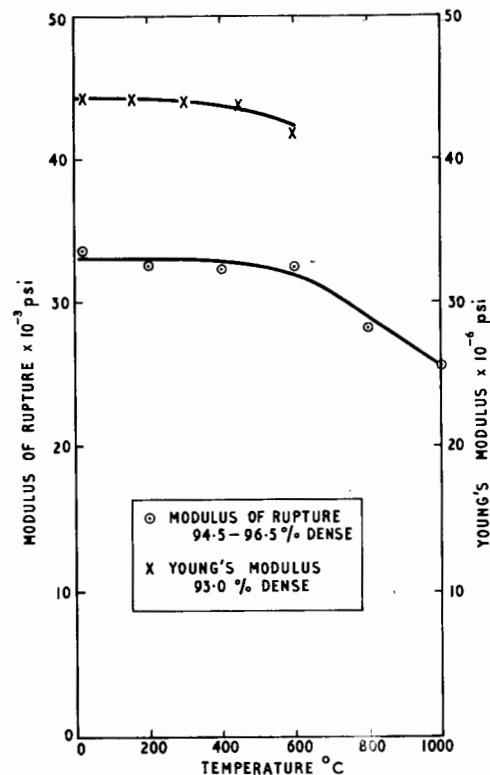


Figure 8. Average values for modulus of rupture and Young's modulus as functions of temperature for extruded and sintered beryllia

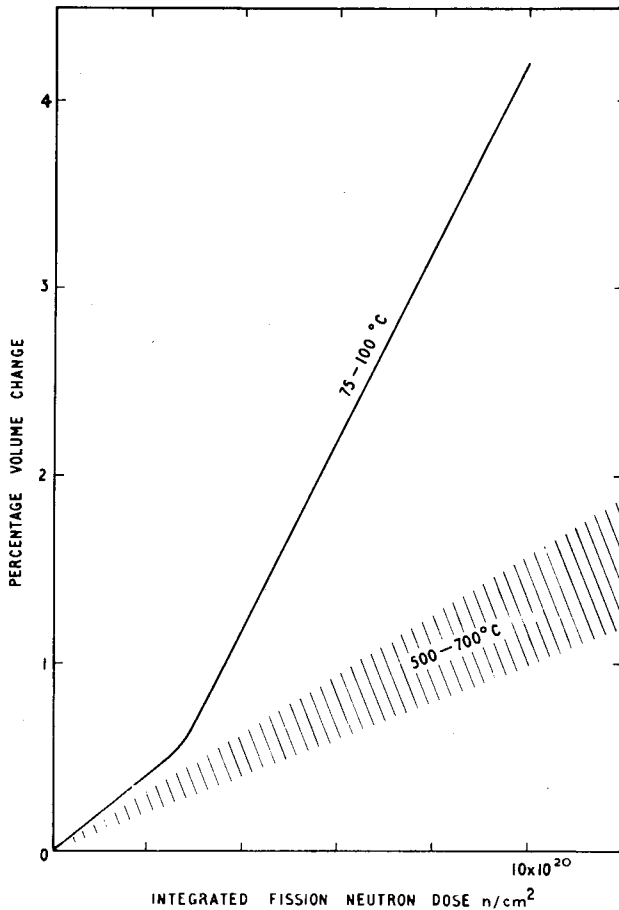


Figure 5. Volume changes in high-density beryllia at 75-100 °C and 500-700 °C as a function of fast neutron dose, prior to onset of micro-cracking

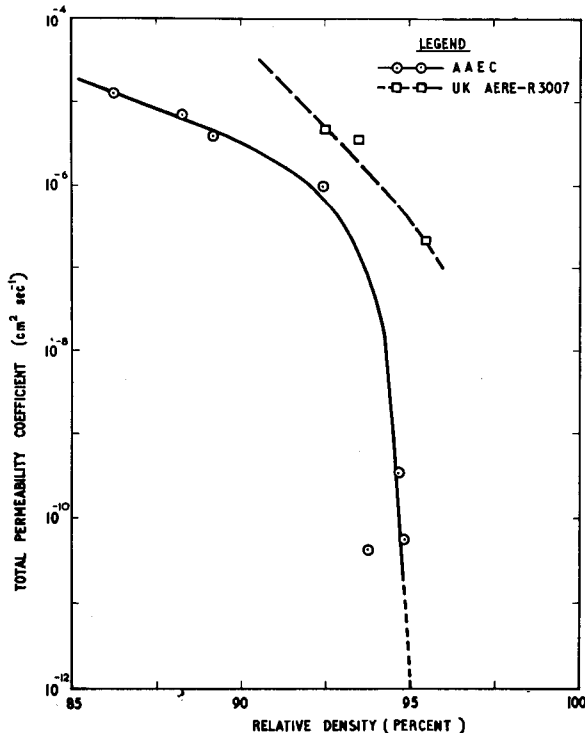


Figure 7. Permeability coefficient K as a function of density for cold-pressed and sintered beryllia

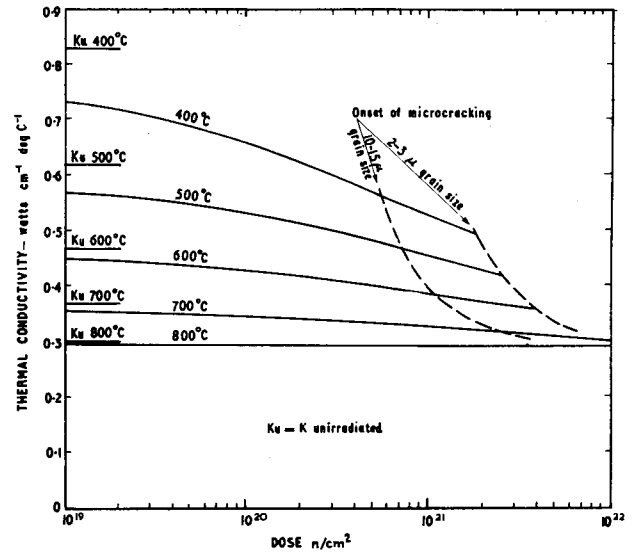


Figure 6. Extrapolated values for thermal conductivity as a function of neutron dose and temperature for a dose rate of 10^{13} n/cm² s

annealing tests on lightly irradiated fuel particles and fuel compacts, but in-pile tests are planned.

Values of the release rate parameter D' [based on the equivalent sphere model where the fraction of diffusing species released $f = 6(D't/\pi)^{1/2}$] have been determined [22] for xenon-133 from two grades of (U,Th)O₂ particles of particle size 100-200 microns. The results are shown in Table 3. A more systematic

Table 3. Release rate parameter D' (sec⁻¹) for (U,Th)O₂ fuel particles

	1 200 °C	1 300 °C	1 400 °C
Hot-pressed material (density <94%)	5.7 × 10 ⁻¹¹	5.3 × 10 ⁻¹⁰	3 × 10 ⁻⁹
Cold-pressed and sintered material (density >98%)	5 × 10 ⁻¹³	4 × 10 ⁻¹²	5 × 10 ⁻¹¹

investigation of the effect of density on release rate of fission gases from (U,Th)O₂ fuel particles is in progress.

Figure 7 shows results [23] for the permeability of cold-pressed and sintered BeO as a function of density. A marked decrease in permeability is observed beyond densities of 95% of theoretical (2.86 g/cm³); in fuelled beryllia the density of the BeO matrix must be greater than this value for effective fission-product retention.

No figures are yet available for the release of fission products from dense compacts of fuelled beryllia but some measurements [24] have been made on hot-pressed compacts which included the hot-pressed particles referred to in Table 3. Values of D' of 2×10^{-14} sec⁻¹ and 5×10^{-13} sec⁻¹ were obtained at 1 200 °C and 1 400 °C respectively for release of xenon-133 during post-irradiation annealing tests. These results, although high, show promise that adequate fission-product retention will be achieved in beryllia-based fuels. However tritium produced in the beryllia will be released [25].

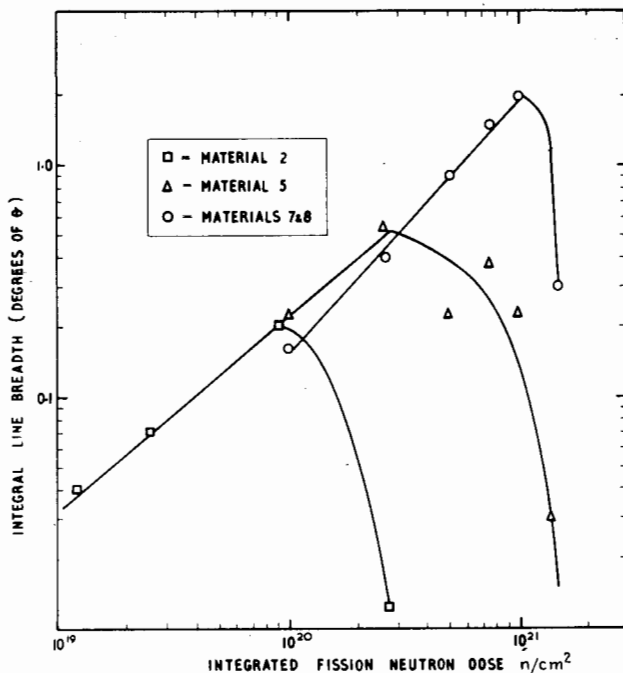


Figure 3. Breadth of {300} $\text{Cu K}\alpha_1$ reflection as a function of neutron dose for different materials

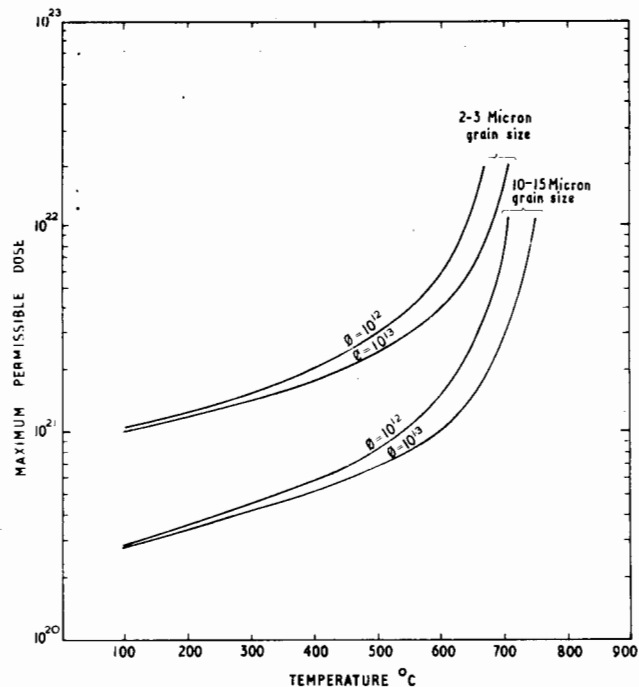


Figure 4. Predicted values for the maximum permissible dose without micro-cracking as a function of temperature, dose rate, and grain size for cold-pressed and sintered beryllia

are yet available. Based on existing information, analytical expressions have been developed [11] to allow predictions of the property changes to be expected in beryllia under a variety of conditions for purposes of reactor design. The basis of this analysis is that the variation of any property change with temperature can be adequately described by assuming competition between production of defects and removal of defects by annealing processes. Although they involve considerable extrapolation the predictions for the onset of micro-cracking, Fig. 4, indicate that fine-grained beryllia (grain size less than 5 microns) should withstand a dose of 2×10^{21} n/cm^2 at 400 °C and greater than 10^{22} n/cm^2 at 800 °C and above; thus, for the proposed reactor conditions, beryllia would be suitable as a fuel diluent in dispersion fuels but not as fixed moderator to have a life of 20 years.

It should be emphasized that once micro-cracking has occurred, measurements of properties after higher doses may have little meaning. Information available on the change of properties during irradiation before the onset of micro-cracking is still limited.

Volume changes as a function of dose for temperatures of 75-100 °C and 500-700 °C are shown in Fig. 5. There is practically no difference between different materials and different structures and the main factor affecting the volume change is the temperature.

At temperatures of 500-700 °C the growth is a factor of 3-5 less than that at 100 °C; this is reflected in the increased dose which the material will withstand before micro-cracking at higher temperatures.

No measurements of thermal conductivity have been made at elevated temperatures after irradiation. However from a detailed investigation of the irradiation-induced thermal defect resistance at low temperatures, predictions have been made of the likely changes at elevated temperatures [11]. These are shown in Fig. 6 up to the dose at which micro-cracking would be expected.

The limited results on the effect of irradiation on mechanical properties [20] agree with those obtained from General Electric Laboratories [21] and indicate that there is little change in strength up to doses at which micro-cracking is first observed.

FISSION-PRODUCT RELEASE

Lattice diffusion in ceramics such as $(\text{U,Th})\text{O}_2$ and BeO is extremely small at temperatures below 1000 °C and could be neglected if ceramic bodies could be made completely impervious. With commercial processes, however, it is unlikely that this can be achieved and some release of fission products through open pores must be expected; this release must be kept to a minimum if an essentially inactive circuit is to be achieved with all-ceramic fuel elements. In a dispersion fuel, therefore, both the fuel particles and the matrix must be as dense as possible, consistent with economic fabrication processes, and impermeability must be maintained during the fuel lifetime. Also recoil of fission products from the surface of the fuel must be prevented by separating particles from the surface with a dense layer of BeO .

Experiments to date have been limited to measurements of fission-gas release during out-of-pile

Table 2. Influence of fabrication route, density, grain size and temperature on the dose to produce micro-cracking

Material No.	Fabrication route	Material	Density (% theor.)	Grain size (microns)	Dose at which micro-cracking is first observed n/cm^2	
					75-100 °C	500-700 °C
1	Hot-press	Beryllco grade 1	99.5	25-30	2.5×10^{20}	5.7×10^{20}
2	"	Pechiney grade EY40	97-98	12-15	2.5×10^{20}	5.7×10^{20}
3	"	Brush UOX	97-98	10-12	3×10^{20}	-
4	"	Brush UOX	94-97	3-5	$>3 \times 10^{20}$	-
5	Cold-press and sinter	Brush UOX	96-98	8-12	5×10^{20}	9.12×10^{20}
6	"	"	95-96	15-20	5×10^{20}	$>12 \times 10^{20}$
7	"	"	95-97	2-3	15×10^{20}	"
8	"	"	91-94	1-2	14×10^{20}	"
9	"	"	72-75	1	-	$>5 \times 10^{20}$

of the clusters requires an annealing temperature 100 to 200 °C higher than that required to remove the expansion of the c parameter. Further work is needed to obtain an adequate understanding of the process which gives rise to the c parameter expansion.

The number of defects present in the beryllia under any set of conditions is a balance between the production rate of defects and the rate at which they are annihilated. Similarly the number and size of defect clusters will be determined by this balance, and also the balance between the number of simple defects which are removed by annihilation processes and those which condense into the clusters. It follows that there will be less displacement damage remaining in the beryllia the higher the irradiation temperature.

Property changes

The properties which must be considered when assessing beryllia as a reactor material are dimensional changes and integrity, thermal conductivity, mechanical strength, coefficient of thermal expansion, and elastic moduli. Elastic moduli are not expected to change and X-ray measurements [9] have shown that the coefficient of thermal expansion is unaffected by irradiation.

In a polycrystalline aggregate, anisotropic growth of individual grains is restrained by neighbouring grains, and intergranular strains are set up. With increasing fast neutron dose, these strains become large enough to cause micro-cracking around and through the grains, and, eventually, crumbling and powdering of the material [10]. Metallographic techniques can be used to detect the onset of micro-cracking as well as measurements of open porosity and dimensions as both of these increase when micro-cracking occurs. However a more convenient technique is to measure the incremental X-ray line broadening of reflections from (h k O) planes as a function of dose. Reflections from these planes, which are parallel to the c axis, are not broadened by irradiation-induced defects, and broadening is a direct result [9] of grain boundary micro-strain due

to anisotropic crystal growth. Thus any decrease in broadening at higher doses can be used as an indication of the onset of micro-cracking and the extent of the decrease is a measure of the extent of micro-cracking.

The dose required to initiate micro-cracking has been investigated [11] as a function of a number of variables, with results as in Table 2. The main conclusions were:

(a) Cold-pressed and sintered material of grain size 15-20 microns withstood somewhat higher doses without micro-cracking than hot-pressed material of similar grain size. This difference was attributed to micro-cracks in the hot-pressed materials before irradiation.

(b) Fine-grained material was markedly superior to coarse-grained material. At an irradiation temperature of 100 °C the dose for the onset of micro-cracking was 1.4×10^{21} n/cm^2 for material of 2-3 micron grain size but was 5×10^{20} n/cm^2 for similar material with a grain size of 8-12 microns. The results are consistent with a proposal by Clarke [19] which suggests that the strain to produce micro-cracking should be inversely proportional to the square root of the grain size.

(c) Observed effects due to differences in the starting material or the density were insignificant.

(d) At higher temperatures, the dose to produce micro-cracking is considerably greater than that to produce micro-cracking in similar material at 100 °C. This is due to the fact that for an equivalent dose, there is less damage remaining the higher the irradiation temperature.

Figure 3 shows the (h k O) X-ray line broadening of three of the materials listed in Table 2 to illustrate the relief of micro-strain associated with micro-cracking.

The onset of micro-cracking has been shown to be dependent on material structure, in particular the grain size, as well as the irradiation temperature and dose. Other factors which must be important are the dose rate and the degree of preferred orientation in the material, but no results on these effects

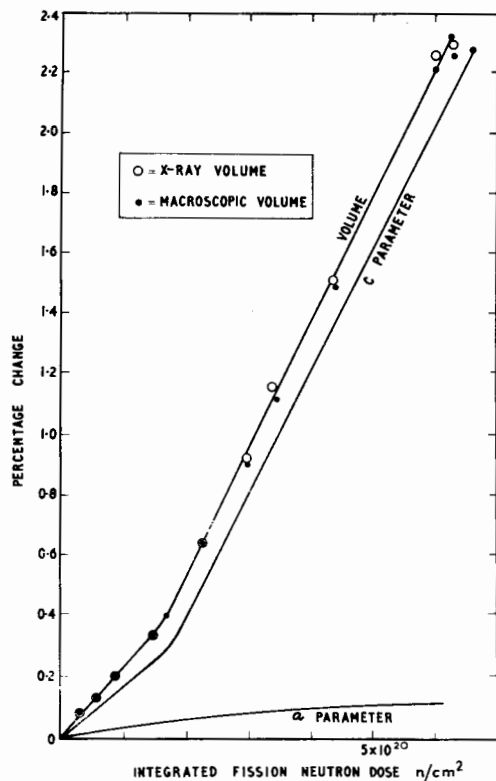


Figure 1. Changes in the a and c parameters and the volume of single crystals as a function of fast-neutron dose

volume change (calculated from the lattice parameters) and the macroscopic volume change. The volume change also shows an increased rate of expansion above 1 to 2×10^{20} n/cm^2 , Fig. 1.

(d) These observations, taken together with others [9, 10], show that there must be an anisotropic growth of crystals during irradiation and that this is identical with the anisotropic lattice expansion as measured by X-ray diffraction techniques. X-ray techniques can therefore be used as a powerful tool in studying the phenomenon.

(e) Post-irradiation annealing experiments showed that the expansion of the a parameter recovers steadily as the temperature is increased and recovery is essentially complete by $800^\circ C$. The recovery of the c parameter is a function of the irradiation dose but compared with the a parameter it always requires higher temperatures for equivalent recovery and is not completely recovered until 1200 - $1400^\circ C$.

(f) The changes in macroscopic volume as a function of annealing temperature are shown in Fig. 2, for crystals irradiated to various doses. After doses of 2.2 and 5.8×10^{19} n/cm^2 the recovery curves coincide and the recovery rate is fairly steady over the temperature range 200 - $1100^\circ C$, being complete at $1100^\circ C$. At 1.4×10^{20} n/cm^2 the proportion of the damage which anneals below $800^\circ C$ decreases and most of the annealing occurs in the range 900 - $1200^\circ C$. As the dose is increased the effect becomes more marked and higher temperatures are required to remove all the damage. Comparison of

the macroscopic and X-ray volume changes shows that up to 1 to 2×10^{20} n/cm^2 there is close agreement between the recovery of the two properties.

All the X-ray observations on single crystals were duplicated in polycrystalline materials [9] when care was taken to grind the material after irradiation to remove any effects due to interaction between grains.

Mechanism of damage—The defect structure

From the above observations and from specific experiments designed to establish the nature of the defect structure, the following qualitative explanation of the damage process has been developed [11].

Irradiation by fast neutrons at $100^\circ C$ (the temperature of most of the irradiation experiments), results in large numbers of atom displacements by collision processes. Even at this temperature most of the defects anneal out [12, 13], presumably by annihilation of vacancies with interstitials, but approximately 10-20 defect pairs/neutron collision remain in the structure [14, 15]. These defects are considered to have an initial period of existence as simple structures [15] such as single defects, defect pairs, or small clusters of defects. In this form they produce a small expansion of the lattice which is observed as the increase in the a parameter. Their annealing behaviour depends on the complexity of the defect arrangement but above $800^\circ C$ there is very little of this type of damage remaining. They are the major manifestation of damage at doses up to about 1×10^{20} n/cm^2 .

At higher doses, a second form of defect structure, large planar clusters of defects parallel to the basal plane [10-16] becomes more prominent. These clusters are assumed to nucleate and grow from the simpler defect arrangements, reaching a size of at least 50\AA diameter [15, 17] and containing about 10^3 defects [15]. Compared with the simple defects, the large clusters are relatively stable and do not anneal appreciably below $900^\circ C$ but require temperatures up to $1400^\circ C$ before they are completely removed. It is attractive to associate the expansion of the c parameter with the basal plane clusters, but no satisfactory explanation for such an association has been developed; also recent evidence [18] from X-ray line broadening studies indicates that removal

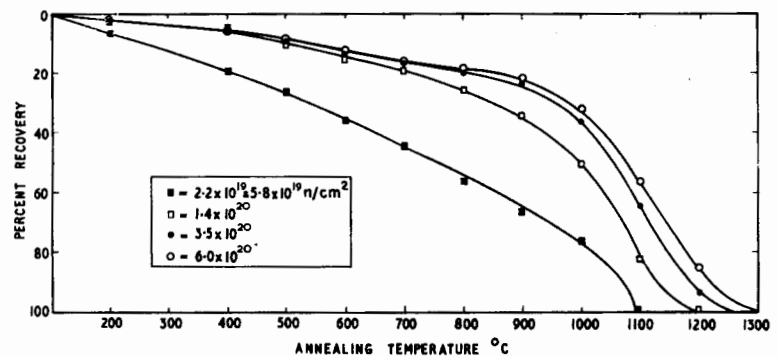


Figure 2. Isochronal recovery (one hour anneals) of macroscopic volume for crystals irradiated to various doses

Table 1. Typical results of irradiation tests on fuelled beryllia

Fuel content —vol % (U, Th)O ₂	UO ₂ /ThO ₂ Molar ratio	Fuel particle size (microns)	Mean irradiation temperature (°C)	Thermal stress (psi)	Burn-up of heavy atoms (at. %)	Increase in bulk volume %
<i>A. Hot-pressed compacts</i>						
4.4	1.3	100-200	610	3 800	3.5	0.35, 0.4
15.7	1.3	"	620	8 300	3.0	0.65, 0.4
25.8	1.3	"	750	19 600	2.4	0.5, 0.3
4.4	1.1	"	690	9 200	6.1	0.45, 0.8
4.4	4.1	"	670	12 000	7.5	0.75, 0.65
4.4	1.3	<50	600	3 850	3.1	0.85, 1.1
<i>B. Cold-pressed and sintered compacts</i>						
5	1.3	100-200	610	3 000	2.7	0.35, 0.6
15	1.3	"	670	12 000	2.4	0.45, 0.65
15	3.1	"	725	24 000	5.2	0.9, 1.0
30	1.3	"	730	32 000	2.0	0.6, 0.75
15	3.1	<20	720	24 000	4.8	1.1, 1.3

particles. Burn-ups of heavy metal atoms ranged up to 7 atomic percent; peak thermal stresses calculated from elasticity theory were between 3 000 and 32 000 psi. The results are presented in Table 1.

Although there was no apparent correlation between behaviour and the different variables, the over-all performance of the fuel was excellent. In the coarse dispersions the maximum volume change was 1% and no specimen failed due to thermal-stress fracture. Metallography revealed little change in microstructure apart from some cracking in the fuel particles and evidence of pull-out of BeO grains from the matrix during polishing. X-ray diffraction studies showed some evidence of strain in the matrix probably induced by fuel-particle swelling.

Further experiments are in progress to test fuels to higher burn-up in a fast neutron flux which will more closely simulate reactor conditions.

RADIATION DAMAGE IN BERYLLIA

The purpose of these studies was to define the limiting conditions of temperature, dose, and dose-rate as a function of material variables for the use of BeO as moderator or matrix for dispersion fuels in HTGC reactor systems, but considerable emphasis has been placed on the mechanisms of irradiation damage. This approach was considered desirable because any experimental programme cannot cover all conditions and results must be extrapolated to cover likely combinations of the important parameters. To extrapolate with confidence it is necessary to understand the mechanisms of irradiation damage and the way in which the damage varies with changing conditions. Also, with this knowledge, it may be possible to minimize or eliminate undesirable changes in physical and mechanical properties.

The scope of the investigation to date has covered material fabricated by different routes to give a range of grain sizes and densities, as well as single crystals. Fast neutron doses* have ranged up to

* Quoted doses are integrated fission doses; doses above 1 MeV will be 0.7 of the quoted values.

1.4×10^{21} n/cm² at temperatures from 75 to 700 °C. Up to 700 °C, no effects due to helium- and tritium-producing reactions have been observed and the property changes have been explained in terms of atomic displacements. By far the most significant effect from a technological point of view is the anisotropic growth of individual crystals; in polycrystalline materials this can lead to micro-cracking of the aggregate. This form of damage is particularly detrimental as it not only leads to marked decreases in mechanical properties and thermal conductivity, but also to increased release of fission products in fuelled beryllia. The phenomenon of irradiation-induced anisotropic growth has received particular attention.

Single crystal studies

The results of studies on single crystals [8] illustrate unambiguously the irradiation damage effects which influence the properties of polycrystalline aggregates. Single crystals (supplied by S. B. Austerman of Atomics International) were irradiated to fast neutron doses from 8×10^{18} n/cm² to 6.5×10^{20} n/cm² at a temperature of 75-100 °C. [Beryllia has a hexagonal crystal structure made up of alternate close-packed layers of beryllium and oxygen atoms such that the bonding is tetrahedral. The lattice is described by a *c* axis perpendicular to the layer planes (basal planes) and three *a* axes of equal length at 120° to each other in the basal plane.]

The main results and conclusions from irradiation and annealing experiments were as follows:

(a) With increasing dose there is an expansion of the *a* and the *c* parameters but the expansion of *c* is many times that of the *a* parameter (Fig. 1). At a dose of 6×10^{20} n/cm² the increase in the *c* axis is 2% but that of the *a* axis is only 0.1%.

(b) With increasing dose, the expansion of the *a* parameter tends to saturate, but there is an increased rate of expansion of the *c* axis above about 1 to 2×10^{20} n/cm².

(c) There is close agreement (within 1 to 2 parts in 10^5 for doses up to 10^{20} n/cm²) between the X-ray

The development of beryllia-based fuels for HTGC reactor systems

By R. Smith*

The intrinsic nuclear and physical properties of beryllium oxide which makes it attractive as a moderator material in nuclear reactors are well known. In fact the first reactor system proposed for electricity production, the Daniel's pile, was based on the use of beryllia as moderator. However this project was abandoned in 1947 [1] partly because of insufficient knowledge of the technology of the material. Recently there has been a renewed interest in the utilization of beryllia as cheaper, more sinterable grades of beryllia have become available and technological advances have yielded a material with reasonably well characterized properties.

The Australian Atomic Energy Commission is interested in the potential of beryllia in high-temperature gas-cooled reactor systems, particularly when employed as a matrix for dispersion type fuels and as a moderator. Serious study of these systems began in 1960 with effort concentrated initially on materials problems.

The materials research programme has been centred around a reactor concept with an all-ceramic core, cooled by carbon dioxide, employing highly-rated, fission-product-retentive, high burn-up fuels with a maximum fuel surface temperature of 1 000 °C. Although various fuel cycles are being considered, experimental work on dispersion fuels has been confined to homogeneous fuel particles of (U,Th)O₂ in a matrix of BeO.

This paper surveys the Australian work directed towards understanding and evaluating the behaviour of beryllia and beryllia-based fuels under conditions which might obtain in the proposed reactor system. Attention is confined mainly to the problems of irradiation damage, fission-product retention, resistance to thermal stress, and corrosion resistance, and their relation to fabrication variables, micro-structure, temperature, and neutron environment.

Preliminary work has given confidence in the technical performance of all-ceramic beryllia-based fuel provided it is used in the form of simple shapes which facilitate fabrication and handling problems and which suit the intrinsically brittle nature of the material. During 1963 it was decided to make a detailed study of a particular HTGC reactor project

based on an all-ceramic pebble-bed concept; this is described elsewhere [2]. A brief report is given of some aspects of materials work directed towards a more complete evaluation of spherical-shaped beryllia-based fuel elements for this system.

RADIATION DAMAGE IN BERYLLIA-BASED FUELS

The general theory of dispersion fuels has been treated by Weber [3], and the particular case of beryllia-based fuels by Hickman [4] and Hanna [5]. Apart from the improved heat generation capacity of the fissile material by increasing the heat-dissipating surface per unit volume of fuel, dispersion fuels have promise of good radiation stability since intense fission fragment damage is localized in or near the small fuel particles, leaving the matrix substantially free from fission fragment damage. The radiation stability of the dispersion fuel is then determined primarily by the stability of the matrix to irradiation by fast neutrons. This has been assumed in our work on fuelled beryllia, particularly since early irradiation results on beryllia [6] showed that crumbling occurred after a dose of 3×10^{20} n/cm² (>1 MeV) at 100 °C. Accordingly most of our radiation-damage studies have been devoted to the behaviour of the beryllia itself, with studies on fuels limited to the effects of fission fragment damage in essentially thermal neutron fluxes.

Minimum fission-fragment damage in the matrix requires a proper balance between the particle size of the fuel phase and its volume fraction in the composite fuel. For most of our work a fuel particle size of 150-200 microns diameter has been chosen; at this particle size, 70% of the matrix is undamaged when the volume fraction of fuel phase is 0.3, and 95% remains undamaged for a volume fraction of 0.05.

Studies of fission fragment damage in thermal fluxes have been made [7] on hot-pressed, and cold-pressed and sintered, dispersions of (U,Th)O₂ in BeO. The specimens were in the form of cylindrical compacts of approximately 1 cm diameter by 2 cm long. The density of hot-pressed compacts was between 94% and 99% of theoretical and that of cold-pressed and sintered compacts between 98% and 99.3%. Most specimens were coarse dispersions containing 3-30 vol % of 100-200 micron particles; however a few fine dispersions contained minus 50 micron

* Materials Division, Australian Atomic Energy Commission, Research Establishment, Lucas Heights, NSW.

A/530 Checoslovaquia

Desarrollo de combustibles nucleares cerámicos en Checoslovaquia

por D. Jakeš y H. Landsperský

El desarrollo de materiales nucleares cerámicos en la República Socialista Checoslovaca comenzó a propósito del proyecto de reactor moderado por agua pesada y refrigerado por orgánico (DOR). Se estudió el polvo de dióxido de uranio como materia prima para la preparación de combustibles cerámicos densos. Se dedicó atención a su densificación por medio de las técnicas normales de metalurgia de polvos y a las relaciones entre las propiedades físicas de dispersión del polvo y su comportamiento durante la fabricación.

Se estudiaron con detalle todas las etapas básicas de preparación del polvo, empezando por la precipitación del poliuranato de amonio, secado, calcinación a UO_3 ó U_3O_8 , así como la reducción a UO_2 . Se encontró una correlación entre las propiedades del producto pulverulento y una serie de factores relativos a la preparación. Las relaciones, halladas

en estas investigaciones, entre la estructura de los agregados, superficie específica y reactividad química proporcionan un fácil control en un proceso tecnológico de preparación y corrección de propiedades indeseables.

Muestras de polvo de UO_2 con áreas superficiales específicas comprendidas entre unos 2,5 y 13 m^2/g , se compactaron por prensado en frío. Se encontró que la facilidad de compactación del polvo de UO_2 se puede expresar matemáticamente. Sobre la base de la relación existente entre la estructura fina y la compactibilidad de los polvos, se puede hacer una estimación de la densidad resultante del prensado o de la presión necesaria para alcanzar una densidad determinada. Se estudió la sinterización de los comprimidos, especialmente en atmósferas reductoras de hidrógeno en el intervalo de temperaturas de 1200 a 1800 °C y se averiguaron sus características de sinterización en este proceso. Partiendo de las medidas físico-químicas se pueden estimar las densidades resultantes con una exactitud del 1% y a su vez determinar las condiciones óptimas de prensado y sinterización.

Se investigaron los cambios de estructura del poliuranato de amonio durante la precipitación.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/530 Tchécoslovaquie

A/530 Чехословакия

Mise au point de combustibles céramiques en Tchécoslovaquie

par D. Jakeš et H. Landsperský

La mise au point de combustibles céramiques a commencé en Tchécoslovaquie avec l'étude du réacteur modéré à l'eau lourde avec refroidisseur organique (DOR). On a étudié la possibilité d'utiliser de la poudre de bioxyde d'uranium comme matière première pour la fabrication d'un combustible céramique dense. On s'est occupé de la densification par les méthodes classiques de la métallurgie des poudres, et des relations qui existent entre les propriétés physiques et les propriétés de dispersion de la poudre, d'une part, et le comportement de cette poudre pendant la transformation d'autre part.

On a étudié en détail toutes les phases principales de la préparation de la poudre d' UO_2 : précipitation de polyuranate d'ammonium, séchage, traitement thermique en vue d'obtenir UO_3 ou U_3O_8 et réduction donnant UO_2 . On a pu établir une corrélation entre les propriétés de la poudre et plusieurs des facteurs qui jouent un rôle dans cette préparation. Les relations entre la structure des agrégats, la grandeur de la surface spécifique et la réactivité chimique trouvées au cours des recherches permettent de contrôler facilement le processus technologique de préparation et de corriger certains défauts défavorables.

Des échantillons de poudres d' UO_2 ayant une aire spécifique allant d'environ 2,5 à environ 13 m^2/g ont été moulés par compression à froid. On a constaté que la compressibilité de la poudre d' UO_2 peut être exprimée mathématiquement. En se fondant sur la relation qui existe entre la finesse de la poudre et sa compressibilité, on peut évaluer la densité après compression ou la pression nécessaire pour obtenir une densité déterminée. On a étudié surtout le frittage de la poudre comprimée dans une atmosphère d'hydrogène réductrice à des températures allant de 1 200 à 1 800 °C et on a déterminé les propriétés de frittage de la poudre dans ce procédé.

En se fondant sur des mesures physico-chimiques, on peut estimer la densité des produits frittés avec une précision meilleure que 1% et déterminer les conditions optimales de pressage et de frittage.

On a étudié les modifications structurales que subit le polyuranate d'ammonium lors de sa précipitation.

Разработка керамического ядерного горючего в Чехословакии

Д. Якеш, Х. Ландсперский

Разработка керамического ядерного горючего в Чехословакии началась в связи с проектированием тяжеловодного реактора с органическим теплоносителем. В качестве сырья для изготовления плотного керамического горючего использовали двуокись урана. Особое внимание уделялось уплотнению стандартным методом порошковой металлургии и соотношению между физическими дисперсионными свойствами порошка и его свойствами при изготовлении.

Подробно исследовались основные стадии получения порошкообразной двуокиси урана, начиная с осаждения полиураната аммония, сушки, термообработки до трехоксида или закиси урана и восстановления до двуокиси урана. Найдено соотношение между свойствами порошкообразного продукта и рядом факторов, влияющих на процесс. Соотношения между агрегатной структурой, величиной удельной поверхности и химической реактивностью позволяют легко контролировать технологический процесс и вносить в него необходимые коррективы.

Порошкообразную двуокись урана с удельной поверхностью от 2,5 до 13 $\text{м}^2/\text{г}$ уплотняли холодным прессованием. Установлено, что уплотняемость порошкообразной UO_2 можно описать математически. На основании связи между тонкой структурой порошка и его уплотняемостью удается заранее установить плотность после прессования или давление, необходимое для достижения заданной плотности. Спекание прессовок проводилось в восстановительной атмосфере водорода в интервале температур 1200—1800 °C. Свойства порошка при спекании найдены и для этого процесса. Исходя из физико-химических измерений, можно предсказать плотность спеченных изделий с точностью $\pm 1\%$ и одновременно выбрать оптимальные условия прессования и спекания.

Изучались структурные изменения полиураната аммония при осаждении.

In our sintering cycle, diffusion of the nonstoichiometric oxygen is not the only process, but its contribution to the presence of a maximum at 1450 °C is apparently considerable (Fig. 9). Above this temperature, self-diffusion in the stoichiometric compound is the main process influencing the densification.

These studies permit the selection of the correct sintering cycle and the control of fluctuations in raw material properties.

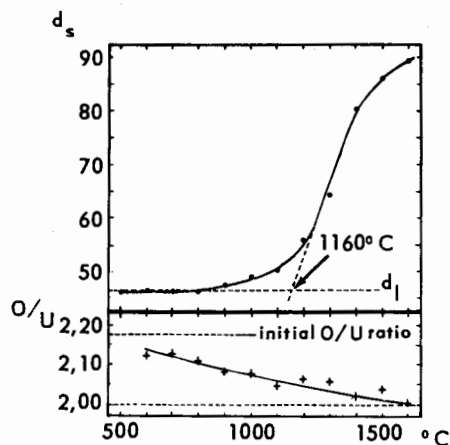


Figure 10. Sintered density and O/U ratio as functions of heat treatment in the temperature range of 500-1600 °C

The use of activation additives

As previously stated, UO_2 powders can be sintered into pellet shapes under suitable conditions (1450 °C). To complete the investigations the preparation of powders containing additives and their effect on sintering was studied. As a detailed report [27-29] by Japanese research workers has been published since the work started only a brief statement of the results is given. The possibility of using co-precipitation with homogeneously dispersed additives for the preparation of UO_2 [30] was studied.

UO_2 specimens with 1% of Al_2O_3 , CaO , and V_2O_5 additives, resp., seems to have convenient sintering properties [31]. The addition of MoO_2 which has similar atomic radii to UO_2 , did not give good results. The pellets did not compact well and did not sinter. X-ray analysis [32] also showed that the presence of Mo in the lattice gives extreme tension. Moreover even small amounts of additives considerably influenced oxidation activity of UO_2 surface.

REFERENCES

1. Jakeš, D., CNRI* Řež report No. 710/63 (1963).
2. Belle, J., *Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications*, USAEC report (1961).

*CNRI = Czechoslovak Nuclear Research Institute.

3. Landperský, H., and Jakeš, D., CNRI* Řež report no. 989/63 (1963).
4. Mirkin, L. I., *Reference book of X-ray structural analysis of polycrystalline materials*, State Publishing House for the Physics of Materials, Moscow (1961).
5. Imriš, P. (to be published in J. Appl. Chem.).
6. Imriš, P., *Silikáty*, 6, 91 (1962).
7. Belle, J., *Properties of Uranium Dioxide*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/2404, Vol. 6, p. 569, United Nations (1958).
8. Buděšinský, B., *Collection Czech. Chem. Commun.*, 27, 226 (1962).
9. Kubota, H., *Z. Anal. Chem.*, 32, 610 (1960).
10. Buděšinský, B., Bezděková, A., and Vrzalová, D., *Collection Czech. Chem. Commun.*, 27, 1528 (1962).
11. Jakeš, D., Wolf, J., and Pourová, V., CNRI Řež report no. 725/63 (1963).
12. Jakeš, D., Sedláková, L., Landperský, H., and Šulc, J., *Collection Czech. Chem. Commun.* (in press).
13. Cordfunke, E. H. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 303 (1961).
14. Jakeš, D., Sedláková, L., and Wolf, J. (*Silikáty* in print).
15. Imriš, P., Landperský, H., and Voboril, M. (to be published in J. Appl. Chem.).
16. Jakeš, D., and Jakešová, L., *Collection Czech. Chem. Commun.*, 29, 1122 (1964).
17. Jakeš, D., and Sedláková, L., IAEA Conference, Prague 1-5. VII (1963).
18. Landperský, H., Imrišová, D., Sedláková, L., and Urbanec, Z., CNRI Řež report No. 929/66 (1963) and IAEA Conference, Prague 1-5. VII (1963).
19. Landperský, H., Sedláková, L., and Jakeš, D. (to be published in J. Appl. Chem.).
20. Doi, H., Takashima, A., Suehiro, Y., and Ito, I., 4th Plansee Seminar preprints I., Rep. 11 (1961).
21. Poděštil, M., and Jakeš, D., CNRI Řež report No. 726/63 (1963).
22. Jakešová, L., Poděštil, M., Pour, F., and Bezucha, J., *Hutnické listy*, 18, 3 (1963).
23. Poděštil, M., and Jakešová, L., IAEA Conference, Prague 1-5. VII (1963).
24. Jakešová, L., and Poděštil, M., *Conference on powder metallurgy*, Kraków, Poland 19-21 September (1963).
25. Jakešová, L., and Poděštil, M., *Jaderná energie*, 12, 1 (1963).
26. Poděštil, M., CSc. - Thesis, Nuclear Research Institute Řež 4.1.1964.
27. Maruya, K., Tahashami, S., Yamamoto, K., and Hondai, Y., *J. Atomic Energy Soc., Japan*, 5, 5, 395 (1963).
28. Maruya, K., Takahashi, S., Watanabe, K., and Oguro, I., *ibid.*, 4, 12, 845 (1962).
29. Suzuki, K., Maruya, K., and Kubota, I., *ibid.*, 5, 7, 587 (1963).
30. Šulc, J., Diploma work FTJF, Czech Federal University of Technology, Prague (1963).
31. Jakeš, D., Bečvář, J., and Škvor, F. (to be published in *Hutnické listy*).
32. Moravec, J., Jakeš, D., and Sedláková, L. (to be published in *Collection Czech. Chem. Commun.*).

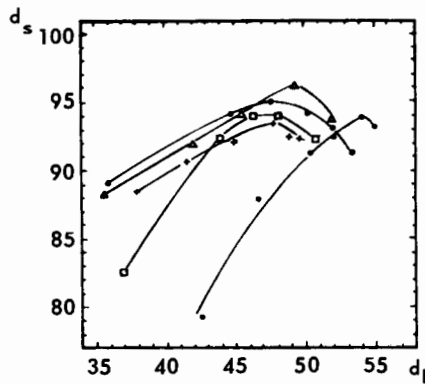


Figure 7. Relationship between sintered density of UO_2 pellets d_s and green density d_i for 5 types of UO_2 powders

specimens the following relation proposed by Ivensen was used:

$$K = \frac{d_i (d_t - d_s)}{d_s (d_t - d_i)}$$

where d_i is the green density, d_s the sintered density and d_t the theoretical density. Ivensen found out that for a great number of samples investigated, K remained constant and did not depend on the green density at constant sintering conditions. The application of this relation to our samples showed that K did not remain constant, but depended on compacting pressure. In all cases, curves with a minimum were obtained. The minima corresponded to the optimum sintering conditions. If the coefficient δ is compared with the minimum K values for different specimens we obtain a smooth curve that corresponds to the decrease of sintered density with increasing δ [12, 14].

The main conclusion from the sintering experiments is that the usual comparison of the sintering activity of powders of various origins and dispersion properties under constant compacting and sintering conditions is incorrect. For each microagglomerate state a different compacting pressure must be used to obtain maximum sintered density (Fig. 8). This

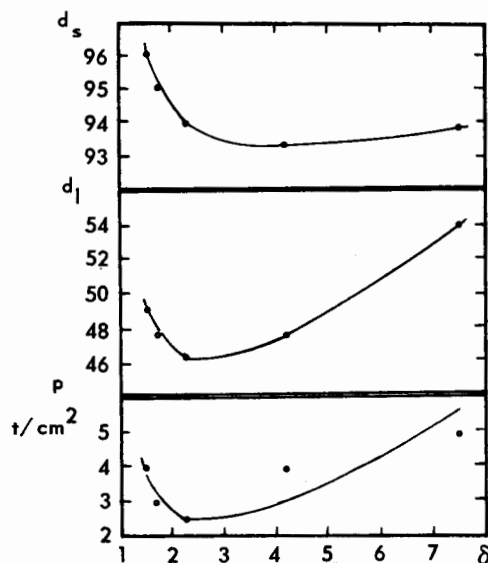


Figure 8. Optimal pressure, green density d_i and sintered density d_s , vs. coefficient δ

conclusion was confirmed on 26 specimens with different coefficients, δ . Compacting pressure and relative green and sintered densities were calculated beforehand from Fig. 8. Sintering was carried out at 1600 °C for 4 hours in H_2 . The absolute error of the method for the determination of green density did not exceed 4%, for the determination of sintered density 2%.

The relationship between sintering temperature and sintered density is not continuous, but in the temperature range up to 1800 °C a maximum was found (Fig. 9) for $\delta = 2.05$, surface area 8.2 m^2/g , optimum

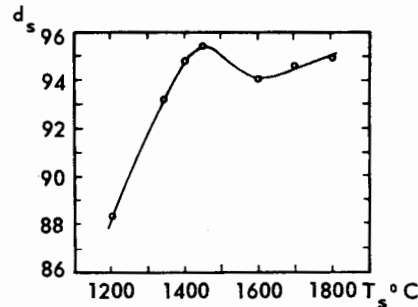


Figure 9. Sintered density d_s vs. sintering temperature

compacting pressure 2.5 ton/cm^2 and time at maximum sintering temperature 4 hours. At present there is no explanation for this maximum. Specimens sintered at 1450 °C had the highest sintered density (95.4% theoretical), but specimens sintered at 1800 °C had the most distinct grains. In this specimen, a considerable part of the pores are located on the grain boundaries [26]. Pore coalescence is distinct even at 1600 °C.

The curve relating compacting conditions to the coefficient K showed a minimum. At 1450 °C both branches of the curve are close together and optimum compacting conditions must be kept to very exactly. In this experiment with a hydrogen sintering atmosphere the UO_2 specimens contained 0.028-0.038 mole of excess oxygen. To determine the influence of this on the diffusion processes, under these conditions, the changes in the density with excess oxygen were studied [26]. During sintering, specimens were heated to the selected temperature at a rate of 400 deg/hour and immediately after reaching the selected temperature quenched. The changes in relative density of the pellets and in the oxygen content are given in Fig. 10 for the sample described above for Fig. 9. The bend in the curve of relative density increase is in good agreement with the Tamman temperature (1150 °C). At temperatures in the range of 500-1000 °C neither an increase in density nor crystallite growth was observed. At higher temperatures crystallite growth up to 0.1-1 μ takes place, i.e., the main diffusion process, volume diffusion becomes apparent. Close to this temperature the only diffusion process is probably surface diffusion. The pellets become more firm as interagglomerates arise, but no densification takes place.

in chemical reactivity and therefore, also in the surface area, occurs up to about 700 °C. On the other hand, at higher calcination temperatures and longer calcination periods, the decrease in chemical reactivity does not stop, which suggests that volume diffusion is the controlling process.

For a comparison of relation between surface area S , and chemical reactivity ΔT , the $\Delta T/S$ ratio was used [5].

Basic types of UO_2 and their characteristics

Optimization of the different stages of a production cycle depends particularly on the possibility of using suitable physico-chemical characteristics of powders as single-value criteria. The best results were achieved by the help of a criterion defined as the ratio $d_{\text{BET}}/d_{\text{rtg}}$ where d_{BET} is the mean particle size calculated from the relation $d_{\text{BET}} = 6/\rho S$ where S is the surface area in m^2/g , ρ the density in g/cm^3 , and d_{rtg} is the crystallite size determined by standard X-ray analysis from line-broadening. This dimensionless criterion δ characterises the structure of the crystallite agglomerate according to the size of the contact areas. UO_2 prepared by direct reduction of ammonium polyuranate gives a dependence of δ on reduction temperature as shown in Fig. 5. The form of this dependence in different cases varies with the reduction process conditions. If reduction periods longer than 30 minutes are used, the minimum at 700 °C gradually disappears.

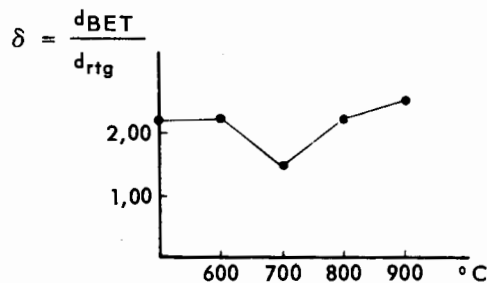


Figure 5. Temperature of reduction vs. coefficient δ of UO_2 .

Uranium dioxide compacting

The dependence between compressibility and UO_2 samples prepared in different ways and having different values of δ was studied. For the evaluation of compaction Balshin's modified equation was used

$$\log p = -m \log \beta + C$$

where p is the compacting pressure in ton/cm^2 , β is the relative volume and m and C constants. The applicability of this equation over the pressure range 1-6 ton/cm^2 was confirmed. The relation between C or m and δ shown in Fig. 6 enables the optimum pressure to be calculated without performing compacting experiments.

The validity of these results was corroborated on a large number of specimens. C and m values were read from Fig. 6. Good agreement between calculated and experimental values was obtained

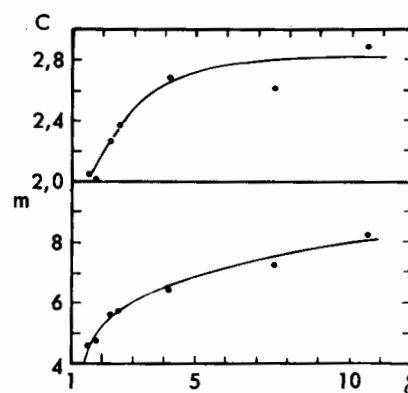


Figure 6. Constant C and compressibility modulus, m , from the Balshin equation vs. agglomeration coefficient of UO_2 .

(Table 4). The mean relative error in the determination of the compacting pressure was within $\pm 2.1\%$, and the determination of green density obtained after compacting at a given pressure was within $\pm 0.8\%$.

Table 4. Comparison between calculated and experimental values of compacting pressure needed for reaching given green density of some UO_2 specimens

Coeff. δ	m	C	β	Compacting pressure p (t/cm^2)		Relative error (%)
				Calculated	Experimental	
1.51	4.00	2.00	2.146	4.72	4.50	4.7
1.55	4.43	2.02	2.336	2.44	2.50	2.4
1.55	4.43	2.02	1.965	5.20	5.00	4.0
1.67	4.92	2.06	2.416	1.51	1.50	0.6
1.67	4.92	2.06	2.320	1.84	1.80	2.2
1.67	4.92	2.06	2.183	2.49	2.50	0.4
1.67	4.92	2.06	2.092	3.07	3.00	2.3
1.67	4.92	2.06	2.092	3.07	3.20	4.1
1.67	4.92	2.06	2.129	2.88	3.00	0.7
1.91	5.23	2.15	2.137	2.69	2.70	0.4
1.96	5.28	2.17	2.155	2.60	2.60	0.6
2.26	5.60	2.28	2.196	2.45	2.50	0.4
2.70	5.85	2.42	2.207	2.56	2.70	5.2

Uranium oxide sintering

Studies on sintering [21-26] were a continuation of the work described above. For the investigation of the dependence of the sintering density on the compacting pressure, the coefficient δ , etc., a sintering temperature of 1600 °C was chosen, at which relatively high densities for all types of UO_2 specimens investigated were reached. Hydrogen was used as the sintering medium. The relationship obtained for sintering (Fig. 7) shows that there is a maximum sintered density for various specimens with different values of δ which correspond to different green densities and therefore also to different compacting pressures. Hence, the optimum compacting conditions must be determined for each specimen in relation to its own state of agglomeration (i.e. the coefficient δ). For a comparison of sintering results of different UO_2

of physical mixtures of the two components. At present this cannot be explained.

The surface area of the UO_3 increases with increasing calcination temperature up to 350 °C and then decreases (Table 3).

Table 3. Influence of ammonium polyuranate calcination temperature on surface area of UO_3

Temperature °C	Time of calcination h	Surface area $\text{UO}_3/\text{m}^2/\text{g}$
200	20	49
300	20	70
350	20	66 - 120
400	20	66
450	20	45
500	20	35

UO_2 prepared from these samples has twice the surface area of that prepared directly from the polyuranate. The results are affected by the geometrical arrangement of the calcination experiment and the poor thermal conductivity of UO_3 may explain this result.

As is known from the literature [1, 2], changes in structure occur during the hydration and dehydration of UO_3 , which can result in the formation of amorphous UO_3 . We tried to use this process to improve the UO_2 preparation [19]. If ammonium polyuranate which will yield highly disperse powders after thermal decomposition is the starting material in the UO_3 preparation, there is no increase of surface area during hydration-dehydration cycling, on the contrary the surface area of the final material is 8-10 times lower [22]. The decrease of surface area during hydration is considerable and can be probably explained by crystal growth of the UO_3 hydrate. The decrease in the surface area during dehydration probably has its origin in spontaneous UO_3 sintering. The final result is considerably influenced both by the hydration conditions (H_2O vapor pressure, contacting method), and especially by the calcination temperature of the starting polyuranate. At a UO_3 calcination temperature ≥ 400 °C, hydration activity decreases and the effect of the hydration-dehydration cycle is weak. At these temperatures, UO_3 recrystallisation and surface area decrease do not take place.

The influence of ammonium polyuranate calcination on U_3O_8 properties

The dependence of the degree of spontaneous sintering of U_3O_8 on the time and temperature of heating of the polyuranate was investigated [5]. UO_2 samples prepared by reduction of U_3O_8 calcined at various temperatures form a special group, as far as the dispersion properties are concerned.

The surface area of U_3O_8 decreases with increasing temperature in the way shown in Fig. 3 [5]. After a standard reduction of U_3O_8 the surface area decrease is reproduced in the UO_2 phase, even though the kink near 700 °C is smoother (Fig. 3).

The investigation of the chemical reactivity of the UO_2 by the thermogravimetric method showed

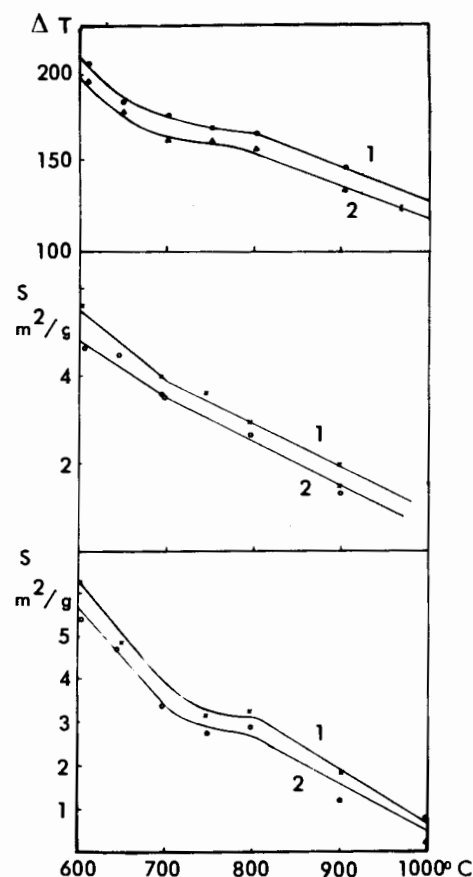


Figure 3. Surface areas of U_3O_8 and UO_2 and chemical reactivity of UO_2 (ΔT) vs. calcination temperature of U_3O_8 phase. Starting material: ammonium polyuranate from continuous process (curve 1) and ammonium polyuranate from batch process (curve 2)

[6, 7] that there is a dependence of ΔT (defined as the temperature difference between the first and second oxidation step of UO_2 to U_3O_8) on the calcination temperature of U_3O_8 (Fig. 3).

The course of the ΔT vs. calcination temperature curves approximately repeats the analogous dependence of the surface area. A comparison of curves 1 and 2 in Fig. 4 shows that if the calcination time is extended by about 4 hours, no substantial change

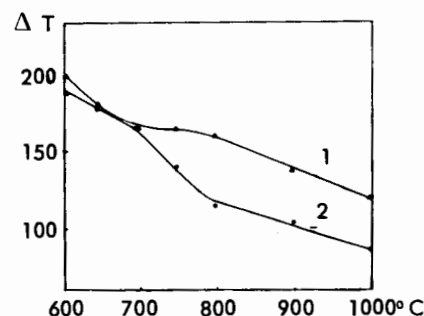


Figure 4. ΔT of UO_2 as a function of temperature and time of calcination of U_3O_8 phase [5]; Curve 1: U_3O_8 heated for short period (exact conditions of heating are presented in [5]); Curve 2: U_3O_8 heated approximately 4 hours longer

Table 2. Relationship between temperature and final pH of ammonium polyuranate suspension

pH	Analysis of precipitate wt % Precipitation temperature						Mole ratio UO ₃ /NH ₃ Precipitation temperature	
	40 °C			60 °C			40 °C	60 °C
	% UO ₃	% NH ₃	% H ₂ O	% UO ₃	% NH ₃	% H ₂ O		
3	87.8	2.53	9.67	88.2	2.12	9.68	2.24	2.46
4	86.1	2.39	11.51	87.1	3.02	9.88	2.14	1.71
5	85.6	3.43	10.97	87.7	3.24	9.06	1.48	1.61
6	85.3	3.65	11.05	87.0	3.90	9.10	1.39	1.32
7	86.8	3.89	9.31	86.7	4.00	9.30	1.32	1.28
8	85.5	3.98	10.52	84.6	4.60	10.80	1.27	1.09
9	85.7	6.71	7.59	87.2	4.73	8.07	0.75	1.10

studies a larger amount of NH₄OH may be present which increases the ammoniacal groups in the precipitate. Therefore the presence of ammonia in the precipitate, identified as UO₃·2H₂O, can be explained (see Table 2).

Studies of the influence of precipitation conditions on the final UO₂ dispersion properties were carried out [11, 14]. The final pH of the solution influenced the surface area to a certain extent, the result also depended on the initial concentration of the uranyl nitrate solution. The average surface areas obtained were 9.0, 11.0 and 13.0 m²/g at pH 7, 8 and 9 respectively for a UO₂(NO₃)₂ concentration of 15% and 13.5, 11.7 and 9 m²/g respectively for a 25% UO₂(NO₃)₂ solution.

It is difficult to explain the decrease in surface area with increasing pH in the 25% solution, but some connection with changes in the mechanism of crystal nuclei formation or recrystallization of polyuranate phases may occur.

Oxides of relatively high surface area can be prepared by the methods described.

The temperature of precipitation influences the surface area of the final UO₂. The surface area is 6.5 m²/g for precipitation at 40 °C and 9.6 m²/g for precipitation at 60 °C, for a 20% UO₂(NO₃)₂ solution at pH 9. Raising the temperature to 70 °C does not alter the surface area.

No direct relationship can be found between the particle size, determined by sedimentation methods, of the polyuranate or UO₂ and the compacting and sintering behaviour [11, 15].

Direct reduction of ammonium polyuranate with hydrogen, hydrogen/nitrogen mixture and carbon monoxide

A relationship between the reduction temperature and the surface area of the UO₂ was found for reduction in hydrogen or hydrogen/nitrogen mixtures (see Fig. 2). The maximum observed is due to structural changes in the crystallite aggregates at this temperature. Sedimentation analysis showed no disintegration of the aggregates [11, 14]. The decrease in surface area above 700 °C is due to spontaneous sintering occurring at these temperatures. At 500 °C the reproducibility of the surface area was poor.

UO₂ specimens prepared by direct reduction contain excess oxygen (up to O/U = 2.04) [16]. This oxygen is present either as a UO₃ (or UO₃ hydrate) surface layer or sometimes as a second U₄O₉ phase [17]. The UO_{2+x} solution which is characterized by a lattice contraction was not found under production-scale reduction conditions.

The reduction of ammonium polyuranate with carbon monoxide gave UO₂ with very variable physical and chemical properties. If the ammonium polyuranate is dried with alcohol or U₃O₈ or UO₃ are used, the results are much more reproducible.

No marked changes were observed in the UO₂ properties when a hydrogen/nitrogen mixture was used for the reduction. The use of a mixture is important on the production scale as it reduces the danger of the ammonium polyuranate agglomerating.

Influence of calcination conditions on the properties of UO₃

The conditions of thermal decomposition of the ammonium polyuranate influence the properties of the UO₃ powder and therefore can be used to adjust the starting material. There is no information on this problem and so the relationship between calcination temperature and surface area of the UO₃ product were studied [18]. At the same time changes in the infra-red and visible spectra and in the X-ray crystallographic spectra of the UO₃ were studied. No unique dependence between reflection spectra and preparation methods was obtained. The infra-red spectra of UO_{2.9} and β-phase UO₃ prepared by pyrolysis of the polyuranate differ from the spectra

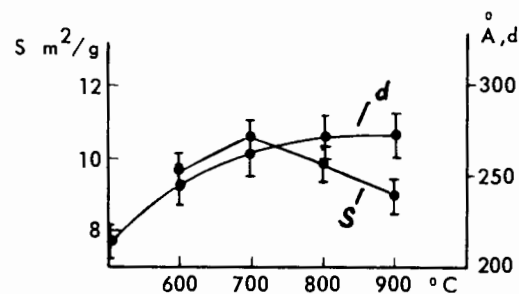


Figure 2. Surface area, *S*, and crystallite size, *d*, of UO₂ vs. temperature of reduction with hydrogen

Development of ceramic nuclear fuel in Czechoslovakia

By D. Jakeš and H. Landsperský*

The Czechoslovakian programme on the peaceful use of atomic energy supposes a DOR type reactor (organic cooled, heavy water moderated) as a power reactor variant.

A ceramic fuel was chosen for this type of reactor and in the first stage of this project uranium dioxide was the subject of development.

Powder metallurgy was chosen as a technological basis and the investigation was aimed at the determination of such criteria as would enable a correlation between the various stages of the fabrication process.

In this work, the preparation of a dense uranium dioxide [1, 2] was based on the precipitation of ammonium polyuranate, calcination to UO_3 or U_3O_8 , reduction to UO_2 , compacting of UO_2 powder and sintering of the pressed pellets.

The following physical and chemical properties were investigated: (a) surface area [3] by the BET method, Carman's permeability method and Nelsen and Eggertsen's gas sorption method with chromatographic detection, (b) crystallite size from Debye line broadening [4], (c) lattice parameters [4], (d) particle size distribution by sedimentation analysis [5], (e) the temperature difference between the first and second UO_2 oxidation stages, determined by thermogravimetric analysis [6, 7], (f) chemical composition, especially the O/U ratio, determined by chemical analysis [8, 9, 10].

Other UO_2 preparation problems, the reduction of the polyuranate with CO, the influence of the UO_3 hydration-dehydration cycling, the influence of additives on the sintering process, methods of reducing the UO_2 pyrophoricity and the use of a flocculant for improving filterability were studied.

The influence of precipitation conditions on the dispersion properties of ammonium polyuranate and on the UO_2 reduced from it

The precipitation process was studied in relation to the surface area and crystallographic structure of the resulting precipitate under conditions close to those of a production plant [11]. Interesting effects were found for variations in pH between 3 and 9 and a partial correlation between structural changes and surface areas was obtained [12].

* The Nuclear Research Institute of the Czechoslovak Academy of Sciences, Rež by Prague. Including work by J. Bečvář, P. Imriš, D. Imrišová, D. Jakeš, L. Jakešová, H. Landsperský, M. Poděšň, F. Pour, L. Sedláková, J. Šulc, Z. Urbanec and J. Wolf.

Fig. 1 shows the dependence of the surface area on pH of the precipitation. The dependence is more complicated than is usually reported in literature. The minimum at pH 6 can be explained as a change in the structure of the precipitate (Table I). The

Table 1. Crystallographic structures of ammonium polyuranate precipitated at different pH^a

pH	Types of crystallographic lattice (this work)	
	Precipitation temperature 60 °C	Precipitation temperature 40 °C
3	Type I orthorhombic	Type I orthorhombic
4	Type I orthorhombic	Type I orthorhombic
5	Mixture with high content of type I	Type II orthorhombic
6	Unidentified mixture	Unidentified mixture
7	Type III hexagonal	Type III hexagonal
8	Type IV hexagonal	Type IV hexagonal
9	Type IV hexagonal	Type IV hexagonal

^a Types I-IV are used as described by Cordfunke [19].

results show that the factor determining the existence of a maximum is the transition from an orthorhombic structure to a hexagonal one. At a higher temperature the range of pH for structural changes, increases in agreement with the data presented by Cordfunke [13]. At a higher temperature Table I shows that the type II structure did not occur and type I was still found at pH 5.

The ammonia content of the precipitates prepared in these experiments is very much higher than that obtained by other workers in potentiometric studies of the precipitation.

Since the precipitating solution has a higher concentration than that used in the potentiometric

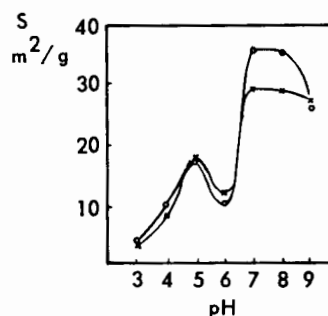


Figure 1. Surface area of ammonium polyuranate as a function of final pH of suspension at 40 °C and 60 °C (x-precipitation temperature 40 °C, o-precipitation temperature 60 °C)

estudio de los métodos de sinterización, fusión y moldeado de combustibles de UC-PuC.

La producción y el ensayo a escala experimental de elementos combustibles de óxidos mezclados ha puesto de manifiesto ciertos problemas relacionados con el uso de los equipos industriales corrientes; en algunos casos, las impurezas introducidas durante el proceso industrial debido a deficiencias de los equipos mencionados han provocado fallos de los elementos combustibles. Últimamente se ha adelantado mucho en cuestión de almacenamiento, pérdidas y control de la criticidad del combustible.

Cada vez despierta mayor interés la posibilidad de adaptar las más modernas técnicas de elaboración a los combustibles de uranio-plutonio irradiados y parcialmente descontaminados, así como de hallar nuevos elementos combustibles que puedan enriquecerse reiteradamente, o ser rejuvenecidos y vueltos a irradiar sin pasar por un tratamiento químico completo de regeneración. Además, se estudian sistemas para prolongar la duración del elemento combustible, por ejemplo, utilizándolo alternadamente en un reactor térmico y rápido; los primeros resultados obtenidos son alentadores.

Aunque el estudio de otros compuestos distintos de los óxidos ha sido fructífero, el acopio de datos sobre la elaboración, irradiación y características fundamentales de los óxidos ha sido más rápido. Por ejemplo, en el curso del año pasado, se irradiaron toneladas de mezclas de óxidos de plutonio-uranio, al lado de sólo algunas decenas de kilogramos de carburos mezclados y de apenas algunos kilogramos de otros compuestos.

Se conocen parcialmente los efectos que la adición de plutonio ejerce sobre las propiedades de los compuestos de uranio y, en general, parece que los óxidos de uranio-plutonio son capaces de comportarse satisfactoriamente en las centrales equipadas con reactores térmicos o rápidos actualmente en proyecto. Se ha irradiado el óxido de plutonio a más de 66×10^{20} fisiones/cm³ (200 000 MWd/t), con regímenes de generación de calor que exceden a los previstos en los reactores rápidos. La mezcla de UO₂ con 20% en peso de PuO₂ se irradió con éxito hasta 33×10^{20} fisiones/cm³ (100 000 MWd/t) y se obtuvieron importantes datos acerca del desprendimiento de gases de fisión y de la redistribución del combustible. También se realizaron pruebas transitorias con potencias varios cientos de veces mayores que las de régimen. Todavía es preciso continuar estudiando los efectos de la temperatura sobre la reactividad, la segregación de combustibles, los efectos de su fusión y el movimiento de los productos de fisión.

En diversos lugares de los Estados Unidos se han llevado a cabo con éxito ensayos de irradiación de carburos de uranio-plutonio mezclados, alcanzándose en algunos de ellos más de 13×10^{20} fisiones/cm³ (43 600 MWd/t). En otros ensayos en curso, se ha fijado como meta exposiciones que superan a las 27×10^{20} fisiones/cm³ (91 000 MWd/t). Como complemento de estos experimentos con combustibles encaminados a desarrollar la tecnología de los reactores refrigerados por sodio, se realizan estudios sobre sus propiedades físicas y térmicas y sobre su compatibilidad con los materiales de revestimiento.

в которых плутоний является специфическим продуктом, нелогично настаивать на сжигании плутония *in situ* или выдерживать его в хранилищах неопределенно долгое время.

Технология изготовления керамического топлива разрабатывается различными ядерными центрами в зависимости от специфики каждого центра. Процессы, применяемые к топливу из двуокисей урана и плутония, включают совместное осаждение, механическое смешивание, прессование и спекание, горячую штамповку, вибрационное уплотнение и ударное воздействие большой энергии. Последний способ является одним из новейших и наиболее усовершенствованных методов получения смешанных окисей высокой плотности, а также металлокерамических и других соединений с заданным составом. Разрабатываются также методы спекания, плавки и литья карбидов урана и плутония.

Изготовление в опытно-масштабном и испытательном тепловыделяющих элементов из смешанных окисей выдвинуло на первый план проблемы, связанные с применением обычного промышленного оборудования. В некоторых случаях загрязнения, введенные в поток изготавливаемого топлива таким оборудованием, приводили к разрушению тепловыделяющих элементов. В настоящее время вопросы удержания топлива, потерь и измерения критичности разработаны довольно хорошо.

Повышенное внимание уделяется применению новых методов изготовления топлива, к частично очищенному и облученному топливу из урана и плутония, а также к разработке новых тепловыделяющих элементов, например, таких, которые могут быть повторно обогащены, обновлены и переоблучены без необходимости полной химической переработки. Помимо этого, сейчас изучаются способы продления полезного срока службы тепловыделяющих элементов путем чередования их установки в реакторах на тепловых и быстрых нейтронах. Достигнуты благоприятные предварительные результаты.

Наряду с успешным исследованием других, кроме окиси, топливных композиций данные по изготовлению, облучению и фундаментальным исследованиям окисей развивались намного быстрее. Так, за 1963 год были облучены буквально целые тонны смесей окиси плутония и урана по сравнению с несколькими десятками килограммов смешанных карбидов или только несколькими килограммами других составов.

Влияние добавок плутония на свойства урана частично известно. По-видимому, окис урана и плутония в общем пригодны для применения на атомных электростанциях как с реакторами на тепловых, так и на быстрых нейтронах. Окись плутония подвергали облучению свыше $66 \cdot 10^{20}$ делений/см³ ($200\,000$ Мвт \times сутки/г) при мощности выделения тепла, значительно превышающей мощность тепловыде-

ления в реакторах на быстрых нейтронах. Двуокись урана, содержащую 20 вес. % PuO₂, подвергали облучению до $33 \cdot 10^{20}$ делений/см³ ($100\,000$ Мвт \cdot сутки/г), в результате чего были получены важные данные о выделении газообразных продуктов деления и о перемещении топлива. Проведены испытания переходных энергетических уровней, превышающих в несколько сот раз нормальную рабочую энергию. Изменения радиоактивности под влиянием температуры, сегрегация топлива, движение продуктов деления и эффекты расплавления еще требуют дальнейшего изучения.

Испытания с облучением смеси карбида урана и плутония были успешно проведены на различных ядерных установках США, некоторые из них характеризовались выгоранием свыше $13 \cdot 10^{20}$ делений/см³ ($43\,600$ Мвт \cdot сутки/г). Другие проводимые в настоящее время испытания преследуют цель облучения такой смеси до $27 \cdot 10^{20}$ делений/см³ ($91\,000$ Мвт \times сутки/г). Эти опыты с топливом для совершенствования технологии реактора с натриевым охлаждением сопровождались изучением его физических и тепловых качеств и совместности с материалами оболочки.

A/236 Estados Unidos de América

Combustibles cerámicos de uranio-plutonio

por E. A. Evans et al.

Los estudios sobre elaboración e irradiación de combustibles cerámicos de uranio-plutonio para reactores térmicos y rápidos han cobrado considerable impulso en estos últimos años. La cantidad de dichas combustibles irradiada en los Estados Unidos durante el año 1963 fue el doble de la de 1962 y se espera que vuelva a duplicarse en 1964.

Se ha demostrado que los elementos combustibles que contienen plutonio pueden elaborarse en instalaciones a escala experimental, en condiciones de seguridad y a un coste poco superior al de la fabricación de los elementos de uranio. Por ejemplo, el coste de producción de elementos combustibles de UO₂ con un 1% en peso de PuO₂ es menos del 10% mayor que el de los elementos de UO₂. Por lo tanto, para aquellos reactores en los que el plutonio ofrece ventajas exclusivas, ya no es lógico discutir si el plutonio debe irradiarse siempre *in situ* o almacenarse indefinidamente.

En diversas instalaciones se trata de perfeccionar la tecnología de la fabricación de acuerdo con sus respectivos intereses específicos. Los procesos aplicados en la fabricación de los combustibles de UO₂-PuO₂ incluyen la coprecipitación, mezcla mecánica, prensado y sinterización, estampado, compactación por vibración y por impacto a alta energía. Esta última técnica constituye el medio perfeccionado más reciente para obtener mezclas de óxidos de la mayor densidad, así como otros compuestos y cermetes de composición conocida. Actualmente se prosigue el

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/236 États-Unis d'Amérique

Combustibles céramiques uranium-plutonium
par E. A. Evans et al.

Les études concernant la préparation et l'irradiation des combustibles céramiques uranium-plutonium destinés à des réacteurs thermiques et rapides ont rapidement pris beaucoup d'ampleur au cours des dernières années. La quantité de combustible de ce type irradiée aux États-Unis en 1963 a été le double de la quantité irradiée en 1962 et l'on pense que ce volume doublera encore en 1964.

On a montré qu'il est possible de fabriquer à l'échelle pilote des éléments combustibles contenant du plutonium, en toute sécurité et à un prix à peine supérieur à celui de la fabrication d'éléments à l'uranium. Par exemple, la fabrication d'éléments combustibles à UO_2 contenant 1% en poids de PuO_2 coûte moins de 10% de plus que pour UO_2 . Pour les réacteurs dans lesquels le plutonium présente des avantages particuliers, il ne semble donc plus logique de continuer à prétendre que le plutonium doit toujours être brûlé *in situ* ou stocké indéfiniment.

La technologie de la fabrication est mise au point en plusieurs endroits, en fonction de préoccupations particulières. Les procédés utilisés pour UO_2 - PuO_2 comprennent la coprécipitation, le mélange mécanique, la compression et le frittage, le martelage, le compactage par vibration, et l'impact à haute énergie. La dernière technique constitue la méthode la plus récente pour préparer les oxydes mixtes les plus denses, d'autres composés et des cermets de composition connue. On étudie le frittage ainsi que la fusion et la coulée de UC- PuC .

La production à l'échelle pilote et les essais d'éléments combustibles à oxydes mixtes ont mis en évidence les problèmes posés par l'utilisation d'installations industrielles classiques. Dans quelques cas les impuretés introduites par ces installations au cours de la fabrication du combustible ont provoqué des incidents sur les éléments combustibles. Le combustible retenu dans l'appareillage, les pertes et les mesures de contrôle de criticité sont maintenant bien au point.

On s'efforce d'adapter les récentes méthodes de fabrication à des combustibles uranium-plutonium irradiés et partiellement décontaminés, et de mettre au point de nouveaux éléments combustibles tels que ceux que l'on peut réenrichir à plusieurs reprises ou rajeunir et irradier à nouveau sans traitement chimique complet. De plus, on étudie différentes possibilités de prolonger la vie utile d'un élément combustible, par exemple en l'utilisant alternativement dans des réacteurs thermiques et rapides. Les premiers résultats sont encourageants.

Malgré les résultats intéressants obtenus avec des composés autres que les oxydes, les données de fabrication et d'irradiation et les résultats des études fon-

damentales sur les oxydes ont été réunis et examinés plus rapidement. Par exemple, on a irradié l'année passée des tonnes d'oxyde mixte plutonium-uranium, mais quelques dizaines de kilogrammes seulement de carbures mixtes et quelques kilogrammes au plus d'autres composés.

On connaît partiellement l'effet sur les propriétés des composés d'uranium d'additions de plutonium, et les oxydes uranium-plutonium semblent, d'une façon générale, capables de fonctionner correctement dans les réacteurs thermiques ou rapides des centrales actuellement étudiées. On a irradié de l'oxyde de plutonium à des taux dépassant 66×10^{20} fissions/ cm^3 (200 000 MWj/t), à des flux thermiques dépassant ceux que l'on pense atteindre dans les réacteurs rapides. De l' UO_2 contenant 20% en poids de PuO_2 a été irradié avec succès jusqu'à 33×10^{20} fissions/ cm^3 (100 000 MWj/t) et on a obtenu des renseignements importants sur le dégagement des gaz de fission et le réaménagement du combustible. On a fait des essais d'excursions à plusieurs centaines de fois la puissance normale de fonctionnement. Les effets de réactivité en fonction de la température, la ségrégation du combustible, le déplacement des produits de fission et les effets de fusion doivent encore être étudiés.

Des essais d'irradiation de carbure mixte uranium-plutonium ont été réalisés avec succès dans différents centres aux États-Unis, certains à plus de 13×10^{20} fissions/ cm^3 (43 600 MWj/t). D'autres essais en cours doivent atteindre des irradiations dépassant 27×10^{20} fissions/ cm^3 (91 000 MWj/t). Ces études de combustible, dans le cadre de la technologie des réacteurs refroidis au sodium, sont complétées par l'étude des propriétés physiques et thermiques et de la compatibilité avec les matériaux de gainage.

A/236 США

Керамические топлива из урана и
плутония

Э. А. Эванс et al.

За последние годы быстро развивались производство и исследование под облучением керамических топлив из урана и плутония для реакторов на тепловых и быстрых нейтронах. Количество такого топлива, облученного в США в 1963 году, было в два раза больше, чем в 1962 году. Ожидается, что в 1964 году оно снова удвоится.

Показано, что тепловыделяющие элементы, содержащие плутоний, можно изготавливать на опытной установке по стоимости несколько выше стоимости изготовления тепловыделяющих элементов из урана. Так, стоимость изготовления тепловыделяющих элементов из UO_2 , содержащих 1 вес. % PuO_2 , менее чем на 10% дороже стоимости изготовления тепловыделяющих элементов из UO_2 . Поэтому для реакторов,

Technology is developed for preparing sintered uranium-plutonium oxide and carbide pellets. Mechanically packed particle, uranium-plutonium oxide and carbide fuel elements are both technically and economically feasible. Statistically significant numbers of large, power-reactor size, swaged or vibrationally compacted uranium-plutonium oxide fuel elements were operated successfully to more than 1.7×10^{20} fissions/cm³. Tests of deliberately defected elements and in-service failed elements revealed no catastrophic washout or waterlogging problems.

Novel uranium-plutonium fuel element concepts now being explored promise radically reduced fabrication costs and unique fuel performance advantages. Preliminary irradiation tests on alternate fuels such as nitrides, sulfides, borides, $\beta\text{Pu}_2\text{O}_3$, and refractory cermets are encouraging.

Irradiation of uranium-plutonium ceramic fuels to more than 24×10^{20} fissions/cm³ revealed no unique fundamental problems.

Additional studies are being emphasized, particularly of fast reactor ceramic fuels at high exposure, to determine the extent and effect of fuel relocation at high temperature and the chemical and mechanical effects of continued operation after cladding failure.

Fabrication and irradiation of these fuel elements was completed without a serious contamination incident at any USA site.

REFERENCES

- Bloomster, C. H., and Widrig, R. D., *Trans. Am. Nucl. Soc.*, 6, 395 (1963).
- Bailey, W. J., *The Plutonium Handbook - A Guide to the Technology* (Wick, O. J., ed.), Chapter 23, *Inspection*, to be published (1965).
- Burnham, J. B., *Report of The Task Force on AEC Plutonium Fuels Capability*, HW-77689 (1963).
- Johnson, A. A., Crawley, J. E., Hoffmann, J. M., Huntoon, R. T., and Orth, D. A., *Commercial Fabrication of Plutonium Fuel*, DP-838 (1963).
- Macherey, R. E., Alter, H. W., and Shoudy, A. A., *Fabrication of Solid Fuels for Fast Reactors*, P/238, Vol. 10, these Proceedings.
- Cadwell, C., Ehrlich, G., Goodman, J. and Krake, H., *Trans. Am. Nucl. Soc.*, 6, 394 (1963).
- Puechl, K. H., *Progress Report for the Period July 1 Through September 30, 1962*, NUMEC P-102 (1962).
- Thomas, I. D., *Proceedings: Plutonium as a Power Reactor Fuel* (Dawson, F. G., ed.), HW-75007, 6.1-6.15 (1962).
- Brite, D. W. and Sump, K. R., *Ceramics Research and Development Operation, Quarterly Report, January-March, 1963*, HW-76301, 3.1-3.13 (1963).
- Johnson, T. et al., *Uranium and Plutonium Carbide Developments at Argonne National Laboratory*, 4th Uranium Carbide Conference, E. Hartford, Connecticut, May, 1963. Division of Technical Information, ORNL.
- Freshley, M. D., *The Plutonium Handbook - A Guide to The Technology* (Wick, O. J., ed.), Chapter 20, *Irradiation Behavior of Plutonium Fuels*, to be published (1965).
- Roake, W. E., *Radiation Damage in Reactor Materials*, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria 429 (1963).
- Sodium Cooled Reactor Program - Fast Ceramic Reactor Development Program, 7th Quarterly Report, April-June, 1963* (Leitz, F. J., ed.) Geap 4300 (1963).
- Sodium Cooled Reactor Program - Fast Ceramic Reactor Development Program, 8th Quarterly Report, July-September 1963* (Leitz, F. J., ed.), GEAP-4382 (1963).
- Bailey, W. J. and Chikalla, T. D., *Trans. Am. Nucl. Soc.*, 6, 350 (1963).
- Kazi, A. and Rosen, S., *Trans. Am. Nucl. Soc.*, 6, 256 (1963).
- Strasser, A., Cihl, J., Sheridan, W. and Storhock, V., *Irradiation Behavior of Solid Solution Uranium Plutonium Carbides*, AIME Symposium on Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology (1964) (to be published).
- Ceramics Research and Development Operation, Quarterly Report, July-September, 1963*, HW-76303 (1964).
- Gerhart, J. M., *Post-Irradiation Examination of a PuO₂-UO₂ Fast Reactor Fuel*, GEAP-3833 (1961).
- Carver, J. G., *Proceedings: Plutonium as a Power Reactor Fuel* (Dawson, F. G., ed.), HW-75007 D5.1-D5.4 (1962).
- Kittel, J. H., Neimark, L. A., Carlander, R., Kruger, O. L., and Lied, R. C., *Preliminary Irradiations of PuC and UC-PuC*, ANL-6678 (1963).
- Goldsmith, S., *Ceramics Research and Development Operation, Quarterly Report, July-September, 1963*, HW-76303 3.19-3.21 (1964).
- Tucker, P. A., Jones, L. V. and Wittenberg, L. J., *Nuclear Reactor Chemistry, Second Conference, 1961*, TID-7622, 86 (1962).
- Millhollen, M. K., Horn, G. R. and Bates, J. L., *Erosion Resistance of Swaged UO₂ Following an In-Reacto Fuel Rod Cladding Failure*, HW-70315 (1961).
- O'Neill, G. L., Novak, P. E., Johnson, M. L. and Baily, W. E., *Experimental Studies of Sodium Logging in Fast Ceramic Reactor Fuels*, GEAP-4283 (1963).
- Oak Ridge National Laboratory Status and Progress Report - February, 1964*, ORNL-3590, 6 (1964).
- Eschbach, E. A. and Goldsmith, S., *Nucleonics* 21, 48 (1963).
- Flaherty, W. J., *Ceramics Research and Development Operation, Quarterly Report, October-December, 1963*, HW-76304 (1964).
- Freshley, M. D., Hauth, J. J., Sharp, R. E. and Allen, C. H., *Ceramics Research and Development Operation, Quarterly Report, January-March, 1964*, HW-81600 (1964).
- Hennig, R. J. and Nail, J. H., *Progress Report on Fuel Re-Use, II: Analysis of Four Fast-Thermal Reactor Complexes*, HW-81282 (1964).

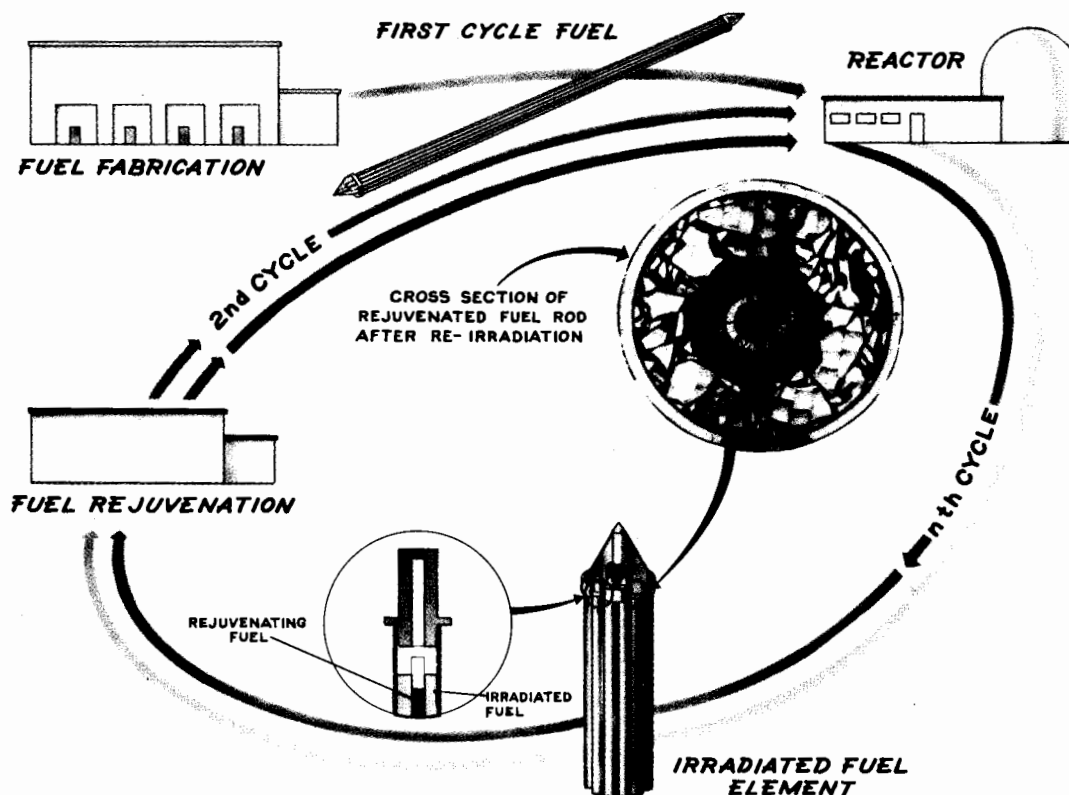


Figure 7. Fuel element rejuvenation concept

Although unirradiated uranium, thorium, and plutonium carbides hydrolyze readily and thus are not ordinarily suggested for water cooled reactors, recent tests indicate that irradiated fuel is nearly unreactive in water at 25 to 100 °C [26]. ($U_{0.8}Pu_{0.2}$)C irradiated to 7.5×10^{20} fissions/cm³ was nearly passive in 80 °C water. PuC irradiated to 0.4×10^{20} fissions/cm³ was passive in water and for 2 h in refluxed 13.2 molar HNO₃.

Effect on fuel element design

The excellent performance of uranium-plutonium ceramic fuels leads to novel fuel element designs. Computer studies show that more effective utilization of plutonium and uranium can be achieved in thermal reactors by extensive dilution with non-fissionable material [27]. The high self-shielding of plutonium in thermal environments is reflected in fuel elements being evaluated in which plutonium is simply added to compacted particle or hollow-pellet fuel rods as an axial Pu-Zr alloy wire [28]. The alloy wire reacts with the surrounding oxide without melting or slumping, and the plutonium becomes uniformly distributed throughout the molten central zone.

Separation between old plutonium used in the fuel and the new plutonium generated during irradiation is achieved in a UO₂ fuelled, internally cooled, multi-tube fuel element with recycled PuO₂ contained in rods inserted axially in each of the cooling tubes [29]. An additional advantage is a moderate hardening of the spectrum in which the

rods are irradiated that may provide enhanced Phoenix effect* and longer useful life.

Uranium-plutonium ceramic fuel, irradiated in a thermal reactor until its reactivity is limited by burn-up of the fissionable atoms and accumulation of neutron poisons, can be rejuvenated by irradiation in a fast reactor blanket to increase the fissionable content of the fuel [30]. Subsequently it can be re-irradiated in the thermal reactor. Tests of this concept are under way.

Another tested fuel element rejuvenation concept is shown in Fig. 7.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

Safe fabrication of uranium-plutonium ceramic fuel elements for thermal reactors has been demonstrated with multi-tonne quantities. The incremental fabrication cost due to the use of plutonium is sufficiently small that arguments for using plutonium only in the fuel element in which it was formed, or for storing it indefinitely, have become less convincing.

Uranium-plutonium oxide fuel elements for thermal reactors are now routinely fabricated on a semi-works scale with nominal care taken to avoid most impurities other than halides, moisture, and hydrocarbons (a situation not unlike that existing in the fabrication of uranium oxide fuels). Improved analytical methods for impurities were developed. More studies are needed.

* Exploitation of ²⁴⁰Pu as a fertile poison for reactivity control.

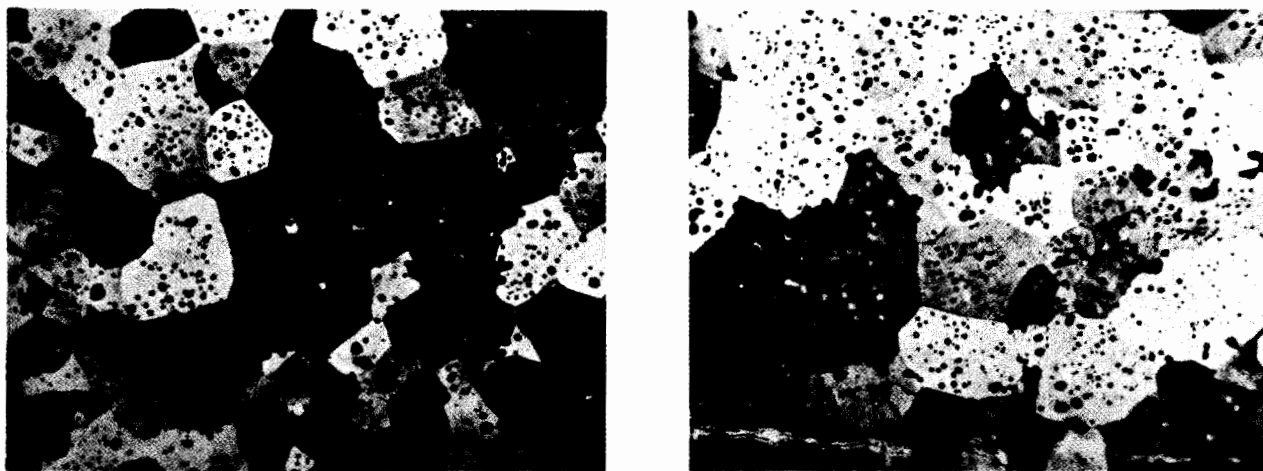


Figure 6. $(U_{0.8}Pu_{0.2})C_{0.95}$ microstructure. Left: Pre-irradiation, $(200\times)$ 2 000–4 000 ppm oxygen; Right: Post-irradiation, $(200\times)$ 5.0×10^{20} fissions/cm³

diated to 1.63×10^{20} fissions/cm³, maximum, at rod powers to 950 W/cm [11]. Increased plasticity over that of $(U,Pu)O_2$ was observed. As much as 70% of the fission gases was released. One capsule failed during irradiation by expansion caused by melting of 20% of the fuel. No evidence of reaction between the cooling water and the fuel was observed.

Sintered MgO-2.71 wt% PuO₂ and MgO-12.95 wt% PuO₂ pellets (86-92% TD) were irradiated to 1×10^{20} fissions/cm³, maximum, at rod powers to 1 650 W/cm [11]. Because of the relatively high thermal conductivity and reduced thermal gradient, MgO-PuO₂ does not crack as extensively as does $(U,Pu)O_2$, and is capable of higher heat ratings without excessive center temperatures. Rejection of fission products and plutonium from the large columnar grains occurred in specimens irradiated at the higher heat ratings.

Sintered ThO₂-PuO₂ pellets (2.33 to 18.48 wt% PuO₂) were irradiated to 2.3×10^{20} fissions/cm³, maximum, at rod powers between 500 and 1 200 W/cm [11]. Center temperatures ranged between 1 800 and 2 800 °C, well above the 2 260 °C melting point of some specimens. Microstructures after irradiation suggest that the effective thermal conductivity of ThO₂-8.8 wt% PuO₂ is lower than that of UO₂.

Post-failure behaviour

The post-failure behaviour of uranium-plutonium fuel rods under prototype power reactor conditions appears to be no different than that of similarly irradiated UO₂ fuel elements [24]. Thirty particle-containing UO₂-PuO₂ fuel rods of more than 2 100 irradiated in the PRTR failed by severe localized hydriding, embrittlement and loss of Zircaloy cladding fragments. These incidents were directly traceable to impurities in the fuel. No significant loss of fuel into the reactor primary coolant was observed and no reactor operating difficulties were reported. In many instances the release of fission products was

first observed during post-reactor-shutdown depressurization.

Studies of deliberately defected, particle-containing fuel rods in the PRTR Fuel Element Rupture Test Facility were initiated in early 1964. Previously irradiated fuel elements, deliberately defected with 0.16-cm-diameter holes, lost no significant amount of fuel when pressure and power cycled during irradiation. Steady state fission product release was comparable with that observed earlier from a defected Al-Pu spike element, but power cycling bursts were approximately 25 times greater. Washout of particles was not severe partly because in-reactor sintering occurred during early irradiation. Sintering at bulk fuel temperatures of only 300 to 400 °C is apparently caused by the cumulative effects of repeated, very high local temperatures associated with individual fission events.

Tests of $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ fast reactor fuels in deliberately defected cladding indicate that sodium logging is not a serious problem [25]. A non-defected capsule containing sintered pellets in which a 0.14 cm diameter center void was filled with sodium suffered no change in dimensions during irradiation at 820 W/cm. An initial excursion to 908 W/cm may have caused fuel melting. Evidence of a sodium-fuel chemical reaction was found near the cladding. There were no detectable changes in a non-defected control specimen other than a typical central void, and columnar and equiaxed grains. A similar capsule, deliberately defected with a 0.013 cm diameter hole, was power cycled 100 times to 820 W/cm in sodium. Slight expansion of the cladding was the result of fuel ratchetting. Entrance of sodium into the capsule enhanced heat transfer and lowered fuel temperatures, only equiaxed grains were formed. Sodium-fuel interaction was again observed. However, out-of-reactor exposure of irradiated samples to static sodium at 650 °C caused only slight grain boundary attack. Fuel containing excess oxygen is more readily attacked.

127 UO₂-PuO₂ elements, 68 UO₂ elements, and 75 spike assemblies of nonsegmented, 2.45 m long, Al-2%Ni-1.8%Pu alloy rods in nonbonded Zircaloy cladding. Performance of these elements was excellent at rod powers to 490 W/cm, and to maximum burn-ups of 0.76×10^{20} fissions/cm³ of Al-Pu and 1.7×10^{20} fissions/cm³ of swaged UO₂. On March 3, 1962, gradual conversion to a uniform loading was begun by introducing four 19-rod clusters containing swaged, incrementally loaded UO₂-0.48 wt% PuO₂. Gamma scanning assured that no local plutonium concentration was sufficient to cause hot spots in excess of the permissible maximum point surface heat flux (126 W/cm²).

Fuel elements containing vibrationally compacted, incrementally loaded UO₂-0.48 wt% PuO₂ were later introduced into the PRTR. Other elements included several pellet rods. Two mixed oxide elements currently in the reactor contain recycled PuO₂ recovered from irradiated Al-Pu elements.

Fuel elements now being charged into the PRTR contain swaged or vibrationally compacted, impacted UO₂-1 wt% PuO₂ particles. Exposures of the mixed oxide elements currently in the PRTR are 1.7×10^{20} fissions/cm³, maximum, and 1.0×10^{20} fissions/cm³, average with rod powers to 490 W/cm.

A plutonium recycle fuel element test was conducted in the VBWR as part of the Euratom/AEC Program [20]. The bottom quarter of a 16-rod fuel element contained sintered pellets of UO₂-1.5 wt% PuO₂ (17%²⁴⁰Pu, 3%²⁴¹Pu). The center of this fuel successfully achieved 1.5×10^{20} fissions/cm³.

Fuels tested under advanced conditions

Pelleted and particle-containing mixed oxide fuel capsules were irradiated to as much as 24×10^{20} fissions/cm³, at rod powers to 1 650 W/cm [11, 19]. Few differences were observed from the performance of UO₂ fuels operated under similar conditions. Fission gas release data (Fig. 5) indicate no obvious correlation with composition or burn-up, but a rising trend is noted at greater rod powers. Values are more scattered for low density swaged fuel than for pelleted fuel, and an improvement at high heat ratings is apparent. No major discontinuity in fuel performance was noted as a function of increasing burn-up or power density.

Transient overpower tests of (U,Pu)O₂ were conducted in the TREAT reactor [13-14]. Pellets clad in 0.64 cm od with 0.038 cm wall stainless steel, preheated to 430 °C and subjected to two transients to approximately 1 750 °C and 2 700 °C developed no cladding distortion. A second specimen reached $3\,600 \pm 280$ °C, peak, (3 300 °C average) with only a slight bow and no significant diameter increase. Extensive center void formation, axial fuel movement, and bridging of the molten fuel occurred. A gross damage threshold due to fuel vapour pressure was estimated at 3 900 °C peak fuel temperature.

Irradiation performance of pelleted or vibrationally compacted uranium-plutonium carbides is

encouraging. Dimensional changes are small, fission gas release is low, and there are no significant changes in microstructures. High power, high burn-up irradiations were conducted only in thermal fluxes. A few low-power capsules were irradiated in the fast flux of EBR-1.

Irradiation of arc-cast mixed carbides (17-28 wt% Pu, 4.2-5.7 wt% C) has been limited to 0.25×10^{20} fissions/cm³ at low rod power. Pellets, NaK bonded in stainless steel cladding, survived irradiation at a maximum fuel temperature of 490 °C with less than 1.6% density change and less than 0.24% fission gas release [21].

High density, sintered (U_{0.8}Pu_{0.2})C_{0.95} was irradiated to 12×10^{20} fissions/cm³, maximum, at peak rod powers of 760 W/cm [17]. Pellets made with carbon-reduced (U-Pu)C were stable in thermal reactors at 935 to 1 175 °C fuel centerline temperatures, at rod powers between 330 and 535 W/cm. Fuel density changes ranged to 5.1%, and fission gas release was less than 1.5%. One specimen, a portion of which melted, released 12.7%. No fuel-cladding reactions were noted with helium bonded niobium or type 316 stainless steel cladding. Reactions were observed with 316 stainless steel opposite fuel cracks and pellet interfaces where sodium had penetrated cladding failures. Changes in the fuel microstructure were few (Fig. 6) with slight porosity increase noted at high burn-up. Slight redistribution of higher carbides could not be correlated with experimental conditions. Density of 96% TD pellets made with nickel sintering aids decreased 1.7% at 330 to 350 W/cm and 5% at 400 to 450 W/cm. Density changes appeared independent of burn-up. Additional sintered specimens are being irradiated to 24×10^{20} fissions/cm³.

Vibrationally compacted UC-20 wt% PuC was irradiated to 6.2×10^{20} fissions/cm³, maximum, at 350 W/cm, peak, in type 304 stainless steel and in Nb-1% Zr cladding alloys of EBR-II fuel pin diameter (0.442 cm) [21]. Post-irradiation examination revealed negligible dimensional changes. Fission gas release was highly dependent on stoichiometry, overshadowing any effect of temperature. Mixtures containing PuC with 3.4 wt% carbon released 21% of the fission gases and those containing PuC with 6.42 wt% carbon released less than 5%. Six additional capsules are being irradiated to 27×10^{20} fissions/cm³.

Few irradiations of plutonium-containing cermets have been reported. PuO₂-stainless steel and (U,Pu)O₂-stainless steel cermets are being irradiated [22]. Other plutonium-containing cermets being evaluated include PuN-Pu, PuN-W, and PuS-W. Such fuels are of interest for advanced high temperature reactor applications.

Plutonium-bearing oxide glass fibres or microspheres have been considered as potential fuels for chemo-nuclear reactors. However, low temperature irradiation was rapidly destructive [23].

Sintered ZrO₂-1.93 wt% PuO₂ and ZrO₂-9.76 wt% PuO₂ pellets (91% TD) were successfully irra-

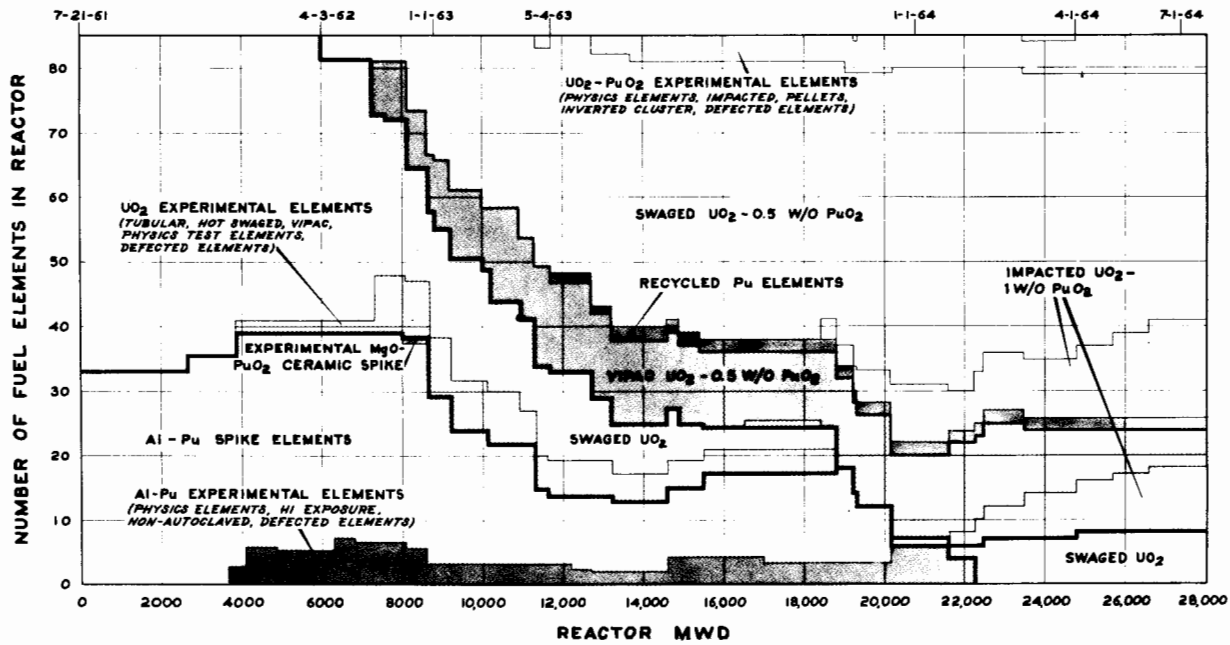


Figure 4. PRTR fuel element history

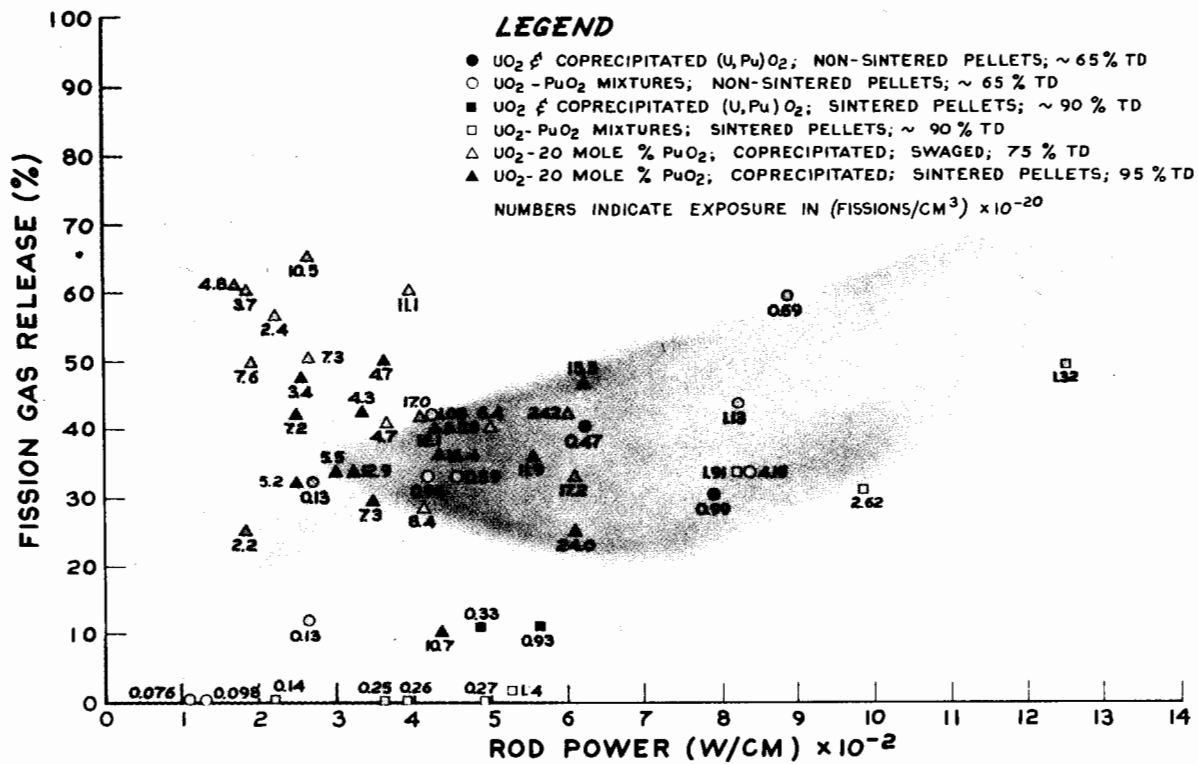


Figure 5. Fission gas release from uranium-plutonium oxides

PuC-TaC, PuC-ZrC, and PuC-WC. Impacted (U,Pu)O₂-stainless steel cermet are being irradiated, as well as PuN-Pu, PuN-W, and PuS-W [18].

Figure 3 summarizes irradiation tests of uranium-plutonium ceramic fuels in the United States [11, 17, 19]. The bulk of this experience was acquired in the Plutonium Recycle Test Reactor (PRTR) where more than 7 200 kg of UO₂-0.48 wt% PuO₂ and UO₂-1 wt% PuO₂ have been irradiated. An additional

35 kg of mixed oxides is represented as capsules and small test elements. A smaller quantity, approximately 1 kg of mixed uranium-plutonium carbides and other uranium-plutonium compounds, is included.

Fuel element performance under current power reactor conditions

More than 270 Zircaloy-clad fuel elements have been irradiated in PRTR (Fig. 4). These include

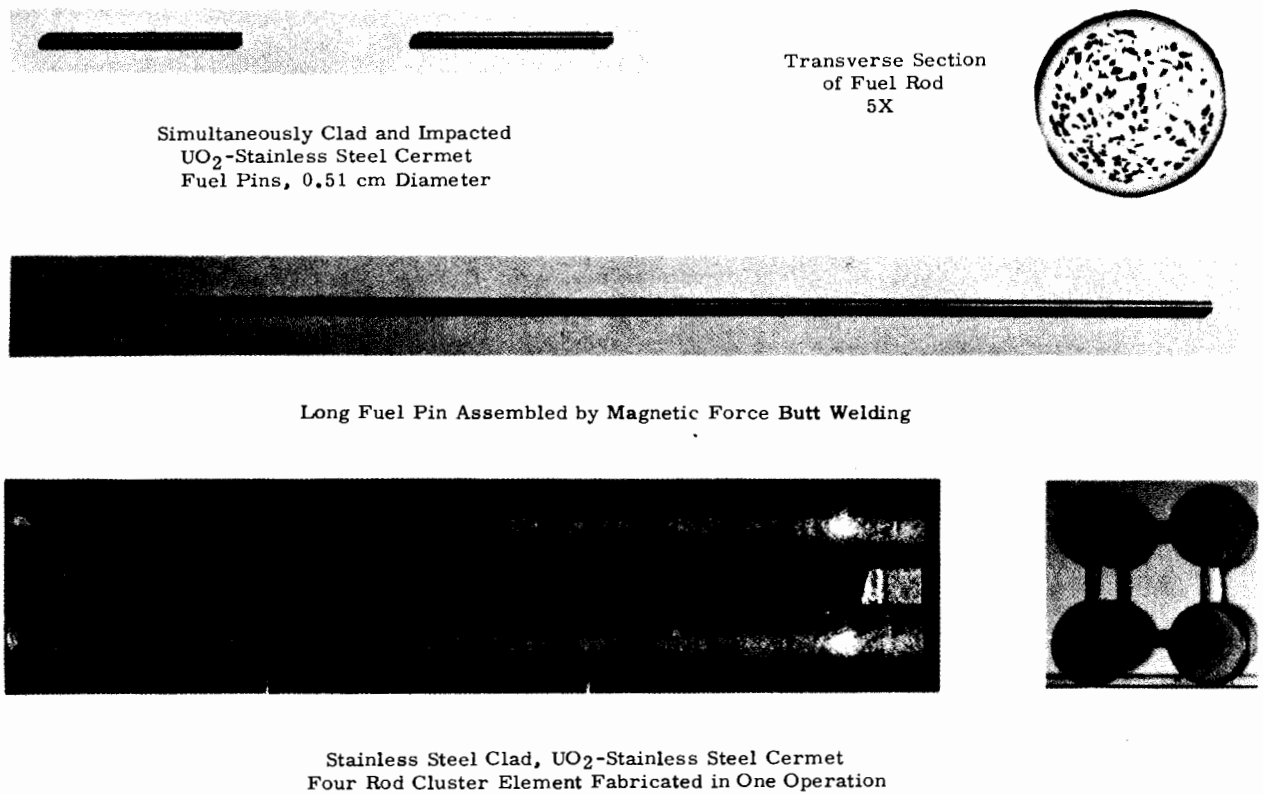


Figure 2. Stainless steel- UO_2 cermet fuel elements made by high energy impaction

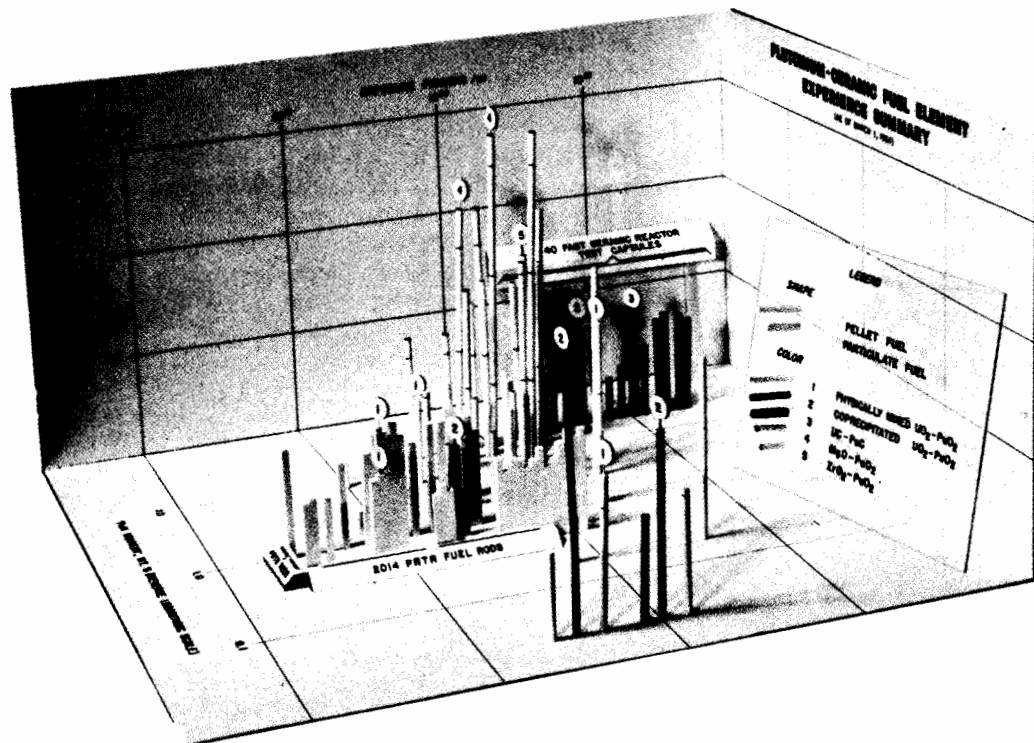


Figure 3. Uranium-plutonium ceramic fuel irradiation tests in the United States of America

arc and induction coupled plasmas. Stoichiometric particles without internal voids are obtained [7].

Loading of UO_2 - PuO_2 mixtures into fuel rods risks axial and radial segregation of the PuO_2 . Gross segregation can be minimized at low cost by an incremental loading technique [8]. Local segregation that ordinarily occurs within increments can be accommodated in the thermal design of the fuel rod. More uniform enrichment is desirable to permit greater rod power within a given surface heat transfer limit.

Coprecipitated $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ or UO_2 - PuO_2 can be densified by high energy rate impaction [9]. As much as 2×10^{12} dyne cm is expended in impacting approximately 6.8 kg of fuel to greater than 99% theoretical density (TD). A major advantage is the fixing of the plutonium distribution established in the blended powders. Segregation during later comminution, sieving, and swaging or vibrational compaction is minimized or avoided. More than 1 500 kg of UO_2 - PuO_2 containing 0.5 to 1.5 wt% PuO_2 were fabricated by impaction, as well as smaller amounts of PuO_2 , other refractory compounds, and cermets.

Tools for impaction comprise punch and die sets to 4 inch diameter made of H-13 tool steel or cobalt-bonded tungsten carbide. Fuel to be impacted is double canned to avoid equipment contamination. Although cans occasionally break, only minor decontamination is required. Cans of blended UO_2 - PuO_2 powders are welded shut and outgassed through a porous metal filter while being heated to 1 200 °C for impaction at approximately 17 500 kg/cm². Fuel is then broken from the container, crushed, and sized to provide the optimum particle size distribution for compaction in cladding assemblies.

Impaction provides a superior method for making cermet or dispersion fuelled bodies of a variety of shapes difficult or impossible to fabricate by other methods. Through proper die design, pellets, cylinders, grids, tubes, etc. can be simultaneously clad and compacted to near theoretical density. This appears particularly adaptable to fabricating fuel pins for fast reactors (Fig. 2).

Uranium-plutonium carbides

The principal methods of fabricating $(\text{U,Pu})\text{C}$ in the United States are carbon reduction of oxides followed by cold pressing and sintering, and arc melting of elements or carbides followed by casting or by crushing and vibrational compaction [5].

Carbon reduction appears adaptable to economical mass production using low cost raw materials. Good plutonium homogeneity and control of carbon content are achieved. Plutonium losses during fabrication are not yet consistent. The easily oxidizable pyrophoric product requires special care in fabrication.

Arc melting requires less stringent atmosphere control, involves higher cost raw materials, and produces a larger grain size than that achieved by sintering. Oxygen levels are 0.025 to 0.2 those found

in sintered pellets. Carbon content is difficult to control and plutonium losses are high in vacuum at the high melting temperatures.

Addition of carbon to a solution of uranium in liquid alloys of zinc and magnesium precipitates the carbide [10]. Unresolved problems exist in the coprecipitation of uranium and plutonium carbides.

Powders from any of the three processes can be cold pressed and sintered to make pellets. Three important factors in achieving high densities are small particle size, oxidant-free atmosphere, and the use of nickel sintering aids.

EVALUATION

Although many out-of-reactor studies of plutonium fuels are being conducted, relatively few advanced irradiation test results are available. Most advanced in-reactor evaluations have involved small capsules. Sorely needed are more extensive performance tests of plutonium-bearing fuel elements under prototypic power reactor conditions, including those of fast reactors.

Uranium-plutonium oxide has received more attention than any other plutonium-containing ceramic because of the anticipated similarity with the widely used UO_2 and because of its utility in both thermal and fast reactors. No experimental evidence indicates significant change of the irradiation behaviour of UO_2 as a result of adding PuO_2 [11]. Fission gas releases and irradiation induced micro- and macro-structures, cracking patterns, porosity, relocation, and metallic inclusions are comparable. Minor differences in irradiation behaviour of UO_2 and mixed oxide fuels of higher plutonium concentrations should be expected because of the alteration of radial temperature profiles caused by the plutonium self-shielding. There is evidence of greater plasticity of $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ during irradiation. Although sophisticated experiments are lacking, the addition of PuO_2 appears to have no serious effect on the effective thermal conductivity of UO_2 . Interdiffusion forms solid solutions between UO_2 and PuO_2 particles during irradiation. Contrary to earlier reports [12], more recent, improved analyses indicate only minor or undetectable migration of plutonium during irradiation [13-15]. Gross migration of the more volatile fission products occurs during high temperature irradiation.

Irradiations of PuO_2 in combination with zirconia or magnesia demonstrated satisfactory performance of these spike-enrichment fuels. Thoria-plutonia is being evaluated for crossed progeny thermal reactor cycles [11].

The advantages of other oxides of plutonium such as $\beta\text{Pu}_2\text{O}_3$ are being investigated [11].

Of the alternative uranium-plutonium ceramic fuels, $(\text{U,Pu})\text{C}$ has been examined most extensively [16-17]. It has greatest potential utility in liquid metal cooled fast breeder reactor systems. Preliminary irradiation tests are being conducted on other refractory fuels, including UN-PuN, ThN-PuN,

Uranium-plutonium ceramic fuels

By E. A. Evans,* W. E. Roake,* F. J. Leitz** and A. Strasser***

The purpose of this paper is to review the status and trends of uranium-plutonium ceramic fuel technology in the United States.

Test of uranium-plutonium ceramic fuels to exposures in excess of 24×10^{20} fissions/cm³ reveal no fundamental limitations unique to plutonium-containing ceramic fuels. Little experience has been obtained with fuels other than oxides; however the number of experiments is rapidly increasing.

Although plutonium fuel technology is still embryonic, plutonium-containing power reactor fuel elements are being routinely fabricated by new and unique processes at costs less than 10% more than equivalent enriched uranium fuelled elements [1].

Fabrication processes for particle-containing fuel elements, originally inspired for plutonium ceramic fuels, are being rapidly adopted for uranium and thorium ceramic fuels. Conversely, the extensive technology developed for UO₂ permits extrapolation and more rapid development of plutonium-bearing fuels through their similarities.

Although the critical masses and health hazards associated with plutonium fuels are well known, the often overlooked, significant point is that contemporary instruments detect quantities of plutonium orders of magnitude smaller than permissible body burdens. Approximately 14 metric tons of plutonium-bearing fuel elements have been fabricated in the United States with no serious contamination of operating personnel.

FABRICATION

The principal difficulties encountered in semi-works-scale fabrication of uranium-plutonium oxide fuel elements were such commonplace events as the inadvertent introduction of water, halides, and hydrogenous organic impurities. With carbides, control of carbon content and oxidation can be troublesome. Extensive development of analytical and nondestructive testing methods was closely integrated with fabrication studies [2].

Uranium-plutonium oxides

Plutonium fuel fabrication capabilities in the United States were recently summarized and details of the processes reviewed [3-4].

* Hanford Laboratories, Richland, Washington.

** General Electric Company, San Jose, California.

*** United Nuclear Corporation, White Plains, New York.

Methods are developed for fabricating uranium-plutonium oxide sintered pellets from both physical mixtures and coprecipitated fuels [5-6]. Coprecipitation provides sinterable (U,Pu)O₂, but has cost disadvantages and requires precise control over many variables. Physical mixtures, less expensive to prepare, reduce the amount of plutonium fuel that must be handled through the entire process by allowing addition of the plutonium component to the UO₂ just prior to final fabrication steps. This is of lesser importance with fast reactor fuels of high plutonium content. Segregation of the uranium and plutonium in pellets sintered from physical mixtures is not easily controlled. Thus, unresolved fast reactor control requirements may dictate that pellets originate with coprecipitated mixed oxides.

Most of the uranium-plutonium ceramic fuel fabricated to date is in particle-containing fuel elements of several designs developed for thermal reactor studies (Fig. 1). Packed-particle fuel element fabrication methods are particularly amenable to uranium-plutonium ceramics because of versatility and low risk.

To obtain high bulk densities in swaged or vibrationally compacted fuel rods, dense particles of proper shape, size and frangibility are required.

Preparation of dense (U,Pu)O₂ particles by bulk fusion suffers from redistribution caused by the different vapour pressures of the two components, the tendency for UO₂ to reduce PuO₂, the addition of impurities from the fusion equipment, and the safety problems of an inherently dusty process. UO₂-20 wt% PuO₂ has been fused successfully in both

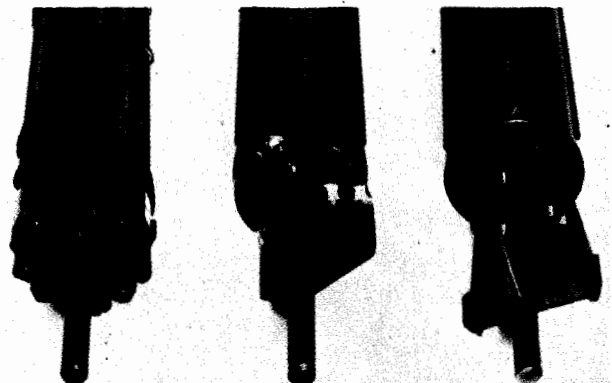


Figure 1. Uranium-plutonium ceramic fuel elements for thermal reactors

A/154 Reino Unido

Monocarburos como combustibles para reactores

por L. E. Russell et al.

El estudio de la preparación de U-C y (UPu)-C por reducción carbotérmica de UO_2 y $(UPu)O_2$ en vacío han llevado al desarrollo de nuevos procesos para la producción de carburos. Uno de ellos, que se ejecuta en corriente de argón, parece particularmente adecuado para la fabricación continua de un producto a partir del cual se pueden elaborar diversas formas de combustible por una variedad de técnicas.

En la actualidad es posible obtener pastillas de combustible de elevada densidad sinterizando carburos pulverizados, en atmósfera de argón o en vacío, a temperaturas próximas a $1500^\circ C$, siempre que el polvo sea suficientemente fino y se impida que reaccione con el agua o con el oxígeno. Si se vigila meticulosamente los materiales empleados, se mezclan polvos de diversos contenidos en carbono o se reducen con hidrógeno dichos polvos o las pastillas, es posible controlar con precisión la

composición del producto final. Además, se han obtenido barras de elevada densidad y composición cuidadosamente controlada por fusión de lobos de cuchara y colada por centrifugación, y se han estudiado los efectos que ejercen sobre el producto acabado los cambios en la técnica de fusión y el material a fundir. Las investigaciones se han completado con trabajos de compactación vibratoria, aglutinamiento por presión gaseosa y técnicas de fusión con haz de electrones. La memoria discute estos procesos desde el punto de vista de la preparación de combustibles para aplicaciones determinadas e informa sobre los cambios en el contenido de plutonio que se observan en los materiales de (UPu)-C durante la elaboración.

La memoria estudia las posibilidades que ofrecen los carburos como combustibles para reactores basándose en mediciones recientes de sus propiedades físicas y químicas, en determinaciones de equilibrios de fase y en su conocida resistencia a los efectos de la irradiación. Indica qué caminos se podrían seguir para mejorar esta última y presenta algunos datos sobre la preparación y las propiedades de carburos cementados y aglutinados, y de carburos consolidados con otros carburos en solución sólida.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/154 Royaume-Uni

Les monocarbures en tant que combustibles pour réacteurs

par L. E. Russell *et al.*

Des études de base sur la préparation de U-C et de (UPu)-C par réduction carbothermique de UO_2 et de $(UPu)O_2$ sous vide ont conduit à la mise au point de procédés nouveaux pour la préparation des carbures. Un des procédés, qui est effectué dans une atmosphère à circulation de gaz, tel que l'argon, semble convenir particulièrement bien pour la préparation en continu d'un produit qui se prête à la fabrication de combustibles de formes variées selon un certain nombre de techniques.

Il est maintenant possible de produire des combustibles en pastilles de haute densité en frittant des carbures en poudre dans l'argon, ou sous vide, à des températures voisines de 1500 °C, pourvu que les poudres soient suffisamment fines et qu'on ne leur permette pas de réagir avec l'humidité ou l'oxygène. On peut obtenir un réglage précis de la composition du produit final par un contrôle soigné des matières utilisées, par le mélange de poudres ayant des teneurs en carbure différentes ou par réduction à l'hydrogène des poudres ou des pastilles. En outre, des barres de haute densité d'une composition soigneusement contrôlée ont été préparées par fusion en auto-creuset et par coulée centrifuge, et on a étudié les effets sur le produit obtenu de changements dans la technique de fusion et dans la nature des matériaux de fusion. Ces recherches ont été complétées par des travaux sur le compactage par vibration, la liaison par gaz sous pression et la fusion par faisceau électronique. On discute de la valeur de ces procédés pour la préparation de combustibles en vue d'applications particulières et on présente des renseignements sur les changements en cours de fabrication de la teneur en plutonium des matériaux de composition (U, Pu)-C.

On étudie les possibilités que présentent les carbures comme combustibles de réacteurs à la lumière des mesures récentes de leurs propriétés physiques et chimiques, de la détermination de l'équilibre des phases et de leur comportement connu sous irradiation. On envisage la possibilité de développements futurs permettant d'améliorer leur comportement sous irradiation et on donne quelques renseignements sur la préparation et les propriétés des carbures cimentés et liés et des carbures contenant des carbures de renforcement en solution solide.

A/154 Соединенное Королевство

Монокарбид как реакторное топливо

Л. Э. Рассел *et al.*

Изучение способа получения монокарбида урана и монокарбида урана и плутония путем графитотермического восстановления двуокиси урана и двуокиси урана и плутония в вакууме привело к разработке альтернативных способов получения карбидов. Один из этих способов, который осуществляется в потоке такого газа, как аргон, является особенно удобным при непрерывном цикле получения продукта, из которого, применяя различную технологию, можно изготовлять топливо различной формы.

В настоящее время можно получать топливные таблетки высокой плотности путем спекания графитового порошка в аргоне или вакууме при температуре, близкой к 1500 °C. При этом порошок должен быть достаточно тонкого помола и защищен от попадания влаги или кислорода. Необходимый контроль состава конечного продукта может быть обеспечен в результате тщательного контроля исходных материалов, осуществляемого путем смешивания порошков с различным содержанием углерода или восстановления в атмосфере водорода порошков или таблеток. Стержни с высокой плотностью и тщательно контролируемым составом были изготовлены методом плавления и центробежного литья. Исследовалось влияние изменений технологии плавления и природы исходного для плавления материала на конечный продукт. Эти исследования дополнены работами по вибрационному уплотнению, газовому обжатию и расплавлению электронным пучком. Обсуждаются вопросы, связанные с пригодностью этих методов для изготовления топлива и возможностью их практического использования. Приводятся данные об изменении содержания плутония в материале из монокарбида урана и плутония.

Современные исследования физических и химических свойств, определение фазового равновесия и данные по поведению карбидов в полях излучений указывают на большие потенциальные возможности этих материалов как реакторного топлива. Планируется дальнейшее усовершенствование карбидов в направлении повышения их стойкости под облучением, приводятся также некоторые данные, касающиеся технологии изготовления и свойств спеченных и прессованных карбидов и карбидов, содержащих упрочненные карбиды в твердом растворе.

level similar to that for oxide, namely 6-10% at 40 000 MWd/t.

While the available irradiation results for U-C ($\leq 30\,000$ MWd/t) and (U,Pu)-C ($\leq 20\,000$ MWd/t) are encouraging in terms of gas release and general behaviour of the fuel, little data has been obtained on swelling. By analogy with UO_2 , low density fuels may swell less than dense fuels. There is, however, the possibility, particularly with the vibro-compacted carbide, that swelling resistance may be achieved only at the expense of high gas release. Electron microscope studies of irradiated hypostoichiometric UC indicate that the free uranium present contains precipitated fission gas bubbles. Thus it may be inferred that the over-all swelling of carbides which contain substantial proportions of free metal is determined by the swelling of this metal. This is consistent with the observation that, with burn-ups of $\gt 30\,000$ MWd/t, the fission gas release and density decreases are much greater for hypostoichiometric alloys, which should therefore be avoided.

SUMMARY AND FUTURE DEVELOPMENTS

The irradiation-induced swelling of hypostoichiometric alloys and the relatively poor compatibility of hyperstoichiometric alloys with common canning materials have led to a concentration of effort on the *stoichiometric* monocarbides. These materials which are more properly described as single phase alloys, do not always contain the stoichiometric amount of carbon but often have compositions in which the sum of the concentrations of O, N and C is close to 50 at.%. Since the equilibrium CO pressure over oxycarbide is low there is little likelihood of high can pressure resulting from the presence of oxygen in the fuel.

Laboratory scale techniques for preparing these materials by the carbothermic reduction of the oxides have been developed and the extension to larger scale processes is underway. Single phase monocarbides of various characteristics can now be fabricated from these materials by several processes or combinations of processes including cold pressing and sintering, melting and casting, and vibratory compaction.

To investigate the irradiation behaviour to high burn-up, seven experiments on miniature fuel elements containing $(\text{U}_{0.85}\text{Pu}_{0.15})\text{C}$, fabricated by these routes, are now under way at AERE. The objectives of this programme, which is designed to extend the burn-up range to 8%, are to examine swelling and gas release, to measure fuel temperatures, and to study structural changes and obtain compatibility data.

The centre temperature of a carbide fuel, gas bonded to the can, is generally low enough to prevent excessive gas release. However, if the heat transfer from the fuel to the can can be improved, a fuel having a lower gas release, by virtue of a lower centre temperature, or a similar gas release with a larger fuel cross section, can be achieved. Improvements in heat transfer may be obtained by the use

of sodium bonds, or metallurgical bonds of the type described above. Unfortunately, sodium bonds are particularly effective in transferring carbon from hyperstoichiometric carbides to the can. The use of metallurgical bonds could lead to the formation of diffusion barriers thereby easing the compatibility problems, but further work is necessary on the problem of cracking. The most suitable materials for metallurgical bonding to steels are the carbide-iron cermets which have high k values as well as high strength and oxidation resistance. In view of the relatively low melting points, and the possibly reduced resistance to swelling, these materials are probably best considered as thermal rather than fast reactor fuels.

The replacement of some of the U or Pu in M-C alloys by elements such as W, Ta or Mo is likely to lead to the development of fuels of superior performance. Although such alloys may exhibit poorer neutron economy and have slightly reduced k values as compared with the pure monocarbides, these penalties may be acceptable if the new fuels can withstand higher burn-up, or operate at higher temperatures. Additions of W or Zr have produced significant improvements in both oxidation resistance and mechanical properties at high temperatures and (U,Zr)C has been successfully used as fuel in a thermionic converter operating at 2 000 °C [13].

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to acknowledge the help and generosity of their many colleagues in the laboratories of the UKAEA without whose help this paper could not have been written. Much use has been made of their published papers, many of which appear in Proceedings of the Symposium on Carbides in Nuclear Energy, Harwell, 1963.

REFERENCES

1. Magnier, P., Trouvé, J., and Accary, A., *Carbides in Nuclear Energy*, 1, (A9), 95, (Russell, L. E. ed.) Macmillan & Co. Ltd., London (1964).
2. Anselin, F., Dean, G., Lorenzetti, R., and Pascard, R., *ibid.*, 1, (A11) 113.
3. Pascard, R., *Powder Metallurgy in the Nuclear Age* (Benevolsky, F. ed.), Metallwerk Plansee AG, Reutte 387 (1962).
4. Rosen, S., Nevitt, M. V., and Mitchell, A. W., *J. Nucl. Mater.*, 9, 137 (1963).
5. Barta, J., Briggs, G., and White, J., *J. Nucl. Mater.*, 4, 322 (1961).
6. Briggs, G., Guha, J., and White, J., *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 62, 221 (1963).
7. Briggs, G., Dutta, S. K., and White, J., *Ref. [1]*, 1 (A16), 231.
8. Wheeler, M. J., *ibid.*, 1, (C9), 358.
9. Leary, J. A., Thomas, R. L., Ogard, A. E., and Wonn, G. C., *ibid.*, 1 (C10), 365.
10. Norreys, J. J., *ibid.*, 1 (C14), 435.
11. Pauson, P. L., McLean, J., and Clelland, W. J., *Nature*, 197, 1200 (1963).
12. Stahl, D., and Strasser, A., *Ref. [1]*, 1 (C11), 373.
13. Dunn, P. D., and Adam, J., *Fission Heated Thermionic Diodes*. P. 132, Vol. 15, these Proceedings.

Table 3. Compatibility of (U_{0.85}Pu_{0.15})C with stainless steels

Steel type	Carbide type	Carbon content (wt%)	Oxygen content (ppm)	Phases present	Time (h)	Temp. (°C)	Interface reactions		Free surface reaction	Carbide depletion
							Carbide	Steel		
D	A/C	4.79	< 100	MC+metal	144	800	No	No	Yes	No
A	S	4.7	1 500	MC+M ₂ C ₃	700	800	No	No	-	Yes
A	S	4.7	1 500	"	2 100	800	No	No	-	Yes
B	A/C	4.7	< 100	MC+metal	676	800	No	No	Yes	-
C	"	4.7	< 100	"	670	800	No	No	No	-
B	"	4.7	< 100	"	168	900	No	No	No	-
C	"	4.7	< 100	"	168	900	Yes	Yes	No	-
D	"	4.8	< 100	MC	336	900	Yes	Yes	Yes	No
A	S	5.3-5.7	1 500	MC+M ₂ C ₃	700	650	No	No	Yes	Yes
A	S	5.3-5.7	1 500	"	2 100	650	No	No	Yes	Yes
D	A/C	5.06	< 100	"	168	800	No	No	Yes	No
D	"	5.06	< 100	"	336	800	No	Yes	Yes	No
D	"	5.06	< 100	"	336	800	No	Slight	Yes	No
D	"	5.06	< 100	"	336	800	No	No	Yes	No
B	"	5.06	< 100	"	336	800	No	No	Yes	No
B	"	4.88	< 100	"	670	800	No	Yes	Yes	No
D	"	5.06	< 100	"	676	800	No	No	Yes	No
C	"	4.88	< 100	"	676	800	No	No	No	No
A	S	5.3-5.7	1 500	"	700	800	No	Yes	No	Yes
A	S	5.3-5.7	1 500	"	2 100	800	No	No	No	Yes
B	A/C	4.88	< 100	"	168	850	No	Yes	Yes	No
C	"	4.88	< 100	"	168	850	No	No	No	No
B	"	4.88	< 100	"	336	850	Yes	Yes	?	No
C	"	4.88	< 100	"	336	850	No	No	No	No
B	"	4.88	< 100	"	168	900	Yes	Yes	Yes	No
C	"	4.88	< 100	"	168	900	No	No	No	No
D	"	4.95	< 100	"	168	900	No	No	Yes	No
B	"	4.88	< 100	"	336	900	Yes	Yes	Yes	No
C	"	4.88	< 100	"	336	900	Yes	Possible	No	No
B	"	4.88	< 100	"	672	900	No	No	Yes	No

A/C — Arc Cast, S - Sintered. All samples of steel A also showed grain boundary networks after treatment.

Composition of steels in Table 3 (wt%)

Steel	Cr	Ni	Mo	Nb	Mn	C	Si	S	P	Melted	Studied at
A (316L) +	16.84	13.25	2.25	—	1.67	0.036	0.44	0.010	0.010	Vacuum	DERE
B (316L)	17.82	11.68	2.68	—	1.32	0.05	0.45	0.015	0.015	Air	AERE
C (347)	18.2	13.5	0.07	1.2	1.25	0.044	0.41	0.028	0.01	Vacuum	AERE
D (316L)	17.58	11.40	2.45	—	1.51	0.04	0.34	0.003	0.011	Vacuum	AERE

IRRADIATION BEHAVIOUR

Before U-C and (U,Pu)-C can be considered as alternative fuels to UO₂ and (U,Pu)O₂ their superior irradiation performance must be demonstrated. Carbide offers several advantages in that it has a substantially higher *k* value, a higher fissile atom density and improved thermal shock resistance. Several ways are open for taking advantage of these properties.

In thermal reactors a significant feature of oxide fuels is the erratic, and sometimes large release of fission product gases occurring at a high burn-up. Provided that the problem of reaction with gaseous coolants can be solved, the higher *k* value of UC should permit the use of larger fuel sections operating at lower centre temperatures with probably lower gas releases.

A possible design of an oxide fuel element for a fast reactor includes a plenum volume approximately equal to that of the fuel, in which all the gas released from the fuel accumulates. The volume of the void

is selected so that the combined thermal and pressure stresses are less than the yield stress of the canning material. The use of carbide in such a design offers no significant advantage, apart from an increased breeding ratio, although the higher *k* value might reduce the effects of power excursions.

Alternatively, as in the case of its application in thermal reactors, the superior *k* value of carbide permits the use of larger fuel sections with lower central temperature than the oxide. Analysis of the variation of fission gas release with burn-up for oxide fuels, suggests that for centre temperatures < 1 500 °C, the general level of release is 6% when the burn-up is ≤ 40 000 MWd/t. Fission gas diffusion studies on carbide fuel suggest that, at any given temperature, the rate of release from carbide is similar to or less than that from oxide. The gas releases so far obtained from carbides irradiated to 30 000 MWd/t, although only at modest temperatures (> 1 300 °C), have been very low. This suggests that a realistic design for a fuel element having a substantially reduced plenum could be based on a gas release

Chemical properties

The hydrolysis of UC [11] or (U,Pu)C in water gives the oxides and hydrocarbons, but in HNO₃ organic acids, including oxalic and mellitic, can be formed which may cause problems in fuel reprocessing. The reduction of hyperstoichiometric powders by hydrogen has been discussed earlier. Hydrogen treatment of massive carbides causes cracking at $\approx 1300^\circ\text{C}$, but cracking has not been seen in specimens treated at $\geq 1550^\circ\text{C}$.

The oxidation of the monocarbides in air is controlled by the concentration of water vapour. Qualitative observations indicate that corrosion is considerably greater for material containing small amounts of UC₂ and that it is probably stress controlled. Studies with powders show that in the absence of water vapour, oxygen rapidly forms a thin, $\approx 10\text{\AA}$, protective coating.

Reaction sintered U-C compacts with densities of 11.7-12.7 g/cm³ tested in 1 atm of CO₂, O₂, N₂ and CO at temperatures of 350-1000 °C, oxidised at rates similar to or less than those of uranium, except in CO₂ at 500-700 °C. Linear rate constants were obtained which increased with temperature and with increasing pellet porosity. Arc melted cermet, nominally UC-10 wt% Fe, showed improved behaviour in CO₂ at 500-900 °C, in steam at 300-1000 °C and in water at 80 °C relative to reaction sintered UC. Some improvement was due to the lower porosity, but it is probable that the reactions occurring in steam and in water were modified by the presence of iron. Preliminary tests on arc melted materials containing iron and alloying carbides, e.g. UC-Fe-TaC, and on sintered materials containing ZrC and WC have shown further improvements in oxidation resistance; the optimum amount of additive probably depends upon the specific oxidation conditions.

A marked effect of irradiation on oxidation behaviour has been found in studies on U-C powders in CO at 400 and 600 °C, the initial rate of oxidation being increased by gas phase radiolysis.

Compatibility with canning materials

The compatibility of carbides with some potential canning materials has been studied out of pile at both DERE and AERE. Couples of carbide and metal discs were held in contact by differential expansion or, in some cases, by static loads and were examined metallographically; some annealed powder compacts were examined by X-ray powder diffraction. Most work has been done with austenitic stainless steels either of the 347 type or modified 316L type, the latter having been selected for its high creep strength which is combined with an improved creep rupture ductility and its apparent resistance to time-temperature-stress induced microstructural changes which cause embrittlement.

Two types of incompatibility have been found; a massive interdiffusion of carbide in a reaction zone and with certain steels, precipitation on atgrain boundaries and deformation planes near free surfaces not

in direct contact with the carbide. The results (Table 3) show no massive reaction between (U_{0.85}Pu_{0.15})-C and the steel below 850 °C, in agreement with results on 316 steel reported by Stahl and Strasser [12] in which no reaction was found up to 4000 h at 816 °C.

Evidence of free surface reactions has, however, been obtained at temperatures as low as 650 °C. In some cases this is probably due to carbon transfer by a gas phase, possibly traces of CO or hydrocarbon from the capsule or carbide. Care has to be taken to distinguish between such effects and enhanced carbide precipitation in cold-worked surfaces. Grain boundary networks have also been found which are believed to be due to carbide precipitation normally found in these materials as a result of prolonged heat treatment. Very limited information is available on canning materials other than stainless steel, but there does appear to be reaction with the Nimonic type alloys EPE7 and 80A at 800 °C.

METALLURGICAL FUEL-TO-CAN BONDS

As an alternative to gas or liquid metal bonding the possibility of producing metallurgical bonds has been studied. Initial experiments showed that a direct reaction between the carbide and stainless steels, either by hot loading, cold loading and heating, or by direct casting, was not satisfactory; the reaction was difficult to control and an adequate bond was rarely obtained at all points without excessive penetration at points of good contact. Also, circumferential cracking within the carbide was always present.

Brazing by Cu- and Ni-based alloys was investigated in an attempt to achieve a more controlled and ductile bond. It was found that there was sufficiently rapid dissolution of the canning material in pure copper to cause wetting of the carbide. Hence, satisfactory joints to austenitic stainless steel can be obtained at 1100 °C using a Cu foil or thin tubular interlayer. Circumferential cracking in UC may occur during bonding and always occurs on thermal cycling due to the differential expansion between the carbide and the braze or canning material. Replacement of austenitic stainless steels by ferritic steels, whose expansion is similar to that of UC, considerably reduces the cracking tendency. With UC-10 wt% Fe a brazed bond which will resist thermal cycling can be produced to both austenitic and ferritic steels. Cracking developed after 10 cycles between 800 and 500 °C at a rate of $\approx 50^\circ\text{C/s}$, but this was on a very fine scale, particularly in the case of the ferritic steel.

Hot isostatic pressing has been used to bond carbide pellets to 304 and 316L steel. Direct bonding is again unsatisfactory because extensive reaction zones form. The use of a Cu interlayer prevented any detectable penetration provided the Cu was not melted. Satisfactory bonding conditions were 15 min at temperatures of 950-1000 °C with pressures of ≥ 40000 psi. Bonds produced in this way have withstood 10 cycles between 800 and 300 °C at cooling rates $\leq 150^\circ\text{C/s}$ without cracking.

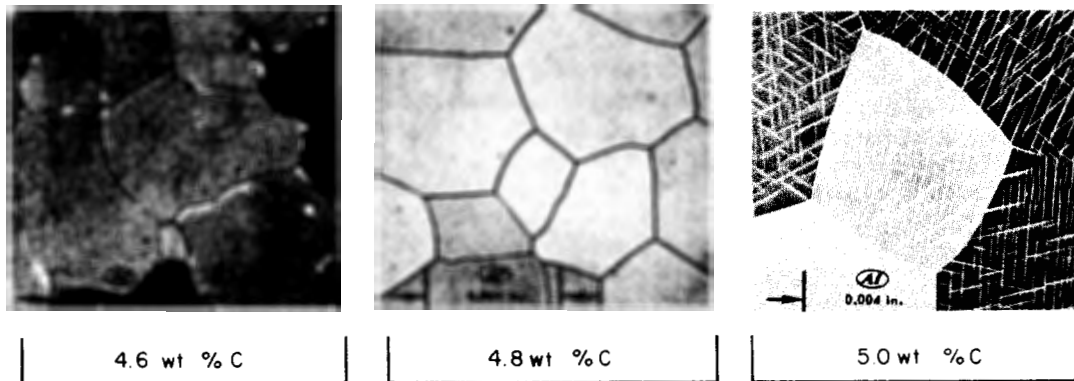
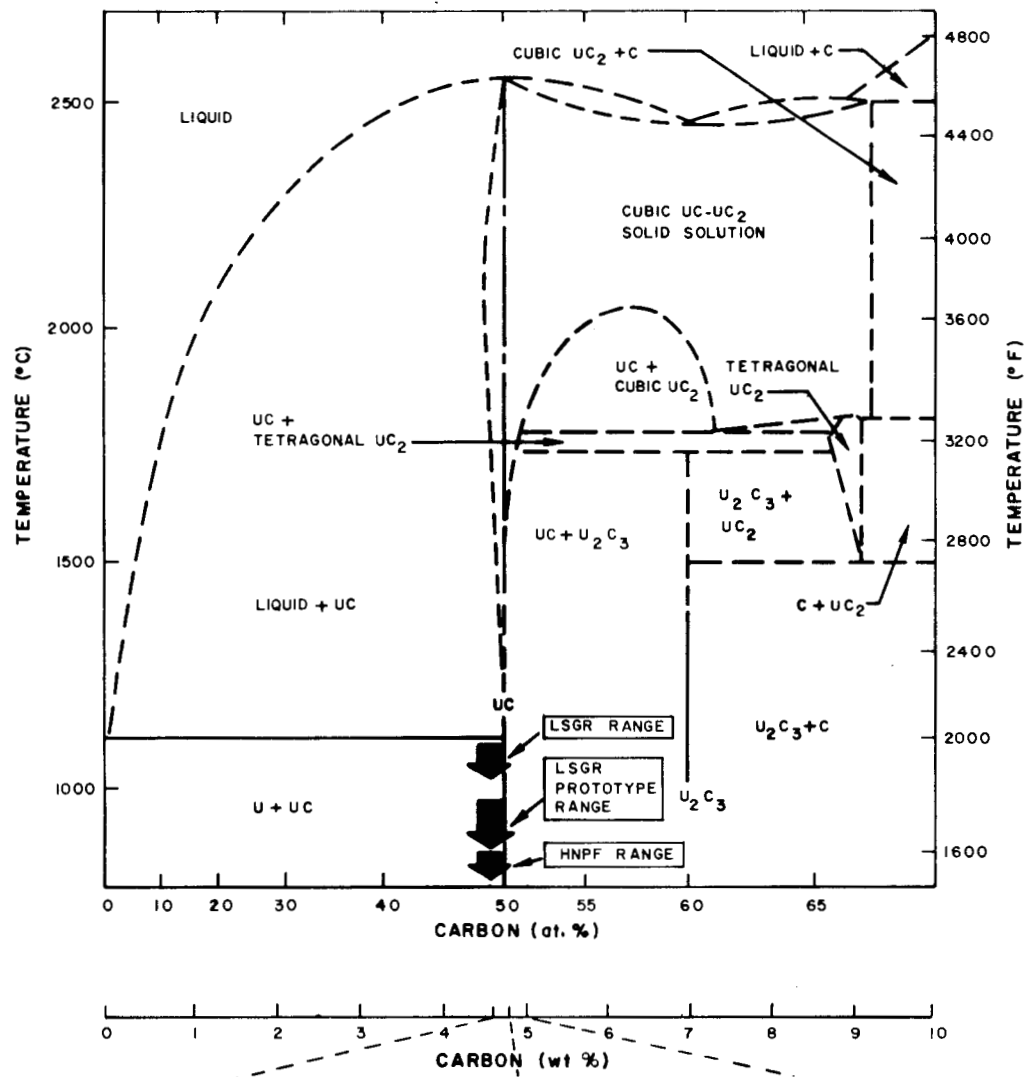


Figure 1. Uranium-carbon phase diagram and microstructures

Up to 1 000 °C, the conductivity is 0.23 ± 0.02 w/cm °C for carbon content between 4 and 5 wt% [9]. Electrical resistivity shows greater variation with both composition and temperature. At 1 000 °C, the values for 4.2 and 4.8 wt% C material are 140 and 178×10^{-6} ohm cm, respectively [9]. The average thermal expansion of hypo-UC (4.3 to 4.7 wt% C) is about 0.63% to 600 °C, and nearly the same for hyper-UC (4.9-5.1 wt%). Beyond this temperature, hypo-UC expands more than hyper-UC. With decreasing carbon content at temperatures above 850 °C, hypo-UC shows relatively larger permanent deformation (irreversibility) [10]. Expansion of low carbon content hypo-UC correlates with the properties of the free uranium present; and the free uranium phase appears to control the mechanical behavior in such properties as modulus of rupture and hot-hardness [5, 10, 9, 11]. It is believed that the irradiation behavior must also be influenced by this phase.

The compatibility of uranium carbide with coolants and cladding materials has been widely studied [12, 13]. Discussion here will be limited to interaction with the most important cladding and coolant compositions. On the basis of economic and technical criteria, the austenitic stainless steels, especially 304SS,* are the cladding materials that have been chosen for present designs of sodium-cooled power reactors, Niobium and its alloys have been of interest for higher temperature service in such reactors. At lower temperatures, in organic-cooled reactors, aluminum alloys are promising.

Hypo- and hyper-UC are inert toward sodium and the eutectic NaK. However, sodium can promote such processes as carbon transfer, when it is the medium between a carbon source and a material that can be carburized [14]. Hyper-UC (5.2 wt% C) is compatible with lead at 570 °C [15]. Hypo-UC reacts relatively slowly even with liquid water at 80 °C, so that handling in air does not impose severe restrictions [16]. UC is quite inert toward hydrocarbons, including organic reactor coolants such as the terphenyls [17]. This permits the use of hydrocarbon fluids for density determination, degreasing, storage, etc., in carbide processing.

In a typical investigation of cladding compatibility, slugs of arc-cast polycrystalline U-C material were sealed inside small cans of 304SS and Nb-1% Zr alloy, with and without a sodium bond. After exposure to temperature at isothermal conditions, the components were examined metallographically and analyzed chemically. Results for the hyper-UC-Na-304SS system showed some interaction after 400 h exposure at temperatures as low as 650 °C, with 5.5 wt% C material. The observed carburization of 304SS was accompanied by decarburization of hyper-UC. Embrittlement of the stainless steel was found to begin above 0.6 wt% C in the cladding. Tests with 6.91 wt% C uranium carbide were notable. Material of

this composition that had been converted to U_2C_3 by prior thermal treatment showed substantially less interaction at 870 °C than as-cast material (which consisted of UC + UC_2). Nevertheless, neither hyper-UC nor U_2C_3 is presently considered suitable for use in sodium-bonded steel-clad fuel elements [18].

Tests with sodium-bonded hypo-UC (4.2 to 4.76 wt% C) showed negligible interaction after 6 000 h exposures in three series, at 650, 760 and 870 °C. Results at 870 °C are remarkable because this temperature is well above 730 °C, the melting point of the ($U_6Fe-UFe_2$) eutectic. Despite the free uranium present, there was also no evidence of eutectic formation in another test series, after 1 470 h at 980 °C [18]. It is concluded, conservatively, that the hypo-UC-Na-304SS system is more than adequately stable for use in fuel elements where cladding temperature is not expected to exceed about 675 °C.

The sodium bond is desirable because of improved thermal conductivity, and accommodation of fuel diameter variation. A bond is not essential, if the higher center fuel temperature in a contact-bonded element can be tolerated. In such an element, the fuel contacts the cladding directly, or through a thin layer of helium gas. Hyper-UC-304SS (no sodium) showed slight interaction after 6 000 h at 970 °C, and none at 870 °C or 670 °C [18]. For higher temperature use, Nb-1% Zr contact-bonded to hyper-UC is compatible to 1 000 °C [18, 19]. For exposures at least to 838 h, stoichiometric UC is compatible with tungsten at 1 800 °C [20].

Hyper-UC (4.8 to 5.2 wt% C) showed little interaction when contact-bonded to SAP-930** after 3 000 h at 510 °C. There was no evidence of interaction at 460 °C [15].

CARBIDE FUEL ELEMENTS FOR POWER REACTORS

An LSGR fuel element consists of 18 fuel rods arranged around a central tube that provides longitudinal support. The cluster is held together by bands spaced along the length, which also maintain proper clearance among the rods. Other parts of the element provide for lifting, guiding into the process channel and latching into the core grid. The fuel rod contains carbide slugs of random lengths from 1 to 8 in (2.5 to 20.3 cm), stacked to form the desired fuelled length inside the cladding tube. Sodium provides a thermal bond in the radial gap between the slugs and cladding. A space above the sodium level is available for collection of fission product gases released during operation. Table 2 summarizes design data for the HNPFC Core I elements and the projected LSGR elements.

Figure 2 is a process flow diagram for making carbide fuel elements [21]. Slugs are made by arc melting and direct casting. Feed material for the arc-melting process is preferably a pre-reacted charge. After removal from the mold, the ends of

* 304SS is AISI type 304 stainless steel, of nominal composition Fe-18 to 20% Cr-8 to 12% Ni-2% Mn(max)-0.08% C(max).

** SAP-930 is an aluminum-base metal-ceramic material, of nominal composition Al-7Al₂O₃.

Table 2. Design data, carbide fuel elements for SGRs

	81-MW(e) HNPF Core I (Operating)	200/250-MW(e) LSGR Prototype (Projected)	1 000-MW(e) LSGR (Projected)
Materials:			
Fuel (all hypo-UC)	4.4-4.8 wt% C	4.5-4.8 wt% C	4.6-4.8 wt% C
Cladding	304SS	304SS	304SS
Bond	Sodium	Sodium	Sodium
Enrichment (wt% U-335)	3.7 & 4.9	3.8	3.6
Elements:			
Number of rods	8	18	18
U content (kg/element)	146	124	124
Peak specific power (kw/kg U)	18	52	72
Fuel slug diameter (in)	0.872	0.500	0.500
Active fuel length (ft)	13	14	14
Total fuel rod length (ft)	15	18	18
Cladding thickness (in)	0.010	0.010	0.010
Sodium annulus thickness (in)	0.030	0.025	0.025
Design criteria:			
Fission gas release (% of total produced)	3	3	3
Maximum cladding strain (%)	0.5	0.5	0.5
Peak cladding temperature (°F)	1 005	1 250	—
Peak fuel temperature (°F)	1 600	1 750	2 000
Average burn-up (MWd/t U)	15 000	25 000	25 000
Maximum fuel volume increase (%)	17	17	17
Fuel diameter increase (%)	7	5.3 (aver.)	5.3 (aver.)
Maximum rod linear power (kW/ft)	28	24	35
Maximum heat flux (Btu/h ft ²)	407 000	549 000	—
Mixed mean temperature, coolant outlet (°F)	945	1 150	1 150

the slugs are cut square with a diamond abrasive wheel without coolant, and are used with as-cast surface. The diameters listed in Table 2 carry tolerances of ± 0.005 in (± 0.13 mm), which are readily met by the casting process. The cladding tube with a cap welded at one end is loaded with fuel slugs, then evacuated, loaded with sodium, back-filled with helium at 1 atm and finally closed by welding the cap at the other end. Following non-destructive

testing, rods are assembled to form an element. The type indicated in Fig. 2 is the 18-rod LSGR design. A similar procedure was used to make the SRE Core II elements (see Table 3); and also the 8-rod HNPF Core I element, one of which is shown in Fig. 3 (see Table 2 for dimensions).

One of the key steps in the process is slug preparation. A large arc-skull casting furnace is used, equipped with a vacuum system and a 12 000 A,

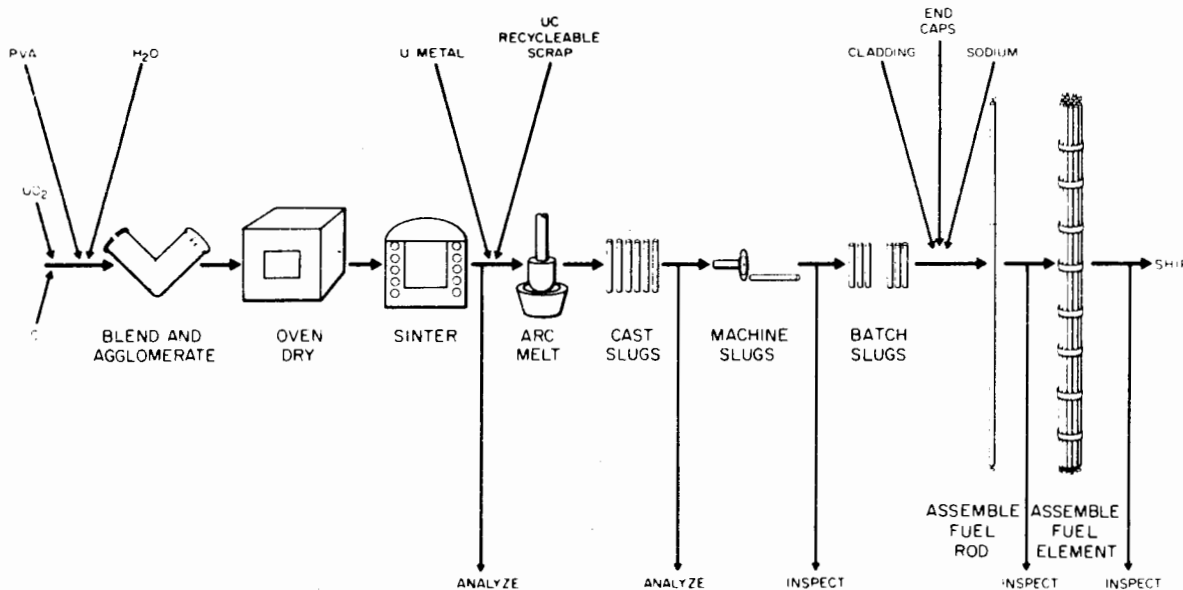


Figure 2. Carbide fuel element process

Table 3. High temperature carbide irradiations^{ab}

Capsule	Cladding	Fuel comp. (% C)	Annulus width (in)	Bond	Fuel diam. (in)	Actual peak temp. (°C)		Average fuel temp. (°C)		Burn-up Isotopic and/or radio chemical (10 ³ MWd/t U)	Increase in		Fission gas release (% ⁸⁵ Kr)	Cladding carbon content (wt%)	
						Center	Surface	Center	Surface		Diam. (%)	Length (%)		Pre-irrad. Nom.	Post-irrad. Max.
BMI-23-2	T 304SS	5.3	Wire-basket	NaK	0.375	1 000	580	750	490	5.6	0.9	—	—	0.072	Not analyzed
BMI-23-3-B	B 304SS	5.1 5.0			gnd. ^c "	800 890	490 380	570 590	370 330	7.8 12.8	0.9 0.8	— —	— —	0.072	
BMI-23-5	T 304SS	4.6	"	NaK	"	720	535	720	470	8.6	0.8	—	—	0.072	"
BMI-23-6	B 304SS	4.55	"	NaK	"	780	455	670	460	6.4	1.2	—	—	0.072	0.16
	T 304SS	4.8				—	560	780	435	7.0	0.5	—	—		
AI-3-1	304SS	4.4-4.7	0.015	Na	0.5-ac	1 340	870	980	675	6.5	2-6	2.5-3	2.3	0.072	0.16
AI-3-4	Ni	4.8-5.0	0.050 ^d	Na	0.5-ac	1 150	680	1 010	535	15.0	1-4	—	0.18	0.10	0.07
AI-3-5	304SS	4.2-4.4	0.015	Na	0.5-ac	1 530	920	1 150	730	13.0	3.8-7.6	—	21.6	0.072	0.32
AI-5-1	304SS	4.8-5.0	0.005	NaK	0.5-ac	970	540	—	—	—	0.8	0.4	0.06	0.072	0.51
NAA-48-1	304SS	4.8-5.0	0.005	NaK	0.5-ac	1 260	780	940	570	9.1	1-4	—	Gas lost	0.072	1.26
NAA-48-2	304SS	4.8-5.0	0.005	NaK	0.5-ac	1 090	670	480 830 500	295 690	23.9	0.6-5.0	—	1.3	0.072	0.84
NAA-48-3	304SS	4.8-5.0	0.015	NaK	0.5-ac	1 110	650	830	490	19.0	3-7	—	7.0	0.072	0.96
NAA-48-6	304SS	4.8-5.0	0.015	NaK	0.5-ac	1 290	755	950	575	6.4	3.2-4.4	0.6	0.74	0.072	1.39
NAA-81-3	304SS	4.4-4.8	0.025	Na	0.5-ac	1 040	600	980	570	—	1.0	—	0.26	—	—
UNC 1-1	Nb-1Zr	4.45	0.020	Na	0.375-ac	1 150	735	1 120	715	39.9	10.0	—	—	Nb-1Zr cladding	
UNC 1-2		4.70				1 165	800	1 020	700	34.8	8.9	—	31		
		5.20				1 160	790	980	660	36.0	5.7	—	5		
		4.45				—	—	—	—	22.9	11.0	—	30		
SU-20	304SS	4.4-4.7	0.020	Na	0.5-ac	870	540	Data not reduced		Not examined		7			
SU-28	304SS	4.4-4.7	0.020	Na	0.8-ac	940	690	Data not reduced		Not examined		4			

^a Fuel enrichment was 10% in all capsules.

^b Range of heat fluxes calculated at fuel surfaces: 9.15 to 13 × 10⁵ Btu/h ft² (288 to 410 W/cm²).

^c ac = As-cast fuel surface condition; gnd = fuel surface ground after casting; T = capsule top; B = capsule bottom.

^d Three 0.050 in diameter spacer wires in fuel-cladding annulus.

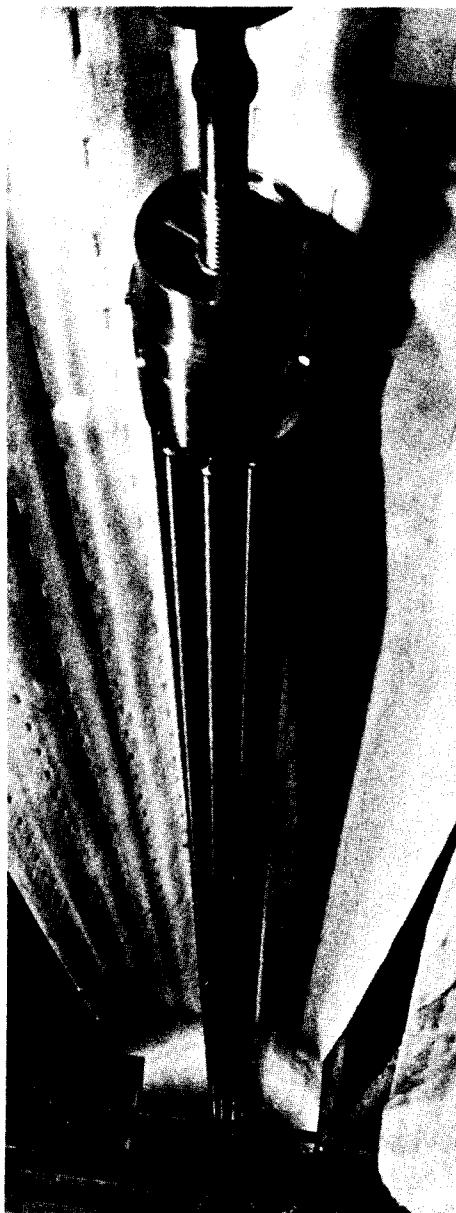
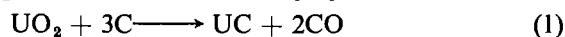


Figure 3. Carbide fuel element, HNPF core I

40V dc power supply. The arc is struck between a graphite electrode and the charge contained in a water-cooled copper crucible, trunnion-mounted to permit tilting for pouring. The charge consists of the skull from the previous heat, fresh hypo-UC feed stock, headers and risers from previous heats, and recycled reject slugs, up to a total of 65 kg. Batch size varies with enrichment, as required by criticality considerations. Melting is conducted in dynamic vacuum. Uranium metal may be added to the charge to control carbon composition within specified limits, as indicated from prior chemical analysis of the charge, and from the known carbon pickup resulting from electrode erosion. In a single heat up to 25 kg may be poured, of which up to 15 kg is in the form of usable slugs. An unheated graphite mold, with up to 51 pockets of 0.5 in

(1.27 cm) diameter, is placed inside the furnace to receive the pour. Slug density as cast is uniformly $\geq 99\%$ of theoretical density.

Control of oxygen and nitrogen content of the feed stock, within a maximum of 500 ppm and 300 ppm, respectively, very effectively limits electrode erosion. Feed stock of this quality can be produced by carbon (nuclear grade graphite) reduction of ceramic grade UO_2 as indicated schematically by



An alternate feed stock of very high quality is prepared using consumable homogeneous electrodes of UO_2 and carbon in a high intensity arc [22].

Following pioneering research at Battelle Memorial Institute, the above slug process has been intensively developed and applied at Atomics International (AI). As of January 1964, over 12 000 kg of carbide has been processed to slugs, including over 2 000 kg of enriched material. Preparation of a complete loading for the second core of HNPF is now in progress (March 1964). This consists of 171 elements of essentially the same design as the first core elements described in Table 2. More than 27 000 kg of 4.9% enriched carbide will be processed for this core loading.

Before starting work on HNPF Core II, AI completed a development program that culminated in the production of full-scale, LSGR-prototype fuel elements. The production run was conducted specifically to yield process economics. Handling and processing criteria for 4.0 wt% ^{235}U material were followed through all phases of manufacture. It was concluded that the elements could be made for \$100/kg of contained U, at enrichments of about 4% [21].

IRRADIATION BEHAVIOUR OF CARBIDE FUEL ELEMENTS

For LSGR, the design burn-up (see Table 2) is 25 000 MWd/t U (average); and fuel element performance must not be limited by fission product gas release, fuel dimensional instability or, of course, chemical or metallurgical interactions. To proof-test carbide fuel elements under power reactor operating conditions, model elements ("capsules") have been exposed to irradiation in test reactors. This program is still in progress.

Figure 4 shows a typical capsule during post-irradiation examination. This experiment, designated NAA-81-3, consisted of an 18 in long column of 0.5 in diameter (45.7×1.27 cm diameter) as-cast carbide slugs, sodium-bonded to 304SS cladding. Composition ranged from 4.4 to 4.9 wt% C, so that slightly hyper- as well as hypo-UC was tested. The fuel was, generally, in excellent condition after an exposure in MTR which produced a peak burn-up of 10 600 MWd/t U. Note that identification letters at one end of the lower slug are still clear. The 304SS cladding was also in excellent condition. Only slight changes could be detected in dimensions of some of the slugs; the rest were within initial tolerances.

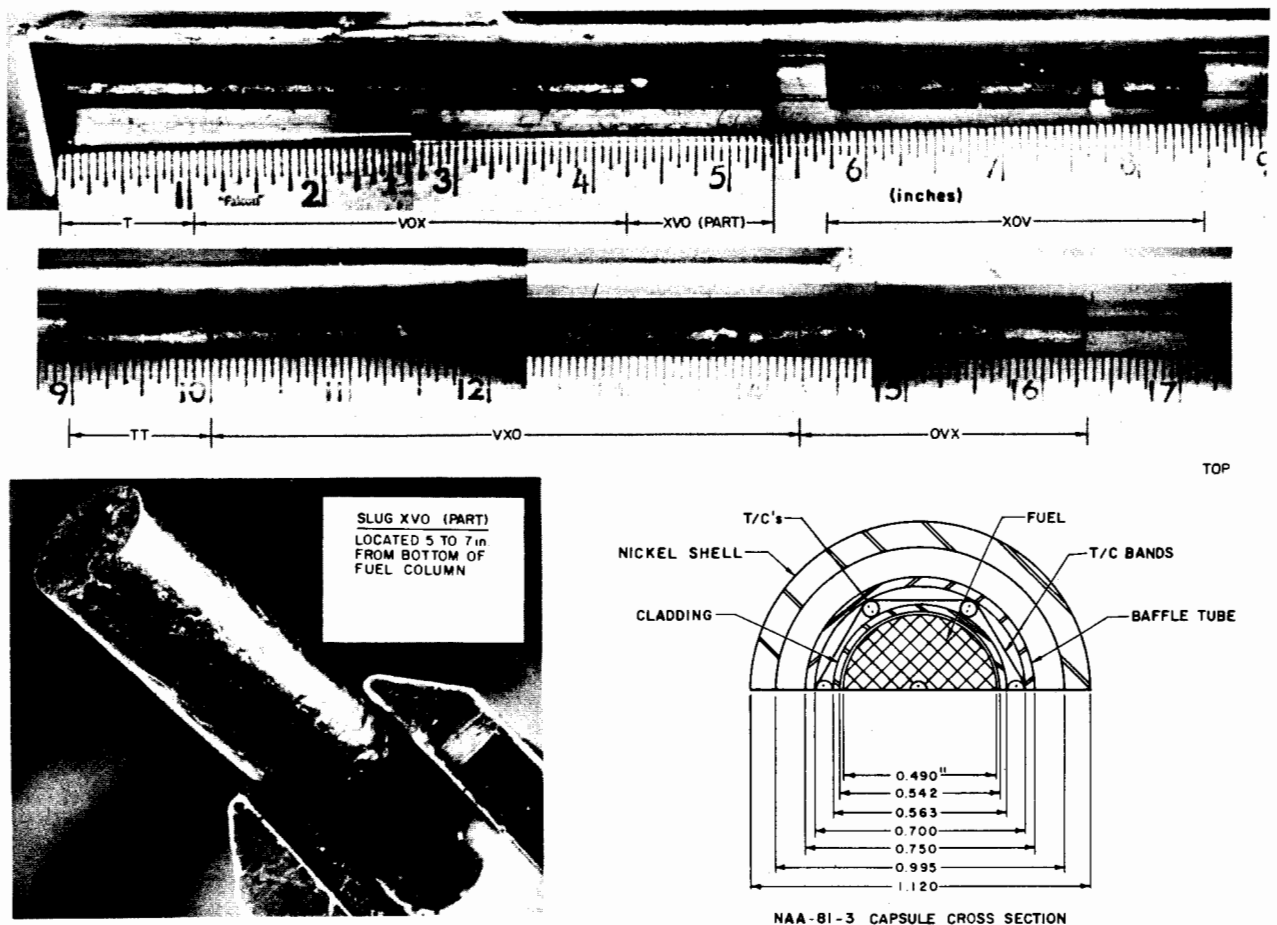


Figure 4. Carbide capsule NAA-81-3, after irradiation

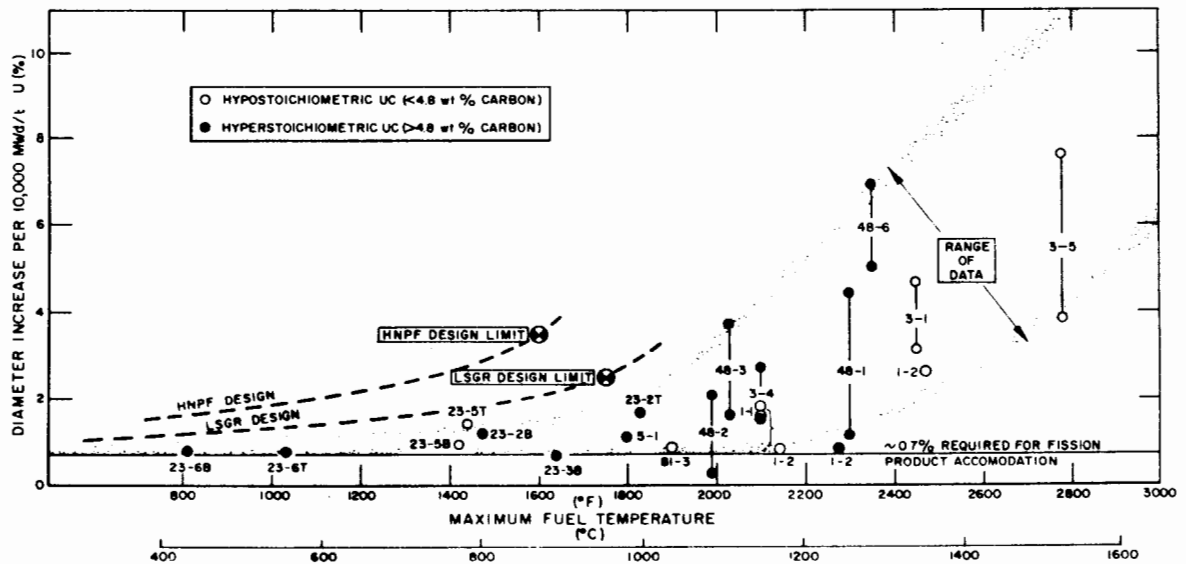


Figure 5. Dimensional stability of carbide under irradiation

Fission gas release was 0.26% of the calculated amount produced. Temperatures during irradiation were monitored by one central thermocouple in the fuel, and six located in an array along and around the outside surface of the 304SS cladding. All seven operated throughout the irradiation. This capsule was designed for a peak center temperature of 1 800 °F (970 °C), but reached a maximum near 1 900 °F (1 040 °C) during a reactivity transient in the MTR.

Figure 5 summarizes dimensional data for 15 different capsule experiments. The diameter changes per 10 000 MWd/t U were calculated by dividing measured changes by the corresponding burn-ups, which ranged from 5 000 to 40 000 MWd/t U for the points shown. The HNPF design values are well above the upper limit band; and the design limit at 1 600 °F (870 °C), particularly, is above the 81-3 point at 1 900 °F (1 040 °C). LSGR design values are similarly above the data range. Data for the capsules of Fig. 5 are shown in Table 3. Evaluation of fission gas release data indicates that the LSGR design limit of 3% of the gas produced is quite safe. For the LSGR fuel rods, listed in Table 2, this limit provides a conservatively low hoop stress in the 304SS cladding. The irradiations listed in Table 3 include SU-20 and SU-28, which were 6 ft (180 cm) fuelled length, power producing elements in the SRE core. SU-28 has reached an estimated peak burn-up of 5 000 MWd/t U at peak fuel temperature of 1 725 °F (940 °C). Both elements appear in excellent condition, but destructive examination has not yet been performed.

The range of potential application for uranium carbide fuels extends to much larger specific powers than are required for the present LSGR designs of Table 2. With hypo-UC slugs of 0.5 in (1.27 cm) diameter, peak values of 24 kW/ft of rod (788 W/cm) and 52 kW/kg U are reached at 1 750 °F (950 °C) central fuel temperature. Results of a parametric study show that 150 kW/kg is clearly attainable with 0.3 in (0.76 cm) diameter hypo-UC slugs at the same temperature [23]. Also, carbide clearly has the potential for use at 50 kW/ft (1 670 W/cm), more than twice the LSGR prototype value, which would yield 300 kW/kg U specific power with 0.3 in (0.76 cm) diameter rods. However, at the resulting central fuel temperature of 2 400 °F (1 315 °C), near stoichiometric uranium carbide probably would be required to provide stability to high burn-up levels.

ALTERNATE COMPOSITIONS AND PREPARATIVE METHODS

The use of ternary systems U-M-C, where M is a refractory metal, offers possibilities for more stable fuel at compositions other than the near-stoichiometric binary carbide. Isothermal sections of ternaries are available, from which stable phases may be predicted [24]. For example, a small addition of Mo to hypo-UC yields a three-phase system of UC and two U-Mo alloys (one, γ U-Mo; the other Mo-rich).

Thus, free uranium is eliminated. Slugs of this U-Mo-C composition have been made by arc-casting.

Powder processes do provide more precisely controlled binary carbide compositions than does large scale arc-casting. Also, methods other than arc-casting are frequently used to prepare refractory mixed carbides such as (UC-ZrC) which are required for fuelled thermionic emitters, and compositions in the U-Pu-C system.

Uranium carbide of $\geq 95\%$ of theoretical density is routinely prepared to very close composition limits by starting with crushed arc-cast material of selected carbon content. The powder is tamped into a graphite-lined niobium can and hot isostatically pressed at 10 000 psi (7 kg/mm²) for 3 h at 1 500-1 600 °C [25]. Alternatively, the starting material is prepared by carburizing uranium powder in pure propane. The resulting powder is mixed with an organic binder, dried, compacted to 50 tsi (70 kg/mm²), and sintered in vacuum. For hypo-UC, sintering temperature is only 1 200 °C [26]. The addition of nickel or UAl₂ yields densities above 95% consistently by sintering, and also provides minimum sintering temperatures [27, 28]. For solid solution alloys such as UC-ZrC, the high intensity arc product is a useful starting material [22]. Alternatively, the starting powders may be prepared by crushing arc melted buttons, and further processed by sintering or hot pressing, and annealing for homogeneity. The lowest effective temperature is about 1 800 °C [25, 29].

Comparison irradiation tests of sintered carbide and arc-cast material were made as part of the United Nuclear Corporation (UNC) series listed in Table 3. Cladding was Nb-1%Zr alloy. Both sodium bonded and helium bonded (clad-core contact at temperature) assemblies were tested, at fuel center temperatures from 1 000 to 1 200 °C, and burn-ups ranging up to about 40 000 MWd/t U. The cast 5.2 wt% C material exhibited the best behavior of all those tested, but these experiments did not indicate significant differences between sintered and cast carbide at the same compositions. Fission gas release from sintered carbide was nearly constant at all burn-ups [19].

Plutonium carbide-uranium carbide compositions have also been tested in irradiation capsules to evaluate the U-Pu-C system. In Argonne National Laboratory experiments, fuel was made by arc-casting, powder pressing and sintering, or vibratory compaction. Capsules with vibratory compacted non-stoichiometric powders of UC-20 wt% PuC, contact-bonded in 304SS and Nb-1%Zr cladding, have sustained burn-ups to 20 800 MWd/t U at surface temperatures to 505 °C without cladding damage or significant dimensional change. Carbon content ranged from 4.5 to 5.1 wt% [30]. In UNC experiments, sintered compositions near UC-20 wt% PuC (4.6 to 4.7 wt% C) were irradiated in contact bonded capsules of 316SS*

* 316SS is AISI type 316 stainless steel, of nominal composition Fe - 16 to 18% Cr - 10 to 12% Ni - 2 to 3% Mo - 2% Mn(max) - 0.08% C(max).

or Nb-1%Zr. Average fuel center temperatures were between 1050 and 1125 °C. Where the average cladding temperature did not exceed 650 °C, there was no cladding damage; and fuel dimensional stability and fission gas release were acceptable [31].

CONCLUSIONS

Uranium carbide is capable of high temperature, high specific power, economical performance in central station power reactors. Experience has been concentrated on sodium-bonded, stainless-steel clad fuel elements, using arc-cast hypo-UC slugs with relatively wide limits of carbon content. Other fuel element designs are feasible, as are applications of carbide fuel in other material systems. Closer composition limits, to near-stoichiometric UC, may be achieved through fabrication by powder processes. Ternary compositions offer improved fuel stability, and merit more investigation.

Burn-up to 40 000 MWd/t U appears possible with present configurations. Further irradiation testing is needed to establish performance limits of temperature and burn-up.

Uranium carbide is compatible with fuel recycle requirements. To concentrations of at least 20 wt%, PuC has little or no significant effect on the irradiation performance of uranium carbide.

REFERENCES

1. Secrest, A. C., Foster, E. L., and Dickerson, R. F., USAEC report BMI-1309 (1959).
2. Hare, A. W., and Rough, F. A., USAEC report BMI-1491 (1961).
3. Witteman, W. G., and Bowman, M. G., Paper at Fourth Uranium Carbide Symposium, Pratt-Whitney CANEL, May (1963).
4. Chubb, W., and Phillips, W. M., *Trans. Am. Soc. Metals*, 53, 465; Discussion, 938 (1961).
5. Buckley, S. N., UKAEA report AERE-R-3872 (1961).
6. USAEC report NAA-SR-9213, December (1963).
7. Stoops, R. F., and Hamme, J. V., USAEC report NCSC-2663-13 (1963).
8. Stoops, R. F., and Hamme, J. V., USAEC report NCSC-2662-14 (1963).
9. Carniglia, S. C., USAEC report NAA-SR-Memo-9015 (1963).
10. Mendez-Peñalosa, R., USAEC report NAA-SR-8538 (1963).
11. Chubb, W., and Moak, D. P., Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio. Private communication.
12. Katz, S., *J. Nucl. Mater.* 6, 172 (1962).
13. Rough, F. A., and Chubb, W., USAEC report BMI-1488 (1960).
14. Sinizer, D. I., Webb, B. A., Berger, S., USAEC report NAA-SR-7248 (1962).
15. Elkins, P. E., and Justice, R. P., *Atomics International report AI-9206* (1963).
16. Bradley, M. J., and Ferris, L. M., *Inorg. Chem.* 1, 683 (1962).
17. Pearlman, H., USAEC report NAA-SR-2225 (1957).
18. Elkins, P. E., USAEC report NAA-SR-7502 (to be published).
19. Crane, J., and Gordon, E., USAEC report UNC-5080, February (1964).
20. Horner, M. N., Weinberg, A. F., and Yang, L., *General Atomic report GA-4698* (1963).
21. Magnus, D. K., *et al.* *Atomics International report AI-8700, Vol. I-V* (1963).
22. Gibson, J. O., Paper B28, *Symposium on Carbides in Nuclear Energy*, Harwell, November 5-7 (1963).
23. Pearlman, H., and Wheelock, C. W., Paper 108, 26th Annual Meeting American Power Conference, April (1964).
24. Chubb, W., and Keller, D. L., Paper A15, *Symposium on Carbides in Nuclear Energy*, Harwell, November 5-7 (1963).
25. Speidel, E. O., Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio. Private communication.
26. Crane, J., Kalish, H. S., and Litton, F. B., *Third Annual report UNC-5048* (1963).
27. Taylor, K. M., McMurty, C. H., and Anderson, J. C., Paper B8, *Symposium on Carbides in Nuclear Energy*, Harwell, November 5-7 (1963).
28. Hammond, J. P., and Adamson, G. M. Paper B15, *Symposium on Carbides in Nuclear Energy*, Harwell, November 5-7 (1963).
29. Yang, L., *et al.*, *Quarterly Progress Report for the Period Ending February 28, 1963*, GA-4173 (1963).
30. Neimark, L. L., Kittel, J. H., and Crothers, C. C., Paper D2, *Symposium on Carbides in Nuclear Energy*, Harwell, November 5-7 (1963).
31. Strasser, A. A., USAEC report ANL-6792 (1963).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБСТРАКТ—RESUMEN

A/234 États-Unis d'Amérique

Fabrication et performance des combustibles en carbure

par H. Pearlman et R. F. Dickerson

La mise au point de monocarbure d'uranium massif comme combustible nucléaire a compris l'essai de plusieurs méthodes de préparation, l'étude de la composition binaire dans des domaines allant de teneurs en carbone hyperstoechiométriques (moins de 4,8% C en poids) à des teneurs hypostoechiométriques, et l'étude de l'effet d'additifs et des pro-

priétés de systèmes ternaires. Différents types d'éléments combustibles ont été expérimentés en pile et hors pile. Ces essais ont été faits avec et sans jonction thermique par métal liquide, avec différentes compositions de gaine - par exemple, acier inoxydable type 304, Nb/1% Zr, et tungstène. L'utilisation la plus importante à ce jour a été dans les réacteurs refroidis au sodium. Des éléments prototypes ont atteint un taux de combustion de 5 000 MWj/t dans le réacteur expérimental à sodium (SRE). Dix éléments en vraie grandeur en UC fonctionnent depuis septembre 1963 dans le premier cœur du réacteur de puissance de Hallam de 81 MW(e) (NHPF).

Tous ces éléments combustibles sont des grappes de longs barreaux, chaque barreau étant constitué de cylindre d'UC, lié thermiquement par du sodium à une gaine mince en acier inoxydable type 304. Le combustible est de l'hypo-UC (4,4-4,8) fondu à l'arc et coulé. Une fusion typique de matériau enrichi part d'une charge totale de 50 à 65 kg et aboutit à une coulée de 20 à 25 kg, qui peut produire 50 cylindres environ, de 1,27 cm de diamètre (0,5 pouce) et 15 cm de long (6 pouces). En janvier 1964, on avait ainsi préparé plus de 12 000 kg de cylindres, dont 2 000 kg en matériau enrichi. Le rendement global du procédé indique que pour un enrichissement voisin de 3% en poids de ^{235}U , le coût de fabrication des éléments combustibles complets ne dépasserait pas 100 dollars par kilogramme d'U contenu.

Le comportement sous irradiation des éléments combustibles faits avec de l'hypo-UC, liés par du sodium à une gaine en acier inoxydable, est envisagé jusqu'à des taux de combustion de 25 000 MWj/t, avec les limites actuellement estimées:

Teneur en carbone: 4,5 à 4,8% en poids.

Température maximum au centre du combustible: 980 °C (1 800 °F).

Température maximum de gaine: 675 °C (1 250 °F).

Ces conditions permettent des flux thermiques linéaires allant jusqu'à 865 W/cm (26 kW/pied) et une puissance spécifique de 50 kW/kg U avec des conceptions pratiques d'éléments combustibles. On peut tenir compte facilement des changements dimensionnels envisagés et du dégagement des gaz de fission. Le fonctionnement à plus haute température semble possible avec une teneur en carbone dans un domaine plus étroit autour de la stoechiométrie et avec un gainage en métal plus réfractaire.

Dans la préparation du combustible en carbure, les méthodes de métallurgie des poudres sont utilisables si les dimensions sont trop faibles pour la coulée, si on a besoin d'une densité contrôlée, ou si des alliages en solution solide présentent de l'intérêt. Des composés de densité supérieure à 95% de la densité théorique ont été préparés de façon reproductible par compression isostatique à chaud d'UC fondu à l'arc et pulvérisé dans des récipients en niobium (7 kg/mm² C, ou 10 000 livres/pouce carré), pendant trois heures, à des températures comprises entre 1 500 et 1 600 °C. On obtient un produit comparable par compression à froid de poudres et de liant à 70 kg/mm² C 50 (tonnes/pouce carré), suivie d'un frittage à 1 800 °C. De plus, des particules sphériques d'alliages de carbure ont été préparées dans un arc de forte intensité. On a fait des essais d'irradiation pour déterminer l'effet de la composition et du procédé de fabrication.

On dispose de données thermochimiques et des résultats de mesures expérimentales pour déterminer les températures de fonctionnement maximales auxquelles UC et divers matériaux de gainage possibles sont compatibles.

L'étude des systèmes ternaires a conduit à proposer des sections isothermiques pour les diagrammes de phases suivants: U-C-W; U-C-Mo; U-C-Re; et

U-C-Nb. On a trouvé qu'il y a un domaine complet de solutions solides entre UC et UN; certaines indications conduisent à envisager l'existence de solutions solides de U (C, N, O).

A/234 США

Изготовление и рабочие характеристики горючего из карбидов

Х. Пирлмен, Р. Ф. Дикерсон

Для получения монокарбида урана как ядерного горючего необходимо испытать несколько методов приготовления, исследовать области бинарного состава от гиперстехиометрического (менее 4,8% вес. С) до гипостехиометрического содержания и исследовать влияние добавок и свойств тройных систем. Были испытаны различные конструкции твэлов тройных систем. Были испытаны различные конструкции твэлов как вне, так и внутри реактора. Они были изготовлены с термическим сцеплением и без термического сцепления из жидкого металла; использовался целый ряд составов оболочек, например нержавеющая сталь 304, Nb/1% Zr и вольфрам. До сих пор самое широкое применение они получили в реакторах с натриевым теплоносителем. У эталонных элементов выгорание достигло 5000 Мвт·сутки/т в опытном реакторе с натриевым охлаждением (SRE). Элементы из UC натуральных размеров работают в реакторе с сентября 1963 года в первой загрузке активной зоны Холлэмского ядерного энергетического реактора (HNPF) мощностью 81 Мвт (эл.).

Все названные твэлы представляют собой пучки из длинных стержней, каждый из которых состоит из блоков UC, термически сцепленных натрием с тонкостенной оболочкой из нержавеющей стали 304. Горючее представляет собой плавленный в дуге и литой гипо-UC (4,4—4,8). Типичная плавка обогащенного урана начинается с общей загрузкой 50—65 кг и приводит к заливке 20—25 кг, что может дать около 50 блоков диаметром 1,27 см и длиной 15 см. На январь 1964 года таким способом было приготовлено более 12 000 кг блоков, включая 2000 кг обогащенного материала. Общие выходы процесса показывают, что при обогащении около 3% вес. U^{235} стоимость изготовления твэлов не будет превышать 100 долл/кг урана.

Радиационные характеристики твэлов, сделанных из гипо-UC, сцепленных натрием с оболочкой из нержавеющей стали, отвечают выгоранию 25 000 Мвт·сутки/т при ограничениях, которые оцениваются следующим образом:

интервал углерода 4,5—4,8% вес.;

максимальная температура 980° C;

максимальная температура оболочки 675° C.

Эти условия дают линейные тепловые мощности 865 *вт/сек* и удельную мощность 50 *квт/кг* урана в практических конструкциях твэлов. Можно легко сделать допуск на размерные изменения и выделение газообразных продуктов деления. Работа при более высокой температуре, по-видимому, возможна в более узком интервале температур содержания углерода вблизи стехиометрического и с оболочкой из более жаропрочного металла.

При приготовлении карбидного горючего возможно применять методы порошковой металлургии, если размеры слишком малы для литья, если требуется регулируемая плотность или если представляют интерес твердые растворы. Изделия плотностью более 95% от теоретической были воспроизводимо изготовлены с помощью горячего изостатического прессования измельченного дугового литья UC в ниобиевых контейнерах (7 *кг/мм²* при температурах 1500—1600° C). Продукт со сравнимыми свойствами получают холодным прессованием порошков и связки под давлением 70 *кг/мм²* с последующим спеканием при 1800° C. Также были приготовлены сферические частицы сплавов карбидов в дуге высокой интенсивности. Для оценки состава и эффектов процесса изготовления были проведены радиационные испытания.

Получены термохимические данные и результаты экспериментальных определений, устанавливающие максимальные рабочие температуры, при которых UC и ряд потенциальных материалов для оболочек совместимы.

Исследования тройных систем позволяли предполагать изотермические разрезы следующих диаграмм состояния: U—C—W, U—C—Mo, Re и U—C—Nb. Было найдено, что существует неограниченный ряд твердых растворов между UC и UN; указано, что существуют твердые растворы U (C, N, O).

A/234 Estados Unidos de América

Fabricación y funcionamiento de elementos combustibles de carburo

por H. Pearlman y R. F. Dickerson

El desarrollo del monocarburo de uranio denso como combustible nuclear, ha comprendido ensayos de diversos métodos de fabricación, la investigación del intervalo de composición binaria desde el hipostequiométrico (menos del 4,8% en peso de carbono) hasta el hiperestequiométrico, y el estudio del efecto de las adiciones y las propiedades de los sistemas ternarios. Se han ensayado varios modelos de elementos combustibles dentro y fuera del reactor. Estos se hicieron con y sin unión térmica líquida, en vainas de composiciones diferentes, por ejemplo, acero inoxidable tipo 304, Nb/1% Zr, y volframio. La aplicación mayor hasta el presente ha sido en reac-

tores refrigerados por sodio. Elementos prototipo han alcanzado quemados de 5 000 MWd/t, en el reactor experimental de sodio (SRE). Desde septiembre de 1963 se han utilizado 10 elementos de UC a escala natural en la primera carga del reactor de 81 MW(e) de la Hallam Nuclear Power Facility (HNPF).

Todos los elementos combustibles anteriores son haces de barras largas, cada una de ellas constituida por barritas de UC, unidas térmicamente con sodio a una vaina de paredes finas de acero inoxidable tipo 304. El combustible es UC hipostequiométrico fundido en arco y colado (4,4-4,8% C). Una partida típica de material enriquecido, comienza con una carga total de 50 a 65 kg de la que se cuejan de 20 a 25 kg, que producen alrededor de 50 barras de 0,5 pulgadas de diámetro (1,27 cm) por 6 pulgadas de longitud (15 cm). En enero de 1964 se habían preparado de esta manera más de 12 000 kg de barras, lo que supone unos 2 000 kg de material enriquecido. Del rendimiento total de producción se deduce que con un enriquecimiento de alrededor del 3% en peso de ²³⁵U, el coste de fabricación del elemento combustible completo no excedería de 100 dólares/kg de uranio contenido.

Se proyecta estudiar el comportamiento frente a la irradiación de los elementos combustibles de UC hipostequiométrico, unido térmicamente con sodio a una vaina de acero inoxidable, hasta un quemado de 25 000 MWd/t, en las condiciones que se especifican a continuación:

Contenido de carbón 4,5 a 4,8% en peso
Temperatura máxima en el
centro del combustible . . . 1 800 °F (980 °C)
Temperatura máxima de la
vainas 1 250 °F (675 °C)

Estas condiciones permiten flujos lineales de hasta 26 kW/ft (865 W/cm) y una potencia específica de 50 kW/kg U en los tipos prácticos de elementos combustibles. Es fácil dar tolerancias suficientes para absorber los cambios dimensionales y los gases de fisión desprendidos. Parece posible trabajar a temperaturas mayores con tolerancias más pequeñas en el contenido de carbono alrededor del valor estequiométrico, y una vaina metálica más refractaria.

En la preparación de combustibles de carburo, son factibles las técnicas de la metalurgia de polvos, si las dimensiones son demasiado pequeñas para colada, si se requiere una densidad controlada o si interesan aleaciones de solución sólida. Probetas con más del 95% de la densidad teórica han podido fabricarse de forma reproducible por prensado isostático en caliente con moldes de niobio de UC, fundido en arco y molido (10 000 libras/pulgada²) (7 kg/mm²) a temperatura entre 1 500 y 1 600 °C durante 3 horas. Un producto semejante se obtiene mediante compresión en frío de polvos con un aglomerante a 50 t/pulgada² (70 kg/mm²) seguido de un sinterizado a 1 800 °C. También se han preparado partículas esféricas de carburo aleado en un arco de alta intensidad. Se han hecho ensayos de

irradiación para evaluar los efectos de la composición y del proceso de fabricación.

Se dispone de datos termoquímicos y de los resultados de determinaciones experimentales para establecer las temperaturas máximas de operación a las que son compatibles el UC y una serie de materiales potenciales para vainas.

Un estudio de varios sistemas ternarios ha permitido establecer unas secciones ternarias iniciales en los diagramas de fase siguientes: U-C-W; U-C-Mo; U-C-Re y U-C-Nb. Se ha encontrado que existe una zona completa de soluciones sólidas entre el UC y el UN y se han encontrado indicaciones de la existencia de soluciones sólidas de U (C,N,O).

Preparation of UO_2 and ThO_2 powders in the subsieve range

By M. E. A. Hermans and H. S. G. Slooten*

Several different fuel powders with specific properties were required in the development of aqueous suspensions as reactor fuels. UO_2 fuel was used in a series of zero energy experiments at room temperature. The fuel for the KEMA suspension test reactor (KSTR) consists of 15% UO_2 -85% ThO_2 , as mixed crystals. The size requirements were a mean diameter of 10 microns for the UO_2 fuel and about 5 microns for the mixed oxide, both having a small standard deviation. The particles should preferably be spherical, with a smooth surface and without open porosity. Fabrication processes had to be developed for this purpose which did not require recycling and were well suited to remote control.

Three processes that met the specifications were actually developed. Although they were directed towards the production of very small particles, subsequent investigations proved that the processes can be adapted to the production of larger particles for other applications.

It was shown that the processes can easily be remotely controlled, thus giving a definite advantage in the fabrication of partly decontaminated or ^{233}U -containing fuel.

In the following sections, descriptions of the three processes are presented. They include the sol-gel process for ThO_2 and mixed oxides and the sulphate and urea processes for the preparation of UO_2 powders.

PREPARATION OF ThO_2 AND MIXED OXIDE POWDERS

General outline of the sol-gel process

The present process is based on the application of certain principles used in the production of catalysts for the oil industry** to the production of ThO_2 or ThO_2 - UO_2 particles. At the time the development of the process was started it had become apparent that a direct application of the known industrial processes to the production of ThO_2 spheres did not yield favourable results. It was shown, however, that by careful selection of the detailed procedures a preparation of the desired product was possible [1].

More recently it has become fashionable to apply the term "sol-gel" process to similar preparation

methods for nuclear fuels with special requirements.

In this section, a general description of the different steps involved in the process will be given. In the following sections, the various stages will be dealt with in more detail, followed by a description of a 1 kg/day production facility and the operating experience obtained therewith. Finally, other possibilities of the process will be reviewed.

The first step of the process involves the preparation of a sol of hydrated ThO_2 or $\text{ThO}_2 \cdot \text{UO}_3$. Subsequently, this sol is dispersed in an organic medium and the sol drops are solidified by gelation. After dehydration of the gel spheres the resulting oxide spheres are washed, dried and finally fired to obtain a sufficiently low surface area.

The particle-size distribution of a typical product is a geometrical one and can thus be characterized by a mean diameter $d_g = 5.5 \mu$ and a standard deviation $\sigma_g = 1.33$. A microphotograph of the product is shown in Fig. 1 A.

Sol preparation

The sol preparation step can be divided into two stages: preparation of a $\text{Th}(\text{OH})_4$ precipitate and peptization of this precipitate in $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ or HNO_3 solution and concentration of the sol to the desired molarity.

Starting material for the sol preparation is a 1M solution of $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ that is mixed quickly with an excess of concentrated aqueous ammonia to obtain a $\text{Th}(\text{OH})_4$ precipitate. The fast mixing of the reactants ensures production of a precipitate with a very small particle size. For the deionization of this precipitate different methods such as filtration, dialysis, electrodialysis with ion-exchange membranes and decantation have been studied rather extensively. Repeated washing and decantation with 50 °C water was finally chosen as the most satisfactory procedure. In this way NH_4^+ can be removed completely from the $\text{Th}(\text{OH})_4$. Besides the NO_3^- content of the precipitate can be brought down to a sufficiently low level.

The deionized precipitate can now be peptized in a $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ or $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ solution by boiling. At the same time the sol is concentrated by evaporation. It has been shown that the maximum attainable sol concentration without the appearance of a solid

* N.V. Kema, Arnhem.

** Compare, e.g., the Houdry Process for the production of Al_2O_3 - SiO_2 catalyst.

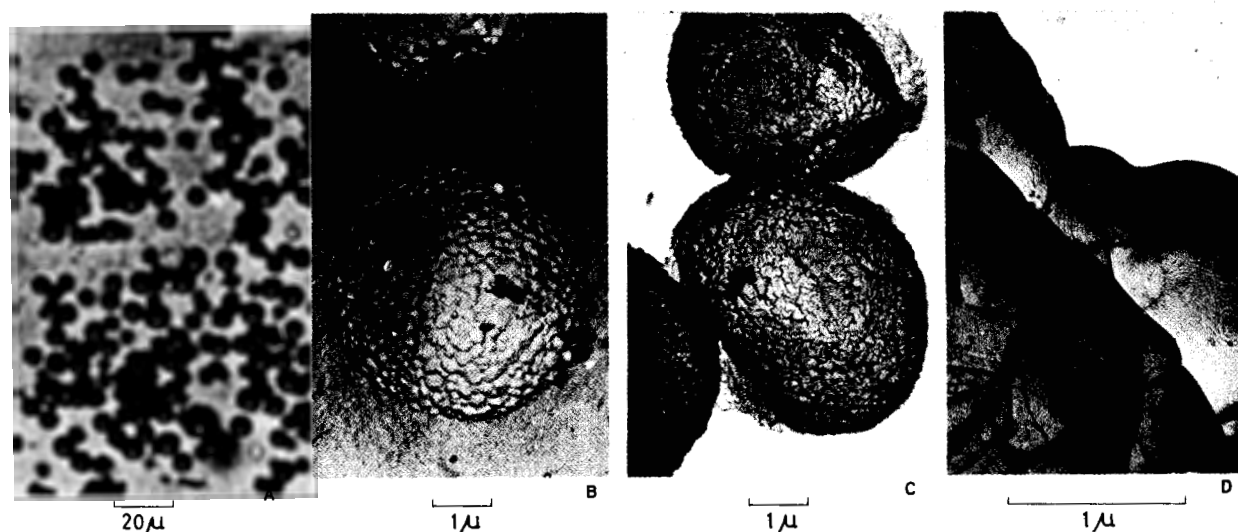


Figure 1. Products

A: Mixed $\text{ThO}_2\cdot\text{UO}_2$ oxide; B: Mixed $\text{ThO}_2\cdot\text{UO}_2$ oxide; C: Sulphate precipitate; D: sintered UO_2 from the urea process

deposit depends very much on the time needed for evaporation. Prolonged heating of the precipitate or sol greatly reduces this maximum molarity. For the preparation of pure Th sols, 5-10% of the Th in the precipitate is added as electrolyte and concentrations over 4M can easily be reached.

In the case of the U-containing sols it was found that with the present method of sol preparation the maximum amount of U that can be accommodated in the sol is about 22 at.% of total metal. U-bearing sols that are normally produced contain about 15 at.% U and can be concentrated to a molarity of about 3. All sols mentioned can be stored for at least six months.

Emulsification and gelation

As has already been stated, the emulsification procedure is very important because it controls the size distribution of the end product. Several methods of dispersion of the sol in the organic layer (CCl_4) have been investigated—namely, normal spraying, high tension spraying and stirring. For the sizes required (end product about 5μ , drop size about 10μ), the use of a vibrational stirrer gave the best results with respect to mean diameter of the drops and width of the size distribution. Furthermore the vibrational stirrer has the advantage that by changing the amplitude of the stirring, a good control of the mean drop size is possible. The addition of a certain amount of emulsifier to the organic phase of the emulsion (about 0.25% of Span 80 from Atlas Powder Co. Wilmington, Delaware) is necessary to obtain a good quality emulsion that can be kept for a few hours without deteriorating.

The sol-emulsion is subsequently brought into contact with a mixture of CCl_4 and toluene (specific gravity about 1.3) that is made alkaline by contacting it with an air- NH_3 mixture. Control of the NH_3 concentration in the gelation liquid is of great importance.

For each sol concentration there is a critical NH_3 concentration in the gelling liquid above which no undamaged spheres are produced. This is a consequence of the fact that during gelation of the sol drops a certain amount of shrinkage takes place. When the diffusion of NH_3 into the sol drops is fast, a high pH gradient over the drop radius is built up, causing the partly-gelled drop to burst and resulting in undesirable products. For a typical 2.5M 15% U-Th sol a concentration of 0.05 meq. of NH_3 per gram of gelling liquid is used. To complete gelation in this case about 120 l of gelling liquid is required per litre of sol. The specific gravity (about 1.3) of the gelling liquid is chosen such that the gel spheres settle quickly and the gelling liquid can be recycled. The concentrated suspension of gel spheres thus obtained is used as the starting material in the next step of the process.

Dehydration and washing

Dehydration of the gel spheres is carried out by boiling the carbon tetrachloride-toluene mixture in which the gel spheres are suspended. During this process, a continuous recycle of the evaporated organic compounds is applied after separation from the water that is distilled off at the same time. The boiling point of the organic-water mixture is close to that of CCl_4 (about 80 °C) and it is only towards the end of the process, when the recycle is shut off that it rises to 110 °C (the boiling point of toluene). In this way the gel spheres are converted into oxide spheres that are rigid enough to facilitate filtration. However, they still contain a certain amount of NH_4NO_3 and organic matter (remnants of the emulsifier left on the surface) which give rise to undesirable reactions in the early firing stages. Therefore both organic and inorganic contaminants have to be removed. Methanol saturated with ammonia removes all the nitrate and most of the organic

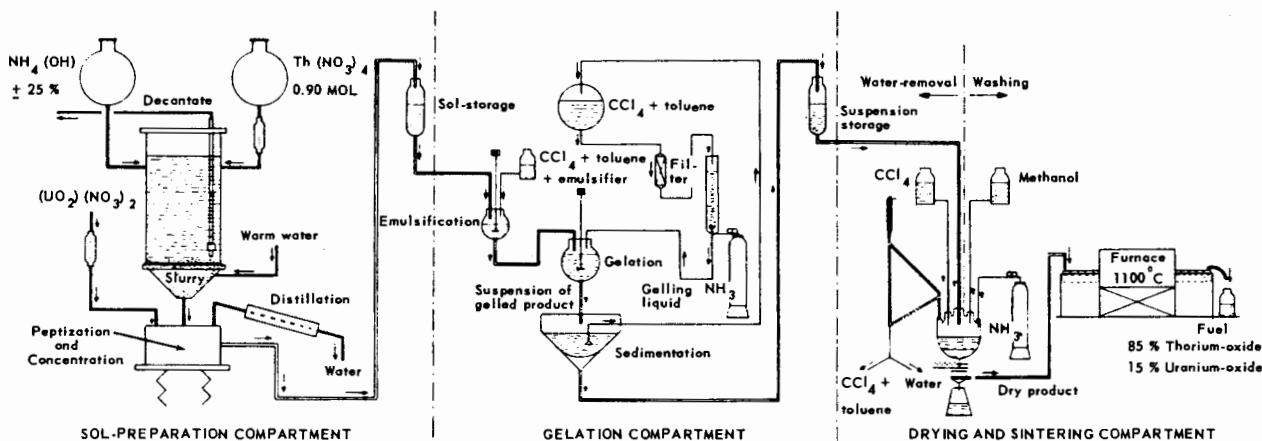


Figure 2. Flow-scheme of $\text{ThO}_2 \cdot \text{UO}_2$ production facility

matter, the remainder of which is burned off in the firing stage.

The end product of this step is obtained after filtration from the washing liquid and consists of oxide spheres with a specific surface area of $200 \text{ m}^2/\text{g}$, indicating a crystallite size of about 30 \AA .

Firing

In order to obtain a low surface area and good rigidity of the particles, firing to high temperatures is necessary. As the oxygen content of the mixed oxide was not important firing in air could be used and presents the least practical difficulties. The normal firing procedure of the washed mixed oxide spheres consists of two steps:

- Heating for 6 h at 80°C and 6 h at 220°C to remove methanol and other volatiles;
- Firing at 1100°C for $\frac{1}{2}$ -1 h.

In this way a mixed oxide powder ($\text{ThO}_2 \cdot 15\% \text{UO}_2$) with a specific surface area of $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ is produced, which is only twice the geometrical surface of 5.5μ spheres. The density of the particles is greater than 98% of the theoretical density. The firing temperature of 1100°C is rather critical, at lower temperatures the surface area remains too high, at higher temperatures intergrowth of the spheres occurs thereby changing the size distribution.

Production facility

Description

After the process had been developed, a facility was built in which the production of the 5.5μ mixed oxide powder required for technological experiments in connection with KSTR could be carried out. Design value of the production was 500 g/day. It turned out that production rates close to 1 kg/day could be reached.

The whole production facility was built inside a large steel plate box ($7 \times 2 \times 2.5 \text{ m}$), divided into 5 compartments which can be adequately ventilated. All operations involving liquids and suspensions

can be controlled from the outside. The operating personnel go inside only when handling dry powder. In this case, protective clothing is used.

Figure 2 shows a simplified flow diagram of the facility clearly indicating the different steps involved in the process.

Since neither the sol nor the washed and dried product loses quality on storage, the sol preparation and firing steps of the process can be operated independently from the gelation and dehydration steps.

Operating experience

The production facility was developed and built in 1961. Since that time a total of 100 kg of mixed Th-U oxide powder (5μ) containing natural U has been produced in a number of runs. The average production rate when the facility was operated, was about 600 g/day, runs lasting a week with an average of 800 g/day have been made. The present facility can easily cope with the demand for loop operation in the KSTR project. During the latter half of 1963, 12 kg of mixed oxide containing 90% enriched uranium were produced. From a health physics viewpoint, the facility also operated satisfactorily. No serious contamination occurred outside the facility during the production runs on natural or enriched material. Ventilation inside the box proved adequate. Daily air samples rose above MPC levels only three times; in each case after an operating mistake had been made.

Although the facility cannot be operated completely from the outside yet (the handling of the solid material is still done by personnel going into the box), its operation gives a strong indication that a production process as outlined above can be operated completely remotely at a reasonable cost. The process seems well suited to handle partly decontaminated or ^{233}U -containing fuel. The processing of ^{233}U -containing fuels requires heavy shielding due to the presence of the 2.5 MeV γ from ^{208}Tl .

Production of other types of fuel

Once the process for the production of 5μ powders was developed, a number of experiments were made to scan the possibilities of the process. This research is still going on and so far it has been shown that ThO_2 and mixed-oxide particles of sizes up to $600\text{--}800 \mu$ can be produced by applying the process described above. In effect, this result means that by altering the dispersion method in the emulsification step and adapting the gelation procedure, the size range of a few microns up to about 1 mm can be covered by the present process.

PREPARATION OF UO_2 POWDERS

UO_2 by the sulphate process

This process yields spherical particles in a size range of 3-10 microns. The precipitation which occurs from a homogeneous solution ensures a very even particle size, provided that the system is well stirred.

When ammonia is added to a uranyl nitrate solution, a precipitate is formed when about 1.67 equivalents of ammonia have been added per mole of uranium. However, by seeding with a crystalline precipitate it was shown [2] that the system starts to precipitate before 0.5 equivalents of ammonia have been added per mole of uranium. The retardation is due to the low rate of hydrolysis of the uranyl ion. When a solution, containing nearly 1.67 equivalents of ammonia per mole of uranium, is left to equilibrate at room temperature, the pH decreases and a precipitate is formed. The pH decrease takes place in two or even more steps, the rate of precipitation varying in the same way (Fig. 3). This indicates that the

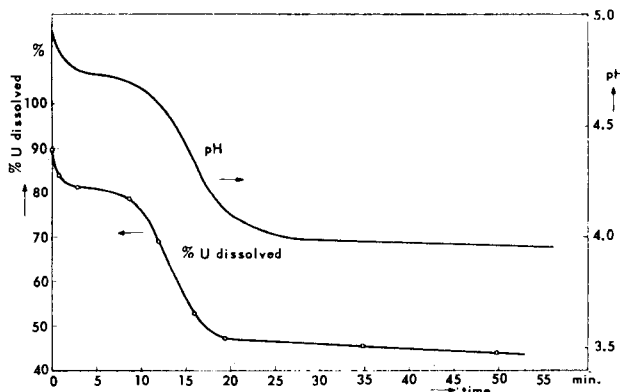


Figure 3. Simultaneous decrease of pH and U concentration in a partly hydrolysed $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ solution

phenomena are caused by hydrolytic reactions. A more elaborate account of this hydrolytic behaviour has been published elsewhere [2].

One can therefore obtain a precipitate from a homogeneous solution, by adding ammonia to a uranyl nitrate solution close to the point of precipitation and waiting until the decrease of the pH has taken place. The shape of the particles can be influenced by the

addition of certain electrolytes. A spherical shape results from the addition of solid ammonium sulphate to the system directly after the addition of ammonia. At the same time ammonium sulphate enhances the rate of hydrolysis of the uranyl ion. Above a certain sulphate content, the precipitate becomes less spherical at the end of the process. This effect can be prevented by the addition of ammonium nitrate to the initial uranyl nitrate solution.

Due to the solubility of the basic ammonium uranyl sulphate, only part of which is precipitated, the yield of the process is low. The best results in this respect are obtained when the hydrolytic reactions of the uranyl ion are retarded as much as possible during the addition of ammonia. Then the maximum amount of ammonia may be added, and so the maximum amount of precipitate is obtained. A considerable improvement is obtained if the process is carried out at a decreased temperature (-3°C to $+3^\circ\text{C}$). An example of this last procedure is the following:

To 50 ml of a stoichiometric 1M uranyl nitrate solution 2 grams of solid NH_4NO_3 are added and the system is cooled to 0°C . Then 8.8 ml of a 6N NH_4OH solution are added in somewhat less than 4 minutes, thereby raising the pH of the uranyl solution from 1.4 to 3.4. The system is well stirred during the whole procedure. Immediately after the addition of the aqueous ammonia 3 grams of solid $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ are added, which dissolve. About $3\frac{1}{2}$ minutes later the precipitate starts to form. In $1\frac{1}{2}$ hours the precipitation is complete, the final pH being 2.8. The mean particle diameter is 4.5 microns and the geometric standard deviation $\sigma_g = 1.12$. The yield is about 55%. The powder has the composition 65% U, 14% SO_4^{2-} , 3% NH_3 and consists of spherical particles (Fig. 1C). Prior to reduction the sulphate is removed by leaching with ammonia. Finally the product is sintered to give the required low specific surface area.

The mean particle diameter in the sulphate process is not influenced by the stirring rate, because the particle growth is determined by diffusion and not by flocculation. The ultimate size of the particles depends on the number of nuclei. Some variation of the size is therefore possible by varying the uranium concentration, the amounts of ammonia and ammonium sulphate added, and the temperature.

UO_2 by the urea process

In Sweden [3] a urea process has been applied for several years to produce UO_2 power for pellet production. However, the particle size of this precipitate was too large for our purpose. Starting from the same procedure, a variant of this process has been developed which yields a different product of the required size [4]. Procedure: to 1 litre of a 0.4 molar uranyl nitrate solution, which contains 1.3 gram ions of nitrate, concentrated ammonia is added until a pH of 2.7 is reached. The solution is well stirred and heated to 95°C . Then a hot solution of 250 grams

of urea in 500 ml of water is added. After about 50 minutes precipitation starts and is complete in approximately three-quarters of an hour. Thereafter the suspension is filtered, the solid is washed with a small amount of water and dried with acetone to prevent agglomeration.

The precipitated particles are reduced and sintered. Intergrowth of the individual particles during sintering is prevented either by moving them with respect to each other, or by recycling 30-50% of the final product as interspacers intermixed with the fresh feed material.

The final UO_2 particles have a narrow geometric size distribution ($d_g = 10.6$ microns, $\sigma_g = 1.2$), they are smooth, but not spherical (Fig. 1D). The precipitate from which they are obtained is amorphous, with a gel-like appearance. It consists, most probably, of $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in which carbonate groups are attached to some uranyl ions and prevent crystallization. The presence of carbonate is essential for this type of precipitate.

The process has a high yield better than 99.5%. No recycle of undersize or oversize material was necessary for the application in the zero energy experiments. The specific surface area of the precipitate, measured by adsorption of methane by the BET method, is only $0.26 \text{ m}^2/\text{g}$. During the reduction this increases to about $5 \text{ m}^2/\text{g}$, which is decreased to less than $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ in the sintering procedure. This increase during the reduction step is caused by the high heating rate of the feed material in our vibrating furnaces and thus a fast production of volatile material, which escapes by crack and pore formation. A carefully-controlled low heating and reduction rate results in a UO_2 powder with a specific surface area as low as $0.19 \text{ m}^2/\text{g}$ before sintering. Values between 0.2 and $5 \text{ m}^2/\text{g}$ were obtained by varying the heating and reduction rates. This procedure seems to hold promise for other fuels.

Some results of a more fundamental study on the process [2] are reported here. Both the size distribution and the composition and texture of the particles in the urea process proved to be extremely reproducible.

The size distribution of the particles is geometric. The mean diameter is determined by the stirrer. The hydrolysis of urea provides ammonia and so the pH rises slowly. Therefore the system passes through a pH region where the precipitate shows a strong tendency to flocculate. In this region, agglomerates are formed which are reinforced by the deposition of newly formed precipitate from the solution. This growth through flocculation, however, is counteracted by the shear stresses which are present in the field of the stirrer. These stresses break down the agglomerates to a size which depends on the shear rate of that specific stirrer at the given stirring rate. Thus, the final mean diameter of the precipitate is controlled by the stirrer. This principle of controlling size distribution can be applied to other precipitations, e.g., uranyl nitrate with ammonia.

The geometric standard deviation of the size distribution in the urea process can be as low as 1.19 when all the agglomerates pass through the field of the stirrer regularly. This requires a good homogeneity of mixing, which depends on the shape of the stirrer and the vessel, and to some extent on the intensity of stirring.

The influence of the intensity of stirring on the mean particle diameter was investigated both for a vibrational stirrer and for two helical stirrers in draft tubes. A linear relationship exists between the inverse of the mean particle diameter and the amplitude of the vibrational stirrer, or the stirring rate of the rotational ones (Fig. 4).

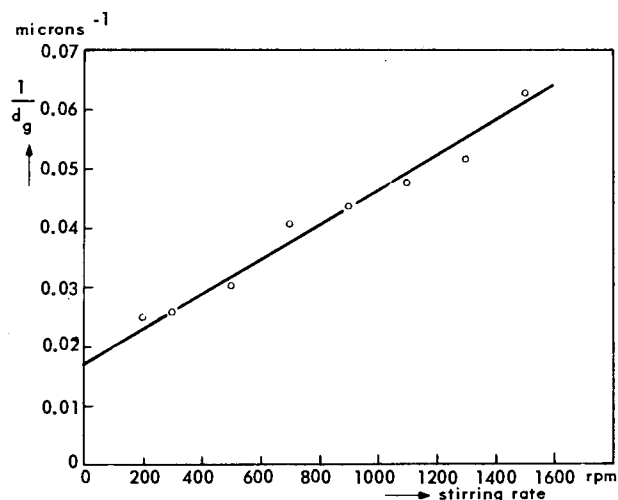


Figure 4. Relation between mean particle diameter and stirring rate in the urea process

A crystalline product is obtained instead of the amorphous precipitate when the stirring efficiency is too high. This effect is caused by the stirrer. In the normal process the liquid is supersaturated with carbon dioxide, which is formed from urea on hydrolysis. A certain degree of supersaturation is required to incorporate enough carbonate in the precipitate to avoid crystallization. The amorphous material can therefore be obtained only when the CO_2 pressure in the liquid is sufficiently high. The stirrer lowers the degree of supersaturation by bubble nucleation, thereby extracting CO_2 from the system. As this effect increases at an increasing stirring rate a CO_2 content is reached which is too low to maintain the precipitation of the amorphous material, and a crystalline product is formed. The extraction of CO_2 from the liquid can be prevented by maintaining a certain CO_2 overpressure on the system. In Fig. 5, the relation between the amplitude of a vibrational stirrer and the minimum overpressure of CO_2 required to obtain the amorphous precipitate is shown. The procedure is applied when a high stirring rate is required for the preparation of small, amorphous particles.

By varying the chemical conditions in the process, different products can be obtained. Six compounds

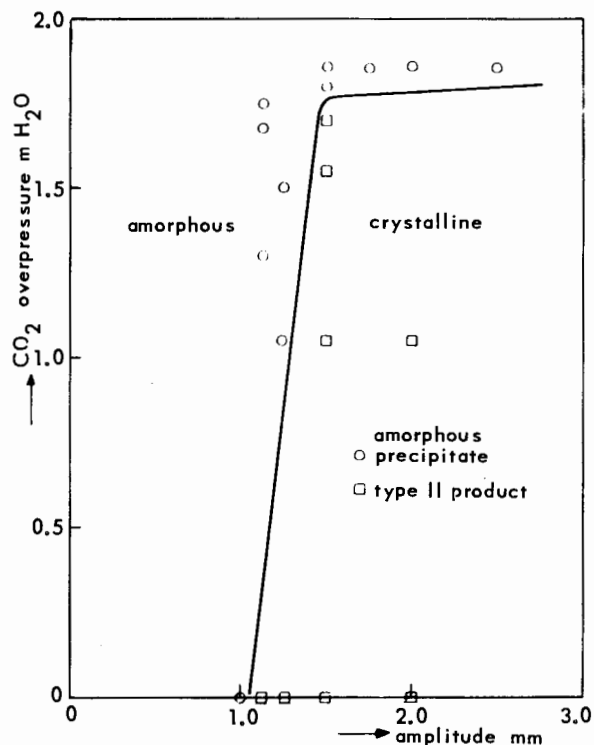
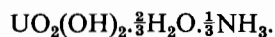


Figure 5. CO_2 overpressure versus stirring rate to prevent crystallization of the amorphous precipitate in the urea process

with different X-ray diffraction patterns have been identified. Probably two other modifications were found. By controlling the concentrations, the temperature and the stirring conditions, each of those products could be obtained in a very reproducible way.

The most interesting crystalline modification is a compound which can be obtained by increasing the ammonium content in the process. When the precipitation starts, the amorphous precipitate is formed initially. At a certain moment, however, the pH of the system decreases suddenly. CO_2 is expelled from the existing amorphous precipitate, which crystallizes into a UO_3 hydrate-ammoniate, with the composition



ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/634 Pays-Bas

Préparation de poudres de UO_2 et de ThO_2 d'un calibre inférieur à celui des tamis normaux par M. E. A. Hermans et H. S. G. Slooten

L'exécution du programme du réacteur à suspension homogène aqueuse a nécessité la mise au point de poudres de UO_2 et de ThO_2 possédant des propriétés déterminées. Les conditions requises comprenaient: un diamètre moyen variant de 4 à 10 μ avec un faible écart type, une faible aire spécifique, une surface

This compound is a true ammoniate, as became evident in a separate investigation [2, 5]. The crystallization of the initially amorphous precipitate is caused by a decrease of the CO_2 concentration in the liquid. The time delay between the beginning of precipitation and crystallization depends on the ammonium concentration and on the intensity of stirring. The effect of the ammonium concentration is specific, it suppresses the rate of hydrolysis of urea.

The investigations described above were all directed towards the preparation of the amorphous product. Nevertheless, information was obtained which can be applied to the development of a process for other products, which might suit the production of fuel elements better. A distinct advantage of such a variant of the urea process would be its reproducibility. The somewhat higher costs of such a process will be counterbalanced by a considerable decrease of the usual recycle.

ACKNOWLEDGEMENT

We wish to acknowledge the assistance of Mr. A. J. Noothout and Miss L. Luijckx in the development of the sol-gel process, of Mrs. J. E. de Bruin in the development of the sulphate process, and Mr. T. C. Steemers in the development of the urea processes.

REFERENCES

1. Hermans, M. E. A., and Slooten, H. S. G., EAES Enlarged Symposium on *Reactor Materials* (Saltsjöbaden, 1959), KEMA-report Ch-E/R- 8/59.
2. Hermans, M. E. A., Thesis (Delft, 1964).
3. Gerlin, R., Mogard, H., and Nelson, B., *Refining of Uranium Concentrate and Production of Uranium Oxide and Metal*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/179, Vol. 4, p. 36, United Nations (1958).
4. Hermans, M. E. A., *The Preparation of Uranium Dioxide Fuel for a Suspension Reactor*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/552, Vol. 7, p. 39, United Nations (1958).
5. Hermans, M. E. A., and Markestein, T., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 461 (1963).

lisse, une forme de préférence sphérique. De plus, le procédé de traitement devait être du type à passage unique (sans recyclage).

On a mis au point trois procédés de traitement répondant à ces conditions. Étant donné toutefois que ces procédés permettent aisément d'obtenir des particules de diverses grosseurs, ils peuvent également être adaptés à d'autres applications. Il semble en outre qu'ils se prêtent bien à la télécommande et peuvent donc être utilisés pour la fabrication de combustibles régénérés.

Le procédé de fabrication de ThO_2 ou d'oxyde

mixte $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ est fondé sur la méthode d'émulsion-congélation (« sol-gel »). Selon ce procédé, une émulsion de ThO_2 est dispersée dans un liquide organique et les gouttelettes obtenus sont consolidés par gélification. Après déshydratation et filtration, on calcine les particules pour obtenir une poudre à faible aire spécifique. Bien que destiné à l'origine à la production de combustible pour le réacteur à suspension, ce procédé convient aussi à la production de particules de combustible d'un calibre allant jusqu'à 1 mm.

Le premier procédé de production de UO_2 est basé sur la précipitation de sulfate basique d'uranyle à partir d'une solution homogène. On utilise l'hydrolyse lente d'une solution de sulfate d'uranyle, partiellement neutralisée. Après réduction et frittage du précipité, on obtient une poudre comprise dans un intervalle granulométrique très étroit.

Dans le second procédé de production de UO_2 , c'est l'urée qui fournit le NH_3 de précipitation à la solution de nitrate d'uranyle. Ce procédé permet de préparer au moins 8 types différents de précipités. La chimie de ce procédé à l'urée est discutée de façon détaillée.

Une poudre amorphe de UO_2 a été préparée dans un intervalle granulométrique étroit de 10 μ environ. On peut modifier la dimension moyenne des particules en changeant la vitesse d'agitation pendant la précipitation. On a obtenu des produits dont les particules ont un diamètre allant jusqu'à 30 μ .

A/634 Нидерланды

Приготовление порошков двуокиси урана и двуокиси тория с частицами в микронном диапазоне

М. Э. А. Херманс, Х. С. Г. Слотен

В ходе выполнения программы исследования реакторов с топливом в виде водной гомогенной суспензии возникла необходимость в порошках двуокиси урана и двуокиси тория со специфическими свойствами, а именно: средние диаметры частиц порошка должны находиться в пределах 4—10 μ с небольшим отклонением от стандарта, частицы должны иметь низкую удельную поверхность, которая должна быть гладкой и предпочтительно сферической. Кроме того, этот процесс должен быть прямоточным (без рециркуляции).

Разработаны три процесса, отвечающие указанным требованиям. Однако установлено, что размер частиц можно было бы легко изменить, с тем чтобы эти процессы можно было бы приспособить и для других требований. Кроме того, создается впечатление, что процессы хорошо подходят для дистанционного управления и, таким образом, могли бы предпочтительно использоваться для повторного изготовления топлива после его химической переработки.

Процесс получения двуокиси тория или смеси окислов ThO_2 и UO_2 основан на методе образо-

вания эмульсии и геля (так называемый метод «золь-гель»). В этом процессе золь двуокиси тория диспергируется в органической жидкости и образующиеся капельки далее образуют гель. После дегидратации и фильтрации частицы прокаливают для получения порошка с низкой удельной поверхностью. Хотя вначале этот процесс был разработан для производства топлива для реактора, работающего на суспензии, процесс оказалось возможным также применить для производства топливных частиц размером до 1 μ .

Первый процесс получения двуокиси урана основан на осаждении основного сульфата уранила из гомогенного раствора. При этом применяется медленный гидролиз частично нейтрализованного раствора сульфата уранила. После восстановления и спекания осадка получен порошок с очень узким распределением по размерам частиц.

По второму методу получения двуокиси урана к раствору нитрата уранила добавляют мочевины, аммиак которой вызывает осаждение. В этом процессе можно получить по крайней мере восемь различных типов осадков. Химия этого процесса с использованием мочевины обсуждается в некоторых деталях.

Одна из модификаций, аморфная двуокись, получалась с узким диапазоном размеров частиц порядка 10 μ . Средний размер частиц можно изменять путем изменения скорости перемешивания раствора во время осаждения. Получены продукты с частицами диаметром до 30 μ .

A/634 Países Bajos

Preparación de micropartículas de UO_2 y ThO_2 por M. E. A. Hermans y H. S. G. Slooten

En el curso de la ejecución del programa de perfeccionamiento del reactor de suspensión acuosa homogénea, surgió la necesidad de obtener polvos de UO_2 y ThO_2 de características particulares. Entre otras especificaciones, se requería un diámetro medio de partícula comprendido entre 4 y 10 μ , con reducida desviación típica, una superficie específica pequeña y lisa, y forma esférica de preferencia; además, el proceso tenía que ser de un solo paso (sin reciclado).

A tal efecto, se estudiaron tres procesos que, además, permitían obtener fácilmente partículas de diversos tamaños, satisfaciendo de este modo otras especificaciones; los tres parecen adecuados para maniobra a distancia y, por tanto, podrían utilizarse ventajosamente para preparar combustible fresco después de la regeneración.

El proceso para el ThO_2 o la mezcla de $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ se basa en el método de emulsión-gelificación (*sol-gel*). Un sol de ThO_2 se dispersa en un líquido orgánico y las gotas resultantes se transforman en gel; después de la deshidratación y filtración, las partículas se

introducen en un horno donde se obtiene un polvo de reducida superficie específica. Aunque el proceso se destinaba en principio a la preparación de combustibles para el reactor de suspensión homogénea, se vió que era también aplicable a la obtención de partículas combustibles de hasta 1 mm de diámetro.

El primer procedimiento para la obtención de UO_2 se basa en la precipitación de sulfato básico de uranilo a partir de una solución homogénea; se recurre a la hidrólisis lenta de la solución de sulfato de uranilo parcialmente neutralizada. Después de reducir y sinterizar el precipitado se obtienen partículas de tamaño muy uniforme.

Según el segundo método de obtención de UO_2 , a una solución de nitrato de uranilo se añade urea que proporciona NH_3 como agente precipitante. Por este procedimiento, se pueden preparar por lo menos ocho tipos distintos de precipitados. En la memoria se examina con algún detalle este proceso, basado en el empleo de la urea.

Una de las variedades de UO_2 (amorfa) se obtuvo con un tamaño de partículas muy uniforme de unas 10 μ . El tamaño medio de las partículas se puede variar modificando la velocidad de agitación durante la precipitación; se han obtenido partículas de hasta 30 μ de diámetro.

Fabrication of fused UO_2 , UC feed material and cast UC rods

By P. Himmelstein, W. Hoppe, B. Liebmann, L. Schäfer, L. Schikarski and W. in der Schmitt*

With the support of the Joint US-EURATOM Programme, NUKEM has been carrying out research and development work on swaging and vibrational compaction of UO_2 and on the fabrication of UC feed material and cast rods since 1960.

One of the objectives of the work on swaging and vibrational compaction was to develop a device for the fabrication of fused UO_2 . Most of the commercially available fused UO_2 is apparently produced in electric arc furnaces. This method results in high volatilization losses. NUKEM has developed a new melting technique with minimal volatilization losses. This technique is economically feasible for the production of fused UO_2 on an industrial scale.

In UC research, emphasis was placed on the preparation of stoichiometric UC by the carbothermic reduction of UO_2 and on the fabrication of UC cylinders by the skull melting technique. The research activities were followed by the construction of a production facility. The work finally led to the production of 4.4 tons of uranium carbide rods for the EURATOM research centre at Ispra.

MELTING OF UO_2

Previous experiments showed that UO_2 can be melted by passing an electric current through it. There is no difficulty in supplying the current necessary for melting because the electrical resistance of UO_2 decreases with increasing temperature. First experiments to melt loose UO_2 powder failed. Finally we succeeded in melting lightly pressed pellets in a furnace with vertically opposed electrodes.

Description of the furnace

In Fig. 1 a schematic drawing of the furnace is shown. The upper electrode (D) consists of a water-cooled copper electrode with a graphite sleeve. The lower electrode is a graphite crucible (C) which is supported by a watercooled disk (E). A column (A) of pellets, stacked together, is placed between the electrodes. During the melting process the pellets are surrounded by UO_2 powder (B) for thermal insulation. Since the electrode carrier tube (F) is vertically adjustable it always contacts the pellet column. The

* NUKEM, Nuklear-Chemie und -Metallurgie GmbH, Wolfgang bei Hanau.

pressure of the electrode on the pellet column can be mechanically controlled.

Power supply

Two types of transformers with a wide range of voltage and current values are used as a power supply of the furnace. A variable voltage transformer with an output of 500 volts is required for initially heating up the cold pellet column. The voltage is lowered when the current rises with increasing temperature. In the actual fusion itself the current is about 1 000 amperes when 20 volts are applied. Then welding transformers are used as power source to compensate for the resistance fluctuations in the pellet column during the melting phase.

Pellet preparation

Pellets of 100 mm diameter and about 90 mm height are pressed on a normal press without addition of lubricants. Pressures of 300-400 kg/cm² are applied resulting in a pellet density of about 4 g/cm³. Also the recoverable scrap of the process is repressed after grinding and mixed with fresh UO_2 powder.

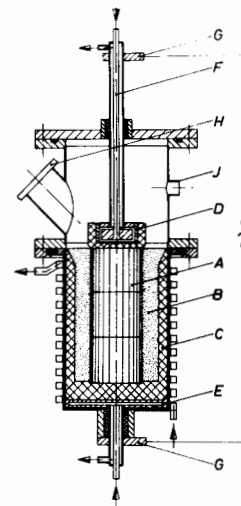


Figure 1. Schematic drawing of the UO_2 melting furnace
A: Pellet column; B: UO_2 -insulation; C: Graphite liner; D: Upper electrode; E: Lower electrode; F: Adjustable water-cooled copper tube; G: Power connection; H: Side glass; J: Vacuum connexion

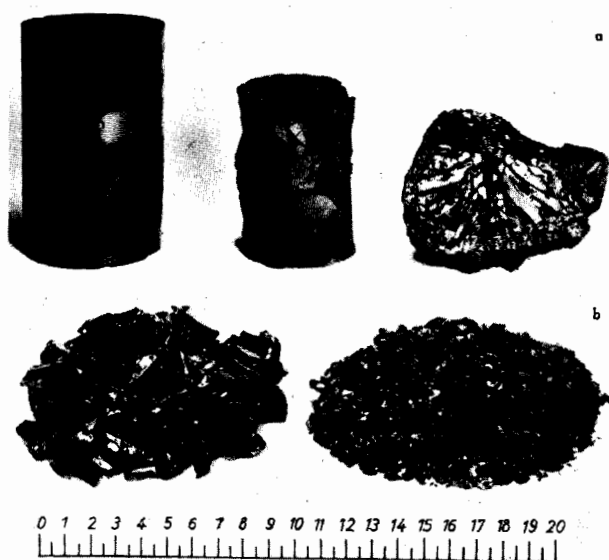


Figure 2. Pellets and melting products

Melting process

Usually 3 pellets of a total weight of 8 kg are inserted into the graphite crucible. The voltage is applied and the pellets are heated up under an argon atmosphere. This preheating must be done slowly in order to avoid large cracks in the pellets. Before the actual fusion begins, the UO_2 insulation powder is fed in. The whole process lasts one hour. The production yield is about 8 kg, which is the weight of the pellets. The furnace can be operated in such a fashion that one heap is melted while the other is set aside to cool slowly. Fig. 2a shows two pellets in 3 different states, as pressed, sintered and fused. All the unfused material is removed from the UO_2 . Then samples for analysis are selected and the fused UO_2 is crushed to a convenient size. The crushed fused UO_2 is annealed in hydrogen for 5 hours at about 800 °C. This results in an O/U ratio of 2.00-2.01. Fig. 2b shows large single crystals and fused UO_2 crushed to final size.

Most of the scrap can be recycled. The loose UO_2 powder scrap is blended with new powder for re-use as insulating material. The sintered UO_2 scrap is ground, screened, blended and repressed, ready for melting. The nonrecoverable scrap represents about 0.5% of the fused UO_2 charge.

Property control

The density of the fused UO_2 is between 10.80 and 10.96 g/cm³. The O/U ratio of the starting material is about 2.05. This ratio remains about the same after melting. The crushed material is then annealed in hydrogen to reduce the O/U ratio. Experiments have demonstrated that the annealing process at 800 °C reduces the O/U ratio to a value approximating stoichiometry.

The average value for the carbon content is between 20 and 60 ppm, and always less than 100 ppm. The average values of nitrogen and hydrogen content are

50 and 10 ppm, respectively. The water content is about 5 ppm for coarsely crushed UO_2 and can reach a value of 200 ppm for particle size fractions of less than 60 μ .

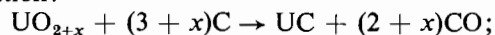
SUMMARY OF THE UC RESEARCH RESULTS

Preparation of stoichiometric uranium monocarbide

The following process resulted from research work on a method of producing stoichiometric UC by the carbothermic reduction of UO_2 :

(a) UO_2 prepared from ammonium diuranate by calcination and reduction at 800-850 °C and natural graphite powder are used as starting materials. The O/U ratio of the UO_2 does not increase above 2.03 over a period of months. The powder flows quite easily;

(b) UO_2 and graphite are weighed according to the equation:



(c) The powders are mixed in a mixer with rotating blades in batches of 12 kg for 30 minutes;

(d) The mixture is pelletized on a pharmaceutical pill press without binder. Each pellet weighs about 2 g and has a green density of 4-4.5 g/cm³.

(e) The pellets are reacted in a vacuum induction furnace in batches of 5 kg at temperatures above 1 600 °C. The reacted pellets have a density of 8-9 g/cm³, an oxygen content of 1 000-2 000 ppm and total carbon content of 4.8-5.0 wt%. Buttons melted out of the pellets were found to have a carbon content of 4.8 ± 0.1 wt%.

Melting and casting

A centrifugal skull melting furnace for the fabrication of cylindrical rods with diameters of 10-30 mm was constructed as shown in Fig. 3. For casting, the graphite crucible containing the skull and the melt is rotated while the arc is still burning. The melt is centrifugally forced into the moulds which are radially orientated in the upper part of the crucible. After the moulds are filled the power is switched off. The rotation speed varies from 0 to 400 rpm. It is increased slowly at the beginning of the casting process and then stepped up to its maximum. The slow initial rotation speed prevents shrinkage pipes from forming within the slugs. 3 kg are cast in one operation. For melting, amperages up to 4 000 A are used. A magnetic coil wound around the crucible stabilizes the arc. The UC is melted under argon at a pressure of about 100 torr. The cast rods have a good surface. The carbon content is held to ± 0.1 wt% of the stoichiometric value with the carbon distributed homogeneously throughout the rod. The average oxygen content is 500 ppm. The centrifugal casting furnace is an excellent research tool but has limited production capabilities. For this reason a tilt-pour furnace was constructed for production purposes.

A detailed description of the research experiments is found elsewhere [1-5].

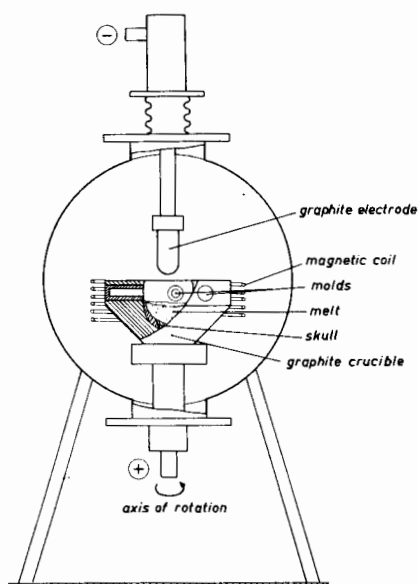


Figure 3. Schematic drawing of the centrifugal skull casting furnace

UC PRODUCTION

An order was given to NUKEM to produce 4.4 tons of uranium monocarbide for the ECO reactor of the EURATOM research centre at Ispra. The order called for the following main specifications: The carbide had to be in the shape of cast and ground cylindrical rods with a density $> 99\%$ of the theoretical density. The diameter required consisted of some rods of 25.20 ± 0.02 mm, and some of 30.90 ± 0.02 mm. The carbon content specified was 4.75 wt%, a deviation from this value of ± 0.2 wt% of carbon + oxygen + nitrogen was tolerated. The combined oxygen + nitrogen content had to be less than 1 500 ppm. An impurity content equivalent to 500 ppm Fe was allowed.

To meet the order a production facility was constructed. The production line consisted of the following stages:

Weighing, mixing and pelletizing of UO_2 and graphite

Weighing, mixing and pelletizing of UO_2 and graphite was carried out according to the procedure described earlier.

Reacting of the pellets

A semi-continuous furnace was built for the manufacture of the reacted pellets. A schematic drawing of it is shown in Fig. 4. It operates as follows. The graphite crucible is induction heated to 1 700–2 000 °C while a pressure of 5×10^{-3} mm Hg is maintained within the furnace and the two containers at the top and the bottom of the furnace. Then the hot crucible is charged with 4–5 kg of green pellets which are dropped from the upper container. Carbon monoxide is evolved and is pumped off by a Rootes blower which has a pumping speed of 2 000 m³/hour at a pressure of 5×10^{-2} mm Hg. While the reaction is continuing the pressure builds up to about 0.5–1 mm Hg and

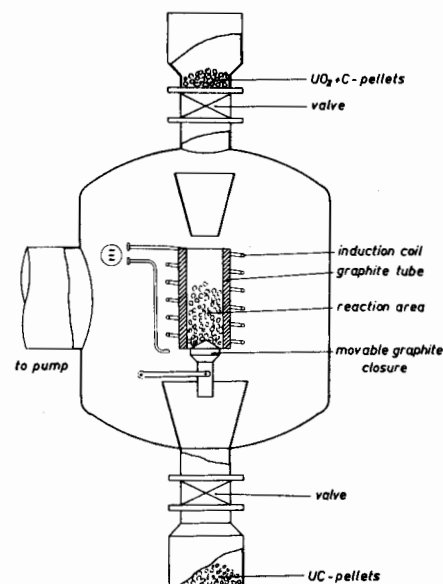


Figure 4. Schematic drawing of the semi-continuous reaction furnace

finally drops to 5×10^{-3} mm Hg again. When this stage is reached the valve at the bottom of the furnace is opened, the graphite closure at the bottom of the crucible is moved down and the reacted pellets are dropped into the lower water-cooled stainless-steel container. After closing the valve and the graphite closure, another charge of green pellets is loaded and starts to react while the preceding charge cools down under vacuum. The furnace has a production rate of 3 kg of UC per hour. It can work continuously until the upper container is empty. The container's capacity is about 300 kg of green pellets. The lower container can be unloaded while the furnace is in operation.

The production of several tons of the reacted carbide has shown that the carbon content could be controlled as closely as it could be controlled during the preparation of a few kilograms in research experiments. The oxygen content was on the average slightly higher than in the pellets prepared in research experiments. It varied between 1 000 and 3 000 ppm. Since the temperature is not distributed homogeneously within one charge during the reaction the pellets located in a cooler zone have a higher oxygen content than those located in a hotter zone.

Melting and casting

For production purposes, a skull-melting furnace for tilt pouring was constructed. This automatic operating unit is shown schematically in Fig. 5. It consists of three main parts: the charging device, the melting furnace, and the mould train tube.

A day's production starts by loading a container, a part of the charging device, with about 80 kg of feed material. The feed material consists either of reacted pellets or of remeltable scrap UC or a mixture of both. The container is divided into 20 sections each containing about 4 kg of feed material. For each

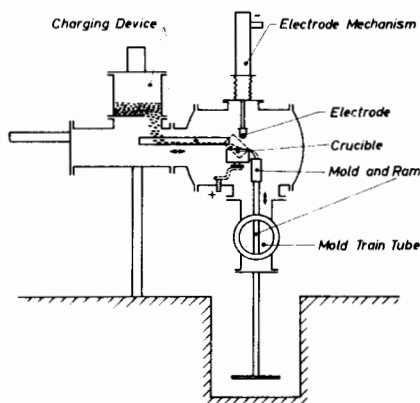


Figure 5. Schematic drawing of the production skull-melting furnace

melting operation the contents of one chamber are emptied into a pan, another part of the charging device, and transported into the crucible by means of a vibratory action.

Melting is carried out in an argon atmosphere, the argon pressure is about 300 mm Hg at the beginning of the melting period and is then reduced to 50-100 mm Hg. The melting time is about 7 minutes. The amperage is raised from 1 000 A at the beginning to about 4 000 A at the end of the melting operation. During melting, the arc is stabilized by a controlled electromagnetic field. An electrode mechanism enables the operator to move the electrode to any position necessary. The molten UC is automatically poured into a three cavity graphite mould heated with an induction coil to about 1 200 °C. The hot mould is lowered on to the mould train by means of a ram.

The mould train is located in a tube orientated horizontally below the furnace. It is a conveyor consisting of twenty graphite plates fastened to a chain. Each plate holds one mould. The conveyor can either bring empty moulds to a position over the ram or remove filled moulds from the same place. The ram lifts empty moulds into the induction coil prior to melting and retracts filled moulds after casting. The hot moulds cool in the mould train tube under argon.

Rods of about 150 mm length and the desired diameter are cast during the production. The production rate can be as high as 50-60 kg in a day's shift.

The production experience has revealed the following facts. The carbon content could be kept within the desired tolerances without any difficulty. In using only pre-reacted pellets for melting, the carbon content of 93% of the cast rods was within ± 0.1 wt% of the required 4.75 wt%. When recoverable UC scrap was mixed with the proper amount of hypostoichiometric pellets in order to obtain the desired composition, the carbon content of 80% of the cast rods was within ± 0.1 wt% of 4.75%. The oxygen plus nitrogen content could be kept below 1 000 ppm. On average the oxygen content was around 500 ppm. This could only be accomplished if, during the second half of the melting period, the pressure within the furnace was lowered to 50-100 torr.

Shrinkage pipes, cracks and poor surfaces turned out to be problems in casting. To avoid shrinkage pipes the casting had to be provided with an adequate head. This head weighed about one-quarter of the whole casting. Moreover, overheating of the melt had to be eliminated.

Cracking occurred when the carbide was poured into cold moulds or when its carbon content fell below 4.55 wt%.

The surface quality depended to a large extent on the way the melt was poured into the mould. If one cavity after the other or all three cavities simultaneously were filled continuously, good surfaces were obtained. This could be accomplished by properly positioning the moulds and by controlling the pouring stream. Tilting of the crucible and pouring had to be performed automatically in order to obtain a well defined pouring stream. Degassing of the moulds at 1 200-1 300 °C is also important. Using moulds that are not degassed prior to casting result in castings with a poor surface. This is due to entrapped gas coming from the mould during the solidification of the UC. For casting, mould temperatures of 800-900 °C were found to be the best for our operation. This temperature was a compromise because too hot moulds cause sticking of the UC to the graphite, whereas cold moulds cause cracking.

Above all it is most important to have the arc positioned in the centre of the crucible during the whole melting period. An arc that wanders randomly around creates unreliable melting conditions, such as a poor mixing action, skull irregularities, varying carbon pick up from the electrode and inconsistencies in pouring. This diminishes greatly the yield of sound rods and the over-all efficiency of the melting and casting operation.

Cutting and grinding

Grinding was performed on a centerless grinding machine using a silicon carbide wheel. Cutting was carried out with a diamond wheel. A thin mineral oil was used as a coolant. The grain size of the abrasive on the wheels was about 100 μ . Although finer grains would have minimized the surface roughness and thus increased the corrosion resistance of the rods, they were not used because they would have increased the grinding time too much. During grinding, care had to be taken to avoid inflammation of the coolant.

Quality control and packaging

All dimensions and the weight of the rods were determined when the rods were still covered with a thin film of oil. After measuring, the rods were degreased with tetrachloroethylene and degassed in a vacuum of better than 10^{-3} torr at 200 °C. A final visual inspection followed and the rods were then put into polyethylene bags and loaded into aluminium cans. The cans were evacuated, flooded with argon which had been dried over $MgClO_4$, and sealed with an end cap.

Ground UC corroded more easily than was anticipated. The most essential point in handling ground UC was to minimize its exposure to the atmosphere during grinding and inspection and to protect it from moisture.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank Messrs. P. Fernet (EURATOM/Brussels), R. Lucas and C. Moranville (EURATOM/Ispra) for their encouragement and many helpful discussions.

REFERENCES

1. Himmelstein, P., Liebmann, B., and Schäfer, L., *Pulvermetallurgie in der Atomkerntechnik*, 4th Plansee Seminar, p. 294 (1961).

2. Himmelstein, P., Liebmann, B., and Schäfer, L., *Entwicklung von Verfahren zur Herstellung von Urankarbid sowie Cermets auf UC-Basis*, Joint US-EURATOM Research and Development Programme, report EUR 354.d (1963).
3. Himmelstein, P., Hofmann, F., Liebmann, B., Neumann, O., and Schäfer, L., *Entwicklung von Verfahren zur Herstellung von Urankarbid sowie Cermets auf UC-Basis*, Contract of the Joint US-EURATOM Research and Development Programme No. 061-61-5 RDD, Final Report April 1, 1961-June 30 (1962).
4. Himmelstein, P., Liebmann, B., and Schäfer, L., *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 40, 153 (1963).
5. Himmelstein, P., Liebmann, B., and Schäfer, L., *Preparation of Uranium Carbide and Fabrication of Rods by Different Casting Techniques*. Paper presented at the Fourth USAEC Uranium Carbide Meeting, East Hartford, Connecticut (1963).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/832 République fédérale d'Allemagne

Fabrication d'oxyde d'uranium fondu, de monocarbure d'uranium et de barreaux obtenus par coulée de celui-ci

par P. Himmelstein et al.

Dans le cadre du Programme commun de recherches États-Unis - EURATOM, NUKEM a été chargé d'un travail de recherche portant d'une part sur le tassement d' UO_2 par vibration et par martelage circulaire, d'autre part sur la fabrication d'UC considéré comme matière première et sur sa coulée sous forme de barreaux. La première partie du mémoire décrit une technique nouvelle de fabrication d' UO_2 fondu destiné à être compacté par vibration. La deuxième partie donne un bref aperçu des recherches entreprises en vue de fabriquer de l'UC stœchiométrique et de couler de l'UC dans un four à coulée centrifuge. On donne une description plus détaillée de la chaîne de fabrication qui a permis d'obtenir 4,4 tonnes de barreaux d'UC coulé pour le centre de recherches d'EURATOM à Ispra, et de l'expérience acquise au cours de cette fabrication.

Pour fondre l' UO_2 , on fait passer un courant électrique dans une colonne constituée de pastilles d' UO_2 faiblement comprimées entre deux électrodes. Le four peut travailler d'une manière semi-continue en produisant à chaque opération environ 8 kg d' UO_2 fondu, pratiquement sans perte de matière. L' UO_2 broyé est alors recuit dans une atmosphère d'hydrogène; on obtient un rapport O/U approximativement égal à 2,00. Les analyses montrent que la teneur en carbone est inférieure à 100 ppm. Les teneurs moyennes en azote et en hydrogène sont respectivement 50 et 10 ppm.

L'UC stœchiométrique destiné à la fusion se prépare en mélangeant de l' UO_2 et du graphite, en com-

primant ce mélange sans liant sous forme de pastilles et en faisant réagir celles-ci sous vide, dans un four à induction, à une température supérieure à 1 600 °C. L'UC ainsi fabriqué est fondu et coulé sous forme de barreaux cylindriques dans un four centrifuge à fusion en autocreuset. La teneur en carbone se situe à environ $\pm 0,1\%$ en poids de la valeur stœchiométrique. La teneur moyenne en oxygène s'élève à 500 ppm.

La fabrication proprement dite d'UC comprend les étapes suivantes: mélange de l' UO_2 et du graphite, transformation de ce mélange sous forme de pastilles, réaction carburante, fusion et coulée, taille et usinage, dégraissage et recuit, contrôle dimensionnel et emballage. L'équipement comprend essentiellement un four semi-continu à réaction, utilisé pour produire l'UC employé comme matière première, et un four pour fusion en autocreuset avec coulée automatique par inclinaison du creuset. Le four à réaction peut produire 3 kg d'UC par heure, et le four utilisé pour la fusion 50 kg de barreaux bruts en 8 heures. La teneur en carbone peut être maintenue à $\pm 0,1\%$ en poids de la valeur désirée. La teneur moyenne en oxygène est 500 ppm.

A/832 ФРГ

Получение сплавленной двуокиси урана, уранового топлива в виде карбида и отливка стержней из карбида урана

П. Химмельштейн et al.

В соответствии с объединенной программой США и Евратома на фирму «Нукем» возложено проведение опытно-конструкторских работ

но ковке и вибрационному уплотнению двуокиси урана и по изготовлению топливного материала в виде карбида урана, а также литых стержней. В первой части доклада описаны новые методы получения сплавленной двуокиси урана, пригодной для вибрационного уплотнения. Во второй части кратко изложены результаты исследований по получению стехиометрического монокарбида урана и отливке его в центробежной отливочной печи. Более детально представлено описание производственной линии по изготовлению 4,4 т литых стержней из карбида урана для научно-исследовательского центра Евратома в Испре, а также приобретенный при этом опыт.

Двуокись урана расплавляется при пропускании электрического тока через колонну со слабо спрессованными таблетками из двуокиси урана между двумя электродами. Печь может работать полунепрерывно и давать по 8 кг сплавленной двуокиси урана в каждой партии при фактическом отсутствии потерь из начальной колонны таблеток. Дробленая двуокись урана отжигается в водороде до получения отношения O/U около 2,00. Анализ показывает, что содержание углерода менее 0,01%. Среднее содержание азота составляет 0,005% и водорода 0,001%.

В опытно-конструкторских работах с карбидом урана для плавки получали стехиометрический топливный материал путем смешивания двуокиси урана и графита, изготовления таблеток без связующего материала и обработки их в вакуумной индукционной печи при температуре выше 1600°С. Топливный материал расплавляли и отливали в виде цилиндрических стержней при помощи центробежной печи. Содержание углерода поддерживалось в пределах $\pm 0,1\%$ вес. стехиометрического значения. Среднее содержание кислорода составляло до 0,05%.

Процесс производства карбида урана состоит из следующих стадий: смешивание двуокиси урана и графита, изготовление таблеток, реакция с образованием карбида, плавка и литье, обрезка и шлифовка, обезжиривание и отжиг, контроль размеров и упаковка. Двумя основными частями используемого оборудования являются реакционная печь полунепрерывного действия для производства топливного материала и автоматической опрокидыватель для плавильной печи. Производительность реакционной печи составляет 3 кг карбида урана в 1 ч, а плавильной печи — 50 кг отливок за смену. Содержание углерода можно поддерживать с точностью $\pm 0,1\%$ вес. от желаемого значения. Среднее содержание кислорода составляет 0,05%.

A/832 República Federal de Alemania

Fabricación de UO_2 fundido, UC de alimentación y barras de UC colado

por P. Himmelstein et al.

Bajo el patrocinio del Programa Conjunto US-EURATOM, la NUKEM ha estado ejecutando trabajos de forja rotativa y compactado vibratorio de UO_2 y la fabricación de UC de alimentación y en barras coladas. La primera parte de esta memoria describe una técnica nueva de producción de UO_2 fundido apropiado para compactado vibratorio. En la segunda parte, se incluyen, brevemente resumidos, los resultados obtenidos en la preparación de UC de alimentación estequiométrico y en la colada de UC en un horno de colada centrífuga. Con más detalle se describe una línea de producción para la fabricación de 4,4 toneladas de barras de UC para el centro de investigación de EURATOM en Ispra y la experiencia adquirida durante la producción.

El UO_2 se funde haciendo pasar una corriente eléctrica a través de una columna de pastillas de UO_2 ligeramente prensadas, colocadas entre dos electrodos. El horno puede trabajar de manera semicontinua con una producción de 8 kg de UO_2 sinterizado por partida y virtualmente sin pérdida alguna. El UO_2 molido se recuece en atmósfera de hidrógeno para obtener una relación O/U que se aproxime a 2,00. Los resultados analíticos muestran que el contenido de carbono es inferior a 100 ppm. Los contenidos de hidrógeno y nitrógeno son de 50 y 10 ppm respectivamente.

El UC estequiométrico para material de alimentación se prepara mezclando UO_2 y grafito, pastillándolo sin aglomerante, y haciéndolo reaccionar en un horno de inducción a una temperatura de unos 1 600 °C. El material de alimentación se fundió y coló en forma de barras cilíndricas en un horno centrífugo. El contenido de carbono se mantuvo entre $\pm 0,1\%$ en peso del valor estequiométrico. El contenido de oxígeno es del orden de 500 ppm.

La producción de UC reúne las etapas siguientes: Mezcla de UO_2 y grafito, pastillado, reacción a carburo, fusión y colada, cortado y rectificado, desengrasado y recocido, control dimensional y empaquetado. Los dos aparatos más importantes del grupo usado son: un horno semicontinuo utilizado para la fabricación de material de alimentación y un horno automático de colada por vertido. La producción del horno de reacción es de 3 kg por hora de UC, y la del horno de fusión de 50 kg de barras coladas por jornada de trabajo. El contenido de carbono puede mantenerse alrededor de $\pm 0,1\%$ en peso del valor deseado. El contenido de oxígeno es de 500 ppm.

The behaviour of UO_2 and of $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ fuel materials under irradiation

By L. E. J. Roberts,* P. Brock,** J. R. Findlay,* B. R. T. Frost,* L. E. Russell,* J. B. Sayers* and E. Wait*

The main purpose of this paper is to describe recent advances in the elucidation and comprehension of the effects of irradiation on oxide fuel materials, including UO_2 itself and solid solutions of PuO_2 in UO_2 . Considerable attention is paid to problems arising at high burn-up. New work concerned with the phase stability of these materials is also included, where relevant to either the preparative methods employed to produce fully-characterised material for irradiation testing or to compatibility problems and property changes during use.

STABILITY OF OXIDE PHASES

The concentration range of interest, for thermal and fast reactor fuels, is from 0 to 50 mol% PuO_2 and, in the absence of detailed irradiation experience, it has generally been assumed that the ideal fuel is the stoichiometric dioxide solid solution. The behaviour of these oxides is critically dependent on the temperature and oxidising or reducing nature of the surroundings.

Excess oxygen can dissolve interstitially in UO_2 and in $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ solid solutions and the MO_{2+x} phases are stable under mildly oxidising conditions at high temperatures; U_4O_9 -type phases have been observed on cooling [1]. Oxidation under more highly oxidising conditions leads to U_3O_8 -like phases if $\text{Pu}/(\text{U} + \text{Pu}) < 0.4$ [2].

UO_2 is not readily reduced below the melting point, but some oxygen is lost if UO_2 is heated to 1800 °C or above under sufficiently reducing conditions, and uranium metal precipitates from the UO_{2-x} phase on cooling [3]. Solid solutions containing plutonium are readily reduced, as is PuO_2 itself. Ceramographic, X-ray and thermo-dynamic evidence indicates that reduced $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2-x}$ phases are stable at all temperatures up to 1500 °C if $\text{Pu}/(\text{U} + \text{Pu}) \leq 0.35$. Solid solutions in this composition range will separate into two phases only under strongly oxidising conditions.

Thermodynamic stability

Values for the oxygen activity in the UO_{2+x} , $(\text{Pu}_{0.11}\text{U}_{0.89})\text{O}_{2\pm x}$ and $(\text{Pu}_{0.3}\text{U}_{0.7})\text{O}_{2\pm x}$ phases as a

* UKAEA, AERE, Harwell, Didcot, Berkshire.

** UKAEA, DERE, Dounreay, Thurso, Caithness.

function of composition (x) and of temperature have been obtained from measurements made with reversible galvanic cells, using standard electrodes of Ni/NiO or Fe/FeO [4]. The results for the three phases are in reasonable agreement if they are plotted as a function of the oxidation number of the cation of variable valence, i.e. Pu below $\text{MO}_{2.00}$ and U above $\text{MO}_{2.00}$. Figure 1 is a plot of $RT \ln P(\text{O}_2)$ against temperature, for a number of compositions, expressed as the Pu or U oxidation number; $P(\text{O}_2)$ is the equilibrium oxygen pressure, in atm. Also plotted in Fig. 1

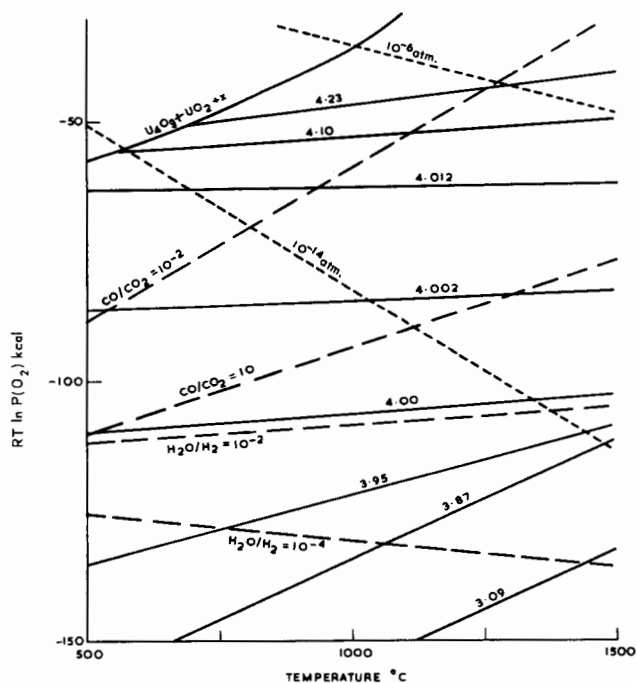


Figure 1

The chemical potential of oxygen in $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2+x}$ solid solutions (full lines) for various values of the mean oxidation number of U or Pu. Dashed lines represent oxygen potentials of CO/CO_2 or of $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ mixtures. Dotted lines are lines of constant oxygen pressure

are the oxygen potentials of some mixtures of $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ and CO/CO_2 , and some oxygen isobars. Some consequences can be seen: (a) oxides reduced with fairly wet H_2 ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 10^{-2}$) are nearly stoichio-

metric at any temperature and can safely be cooled in this gasmixture, though there would be a danger of chemisorption of hydrogen; (b) a 10/1 CO/CO₂ mixture becomes only slightly oxidising towards stoichiometric solid solutions at high temperatures, while a mixture of 1% CO in CO₂ is highly oxidising above 1 000 °C, but would not oxidise beyond a uranium valency of 4.002 at 500 °C.

The distribution of oxygen in the temperature gradient which occurs under irradiation conditions may also be inferred from these results. Any movement of oxygen down isobars would result in the cooler portions becoming oxygen-rich. In practice, the atmosphere inside a fuel can usually contains H₂ and CO or CO₂, and, if all parts of the fuel are accessible to the same atmosphere through cracks or pores, the composition will tend to follow a line of constant H₂O/H₂ or CO/CO₂ ratio; a stoichiometric oxide would remain of nearly constant composition in any temperature gradient unless the centre temperature is high enough to cause appreciable volatility effects or the material of the can can form a very stable oxide.

Preparation of oxide solid solutions

Irradiation samples for the tests described here were prepared in two ways:

(a) Solid solutions of 1% PuO₂ in UO₂ were prepared by the co-precipitation method, using ammonia, and the 0.5 in diameter pellets were sintered in hydrogen at 1 550 °C to densities of 10.5 to 10.6 g/cm³ [5]. No appreciable deficit of oxygen should occur at this low plutonium content.

(b) Solid solutions of 10% PuO₂ in UO₂ were made by ball-milling PuO₂ (ex oxalate) and UO_{2.13}, sintering at 1 550 °C in CO₂ and slow cooling in a 1/5 CO/CO₂ mixture to reach stoichiometry, or in hydrogen to reduce to O/M = 1.98 [6].

Measurements of the extent of solid solution were carried out on 6 of the 150 pellets made of the batch of physically mixed oxides. In all cases the total wt% of matter insoluble in nitric acid was in the range 0.01-0.08%.

THE COURSE AND EFFECTS OF IRRADIATION DAMAGE

Recent studies have been concerned with the changes in the structure and in the texture of oxides undergoing radiation damage and with the parameters affecting fission-product release. A new set of experiments on the effect of irradiation on thermal conductivity is also reported.

Crystallographic studies

Two types of experiment have been carried out: (a) Post irradiation examination of very small fragments (10⁻⁸g) of irradiated samples [7] of polycrystalline aggregates or of small single crystals, and (b) examination of the surface of polycrystalline sintered pellets into which fission fragments have been ejected from a radiator foil [8].

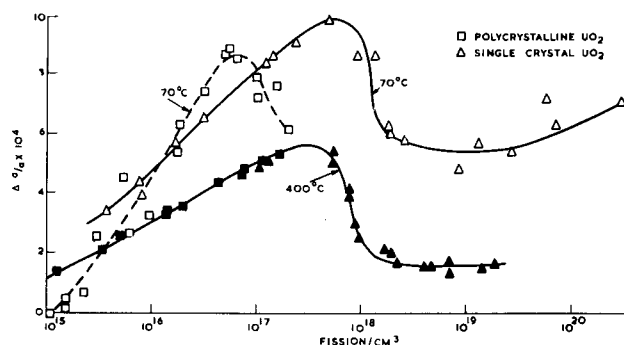


Figure 2. Change in unit cell parameter of UO₂ on irradiation at 70 °C and at 400 °C

Some results obtained from the first type of experiment are shown in Fig. 2. Samples were irradiated in the BEPO reactor at about 70 or 400 °C, in a thermal neutron flux of 1.0-1.4 × 10¹² n/cm². In every case, the fractional increase in lattice parameter, $\Delta a/a$, rises to a maximum at doses between 5 × 10¹⁶ and 5 × 10¹⁷ fissions/cm³ and then decreases. The density profiles for the (444) reflections of single crystals irradiated at 70 °C to various doses have also been measured. The reflection width increases with increasing dose to four times the unirradiated value at 1.7 × 10¹⁸ fissions/cm³, indicating inhomogeneous strain, after which it decreases to less than twice the unirradiated value by 9.1 × 10¹⁸ fissions/cm³. The maximum reflection broadening occurs in the region where the unit-cell dilation is decreasing with increasing dose; when the level portion of the dilation-dose curve is reached the reflections become sharp.

The annealing behaviour has been followed by heating for 24 hour periods at temperatures from 200 to 1 000 °C. All $\Delta a/a$ values decreased between 200 and 400 °C, and the reflections became broader. Several other annealing steps occurred between 400 and 700 °C. The single crystal specimens recovered completely at 800 °C, and the reflections became sharp; there remained a significant dilation of the lattice of the polycrystalline specimens at 1 000 °C.

The parameter changes of samples irradiated by recoil were broadly similar, though rather larger. The $\Delta a/a$ values fell from 15 × 10⁻⁴ at a dose of 4 × 10¹⁸ fissions/cm³ to 11 × 10⁻⁴ at 6.6 × 10¹⁸ fissions/cm³. The integral line breadth decreased at about the same dose. Three or four broad annealing steps could be identified between 100 and 800 °C, depending on the dose received, and the lattice expansion of a specimen which had received a dose of 3.5 × 10¹⁷ fissions/cm³ had not completely recovered at 1 000 °C.

The occurrence of maxima in the unit cell dilations with increasing dose is evidence for the tendency of the point defects initially produced to form clusters [9]. As the clusters become larger they introduce inhomogeneous strain into the crystallites and the X-ray reflections broaden. The net effect is to cause a diminution of the lattice dilation as the crystal is denuded of point defects and small clusters. The

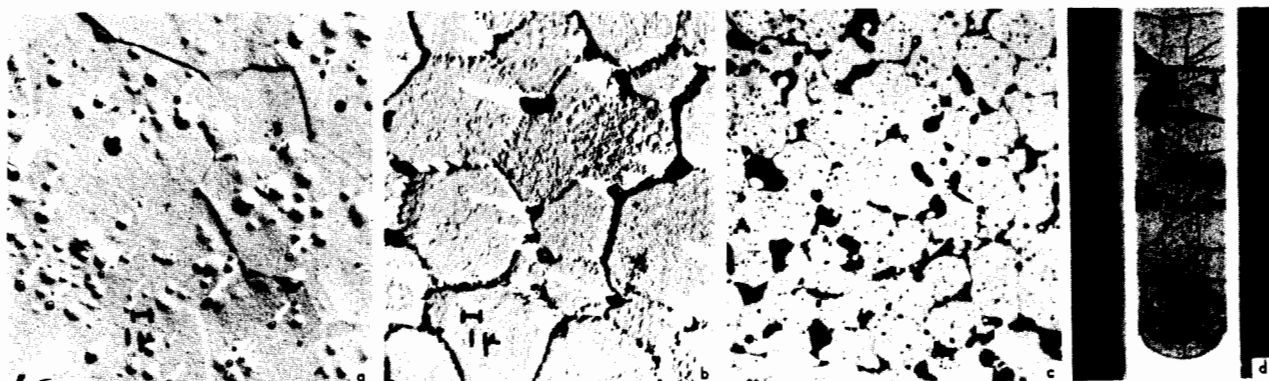


Figure 3

a: Replica of surface of unirradiated UO_2 pellet; b: Replica of portion of surface of UO_2 pellet after irradiation to 0.25% burn-up; c: Micrograph of UO_2 after irradiation to 4.6% burn-up of heavy atoms ($\times 365$); d: Swelling of 0.1 in diameter pin of UO_2 into end-cap of can after irradiation to 5.8% burn-up of heavy atoms

difference in the maxima of the curves for polycrystalline and the more perfect single-crystal specimens at 70 °C (Fig. 2) suggests that the nucleation process is facilitated by existing crystal imperfections. The final stage of the process is one in which either the clusters within the crystallites migrate physically to sub-grain boundaries or coalesce to form new boundaries, with a consequent partial relief of the strain. At higher doses the system is in a quasi-steady state in which defects and fission products are rejected continuously to the grain boundaries and only a relatively small concentration of defects is maintained in the crystallites.

The changes on annealing may be explained in similar terms. The step at 200 °C probably corresponds to the onset of mobility of isolated point defects. The reflection broadening at this stage is evidence of cluster formation. The final annealing stage seems to be associated with the migration of clusters to grain boundaries with the removal of the inhomogeneous strain. This interpretation is consistent with the texture of irradiated fuel revealed by electron microscopy. After irradiation to a fairly modest burn-up (0.25%), a replica of the equi-axed grain growth region (temperature 1 500–1 800 °C) shows that the pores have moved from grain interiors to the grain boundaries (Figs. 3a and b).

Fission product migration

In this section, we summarise recent work on the release of fission products following relatively light irradiation. Measurements at Harwell [10] of the diffusion of ^{133}Xe from sintered compacts of stoichiometric uranium dioxide have shown that, between 800 and 1 600 °C, the diffusion process may be represented by the equation:

$$D = 7.8 \times 10^{-6} \exp \frac{-71\,000}{RT} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (1)$$

The equation was derived using the equivalent sphere model and has been shown experimentally to be of general application to compacts of surface area between 7 and 23 000 cm^2/g .

The emission of ^{133}Xe from an oxide of composition $(\text{U}_{0.70}\text{Pu}_{0.30})\text{O}_2$ has also been studied. The values of D were not significantly different from D values for UO_2 at similar low irradiation doses of $\approx 2 \times 10^{18}$ fissions/ cm^3 . However, D values fell by a factor of 5 when irradiation reached the level of 3×10^{18} fissions/ cm^3 . This effect may arise from the migration of fission product gases to grain boundaries; this dose range is the same as that in which the X-ray results indicate the formation of stable clusters of defects.

A similar series of experiments, using an equally wide range of oxide specimens, was carried out to compare the emission characteristics of other volatile fission products with those of ^{133}Xe [11]. The results are summarised in Table 1, where, for a particular fission product species i , the observed emission is expressed in terms of the emission of ^{133}Xe by the ratio $(D_i/D_{\text{Xe}})^{1/2}$ which is directly proportional to the fractional emission; D_i is the diffusion coefficient of the species i , and D_{Xe} that of ^{133}Xe .

For low density, high surface-area samples, the value of the ratio for iodine, tellurium and caesium is unity within the rather wide experimental error, and it exhibits no systematic trend with temperature; the mechanism of the diffusion of these elements is probably similar to that of the rare gases. The values of the ratio for strontium, barium, cerium, zirconium and ruthenium are considerably less than unity; such low values imply that the release of these elements is controlled by their low volatility at the temperatures used.

Values of the ratio $(D_i/D_{\text{Xe}})^{1/2}$ greater than 1.0 are recorded for tellurium and iodine in the case of samples of high density and low surface area. It is suggested that a different mechanism of release prevails in the low surface area material. In these samples, the grain size is smaller than the equivalent sphere; it is possible that tellurium and iodine can migrate along the grain boundaries by a surface migration process which is not possible for rare gas atoms.

Table 1. Emission of fission products from sintered UO₂ compacts
[Results expressed as ratio (D_i/D_{Xe})]

Spec.	Density g/cm ³	Surface area cm ² /g	Temp. °C	¹³¹ I	Te	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	¹⁴⁰ Ba	¹⁴⁴ Ce	⁹⁰ Zr	¹⁰⁶ Ru
1	6.75	19 200	1 000	0.9	1.1	0.03	<3 × 10 ⁻⁴	<1 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻⁴	<1 × 10 ⁻³	1 × 10 ⁻³
2	8.85	7 800	1 000 1 200	1.0 0.65	0.8	0.8	2.5 × 10 ⁻⁴ <5 × 10 ⁻⁴	2.5 × 10 ⁻⁴ <5 × 10 ⁻³			
3	8.15	1 370	1 200 1 600	1.3 1.1	1.9 1.1	0.6 0.3	5 × 10 ⁻⁴ 4.0 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻³ 1.7 × 10 ⁻³	<6 × 10 ⁻⁴	<1 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻³
4*	8.5	730	1 600	1.3	1.3	0.5	2 × 10 ⁻³	0.15	<1 × 10 ⁻⁴	<4 × 10 ⁻³	
5	10.3	140	1 000 1 200 1 400	5.1 2.9 2.3	3.9 3.9 2.7	3.8 1.4 1.4	5 × 10 ⁻³ 2 × 10 ⁻³	0.1			
6*	10.3	10	1 600	4.4	10	6.3	2	1			
7*	10.8	5	1 600	2.5	11	0.8	5 × 10 ⁻³	<5 × 10 ⁻³	<5 × 10 ⁻³	0.15	
8	10.16	4	1 300	7.3	6.7	15.2	3 × 10 ⁻³	<3			

Results are based on experiments of five-hour duration except for those marked * which lasted two hours. Results for Sr, Ba, Ce, Zr, Ru compare total emission of Xe with total fission product emission and therefore include any initial non-diffusive release.

In-pile measurement of thermal conductivity (K) of UO₂

We report here a new series of in-pile experiments, in which the temperature is measured at two or three radial positions in the UO₂, thus isolating the contribution of the interface temperature drop and also enabling estimates of fuel/clad thermal conductance to be made; accurate temperature control is possible, and temperature measurement to 1 600 °C can be made [12].

The first experiment covered a range of temperature from 500-1 600 °C, with fuel ratings ranging from

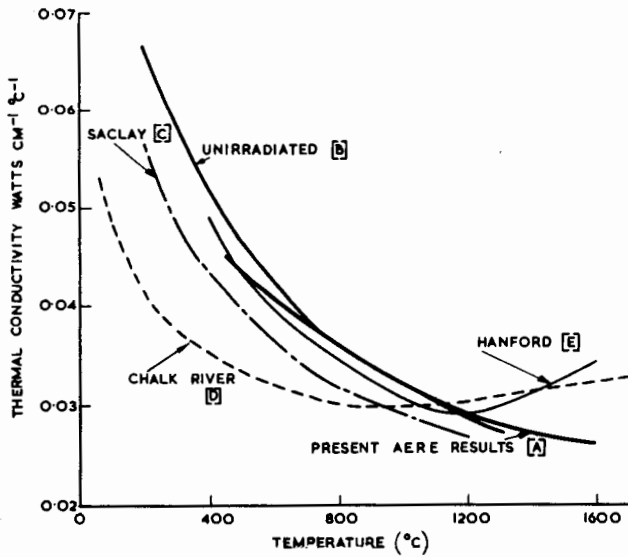


Figure 4

The thermal conductivity of UO₂ measured during irradiation to 0.2% burn-up [A]; [B]: Mean values for unirradiated UO₂ [13]; [C]: Irradiated UO₂ [14]; [D]: Irradiated UO₂ [15]; [E]: Irradiated UO₂ [16]

12.1 to 14.7 W/g, and temperature differences across the specimen of up to 400 °C. The integrated burn-up reached 5.1 × 10¹⁹ fissions/cm³. The results from three independent capsules agreed to ± 5%; a summary curve is given in Fig. 4 and compared with values for unirradiated material and with results from other laboratories. The main conclusion is that there is good agreement between the K values we obtained in-pile from 500 to 1 300 °C and the mean values of K obtained on similar material before irradiation. This is supported by the results from Hanford and Saclay. Lower values of K were obtained at Chalk River but the values of $\int_{500}^{1600} K d\theta$ measured in all four laboratories are within 10%. Our results above 1 250 °C indicate a smaller radiative contribution than that suggested by the Chalk River and Hanford results.

A second experiment has been mounted to clarify the apparent discrepancies between data obtained from in-pile and from post-irradiation tests below 500 °C. Preliminary results indicate that there is no change in K at a mean UO₂ temperature of 520 °C (ΔT = 110 °C) up to a burn-up of ≈ 10¹⁹ fissions/cm³, whereas at 180 and 320 °C the values are 25 and 20% lower, the greater part of the changes occurring at doses below 10¹⁷ fissions/cm³. The two low-temperature capsules have been annealed for 24 hours at various temperatures after doses of 2 × 10¹⁸ and 4 × 10¹⁸ fissions/cm³. 50% of the damage caused at 180 °C is annealed out at 450 °C and K soon fell to the same value as before the anneal on reverting to the original temperature. Annealing the capsule originally irradiated at 320 °C for 24 h at 750 °C caused the value of K to rise almost to the unirradiated value.

Table 2. Irradiation conditions

Spec. No.	Description	Density g/cm ³	Heat rating W/g oxide	Surface temp. °C	Centre temp. °C	Burn-up ^a fissions/cm ³ × 10 ¹⁹	% Gas release	
1	} UO ₂ , 3.5% ²³⁵ U	10.2	30.1	880	1 910	7.66	11.5	
2		"	33.2	835	1 970	8.47	—	
3		"	35.2	715	1 890	9.02	6.3	
4		"	36.9	835	2 050	9.43	34.6	
5		"	37.5	1 170	2 400	9.62	49.1	
6	} 1.02% PuO ₂ in UO ₂ ; 1.78% ²³⁵ U	10.5	36.0	1 075	2 290	8.94	55.9	
7		"	35.2	975	2 150	8.82	24.1	
8		"	33.9	1 000	2 200	8.37	10.3	
9		"	31.9	910	2 050	7.99	12.2	
10	"	29.0	29.0	880	1 900	7.23	10.6	
11	} UO ₂ , 10% ²³⁵ U	10.5	36	600 ^c	880	3.6	1.26	
12		"	51	"	1 015	12.2	1.0	
13		"	74.6	74.6	"	1 275	26.3	9.8
14 ^b	} 10 wt% PuO ₂ in UO ₂	10.5	51	600	985	16.3	0.3	
15		"	51	51	"	985	17.5	—
16		"	59.5	59.5	"	1 050	21.0	10.0
17	} UO ₂ , 30% ²³⁵ U Duplex	10.6	101	—	1 030	73	0.16	
18		"	177	177	—	1 440	75	23.3
19		"	147	147	—	1 255	64	0.04
20		"	213	213	—	1 615	112	5.2
21		"	176	176	—	1 420	81	0.19
22		"	176	176	—	1 420	99	68
23-24	} UO ₂	9.8	560	—	1 300	140	12.0	
25-27		"	9.3- 9.9	420	—	2 000	49	0.3-32.8
28-31		"	9.6-10.1	420	—	2 000-2 600	93	5.5-20
32-35		"	10.0-10.3	420	—	2 000	44	3.4- 6.3

^a 10²⁰ fissions/cm³ in UO₂ is equivalent to a burn-up of 0.41% of heavy atoms, or to a dose of 3 600 MWd/t.

^b Specimen 14 was reduced in dry H₂; O/(U + Pu) = 1.98.

^c Sheath surface temperature for specimens 11-16.

This experiment confirms that irradiation to doses up to 10¹⁹ fissions/cm³ only causes measurable changes in *K* below ≈ 500 °C, and that the majority of the damage is inserted at very low doses, and can be re-inserted rapidly after annealing. The results agree reasonably well with the other studies of irradiation damage effects, and indicate that lower *K* values are due to defects and defect clusters within the grains in the range of burn-up studied.

IRRADIATION TESTS ON MINIATURE FUEL ELEMENTS

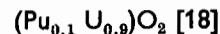
We report here four sets of irradiation tests all carried out in high-flux, materials testing reactors. Two were designed to explore the effects of plutonium enrichment; oxide pellets containing 1 and 10% of plutonium were compared with pellets containing enriched uranium only. Two sets of experiments have also been carried out using pure UO₂, taken to burn-ups of 4.6 and 5.8% of heavy atoms.



Pellets of 0.5 in diameter were irradiated in 18% Cr/18% Ni stainless steel cans in a pressurised water loop. The irradiation conditions are given in Table 2, specimens 1-10. The ratings quoted are the initial values based on calorimetric data from the loop and

were calculated to have been the maximum attained, subsequent changes in flux and burn-out causing a slight decrease in ratings.

The structures developed and the fission gas releases are similar for comparative specimens indicating similar thermal conductivity values and grain growth characteristics. The centre and surface fuel temperatures quoted in the table refer to the initial conditions and are based on a grain growth temperature of 1 600 °C, which could be in error by ± 100 °C, and the *K* values quoted elsewhere for UO₂. The gas releases are consistent with a model which indicates that near complete release occurs in the columnar region; the release from this zone swamps the diffusion release from the lower temperature region [17].



Three cans, made of 20% Ni/20%Cr stainless steel, were loaded with 0.25 in pellets of the (Pu_{0.1}U_{0.9})O₂ solid solutions prepared as described above. Three cans were loaded with similar sized UO₂ pellets. Irradiation details are given in Table 2, specimens 11-16; fuel element surface temperatures were measured with thermocouples. At the lower burn-up levels the gas release figures for the two materials were similar and were in agreement with predictions of a diffusion-controlled release model. The speci-

mens taken to the highest burn-up (13 and 16) gave higher gas releases than predicted for the estimated low centre temperatures; the reason is unknown. Metallographic studies showed an interesting and significant difference between the UO_2 and PuO_2 - UO_2 samples: the pellets in the latter samples were much less cracked than in the former. No marked differences were observed that could be attributed to the greater degree of reduction of specimen 14.

High burn-up tests

In the first set of experiments, it was necessary to employ a form of duplex pellet consisting of 30% enriched 0.1 in UO_2 pellets fitted inside 0.25 in $\text{od} \times 0.1$ in id rings of natural UO_2 . The pellets were clad in 20% Ni/20% Cr steel and were irradiated to burn-ups in the range 2 to 4.6% of uranium atoms. Centre temperatures were planned to remain below 1700 °C, i.e. the complicating effects of grain growth were eliminated.

The post-irradiation examination followed the pattern adopted for the mixed oxides. Irradiation conditions and results are quoted in Table 2, specimens 17-22. Gas release levels were very variable, ranging between 0.2 and 68%. No relation could be seen between the microstructures developed and the gas release. In all the enriched pellets considerable grain boundary porosity was observed although no macroscopic swelling was measured. In those pellets in which the burn-up exceeded about 3% a white phase, in the form of 1-10 micron diameter globules, appeared and this was invariably associated with grain boundary porosity; a typical example of the microstructure is shown in Fig. 3c.

Higher temperatures were reached during irradiation in the second set of experiments [19]. Two types of specimens were used: 0.1 in diameter pellets (Nos. 23, 24) clad in Nimonic 80A tube and immersed in a sodium heat transfer bond, and 0.125 in pellets (Nos. 25-35) clad in Nimonic 80A, in a nickel sleeve. The surface temperature of the oxide could not be predicted accurately owing to the exceptionally high heat flux across the fuel/can interspace. The irradiation conditions are given in Table 2. The temperatures listed were obtained by comparison of the grain appearances of the irradiated sample with thermal simulation experiments.

Post-irradiation examination consisted of radiography of the complete fuel capsule, measurement of the clad specimens, determination of fission product gas release, and an extensive metallographic investigation of the fuel, including electron microscopy. Radiography showed no changes in any of the capsules, and measurement of the two clad pins (23 and 24) showed no increase in dimensions. One of these pins was subsequently heated for 1 hour at 700, 800 and 900 °C successively, again with no change in dimensions. Metallography of the specimens irradiated at temperatures where grain growth did not occur (23 and 24) revealed several zones of very fine porosity and swelling of the UO_2 into the domed

end cap (Fig. 3d). Fuel movement was only local, as shown by the appearance of the original pellet sections. In the region where swelling had occurred, some increase in grain size was apparent and this can be attributed to a reduction in K due to the lower density. There was excellent contact between the fuel and the can after irradiation. Specimens from tests 24-26 (Table 2), which had reached higher temperatures, showed little tendency for the fuel to swell axially along the can as burn-up proceeded. All specimens showed a central cavity but there had been no over-all shrinkage.

The fission gas release (Table 2) varied from 0.3 to 52%. High values are not unexpected owing to the rather low density of the UO_2 samples and the high centre temperatures in most cases. It is worth remarking, however, that the fission gas release was 12% for No. 23, which had not reached grain growth temperatures, and that very high releases were also recorded for some of the duplex specimens (8, 10, 18) also irradiated at low temperatures. No correlation can be found between the amount of gas release and burn-up or temperature. The mechanism of gas release at burn-ups $>1\%$ may be associated with the rejection of fission products to grain boundaries and the development of pores even at low temperatures.

The nature of the new phases that appear at high burn-up can be predicted from thermodynamic considerations. Previous calculations have been extended to uranium-plutonium oxides using the data in Fig. 1. It is concluded that an excess of oxygen which was originally combined with uranium or plutonium atoms remains after the stable fission product oxides have been formed. This is more marked for plutonium than for uranium fission. The excess oxygen would raise the oxygen potential sharply if it dissolved in the fuel, forming an MO_{2+x} composition (Fig. 1), though this tendency will be somewhat checked if the alkaline earth and rare-earth fission products form solid solutions with the parent fuel. The "liberated" oxygen will be available to react with elements forming oxides of marginal stability, of which the most important is Mo; MoO_2 or even MoO_3 may be formed. Alternatively, the excess oxygen may react with the material of the can; Zircaloy or beryllium cans would be expected to oxidise readily, but stainless steels are unlikely to oxidise much, though some Cr_2O_3 may be formed.

These calculations are consistent with X-ray microprobe measurements of the white phase appearing at grain boundaries in UO_2 after irradiation to high burn-up at low centre temperatures. These measurements show high concentrations of molybdenum and ruthenium in some of the inclusions and of cerium and barium in others. Furthermore, X-ray diffraction patterns of fragments extracted from single crystals of UO_2 irradiated to 11% burn-up show several phases besides UO_2 , including one closely resembling MoO_3 . The appearance of uranium or plutonium metal is likely only in regions that have been to temperatures above 1700 °C; uranium

metal precipitates have not been seen in this series of irradiations, which were carried out in nickel or steel cans.

REFERENCES

1. Brett, N. H., and Russell, L. E., *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **62**, 97 (1963).
2. Brett, N. H., and Fox, A. C., UKAEA report, AERE-R 3937 (1963).
3. Rothwell, E., UKAEA report, AERE-R 3897 (1961).
4. Markin, T. L., and Bones, R. J., unpublished work at AERE, Harwell.
5. Brett, N. H., Harrison, J. D. L., and Russell, L. E., *Plutonium 1960*, 430, Cleaver-Hume Press Ltd., London.
6. Harrison, J. D. L., Foster, E., and Russell, L. E., *Powder Metallurgy in the Nuclear Age*, 140, Proc. Fourth Plansee Seminar, Reutte (1962).
7. Wait, E., Duck, M. J., Fox, A. C., Jackson, E. E., and Junkison, A. R., Proc. IAEA Symposium on Radiation Damage in Solids, 232 (1962).
8. Harrison, J. W., unpublished work at AERE, Harwell.
9. Fox, A. C., Jackson, E. E., Junkison, A. R., and Wait, E., UKAEA report, AERE-R 4267 (1963).
10. Long, G., Davies, D., and Findlay, J. R., *Proceedings First Conference Nuclear Reactor Chemistry, Gatlinburg, Tenn.*, USAEC report, TID-7610 (1960).
11. Davies, D., Long, G., and Stanaway, W. P., UKAEA report, AERE-R 4342 (1963).
12. Clough, D. J., UKAEA report, AERE-R 4146 (1963).
13. Howard, V. C., and Gulvin, T. F., UKAEA report IG RD C51 (1961).
14. Bogaievski, M., *et al.*, IAEA Conference on Technology of New Reactor materials, paper CN-16 10, Prague (1963).
15. Robertson J. A. L., *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, **7** (1962).
16. Roake, W. E., USAEC report HW-73072.
17. Sayers, J. B., and Worth, J. H., IAEA Symposium on Power Reactor Experiments, Paper SH-21/3 (1961).
18. Bradbury, B. T., Cole, J. E., Frost, B. R. T., and Lambert, J. D. B., unpublished work at AERE, Harwell.
19. Bagley, K. Q., Caldwell, R. N., and Edmonds, E., unpublished work at DERE, Dounreay.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/155 Royaume-Uni

Comportement sous irradiation des matériaux combustibles UO_2 et $(\text{U,Pu})\text{O}_2$

par L. E. J. Roberts *et al.*

Le mémoire expose les résultats de plusieurs études récentes sur les dégâts par rayonnements observés dans les matériaux de combustible en oxyde et sur les caractéristiques avant irradiation des solutions solides $(\text{U, Pu})\text{O}_2$. Les données thermodynamiques et cristallographiques indiquent que les solutions solides à une seule phase sont préservées dans des conditions fortement réductrices et également dans des conditions d'oxydation légère à haute température, si le rapport $\text{Pu}/(\text{U} + \text{Pu})$ est inférieur ou égal à 0,35. On utilise les résultats thermodynamiques pour discuter la composition précise atteinte par les oxydes en cours de préparation et en utilisation, et la forme chimique des produits de fission.

Les observations cristallographiques indiquent la formation d'amas stables de défauts pour des doses de 5×10^{18} fissions/cm³ en cours d'irradiation à 70 et à 400 °C; la plus grande partie des dégâts se recuit en plusieurs phases entre 200 et 700 °C. Les produits volatils de fission (iode, tellure et césium) se déplacent aussi rapidement ou plus rapidement à travers UO_2 fritté à 1 400 °C que ne le font les atomes de gaz rares; l'introduction de plutonium a peu d'effets intrinsèques sur l'émission gazeuse. La microscopie électronique révèle la migration de pores aux points de grains pendant l'irradiation. Ceci est compatible avec la concentration des produits de fission aux joints de grains, même à de faibles températures. Des gradients de température radiale ont été mesurés en cours d'irradiation; les valeurs de la conductivité thermique (K) ne changent pas de façon

appréciable à des doses allant jusqu'à 5×10^{19} fissions/cm³ et des températures moyennes supérieures à 500 °C, mais les valeurs de K décroissent durant l'irradiation à des températures plus basses.

Des éléments de combustible miniatures en UO_2 ont été irradiés jusqu'à des taux de combustion de 2 à 5,7% en faisant varier la température au centre et à la surface. Le dégagement de gaz de fission a varié de 0,2 à 68% mais on n'a observé aucun changement de dimension important. On a obtenu des indices d'une certaine déformation plastique durant l'irradiation jusqu'à un taux de combustion de 5,7% à des températures estimées inférieures à 1 300 °C.

Le comportement de solutions solides de $(\text{Pu}_{0,01}\text{U}_{0,99})\text{O}_2$ a été comparé avec celui de UO_2 sous irradiation avec de faibles taux de combustion et à des températures au centre allant jusqu'à 2 300 °C, et le $(\text{Pu}_{0,1}\text{U}_{0,9})\text{O}_2$ a été soumis à des essais avec UO_2 jusqu'à un taux de combustion de 0,9% à des températures au centre inférieures à 1 275 °C. Dans les deux cas, l'introduction de plutonium n'a pas eu d'effets nocifs, le dégagement de gaz était similaire pour les oxydes UO_2 et $(\text{U, Pu})\text{O}_2$ et les pastilles de $(\text{Pu}_{0,1}\text{U}_{0,9})\text{O}_2$ étaient moins fissurées que les pastilles d' UO_2 .

A/155 Соединенное Королевство

Поведение топливных материалов из двуокиси урана и двуокиси урана и плутония под облучением

Л. Э. Дж. Робертс *et al.*

Доклад содержит результаты некоторых недавних исследований радиационного поврежде-

ния окисных топливных материалов, а также характеристики твердых растворов двуокиси урана и плутония до облучения. Термодинамические и кристаллографические данные указывают на то, что однофазные твердые растворы сохраняют свои свойства в сильно восстанавливающей и слабо окисляющей сферах при высокой температуре, если отношение $Pu/(U + Pu) \leq 0,35$. Используются термодинамические данные для обсуждения точной структуры, полученной при окислении в процессе изготовления и использования, а также химическая форма продуктов деления.

Кристаллографические данные указывают на образование устойчивых групп дефектов при температурах облучения 70 и 400°C и дозе $5 \cdot 10^{18}$ делений на 1 см^3 . Отжиг дефектов производился в несколько стадий в диапазоне температур 200—700°C. Летучие продукты деления — иод, теллур и цезий — проходят через спеченную двуокись урана при температуре 1400°C так же быстро, как атомы инертных газов, или быстрее. Введение плутония не оказывает существенного влияния на эмиссию газа. Под электронным микроскопом видна миграция пор к границам зерен в процессе облучения. По-видимому, это связано с концентрацией продуктов деления на границах зерен даже при низкой температуре. В процессе облучения измерялись радиальные температурные градиенты. Теплопроводность (K) практически не изменяется при дозах облучения порядка $5 \cdot 10^{19}$ делений на 1 см^3 и средней температуре около 500°C, но в процессе облучения при более низких температурах теплопроводность падает.

Миниатюрные тепловыделяющие элементы из двуокиси урана облучались до выгорания от 2 до 5,7% в диапазоне температур в центре и на поверхности этих элементов, при этом выделение газообразных продуктов деления изменялось от 0,2 до 68%. Однако заметных изменений геометрических размеров не обнаружено. По-видимому, в процессе облучения имела место пластическая деформация при выгорании до 5,7% и расчетной температуре ниже 1300°C.

Поведение твердых растворов $(Pu_{0,01} U_{0,99}) O_2$ сравнивалось с поведением двуокиси урана в процессе облучения при низком выгорании и температуре в центре до 2300°C. Твердый раствор $(Pu_{0,1} U_{0,9}) O_2$ испытывался вместе с двуокисью урана до выгорания 0,9% при температуре в центре ниже 1275°C. Введение плутония во всех случаях не вызвало появления вредных эффектов. Выделение газа как из двуокиси урана, так и из $(U, Pu) O_2$ одинаково, однако таблетки из $(Pu_{0,1} U_{0,9}) O_2$ имели меньше трещин, чем таблетки из двуокиси урана.

A/155 Reino Unido

Comportamiento de materiales combustibles de UO_2 y $(U, Pu)O_2$ sometidos a irradiación por L. E. J. Roberts et al.

La memoria describe los resultados de diversos estudios efectuados recientemente sobre la evolución de los daños que producen las radiaciones en combustibles a base de óxidos y sobre la caracterización de soluciones sólidas de $(U, Pu)O_2$ antes de la irradiación. Los datos termodinámicos y cristalográficos indican que, en condiciones fuertemente reductoras, las soluciones sólidas de una sola fase quedan preservadas, igual que sucede a temperaturas elevadas en condiciones ligeramente oxidantes, cuando la razón $Pu/(U + Pu) \leq 0,35$. Los autores se basan en los resultados termodinámicos para discutir la composición exacta que llegan a tener los óxidos durante la preparación y empleo y la forma química de los productos de fisión.

Los datos cristalográficos indican la formación de agrupaciones estables de defectos durante la irradiación con dosis de 5×10^{18} fisiones/cm³ a 70°C y a 400°C; entre 200 y 700°C los defectos quedan en su mayor parte recocidos en varias fases. A 1400°C los productos volátiles de fisión, yodo, teluro y cesio, se desplazan a través del UO_2 sinterizado a la misma velocidad que los átomos de los gases nobles o incluso con más rapidez que éstos. La introducción de plutonio ejerce muy poco efecto intrínseco sobre la emisión de gas. La microscopía electrónica revela que los poros emigran hacia los límites granulares durante la irradiación y este hecho concuerda con la concentración de los productos de fisión en esos límites incluso a bajas temperaturas. Se han medido los gradientes radiales de temperatura durante la irradiación; los valores de la conductividad térmica (K) no se alteran apreciablemente con dosis de hasta 5×10^{19} fisiones/cm³ y temperaturas medias superiores a 500°C, pero disminuyen durante la irradiación a temperaturas más bajas.

Se han irradiados elementos combustibles de UO_2 en miniatura hasta grados de combustión de 2 a 5,7% en toda una gama de temperaturas centrales y superficiales. La liberación de gases de fisión varió entre 0,2 y 68%, pero sus dimensiones no se alteraron mayormente. Al irradiarlos hasta un grado de combustión del 5,7% y a temperaturas que se calculan por debajo de 1300°C se observa una fluencia plástica.

Se ha comparado el comportamiento de soluciones sólidas del $(Pu_{0,01} U_{0,99})O_2$ con el del UO_2 durante irradiaciones hasta un reducido grado de combustión y temperaturas centrales de hasta 2300°C, y el $(Pu_{0,1} U_{0,9})O_2$ se ensayó junto con UO_2 hasta un grado de combustión de 0,9% y temperaturas centrales inferiores a 1275°C. La introducción de plutonio no ejerce en ninguno de los casos efectos nocivos; la liberación de gas fue similar para el UO_2 y el $(U, Pu)O_2$ y las pastillas de $(Pu_{0,1} U_{0,9})O_2$ se resquebrajaron menos que las de UO_2 .

Irradiation behavior of ceramic fuels

By T. J. Pashos,* D. R. deHalas,** D. L. Keller*** and L. A. Neimark****

The ceramic fuel materials most extensively investigated and actually used in reactor applications are the uranium compounds, principally the oxide UO_2 and to a lesser extent the carbides. Fewer investigations have been conducted with the nitrides, sulfides and silicides. In addition to being used as separate compounds, the ceramic fuels are used in various combinations as mixtures, dispersions and solid solutions with other ceramic materials.

The ease of fabrication, stability under irradiation and compatibility with high-temperature water coolant has led to the successful use of the oxides, primarily UO_2 and to a lesser extent $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$, $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ and $\text{ZrO}_2\text{-UO}_2$, as fuel for water-cooled power reactors.

The higher thermal conductivity and metal atom density of the carbides relative to the oxides have provided an incentive for the investigation of such compounds as UC, PuC and UC-PuC mixtures for use in liquid-metal-cooled and gas-cooled reactors. The most extensively studied of the carbides is uranium carbide (UC).

Uranium mononitride (UN) has been investigated as a potentially better ceramic fuel material than UO_2 and UC. UN has a higher uranium density and a higher thermal conductivity than UC. Preliminary tests indicate that UN should exhibit fewer compatibility problems with some cladding materials than UC.

Uranium monosulfide (US) is being studied for use as a reactor fuel because of its high melting point (2 450 °C), good thermal conductivity and excellent compatibility with potential cladding materials.

The types of data obtained on irradiation behavior vary from one ceramic material to another. Some work has been directed towards determining fuel irradiation behavior in specific designs and applications and other work towards areas where potential performance problems have been revealed. For example, much work has been done in determining the low-temperature (< 1 600 °C) behavior of UO_2 in flat plate designs in which fission gas release must be kept low. In rod fuel applications, the fission gas release problem may be reduced or eliminated by use of an end plenum to collect the gases, and investiga-

tions have been directed towards exploring the thermal capabilities and limits of UO_2 rod-type fuel. In the carbide fuel studies, the difficulty and high cost of closely controlling the composition in the production of stoichiometric UC has led much of the work towards determining the relative performance characteristics of hypostoichiometric and hyperstoichiometric UC.

The qualitative effects of irradiation are essentially the same for the various ceramic fuel materials. The principal differences in behavior are in the magnitudes of the irradiation effects and the temperatures at which the irradiation effects occur. Performance characteristics common to all ceramic fuel materials under irradiation include susceptibility to cracking when subjected to temperature gradients and thermal stresses, release of some of the fission gases and volume swelling resulting from build-up of fission product atoms. In specific cases, ceramic fuel materials undergo changes in chemical composition and migration of constituent elements under the effects of high temperature and temperature gradients and as a result of chemical reactions with fuel clad or bond materials.

The major portion of the data being obtained on irradiation behavior of ceramic fuel materials continues to be engineering-type information on the macroscopic behavior characteristics rather than detailed scientific data on basic performance phenomena. However, even in obtaining engineering-type data there has existed a major problem in interpretation of post-irradiation observations and results and correlation with in-reactor properties of the fuel materials. Great strides have been made in the development of improved post-irradiation examination techniques, including the use of electron microscopy, but there remains much room for improvement in characterizing the thermal and radiation history of fuel test specimens.

OXIDE FUELS

Uranium dioxide

A comprehensive review of the state of knowledge on UO_2 irradiation behavior that existed shortly after the last Geneva Conference in 1958 was made by Lustman [1]. Recent work on UO_2 has included irradiation experiments to explore performance limits such as thermal rating and exposure levels and related performance characteristics such as fission gas release,

* General Electric Company, San Jose, California.

** General Electric Company, Richland, Washington.

*** Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio.

**** Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois.

thermal conductivity, density changes, and structural changes.

Experiments with molten UO_2

Current design practice limits the central temperature in UO_2 fuel rods to below the melting point ($\approx 2800^\circ\text{C}$). In recent irradiation experiments, extended operation of UO_2 fuel rods with considerable central melting was found to be feasible as long as the integrity of the solid, protective ceramic layer between the molten UO_2 and the cladding was maintained [2-5]. Tests were run with melting of more than 70% of the cross section of the UO_2 fuel rod [4]. Average fuel rod exposures of $> 2.86 \times 10^{22}$ fissions/cm³ (10 600 MWd/t of UO_2 , 1.3 at.% burn-up of uranium atoms) were attained in Zircaloy-2 clad, compacted powder fuel rods operating with central melting of the UO_2 at heat ratings of up to

$$\int_0^{T_m} kdT = 200 \text{ W/cm.}$$

Initial tests revealed a potential performance problem in that solid pellet and high-density compacted powder fuel rods exhibited dimensional swelling when operated with central melting of the UO_2 . Swelling was attributed to the approximately 7 to 9% volume expansion of UO_2 upon melting [4, 6]. Fuel rod swelling was correlated with thermal rating and, hence, the amount of central melting. Swelling versus thermal rating for 14.3 mm. od Zircaloy-2 clad fuel rods is plotted in Fig. 1.

Means of eliminating the swelling problem were demonstrated in subsequent tests [2, 4]. Fuel rod swelling was eliminated by providing internal free volume in the form of hollow pellets or lower powder compaction densities to accommodate the volume increase of the UO_2 upon melting. Hollow pellet and lower density ($\approx 83\%$) compacted powder fuel rods operating at $\int kdT$ ratings of up to 200 W/cm attained average fuel rod exposures of 1.43×10^{20} and 2.86×10^{20} fissions/cm³ respectively, with no evidence of fuel rod swelling [2].

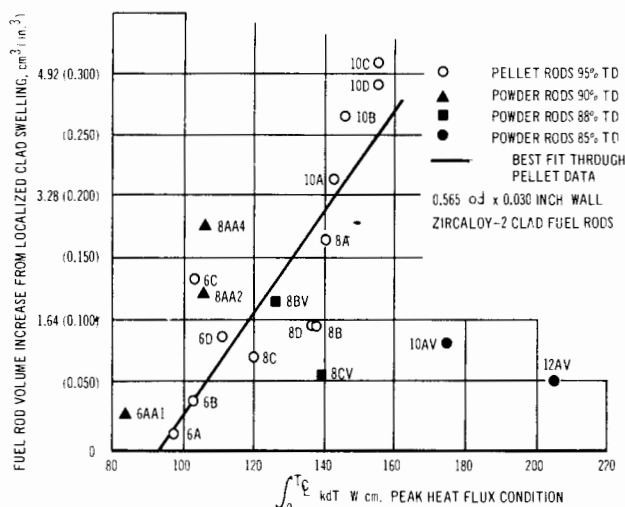


Figure 1. Fuel rod swelling versus heat rating

For equivalent bulk fuel densities (based on cladding id) and fuel rod thermal ratings, UO_2 melting and cladding swelling was greater in compacted powder than in pellet rods, thereby indicating an apparently lower initial UO_2 thermal conductivity for compacted powder fuel rods.

Radial segregation of fission products and axial relocation of fuel was observed in fuel rods operating with molten UO_2 . In addition, there was evidence of convective circulation of molten UO_2 within the fuel rod [4, 5].

Several techniques were developed for identification of the molten boundary in UO_2 microstructures and in autoradiographs [3-5]. One method [4] utilizes out of reactor grain growth data [7] and makes a close correlation between microstructures in irradiated UO_2 with those formed in out of reactor experiments at temperatures below and above the melting point of UO_2 [8]. This is illustrated in Fig. 2. Another method is based on the observation of relocation of a uniform dispersion of tungsten spheres in UO_2 after irradiation [9]. During irradiation, tungsten spheres located in the molten region of the fuel rod sank in the molten UO_2 , while those in the uranium dioxide surrounding the molten region remained fixed in place. The molten boundaries defined by the two methods do not coincide, but the difference is usually slight.

The melting point of UO_2 was found to increase with irradiation exposure to a maximum of 2915°C (110°C increase over non-irradiated UO_2) at 1.7×10^{20} fissions/cm³ burn-up [10]. This was followed by a gradual decrease to 2800°C at 2.2×10^{20} fissions/cm³ burn-up and to 2600°C at $\sim 35 \times 10^{20}$ fissions/cm³ burn-up.

Effects of high exposure on UO_2 behavior

The irradiation behavior of bulk UO_2 fuel elements irradiated to burn-ups of up to about 40×10^{20} fissions/cc was determined [11].

Below a temperature of $\approx 1600^\circ\text{C}$ UO_2 exhibited volume swelling with burn-up at a rate of $0.16\% \Delta V$ per 10^{20} fissions/cm³ up to about 17×10^{20} fissions/cm³ and then at an increased rate of $0.7\% \Delta V$ per 10^{20} fissions/cm³ at higher exposures. The actual swelling rate for UO_2 was determined to be $0.7\% \Delta V$ per 10^{20} fissions/cm³. However, at low burn-ups some of the swelling is taken up by the initial free volume in the UO_2 .

Swelling of UO_2 due to burn-up was found to be independent of temperature in the range of 760 to 2000°C and to exposures of 36×10^{20} fissions/cm³. Swelling was observed to be reduced by the use of lower density UO_2 which provides more initial void volume [11].

UO_2 thermal conductivity

In recent years there has been a great deal of work done in determining the thermal conductivity of UO_2 as a function of temperature and changes in thermal conductivity as a function of irradiation.

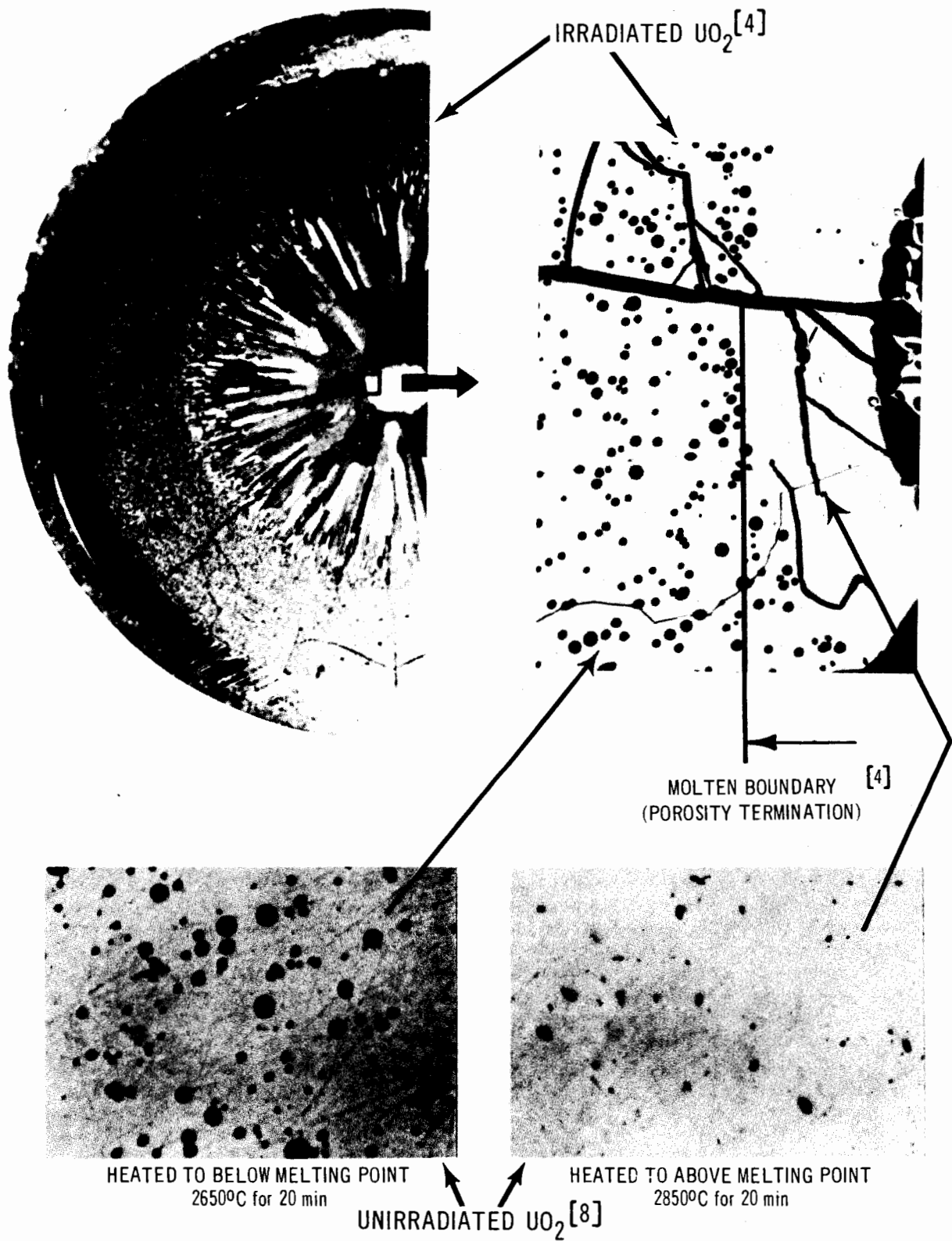


Figure 2. Similarity of irradiated and unirradiated UO_2 microstructure above and below the melting point

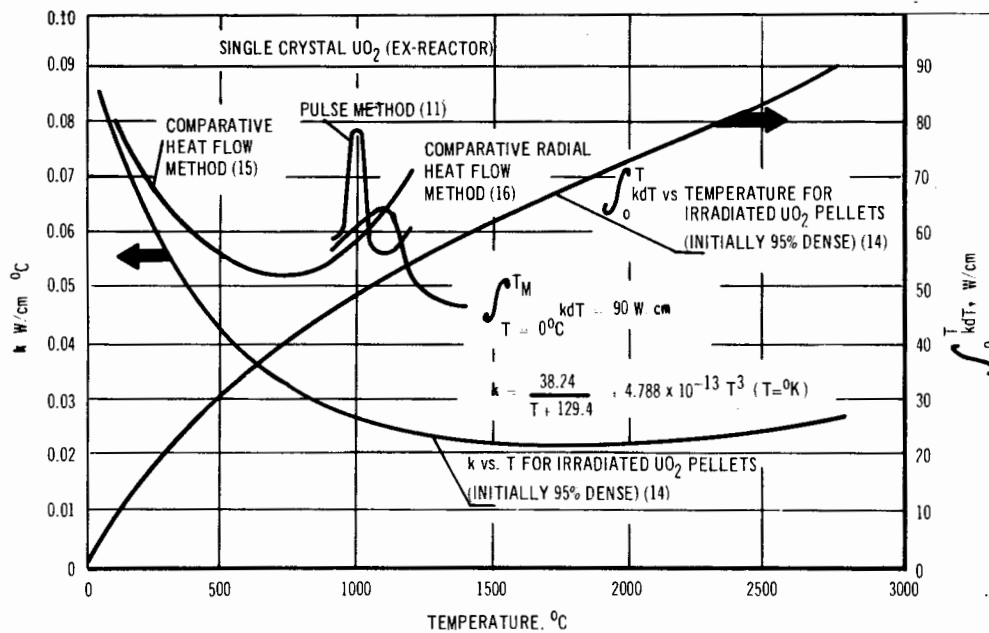


Figure 3. UO_2 thermal conductivity and $\int_0^T kdT$ versus temperature

At low temperatures, thermal conductivity decreases with increasing exposure. After irradiations at 525 °C to burn-ups of from 6 to 36×10^{20} fissions/cm³. The thermal conductivity of UO_2 is estimated to be reduced by about 40% [11]. In lower temperature experiments (< 100 °C) to exposures of up to 1.34×10^{19} fissions/cm³, there was a reduction in thermal conductivity of greater than 50% [12]. However, partial or complete recovery is reported to occur after annealing of specimens with relatively low exposure [12]. After annealing at 900 °C, there was a 90% recovery to the initial (non-irradiated) conductivity. It is estimated that approximately 100% recovery would result from annealing at 1 200 °C [12].

There have been some recent fluctuations and disagreements among investigators as to the high temperature (> 1 650 °C) thermal conductivity of UO_2 . This is attributed partly to difficulties in correlating post-irradiation microstructures with actual thermal conditions during irradiation and partly to differences in UO_2 specimens used to obtain thermal conductivity data, particularly differences in stoichiometry. Excess oxygen, for example, is reported to decrease the thermal conductivity of UO_2 . Bain [14]

reports that $\int_0^{T_m} kdT$ values required to produce melting

in $\text{UO}_{2.12}$ and $\text{UO}_{2.19}$ pellet specimens were 74 and 38.5 W/cm, respectively, compared to a value of 91-92 W/cm for $\text{UO}_{2.00}$.

Recent measurements of UO_2 thermal conductivity are plotted in Fig. 3. The main curve in Fig. 3 is that reported by Lyons *et al* [13] based on combined out-of-pile and in-pile data. In the temperature range below $\approx 1 600$ °C the conductivity curve is a least square fit to out-of-pile data for 95% dense, poly-

crystalline UO_2 . Above 1 600 °C the curve has been extended up to the UO_2 melting point so that the total integral under the curve from 0 °C to melting equals 90 W/cm. Post-irradiation analysis of both short time and long time fuel irradiations indicate that the value of the conductivity integral ($\int_0^{2 805 \text{ °C}} kdT$)

lies in the range from 90 to 96 W/cm with the most probable value being closer to 90 W/cm [4]. This is in close agreement with the conductivity integral values of 89 W/cm reported by Williamson and Hoffmann [5] and 91 to 92 W/cm reported by Bain [14] as required to produce melting in stoichiometric UO_2 .

Based on the interpretation of short and long time irradiations, Lyons *et al* [13] report that there is little, if any, increase in the conductivity integral, less than 5 W/cm, as a result of the change from polycrystalline to columnar grain UO_2 during irradiation. This is in contrast to the expected significant increase in thermal conductivity from columnar grain formation as proposed by deHalas and Horn [15], on the basis of single crystal measurements.

Also shown in Fig. 3 are the results of out-of-pile conductivity measurements on single crystal stoichiometric UO_2 [12, 16, 17]. The thermal conductivity of single crystal UO_2 appears to be much greater than that of polycrystalline UO_2 . No melting was exhibited in a UO_2 single crystal specimen during irradiation under conditions known to cause central melting and extensive columnar grain growth in polycrystalline UO_2 [17].

In similar tests with single crystal samples of UO_2 containing excess oxygen, it was found that the thermal conductivity was independent of grain size, i.e., melting in single crystal and polycrystalline oxide occurred at the same radius. The O/U ratio in these

large grain crystals (showing low conductivity) was from 2.005 to 2.014 [17].

Fission gas release

Fission gas release from UO_2 at temperatures below 1 650 °C is very low and is understood to be a solid-state diffusion process [1]. In low temperature (< 1 650 °C), UO_2 ($\approx 97\%$ TD) plate fuel irradiations, a gas release rate of about 0.1% per 10^{20} fissions/cm³ is reported for exposures of up to about 20×10^{20} fissions/cm³ [11]. A gradual increase in gas release rate occurs in plate fuels above this exposure to a rate of $\sim 1.2\%$ per 10^{20} fissions/cm³ at burn-ups between 32 and 39×10^{20} fissions/cm³. This is attributed to increased operating temperature resulting from increased fuel-cladding gap and to accelerated release rates at high fission depletions. Fission gas release from UO_2 plate fuel increases from $\approx 2\%$ at 20×10^{20} fissions/cm³ to $\approx 17\%$ at $\approx 39 \times 10^{20}$ fissions/cm³ [11].

Fission gas release rates from UO_2 operating above the recrystallization temperature ($\approx 1 650$ °C) are greatly increased. The mechanism for increased gas release at the higher temperatures ($> 1 650$ °C) is not well understood but is believed to be associated with grain boundary movement. Data has been obtained for fission gas release from UO_2 fuel rods operating to temperatures high enough to cause significant fractions of the UO_2 to melt ($> 2 800$ °C) [18]. Analysis of these data indicates that the fission gas release is intermediate, between 1 and 100%, for fuel operating at temperatures between 1 650 and 1 800 °C. For fuel above 1 800 °C the release rate is essentially 100% [18].

The consequences of fission gas release depend upon the specific fuel element design. A plate fuel element, for example, is designed to operate at relatively low UO_2 temperatures (< 1 650 °C) with low fission gas release rates. It has little or no void volume for accommodation of released gases. Any effects that increase the fuel temperature or gas release rate in UO_2 plate fuel elements tend to shorten the life of the fuel element by a self-propagating process of increased gas release, resulting in increased fuel-cladding gap followed by a further increase in fuel temperature, gas release, etc. A non-segmented, rod fuel element, on the other hand, can be provided with an end plenum to accommodate the increased gas release rates associated with higher operating fuel temperatures (1 650 to 2 800 °C).

Early investigators and fuel designers had sound technical bases for striving to minimize fission gas release during irradiation and to achieve the highest possible UO_2 density in fabrication. In recent experiments, some of the same investigators have shown the relationships between lower UO_2 density and reduced volume swelling with burn-up. As previously discussed, UO_2 fuel undergoes volume swelling with burn-up which is attributed mainly to the build-up of fission products in the fuel matrix. Inasmuch as 30% of the fission products are gases, operating a fuel rod to encourage release of fission gases from the UO_2 matrix should result in reduced volume swelling with

burn-up. Although irradiation tests of UO_2 rod fuel elements are necessary to confirm these potential performance improvements, the designer may be faced with new criteria of using lower density UO_2 and encouraging fission gas release in order to extend the burn-up capabilities of rod-type fuel.

Structural changes

The macro- and micro-structural changes in UO_2 that take place during irradiation are dependent upon such factors as fuel operating temperature, temperature gradient, exposure, and density and microstructural characteristics of fuel before irradiation [1, 4, 11, 19, 20, 21].

Unirradiated, as-sintered UO_2 has a typical grain size of about 5 to 15 microns in diameter and contains randomly distributed porosity from fabrication. When irradiated at low temperatures (~ 870 °C) and up to 20×10^{20} fissions/cm³ burn-up, there was no apparent change in porosity or grain size. However, there was evidence of segregation of fission products at the grain boundaries and the irradiation-induced hardening of the UO_2 tends to explain the observed change in the mode of fracture of UO_2 from transgranular to intergranular [21]. The electron microscope examination of the microstructure of UO_2 irradiated at a temperature of $\approx 1 000$ °C to high exposures of from 24 to 31×10^{20} fissions/cm³ showed that the original grains were subdivided into much smaller units of less than one micron in size.

Fuel irradiated at a higher temperature ($\approx 1 650$ °C) showed the formation of metallic inclusions which are believed to be alloys of uranium with fission products [11, 22].

Compacted powder UO_2 fuel undergoes sintering during irradiation at remarkably low UO_2 bulk temperatures (300-400 °C). This is attributed to bonding at stressed point contacts between fuel particles and to high-temperature fission spikes on a microscopic scale. Evidence that radiation is necessary to cause bonding was provided by heating a cold swaged UO_2 fuel rod in the laboratory for more than 1 000 hours at 550 °C without producing any evidence of bonding between particles.

At low temperature (< 1 650 °C) exposures, up to 36×10^{20} fissions/cm³, the lattice constant of UO_2 is essentially unchanged from that of unirradiated UO_2 [11].

Recent work has provided an improved understanding of the mechanisms by which extensive structural changes occur in UO_2 irradiated at temperatures from 1 600 °C to above the melting point ($\approx 2 800$ °C). Most of the recent interpretations of the kinetics of equiaxed grain growth in UO_2 as a function of time and temperature are based on the results of work reported by MacEwan [19]. In a recent correlation of ex-reactor grain growth data, Lyons *et al.* [7], suggest that equiaxed grain growth in UO_2 occurs principally according to the equation: $D^3 - D_0^3 = K_0 t \exp(-Q/RT)$ where D = average grain size at time t (microns) D_0 = initial average grain size

(microns), K_0 = rate coefficient (microns³/hour), Q = grain growth activation energy (cal/mol), R = gas law constant (cal/mol °K), T = temperature (°K), and t = time (hours).

MacEwan and Lawson [20] confirmed earlier interpretations by Robertson *et al* [23] that melting of UO_2 was not necessary for columnar grain growth to occur. Columnar grains in UO_2 are reported to grow as a result of steep temperature gradients at temperatures above 1700 °C but below the melting point (≈ 2800 °C) [20]. The growth of columnar grains is attributed to the migration of large transverse voids which move up a temperature gradient by a sublimation process.

Typical voids (lenticular in shape) at the high-temperature ends of columnar grains are shown in Fig. 4. The collection of the small migrating voids eventually results in a central cavity, referred to as void formation, in the fuel.



Figure 4. Lenticular voids in UO_2 [8]

For UO_2 in which melting has occurred, the appearance of the post-irradiation macro- and micro-structure depends upon the manner in which the fuel was cooled during solidification. Molten UO_2 is reported to have solidified as equiaxed grains [2, 4, 5] and as a spongy mass of large equiaxed grains [21]. As shown in Fig. 2, the UO_2 structure at ≈ 2600 °C contains slightly enlarged spherical pores and the porosity has disappeared from the UO_2 heated to above the melting point. The solidified structure sometimes fills the central portion of the fuel and at other times surrounds a large central void which may have formed partially or wholly by the shrinkage of the molten UO_2 upon solidification [2, 4, 5].

ThO_2 - UO_2 fuel

The irradiation behavior of ThO_2 - UO_2 fuel materials made by various processes has been studied. Solid-solution ThO_2 - UO_2 fuels fabricated by hot-pressing ThO_2 - UO_2 mixtures and by air-firing cold-pressed ThO_2 - U_3O_8 mixtures exhibited different recrystallization behaviors [24]. Hot-pressed specimens exhibited the normal recrystallization, grain growth, and central void formation usually observed in UO_2 . Lenticular-shaped voids normally associated with the formation

of columnar grains were found. Based on the vapor pressures of ThO_2 and UO_2 and observed temperature indicators, an estimated temperature of 2100 °C was necessary to initiate columnar grain growth by sublimation across the lenticular voids. Solid solutions from air-fired ThO_2 - U_3O_8 mixtures exhibited central voids and very large columnar grains at heat ratings significantly less than the hot-pressed specimens. The presence of oxygen above stoichiometric proportions in the air-fired specimens is believed to have caused the observed differences.

Pellets of ThO_2 - UO_2 lead-bonded to extruded Al-1 wt% Ni alloy cladding were irradiated to maximum burn-ups of 8.5×10^{20} fissions/cm³ and to peak heat

ratings of $\int_{T_s}^{T_0} kdT = 63$ W/cm [25]. The ThO_2 - UO_2

solid solutions were formed by air-firing cold-pressed mixtures of ThO_2 and U_3O_8 to a final oxygen-to-metal atom ratio of about 2.05 to 1. Fuel compositions irradiated were 6.36, 12.7 and 25.6 wt% UO_2 in ThO_2 . The hyperstoichiometry of the fuel with respect to oxygen was believed to have caused a lower fuel thermal conductivity and abnormally large amounts of recrystallization and grain growth and contributed to a high release of fission gas. Fission gas release ranged from 4.6 to 81.2% of theoretical. Similar fuel used in the BORAX-4 reactor containing 6.26 wt% UO_2 in ThO_2 released an average of 3.4% of the fission gas yield at a maximum burn-up level of 5×10^{19} fissions/cm³ and a peak cladding surface heat flux of 90 W/cm² [26]. Extensive open porosity in the pellets was cited as the reason for the high gas release.

Vibratory compacted fuel rods containing sol-gel and arc-fused ThO_2 - UO_2 were irradiated to exposures

of up to 3.6×10^{20} fissions/cm³ at $\int_{T_s}^{T_0} kdT$ ratings of

up to 46 W/cm [27]. Fission gas release quantities for the sol-gel and arc-fused materials were approximately equal, up to 4%, except for one specimen which operated at a much higher cladding surface temperature and released 18% of the fission gases formed. The irradiation behavior of sol-gel UO_2 - ThO_2 was indicated as being comparable or superior to that of arc-fused ThO_2 - UO_2 .

Randomly oriented fibers of molybdenum incorporated into hot-pressed pellets of 10, 30, and 50 wt% UO_2 in ThO_2 and irradiated to burn-ups of up to 10×10^{20} fissions/cm³ were found to have increased the effective thermal conductivity of the mixed oxides [28]. Fibered pellets which required higher heat ratings than unfibered pellets before comparable thermal effects occurred, tended to reduce central void formation, retard recrystallization, and maintain integrity of the pellet. Fission gas release from unclad fibered pellets in NaK coolant was a maximum of 15.3% of theoretical at a burn-up of 8.3×10^{20}

fissions/cm³ and an $\int_{T_s}^{T_0} kdT$ value of 57 W/cm. Gas

release from similarly irradiated unfibered pellets was a maximum of 6.3% at 6.6×10^{20} fissions/cm³ and

an initial $\int_{T_s}^{T_0} kdT$ value of 92 W/cm. The disparity in

gas release is attributed to fragmentation of the unfibered pellets during irradiation and their subsequent improved cooling by the NaK and operation at significantly lower temperatures than the fibered pellets.

PuO₂-UO₂ fuel

Specimens of 20 wt% PuO₂-80 wt% UO₂ were irradiated to burn-ups of up to 30×10^{20} fissions/cm³

at $\int_{T_s}^{T_0} kdT$ ratings of up to 40 W/cm [29, 30]. The

specimens contained sintered pellets (90-95% TD) and powder swaged to 75% TD. Radial redistribution of fuel and central void formation occurred in all but the lowest power specimens. Fission gas release, ranging from 10 to 70%, was essentially the same for pellet and swaged powder specimens. Similarity in fission gas release from pellet and swaged powder fuel was attributed to densification of the powder fuel during irradiation. There was no migration of plutonium or fission products other than cesium-137 and strontium-90 [30]. There was no evidence of fuel swelling as determined by changes in fuel-cladding diameter. However, an increase in active fuel length of 13% was measured in a low power specimen that formed no void at 2.7×10^{20} fissions/cm³.

Specimens of up to 6.5 wt% PuO₂ in UO₂ were tested to compare the performance of sintered, high density (~90% TD) pellets made from mixtures of UO₂ and PuO₂ and from mixtures of UO₂ and co-precipitated (U,Pu)O₂ and to investigate the irradiation sintering of low density (~65% TD), non-sintered pellets of UO₂-PuO₂ [31]. High-density fuels released up to 49% of the fission gases in fuel operating

at $\int_{T_s}^{T_0} kdT = 99$ W/cm to a burn-up of up to

1.32×10^{20} fissions/cm³. Low-density fuels released up to 59% of the fission gases while operating at

$\int_{T_s}^{T_0} kdT = 70$ W/cm to burn-ups of up to 2.93×10^{20} fissions/cm³. With rod powers of $\int_{T_s}^{T_0} kdT = 65$ W/cm

or more, and at higher exposures, the fission gas release of low-density fuel approached that of high-density fuel because of the sintering that occurred during the initial stages of irradiation. High-density specimens made from UO₂ and co-precipitated (U,Pu)O₂ released slightly more gas than similar specimens made from UO₂-PuO₂ physical mixtures.

ZrO₂-base, UO₂ fuel

Specimens of ZrO₂-base, UO₂ fuel (18 to 46 wt% UO₂) irradiated to 36×10^{20} fissions/cm³ indicated volume swelling with burn-up at the same rate as

UO₂, 0.7% volume increase per 10^{20} fissions/cm³ [11, 32]. Initially, however, the ZrO₂-UO₂ fuel exhibits a volume decrease equal to the residual volume of porosity in the as-sintered material. Fuel densification to 100% of theoretical density occurs at burn-up values up to 5.8×10^{20} fissions/cm³ or less. Subsequently, the fuel swells at a rate of 0.7% per 10^{20} fissions/cm³. Additions of CaO were observed to stabilize the single-phase cubic crystal structure of ZrO₂-UO₂ fuel, resulting in a substantial reduction in fuel densification and a retention of initial porosity to longer exposures [33]. Plate fuel specimens consisting of ZrO₂ + 3.2 wt% CaO + 39.8 wt% UO₂ exhibited swelling characteristics similar to low density UO₂ (~90% TD) at exposures of up to 33.5×10^{20} fissions/cm³.

At irradiation temperatures less than 1650 °C, fission gas release from ZrO₂-UO₂ is higher than that from UO₂ at burn-ups of up to 25×10^{20} fissions/cm³, after which it is lower [11, 32]. Fission gas release at 25×10^{20} fissions/cm³ is approximately 5%. Differences in fission gas release between UO₂ and ZrO₂ are attributed to differences in the diffusivity of fission gases in the two materials, increase in the density of ZrO₂-UO₂ at low exposures, and the precipitation of fission gases in bubbles in ZrO₂-UO₂ at low exposures, thus removing them from solution and decreasing the concentration gradient for release of the gas from the fuel matrix.

UO₂-BeO fuel

In exposures of up to 36×10^{20} fissions/cm³ UO₂ dispersed in BeO (51 to 65 wt% UO₂) exhibited volume swelling at a rate of approximately 1% per 10^{20} fission/cm³ after exhibiting initial plasticity and a volume decrease similar to that observed in ZrO₂-UO₂ fuel [11].

Fission gas release from BeO-65 wt% UO₂ fuel is comparable to that from UO₂ and ZrO₂-UO₂. Release of approximately 5% was reported at a burn-up of approximately 36×10^{20} fissions/cm³ at an end of life temperature of 395 °C [11]. Less than 1% fission gases were released from BeO-60 wt% UO₂ irradiated to $\sim 6 \times 10^{20}$ fissions/cm³ at fuel central temperature of 1180 °C [34].

Fuel pellets containing 30 vol% UO₂ in BeO were irradiated to burn-ups of up to $\approx 3.7 \times 10^{20}$ fissions/cm³ at peak fuel temperatures of up to 1130 °C. Pellets containing coarse particle of UO₂ ($\approx 150 \mu$ diameter) showed little change in dimensions and remained intact, but released between 17 and 24% of the fission gases. Pellets containing fine particles of UO₂ (10 to 25 μ diameter) fractured into several pieces, but released only from 0.1 to 0.3% of the fission gases. The coarse particle fuel specimens had density decreases of from 1.5 to 3.0%.

UO₂-Al₂O₃ fuel

Specimens of 21 wt% UO₂ dispersed in Al₂O₃ exhibited rather severe initial swelling of about 19% at a very low exposure of 0.9×10^{20} fissions/cm³

with no further volume increase observed up to exposures of 5.3×10^{20} fissions/cm³ [11]. The unusually high swelling was attributed to a phenomenon associated with the Al₂O₃ rather than to the UO₂. Post-irradiation annealing at 800 °C results in an increase in density toward its unirradiated value.

The fission gas retention characteristics of the UO₂ in Al₂O₃ are comparable to those of UO₂, ZrO₂-UO₂ and BeO-UO₂ with a release rate of $\approx 1\%$ at 5×10^{20} fissions/cm³.

MgO-PuO₂ fuel [17, 35, 36]

Capsules containing 3.05 and 13.5 wt% PuO₂ in MgO were irradiated at fuel temperatures of up to 2 200 °C. Cracking during irradiation was not as extensive as in UO₂. Autoradiographs of fuel cross sections showed that fission products and/or the immiscible PuO₂ second phase had migrated from the central region of translucent columnar grains. PuO₂ from the center concentrated in a circumferential ring at the boundary between the large and small columnar grains. The distribution of the immiscible second phase is not altered in the smaller columnar grain-growth region in spite of extensive recrystallization.

ZrO₂-PuO₂ fuel [17, 35, 36]

Capsules containing 2.2 and 10.4 wt% PuO₂ in ZrO₂ were irradiated at fuel temperatures of up to 2 800 °C. The microstructures of the two compositions after irradiation showed differences. No central void or columnar grains formed in the low concentration PuO₂ containing samples, indicating lower maximum temperatures during irradiation. Autoradiographs showed that the fission products and/or PuO₂ are severely segregated into randomly distributed islands (possibly reflecting initial poor plutonium distribution). Some homogenization of PuO₂ in UO₂ occurred near the thermal center of the irradiation specimens which operated at the higher temperatures.

Central voids and columnar grains formed in the higher plutonium content material. Autoradiographs showed that fission products and/or PuO₂ migrated to preferred radial locations. Five distinct microstructural zones were formed. The second zone from the cladding appears white and the width of the white band increases with increasing exposure and/or temperature. The innermost zone is essentially free of voids and has no apparent grain structure. The inner zone was not present in high-exposure samples.

CARBIDE FUELS

Uranium carbides

Recent work on the carbides has consisted of investigations of the irradiation behavior of hypostoichiometric (UC_{1-x}), hyperstoichiometric (UC_{1+x}) and stoichiometric uranium carbides fabricated by arc-casting and by pressing and sintering techniques.

Stoichiometric UC (4.8 wt% C) is made up of equiaxed UC grains and appears to be the most desirable form for reactor use. However, difficulty in

closely controlling stoichiometry results in low yields and high costs for stoichiometric UC fabricated by current methods. Although feasibility of fabrication of stoichiometric UC to a compositional tolerance of 4.8 ± 0.05 wt% was demonstrated [37], current practices control carbon composition only to ± 0.1 wt%. This results in slightly carbon-rich or carbon-deficient material if the desired composition is 4.8 wt%. Differences in performance between UC_{1-x} and UC_{1+x} materials make it necessary for the user to decide on which side of stoichiometry the carbide compound should be for a particular application. Accordingly, much of the work on carbides has been concerned with determining the relative performance characteristics of UC_{1-x} and UC_{1+x} materials. Hyperstoichiometric UC (> 4.8 wt% carbon) is made up of tetragonal UC₂ platelets located on (100) faces of the UC grains. Hypostoichiometric UC (< 4.8 wt% carbon) is made up of face-centered UC grains with free metallic uranium in the grain boundaries.

Uranium carbides have been irradiated to burn-ups of approximately 18×10^{20} fissions/cm³ at fuel surface temperatures of $\approx 1\,000$ °C and centerline temperatures of up to $\approx 1\,315$ °C. Test variables have included stoichiometry, density, temperature, method of fabrication (cast or pressed and sintered), and bonding materials (Na, NaK, He).

Fission gas releases

Fission gas release from the uranium carbides increases with temperature and exposure and is usually higher for the UC_{1-x} than for the UC_{1+x} compounds. Fission gas release from hypostoichiometric UC appears to increase with decreasing amounts of carbon and with temperatures high enough to cause melting and redistribution of the free uranium. In the hyperstoichiometric compounds fission gas release is increased with fuel cracking during irradiation.

At relatively low irradiation temperatures ($< 1\,000$ °C) hyperstoichiometric and slightly hypostoichiometric UC exhibit low fission gas release rates. Less than 0.04% of the fission gases were released from arc-cast, slightly hypostoichiometric UC (4.6 to 4.8 wt% C) irradiated to $\approx 2 \times 10^{20}$ fissions/cm³ at a maximum fuel temperature of 780 °C and from hyperstoichiometric UC (5.0 to 5.57 wt% C) irradiated to 10.6×10^{20} fissions/cm³ at a maximum fuel temperature of 1 000 °C [38]. This corresponds closely to gas release calculated from diffusion and surface recoil.

In a higher temperature ($> 1\,000$ °C) irradiation of UC_{1-x}, higher than expected fission gas release of 1.6% was observed in 4.4 to 4.7 wt% C arc-cast specimens irradiated to 3.1×10^{20} fissions/cm³ [38]. This was attributed to fuel operation at a centre temperature of 1 340 °C for a short time near the end of its irradiation. It was felt that the melting of the free uranium in the central portion of the fuel was a factor in releasing the large quantity of fission gas. In other high-temperature irradiations, up to 50% of the

fission gases (based on ^{85}Kr) were released from grossly hypostoichiometric sintered UC (4.31 wt% C) irradiated to exposure levels of up to 6.2×10^{20} fissions/cm³ at an average centerline fuel temperature of 1 180 °C [39]. Fission gas release from slightly hyperstoichiometric UC (4.8 to 5.0 wt% C) irradiated to 9.7×10^{20} and 4×10^{20} fissions/cm³ at 842 °C and 1 180 °C, respectively, was very low (1.3% or less) with the exception of one specimen [38]. One specimen released 7% (based on ^{85}Kr) at a burn-up of 7.8×10^{20} fissions/cm³ and an average fuel central temperature of 825 °C. The higher than expected gas release was attributed to extensive cracking of the specimen during irradiation, thus providing a large surface area for release of fission gas by diffusion and surface recoil. In a higher burn-up irradiation, cast UC_{1+x} (5.21 wt% C) released only 5% of the fission gas at 16.0×10^{20} fission/cm³ and an average centerline temperature of 1 060 °C [39].

Density changes

Volume swelling during irradiation appears to be about equal in magnitude for slightly hypostoichiometric and slightly hyperstoichiometric UC compounds. However, swelling in UC_{1-x} increases with decreasing carbon content and with temperatures above the beta-gamma phase transformation of uranium metal (770 °C). A density decrease of 3.4% occurred in arc-cast UC_{1+x} (5.2 wt% C) irradiated to 10.7×10^{20} fissions/cm³ at an average temperature of 582 °C [38]. A density decrease of 1.4% occurred in sintered, 94% dense pellet UC_{1-x} (4.34 wt% C) irradiated to 7.4×10^{20} fissions/cm³ at an average centerline temperature of 760 °C [40].

At higher temperatures density decreases of up to 26% were observed in grossly hypostoichiometric UC (4.31 wt% C) irradiated to burn-ups of up to 18×10^{20} fissions/cm³ at average centerline temperatures of up to 1 180 °C [37]. Density decreases were less for slightly hypostoichiometric and for hyperstoichiometric UC. Density decreases of 6.1 to 6.2% were reported for 4.71 wt% C compounds irradiated up to 10.0×10^{20} fissions/cm³ at $\approx 1\,120$ °C average centerline temperature. UC_{1+x} (5.21 wt% C) showed density decreases of 6.4 to 6.6% burn-ups of up to 10.0×10^{20} fissions/cm³ and at average centerline temperatures of up to 1 180 °C.

Radiation stability

Cracking of UC fuel by thermal stresses on either transverse or radial planes, similar in pattern for both UC_{1-x} and UC_{1+x} compounds was reported [41]. UC_{1-x} materials seem to crack less extensively than UC_{1+x} materials, possibly because of the free uranium metal which exists at the uranium carbide grain boundaries [38]. The increased surface-to-volume ratio from cracking of the fuel may result in higher fission gas release quantities and in increased depletion of UC₂ by liquid metal in hyperstoichiometric UC fuels.

A problem associated with the use of hyperstoichiometric UC in Na or NaK bonded, stainless steel clad fuel systems is that at temperatures above ≈ 538 °C, the metastable UC₂ phase in the UC fuel reacts with the liquid metal bond which transfers carbon from the UC₂ to the cladding. The resultant carburization has caused cracking of the cladding [38, 41, 42]. The problem is increased by the cracking of the UC_{1+x} material by thermal stresses, thus exposing more surface area to contact with the liquid metal and increasing the UC₂-liquid metal reaction rate. Depletion of UC₂ has been observed to proceed until essentially only the single phase UC remains [39, 41]. Thus the use of UC_{1+x} with a liquid-metal-bond requires the development of a suitable carbon diffusion barrier or the use of a cladding material less susceptible to carburization than stainless steel. It was suggested that replacement of the liquid metal bond by helium or a mechanical bonding of clad to fuel would result in lower carbon depletion from UC_{1+x} fuels [38].

Transfer of carbon from the fuel to the cladding by the liquid metal bond has not been observed to be a problem with UC_{1-x} or stoichiometric UC. However, a fuel cladding compatibility problem that may exist with UC_{1-x} is the potential interaction between the free uranium phase and the cladding. This was not indicated to be a problem for cladding operation at 648 °C to a fuel life to 1 000 days [42].

In an irradiation test of UC_{1-x} (4.28 to 4.42 wt% C) in which the central temperature reached 1 525 °C (compared to melting point of uranium metal at 1 130 °C), redistribution of the uranium phase from the hot center to the cooler outer portions of the fuel was observed [43]. The resultant structure was a nearly stoichiometric, somewhat porous central portion with increased concentrations of free uranium in the outer half of the fuel. In localized areas there was a thin shell of uranium metal on the surface.

PuC and UC-PuC compounds

Arc cast PuC and UC 20 wt% PuC irradiated to 3.2×10^{19} fissions/cm³ burn-up at maximum center temperatures of 650 °C showed negligible dimensional changes and released 0.24% of the fission gas yield [44]. Low-density pressed and sintered pellets of UC-20 wt% PuC irradiated to the same burn-up at about the same temperature released 12.0% of the fission gas.

Pressed and sintered pellets of U_{0.8}Pu_{0.2}C_{0.95} were irradiated to 8.0×10^{20} fissions/cm³ at maximum centerline temperatures of 1 415 °C [45]. The specimens were fabricated with and without 0.1 wt% nickel as a sintering aid to densities of 96 and 94% TD, respectively. Fission gas release in three of the four specimens examined was reported to be 0.23% or less with dimensional changes in uncracked pellets of up to 2.6% growth in diameter and up to 3.9% increase in length. One of the specimens exhibited localized melting and a fission gas release of 12.9%.

Vibratory compacted PuC and physical mixtures of UC-20 wt% PuC in Type 304 stainless steel and

Nb-1 wt% Zr claddings were irradiated to burn-ups of 7.1×10^{20} fissions/cm³ at cladding temperatures up to 625 °C [46]. Dimensional changes were negligible. Fission gas release was highest for hypostoichiometric PuC, irradiated alone or mixed with normal UC, with a maximum gas release of 34.1%. Fission gas release from hyperstoichiometric PuC mixed with normal UC was 4.9%. One stainless steel clad specimen containing PuC (6.22 wt% C) failed because of fuel-cladding reaction with a maximum indicated cladding temperature of 625 °C.

Hypostoichiometric PuC irradiated to 9.3×10^{20} fissions/cm³ at a temperature of about 300 °C released 22% of the theoretical fission gas yield [12]. Physical damage to the specimen was concentrated in the grain boundaries which contained free metallic plutonium.

URANIUM MONONITRIDE [47]

Specimens of bare and stainless steel clad 96 to 99% dense UN were irradiated in NaK-filled capsules to total uranium burn-ups up to $\sim 13 \times 10^{20}$ fissions/cm³ at fuel centerline temperatures up to 1260 °C. All but one of the specimens, however, were irradiated at temperatures less than 650 °C. One specimen, which had an initial centerline temperature of 1260 °C, had a centerline temperature of 575 °C at the end of irradiation.

Fission gas release of about 0.3 to 0.6% was measured. Hydrogen formed by the ¹⁴N (n, p)¹⁴C reaction was not considered detrimental to the UN at the test temperatures. There was no evidence of reaction between the UN and the cladding or the NaK.

The unclad pellets were found to be broken into several pieces probably as a result of thermal stresses. The number of pieces increased and their size decreased with burn-up and temperature.

Density decreases of up to 6.4% were observed. Swelling is believed to be a function of the fuel temperature, being considerably reduced at temperatures above 250 °C. This may be due to annealing out of radiation-induced defects.

Evidence of grain growth in the center of the high-temperature specimen and nucleation of fission gas bubbles at the grain boundaries was observed.

URANIUM MONOSULFIDE

Sintered pellets of uranium monosulfide with nominal densities of 80 and 90% of theoretical and containing 2 wt% UOS were irradiated in Nb-1 wt% Zr cladding to burn-ups up to 8.2×10^{20} fissions/cm³ at cladding temperatures up to 790 °C [48]. Cladding diameter changes were 0.05 mm or less in a 7.14 mm over-all diameter. Fission gas release was 0.21% from the denser pellets and 1.2% from the less dense pellets. A circumferential bulge in the cladding of one specimen giving a 0.20 mm diameter increase was associated with a molten core. This specimen exhibited an abnormally large amount of the UOS phase and released 20% of the fission gas yield. No reaction occurred between the fuel and the cladding.

Significant changes in physical properties of sintered U₃S₈ were observed after a dual exposure of $\sim 1.5 \times 10^{16}$ fissions/cm³ at 600 °C [36]. A 75% increase in microhardness resulted from the first irradiation (7×10^{15} fissions/cm³) with a 22% further increase during the second irradiation. The melting point of the uranium monosulfide decreased 50 °C during irradiation to 1.5×10^{16} fissions/cm³.

URANIUM SILICIDES

Specimens of U₃Si, irradiated to 0.104 at.% burn-up at less than 250 °C, exhibited decreases in density ($\approx 3.8\%$), large increases in hardness, and a large increase in electrical resistivity [49]. Annealed castings and extruded specimens of U₃Si were irradiated to maximum burn-ups of 5.4×10^{19} and 1.6×10^{19} fissions/cm³, respectively, at calculated center temperatures to 890 °C [50]. The cast specimens were relatively stable dimensionally to at least 600 °C but the extruded specimens exhibited anisotropic growth.

Specimens of U₃Si₂, irradiated to burn-ups of 3.8×10^{19} fissions/cm³ at an estimated surface temperature of 1200 °F, showed 6 to 7% decrease in density [51]. A second phase, thought to be U₃Si, was observed and was more prominent at the edge of the specimens. The specimens which had large amounts of second phase had lost considerable silicon.

Material irradiated as heat-treated to yield U₃Si showed no reflection to the U₃Si phase in an X-ray diffraction examination [52]. Material which was alpha uranium and U₃Si₂ prior to irradiation appeared to remain in that condition. A heat-treatment at 400 °C for three hours produced no change in the patterns obtained.

REFERENCES

1. Lustman, B., *Irradiation Effects in Uranium Dioxide, Properties and Nuclear Applications*, J. Belle, Editor, U.S.G.P.O., Washington 25, D.C., (1961).
2. Weidenbaum, B., GEAP-3771-1 to 3771-12.
3. Horn, G. R., and Millhollen, K., HAPO, private communication.
4. Lyons, M. F., Nelson, R. C., Wilson, C. R., Pashos, T. J., and Weidenbaum, B., GEAP-4264 (1963).
5. Williamson, H. E., and Hoffmann, J. P., GEAP-4408 (1963).
6. Christensen, J. A., HW-75148 (1962).
7. Lyons, M. F., Coplin, D. H., and Weidenbaum, B., GEAP-4411 (1963).
8. Hausner, H., GEAP-4315 (1963).
9. Horn, G. R., Christensen, J. A., and Pember, L. A., HW-SA-3055 (Rev.) (1963).
10. Christensen, J. A., HW-69234 (1962).
11. Bleiberg, M. L., Berman, R. M., and Lustman, B., WAPD-1455 (1962).
12. *Ceramic Research and Development Quarterly Report*, July-September, HW-76303 (1963).
13. Lyons, M. F., Coplin, D. H., Pashos, T. J., and Weidenbaum, B., *UO₂ Pellet Thermal Conductivity from Irradiations with Central Melting*, ANS Meeting, Philadelphia, Penn., June 1964.
14. Bain, A. S., ASTM Special Tech. Pub. No. 306, Philadelphia, Penn. (1961).

15. deHalas, D. R., and Horn, G. R., *J. Nucl. Mater.* 8, No. 2 (1963) *Nucleonics*, 12, 2 (1963).
16. Daniel, J. L., Matolich, J., Jr., and Deem, H. W., HW-69945 (1962).
17. *Ceramics Research and Development Quarterly*, April-June, HW-76302 (1963).
18. Nelson, R. C., Coplin, D. H., Lyons, M. F., and Weidenbaum, B., GEAP-4572 (1964).
19. MacEwan, J. R., *Grain Growth in Sintered Uranium Dioxide: I. Equiaxed Grain Growth*, *J. Am. Ceram. Soc.* 45, 37 (1962).
20. MacEwan, J. R., and Lawson, V. B., *Grain Growth in Sintered Uranium Dioxide: II. Columnar Grain Growth*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, 42 (1962).
21. Roake, W. E., HW-73072 (1962).
22. *Ceramics Research and Development Quarterly*, October-December, HW-76304 (1963).
23. Robertson, J. A. L., Bain, A. S., Booth, A. H., Howieson, J., Morrison, W. G., and Robertson, R. F. S., *Behavior of Uranium Oxide as a Reactor Fuel*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/193, Vol. 6, p. 655, United Nations (1958).
24. Neimark, L. A., *Trans. Am. Nucl. Soc.* 5, 226 (1962).
25. Neimark, L. A., and Kittel, J. H., ANL-6538 (to be published).
26. Reinke, C. F., Neimark, L. A., Carlander, R., and Kittel, J. H., ANL-6083 (1961).
27. Rabin, S. A., ORNL, private communication.
28. Neimark, L. A., Kittel, J. H., and Hoening, C. L., ANL-6397 (1961).
29. Gerhart, J. M., GEAP-3833, 1961.
30. Alter, H. W., and Leitz, F. J., *Experimental Studies on PuO₂-UO₂ Fuel for Fast Reactors*, VIIIth Nuclear Congress, Rome, Italy, June 1963.
31. Bailey, W. J., and Chikalla, T. D., HAPO, private communication.
32. Rubin, B. F., Berman, R. M., and Bleiberg, M. L., WAPD-264 (1962).
33. Bleiberg, M. L., WAPD-MRP-105 (1963).
34. Geering, G. T., Nakazato, S., and Watanabe, H. T., *A 10,000-Hour Test of a Nitrogen-And-Air-Cooled, High Temperature Fuel Element*, ANS, New York City, November (1963).
35. *Ceramics Research and Development Operation Quarterly*, October-December, HW-76300 (1962).
36. *Ceramics Research and Development Quarterly*, January-March, HW-76301 (1963).
37. Rough, F. A., and Chubb, W., BMI-1554 (1961).
38. Hahn, R. D., NAA-SR-7696 (1963).
39. Crane, J., and Gordon, E., UNC-5080 (1964).
40. Stahl, D., and Strasser, A., *Carbide Fuel Development at the United Nuclear Corporation*, Fourth Uranium Carbide Meeting, May 1963.
41. Sinizer, D. I., Webb, B. A., and Berger, S., *Irradiation Behavior of Uranium Carbide Fuels*, IAEA Symposium, Venice, Italy, May 1962.
42. Hayes, W. C., *Uranium Carbide Development Program at Atomics International*, Fourth Uranium Carbide Meeting, May 1963.
43. Hayward, B. R., Atomics International, private communication.
44. Kittel, J. H., Neimark, L. A., Carlander, R., Kruger, O. L., Lied, R. C., ANL-6678 (1963).
45. Strasser, A. A., *Status of the Uranium-Plutonium Carbide Fuel Development Program*, Conference on Breeding Economics and Safety in Large, Fast Power Reactors, ANL, October 1963.
46. Neimark, L. A., Kittel, J. H., and Crothers, C. C., *Irradiations of the PuC and UC-PuC and UC-PuC*, Symposium on Carbides in Nuclear Energy, Harwell, England, November 1963.
47. Wullaert, R. A., Ladegrost, J. F., Bugl, J., and Gates, J. E., BMI-1638, (EURAE 760) (1963).
48. Neimark, L. A., and Shalek, P. D., *Trans. Am. Nucl. Soc.*, Vol. 6, 372 (1963).
49. Bleiberg, M. L., and Jones, L. J., *Trans. Met. Soc. AIME*, 212, 758 (1958).
50. Kittel, J. H., and Smith, K. F., *Effects of Irradiation on Some Corrosion-Resistant Fuel Alloys*, ANL-5640 (1960).
51. Dayton, R. W., and Dickerson, R. F., BMI-1589 (1962).
52. *Reactor Core Materials*, Vol. 3, 7 (1960).
53. Simnad, M. T., GA-4643 (1963).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/240 États-Unis d'Amérique

Comportement sous irradiation de combustibles céramiques

par J. Pashos et al.

On passe en revue les importantes études faites depuis 1958 sur les différents composés céramiques de l'uranium, du plutonium et du thorium, en vue de leur utilisation comme combustibles nucléaires. Les matériaux combustibles céramiques les plus étudiés sont les oxydes d'uranium, suivis par les carbures, et, à un degré moindre, par les nitrures et les siliciures. Le mémoire examine les effets des radiations à différents niveaux de puissance sur les propriétés et les caractéristiques de fonctionnement des matériaux combustibles céramiques.

Leur facilité de fabrication, leur stabilité sous irradiation et leur compatibilité avec l'eau de refroidisse-

ment à haute température ont contribué au succès de l'utilisation des oxydes, principalement UO₂ et à un moindre degré ThO₂-UO₂ et PuO₂-UO₂, comme matériaux combustibles des réacteurs de puissance refroidis à l'eau. Les autres oxydes étudiés comprennent des mélanges de ZrO₂ avec UO₂ et PuO₂, BeO-UO₂, UO₂-CaO-ZrO₂, UO₂-Al₂O₃ et MgO-PuO₂.

Des éléments combustibles composés de pastilles d'UO₂ et de poudre compacte ont fonctionné à des puissances thermiques suffisantes pour provoquer la fusion de la partie centrale du barreau. Les observations sur le gonflement des barreaux de combustible fonctionnant avec de l'UO₂ fondu et l'utilisation de pastilles trouées ou d'UO₂ compact de densité plus faible pour éliminer le gonflement sont discutées.

On discute les résultats des expériences de fusion de la partie centrale de l'UO₂, qui ont conduit à de meilleures corrélations entre les puissances thermiques

спécifiques des éléments combustibles, la conductibilité thermique de l' UO_2 , les changements dans la structure de l' UO_2 et l'identification de la zone fondue. On présente des résultats de mesures de la conductibilité thermique de UO_2 fritté polycristallin à haute température et des variations de la conductibilité thermique de l' UO_2 en fonction du taux de combustion.

On présente des données quantitatives sur la vitesse de gonflement de l' UO_2 en fonction du taux de combustion, de la densité de l' UO_2 , et de la température de fonctionnement. D'autres données importantes sur le combustible UO_2 comprennent les mesures de dégagement des gaz de fission dans des combustibles fonctionnant jusqu'à la température de fusion et au-delà, l'observation d'inclusions métalliques d'uranium dans l' UO_2 irradié à haute température et le frittage à basse température sous irradiation de la poudre d' UO_2 compacte.

On présente les résultats des essais d'irradiation poussés d'autres oxydes combustibles tels que $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$, $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ et $\text{ZrO}_2\text{-UO}_2$. Les résultats de récents essais sur du combustible $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ irradié jusqu'à 20×10^{20} fissions/cm³ indiquent qu'il ne se produit aucune migration radiale de Pu, ⁹⁵Zr ou ¹¹⁴Ce. $\text{ZrO}_2\text{-UO}_2$ s'est révélé un matériau stable utilisable pour des éléments plaques. Les mesures ont montré que la vitesse de gonflement de $\text{ZrO}_2\text{-UO}_2$ en fonction du taux de combustion était la même que pour UO_2 .

La conductibilité thermique et la densité des atomes métalliques, plus grandes pour les carbures que pour les oxydes, ont incité à étudier des composés combustibles céramiques tels que UC, PuC et les mélanges UC-PuC. UC est le carbure le plus étudié. On présente des données sur les stabilités relatives des UC hypostœchiométriques et hyperstœchiométriques en fonction de la température de fonctionnement et de l'irradiation. On discute les résultats obtenus avec PuC et PuC contenant 20% en poids de UC, irradiés jusqu'à des taux de combustion de $7,1 \times 10^{20}$ fissions/cm³.

On a étudié le mononitride et le monosulfure d'uranium qui pourraient constituer des matériaux combustibles céramiques supérieurs à UO_2 et UC. Les résultats des essais d'irradiation de UN, US et U_3Si sont passés en revue.

A/240 США

Свойства керамических топлив под облучением

Т. Дж. Пэшос *et al.*

В докладе описываются результаты проводимых с 1958 года исследований различных керамических соединений урана, плутония и тория для применения их в качестве реакторного топлива. Особенно тщательно были исследованы такие керамические материалы, как окиси урана, а затем уже карбиды и в меньшей

степени нитриды и силициды. В докладе описывается влияние различных уровней облучения на свойства и рабочие характеристики различных керамических топливных материалов.

Простота изготовления, устойчивость при облучении и совместимость с водяным теплоносителем при высокой температуре привели к успешному использованию таких окисей (главным образом UO_2 и в меньшей степени Th_2O — UO_2 и PuO_2 — UO_2) в качестве топлива для энергетических реакторов с водяным охлаждением. Другие окиси, которые были исследованы в связи с этим, включают смеси ZrO_2 с UO_2 и PuO_2 , а также BeO — UO_2 , UO_2 — CaO — ZrO_2 , UO_2 — Al_2O_3 , MgO — PuO_2 .

Таблетки UO_2 и топливные стержни из спрессованного порошка UO_2 выдерживали такие скорости тепловыделения, которые приводят к расплавлению центральной части топлива. Описываются наблюдения за объемным разбуханием топливных стержней, работающих с расплавленной окисью урана, а также использование таблеток или менее уплотненного порошка UO_2 , с тем чтобы предотвратить такое разбухание.

Обсуждаются результаты опытов с плавлением центральной части UO_2 , которые привели к лучшему соотношению между скоростью тепловыделения топливных стержней, теплопроводностью UO_2 , изменениями в микроструктуре UO_2 и определением зоны плавления. Далее приводятся данные о теплопроводности поликристаллического спекшегося UO_2 при высоких температурах, а также об изменениях этой теплопроводности при выгорании.

Приводятся количественные данные о скорости объемного разбухания окиси урана как функции выгорания, плотности окиси и рабочей температуры. Другие важные сведения о топливе из окиси урана включают измерение количества газообразных продуктов деления, выделяющегося при достижении или превышении топливом температуры плавления, определение включений металлического урана в окиси урана, облученной при высоких температурах, а также спекание уплотненного порошка UO_2 под облучением при низкой температуре.

В докладе приводятся также результаты опытов по облучению других окисных топливных материалов, например ThO_2 — UO_2 , PuO_2 — UO_2 и ZrO_2 — UO_2 . Результаты недавних опытов с топливом PuO_2 — UO_2 , облученным до $20 \cdot 10^{20}$ делений/cm³, указывают на то, что в нем не произошло радиальной миграции Pu, Zr⁹⁵ или Ce¹⁴⁴. Найдено, что ZrO_2 — UO_2 является устойчивым материалом, пригодным для использования в тепловыделяющих элементах пластинчатого вида. Измерениями было установлено, что скорость разбухания ZrO_2 — UO_2 с выгоранием та же, что и у UO_2 .

Более высокие теплопроводность и плотность атомов металла в карбидах по сравнению с окисями способствовали изучению таких керами-

ческих топлив, как UC, PuC и смесь UC — PuC. Наиболее детально изучен карбид урана UC. Приводятся данные об относительной устойчивости гипо- и гиперстехиометрических карбидов урана как функции рабочей температуры и дозы облучения. Обсуждаются также данные о рабочих характеристиках PuC и UC—20 вес. % PuC, облученных до выгорания $7,1 \cdot 10^{20}$ делений/см³.

Исследованы моонитрид имоносulfид урана как возможные виды керамического топлива с лучшими характеристиками по сравнению с UO₂ и UC. Описываются результаты облучения топлив UN, US и U₃Si.

A/240 Estados Unidos de América

Efectos de las radiaciones sobre los combustibles cerámicos

por T. J. Pashos et al.

Los autores pasan revista a las amplias investigaciones que se vienen realizando desde 1958 sobre varios compuestos cerámicos de uranio, plutonio y torio para su empleo como combustibles nucleares. Los materiales cerámicos investigados más a fondo son los óxidos de uranio, seguidos de los carburos y, en menor grado, los nitruros y los siliciuros. En la memoria se examinan los efectos que ejercen las radiaciones, a diferentes niveles de potencia, sobre las propiedades y características de dichos combustibles.

Los buenos resultados que han dado los óxidos, sobre todo el UO₂ y, en menor grado, mezclas de ThO₂-UO₂ y PuO₂-UO₂ como combustibles de reactores de potencia refrigerados por agua, se deben a la sencillez de su elaboración, a su estabilidad bajo las radiaciones y a su compatibilidad con el agua refrigerante a elevada temperatura. Otros óxidos que se están investigando son mezclas de ZrO₂ con UO₂ y PuO₂, BeO-UO₂, UO₂-CaO-ZrO₂, UO₂-Al₂O₃ y MgO-PuO₂.

Se han irradiado barras de combustible de UO₂, en pastillas y en polvo compactado, a temperaturas suficientemente elevadas para originar la fusión de la parte central del combustible. Se discuten las observaciones recogidas de la hinchazón de barras que funcionan con UO₂ fundido, y el empleo de pastillas

perforadas o de UO₂ compactado de menor densidad para eliminar la hinchazón.

Se examinan los resultados de los experimentos de fusión del UO₂ central, que han permitido establecer relaciones más precisas entre las características térmicas de las barras de combustible, la conductividad térmica del UO₂, las alteraciones de su estructura y la identificación de la zona fundida. Se facilitan datos sobre la conductividad térmica a temperatura elevada del UO₂ policristalino de sinterización y sobre las variaciones de la conductividad térmica del UO₂ con el grado de combustión.

Se presentan datos cuantitativos sobre la velocidad de hinchazón del UO₂ en función del grado de combustión, la densidad del UO₂ y la temperatura de funcionamiento. Otros datos importantes relativos al UO₂ son la medición de los gases de fisión desprendidos del combustible a la temperatura de fusión y por encima de ella, la observación de inclusiones de uranio metálico en el UO₂ irradiado a temperatura elevada y la sinterización a baja temperatura del polvo de UO₂ compactado durante la irradiación.

Se exponen los resultados de prolongados ensayos de irradiación de otros combustibles en forma de óxidos, tales como ThO₂-UO₂, PuO₂-UO₂ y ZrO₂-UO₂. Los resultados de recientes ensayos realizados con PuO₂-UO₂, que se irradió hasta 20×10^{20} fisiones/cm³ indican que no hay migración radial del Pu, del ⁹⁵Zr ni del ¹⁴⁴Ce. El ZrO₂-UO₂ ha resultado ser un material estable adecuado para su empleo en elementos combustibles en forma de placa, cuya velocidad de hinchazón en función del grado de combustión ha resultado ser la misma que la del UO₂.

La superior conductividad térmica y densidad de átomos metálicos de los carburos en relación con la de los óxidos es un estímulo para la investigación de combustibles cerámicos tales como el UC, PuC y mezclas de UC-PuC, de los que el más estudiado es el UC. Se facilitan datos sobre la estabilidad relativa del UC hipo e hiperestequiométrico en función de la temperatura de funcionamiento y de la exposición a las radiaciones. Se analizan los datos relativos a los resultados obtenidos con PuC y UC con 20% en peso de PuC, irradiados hasta $7,1 \times 10^{20}$ fisiones/cm³.

Se han investigado el mononitruro de uranio y el monosulfuro de uranio como combustibles cerámicos posiblemente mejores que el UO₂ y UC. Se examinan los resultados de los ensayos de irradiación de UN, US y U₃Si.

Поведение ядерного горючего под облучением. (Исследование тонких слоев облученной двуокиси урана) *

В. М. Голянов, Н. Ф. Правдюк

Двуокись урана в настоящее время является широко распространенным ядерным горючим. При облучении в реакторе структура двуокиси урана подвержена значительным изменениям. За последнее время выполнен ряд исследований облученной двуокиси урана¹⁻⁴. Однако электронномикроскопических исследований проведено сравнительно мало. Не выяснены такие важные вопросы, как природа дефектов облучения, зависимость концентрации дефектов от дозы облучения, отжиг дефектов после облучения, места зарождения скоплений газообразных продуктов деления и др. Это объясняется тем, что исследование структуры облученной двуокиси урана методом реплик³ не может дать ответа на большинство вопросов, а при исследовании на просвет возникают большие методические трудности, связанные с утоньшением массивного материала до толщины $\sim 1000 \text{ \AA}$, при которой можно производить электронномикроскопическое исследование на просвет. В данной работе методические трудности были преодолены следующим образом. С помощью катодного распыления⁵ изготавливались мелкозернистые пленочные урановые образцы толщиной $\sim 500 \text{ \AA}$. Такие образцы были «непрозрачными» в электронном микроскопе. Медленным нагревом в вакуумной печи образцы окислялись до UO_2 и рекристаллизовались, размер зерен доводился до $\sim 0,25 \text{ мк}$. В таком виде образцы хорошо просвечивались в электронном микроскопе. Эти пленочные образцы имеют ряд преимуществ по сравнению с утоньшенными образцами: а) пленочные образцы имеют оптимальную легко регулируемую толщину и поэтому могут быть подвергнуты электронномикроскопическому исследованию на просвет с высоким разрешением и, следовательно, могут дать больше информации; б) пленочные образцы имеют значительно большую полезную площадь для исследования, чем утоньшенные образцы; в) размер зерен в пленочных образцах можно регулировать

в широких пределах, вплоть до получения монокристаллических пленочных образцов; г) пленочные образцы дают возможность производить количественные исследования, так как всегда известна толщина образца. Недостаток пленочных образцов состоит в том, что их структура может несколько отличаться от структуры материала в массивных образцах.

Методом катодного распыления^{5,6} изготавливали пленочные металлические образцы из металлического урана с различным содержанием изотопа U^{235} (0,11; 0,7 и 90%). После напыления измеряли толщину образцов, α -активность и электрическое сопротивление. По α -активности определяли вес материала. По толщине и весу вычисляли плотность материала. По электрическому сопротивлению и толщине вычисляли удельное электросопротивление. Толщину образцов измеряли микроинтерференционным микроскопом МИИ-4, α -активность измеряли сцинтилляционным счетчиком. Электрическое сопротивление измеряли омметром типа М8. Затем пленочные урановые образцы укрывали на танталовых диафрагмах диаметром 2 мм с отверстиями диаметром 0,2 мм и подвергали медленному окислению и отжигу при максимальной температуре 1500°C и давлении $\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ в вакуумной печи. После отжига измеряли толщину и α -активность образцов, вычисляли плотность материала, производили предварительное электронномикроскопическое и электронографическое исследование. Для исследования структуры применяли электронный микроскоп УЭМБ-100, разрешение которого было доведено до 5 \AA . При электронографических исследованиях электронный микроскоп использовали как электронограф. Для повышения точности при определении периода решетки применяли одновременно съемку образца и эталона. Все исследования были выполнены при ускоряющем напряжении 100 и 110 кВ. Размер зерна двуокиси урана и плотность дислокаций определяли как среднюю величину по пяти электронномикрофотографиям. Готовые образцы двуокиси урана на танталовых

* Институт атомной энергии им. И. В. Курчатова.

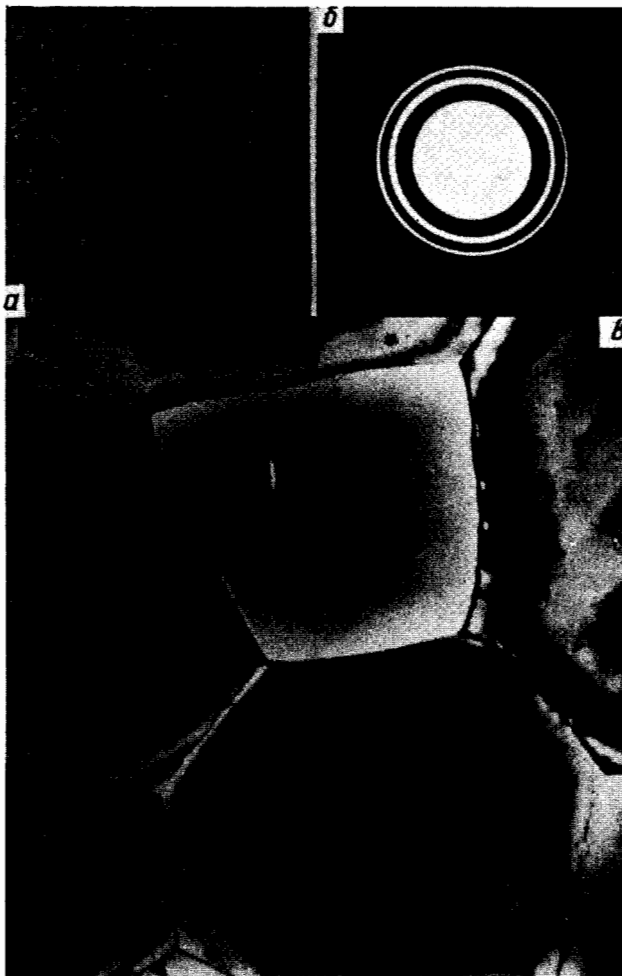


Рис. 1. Двоокись урана (90% U^{235}):
 а — образец после напыления (микрофотография);
 б — образец после напыления (электронограмма); в —
 образец после напыления и отжига при 1500°C ; плотность дислокаций $\sim 10^9\text{ см}^{-2}$

диафрагмах закладывали в алюминиевые кассеты и запаивали в кварцевые ампулы, наполненные аргоном. Облучение осуществляли в активной зоне реактора ИРТ-1000 в потоке тепловых нейтронов $2,5 \cdot 10^{13}$ нейтр/см²·сек при температуре стенок канала 40°C в течение 0,5; 5; 50 и 500 мин. Выгорание определяли расчетным путем. После выдерживания в течение двух суток облученные образцы исследовали под электронным микроскопом. Затем облученные образцы двуокиси урана подвергали изохрональным отжигам в вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. с выдержкой по 10 мин в интервале температур от 400 до 1700°C через каждые 100° . Температуру отжига определяли термопарой или пирометром. После каждого отжига образцы исследовали под электронным микроскопом.

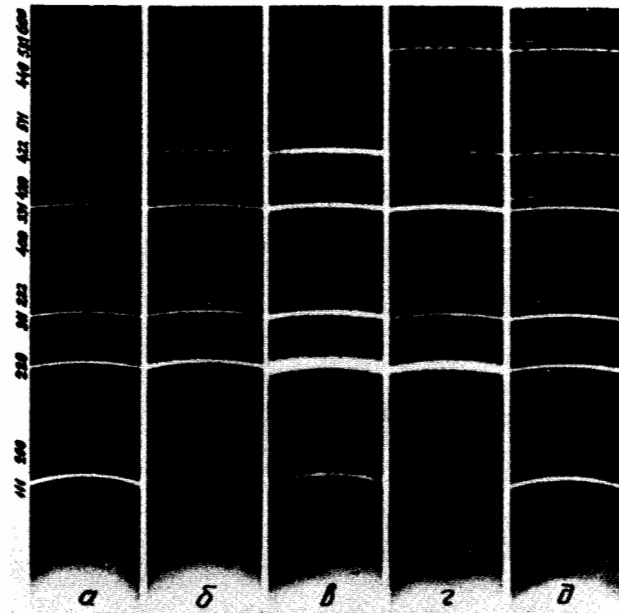


Рис. 2. Электронограммы образцов двуокиси урана (90% U^{235}):

а — образец перед облучением (рис. 1, а); б — образец после 10^{17} делений/см³ (рис. 3, б); в — образец после 10^{18} делений/см³ (рис. 3, в); г — облученный образец после отжига при 1000°C в течение 10 мин (рис. 7, б); д — облученный образец после отжига при 1500°C в течение 10 мин (рис. 7, г)

РЕЗУЛЬТАТЫ

Из урана (90% U^{235}) изготовили партию пленочных образцов толщиной 480 Å. Цвет напыленного слоя белый, зеркальный с высоким коэффициентом отражения света. Плотность материала в слое $14,8\text{ г/см}^3$, а удельное электросопротивление $\sim 90 \cdot 10^{-6}$ ом·см. Такие «толстые» образцы совершенно не просвечиваются в электронном микроскопе даже при ускоряющем напряжении 110 кв. Для того чтобы определить структуру материала в напыленном слое, пришлось изготовить более тонкие урановые образцы. На рис. 1, а изображен такой напыленный слой урана толщиной ~ 50 Å. Видно, что слой состоит из мелких полиэдрических зерен размером ~ 50 Å. На рис. 1, б изобра-

жена электронограмма этого слоя. Дифракционные максимумы размыты, это указывает на дисперсность слоя. Фазовый состав слоя по электронограмме $\sim \text{UO}_2$, однако это не означает, что такой состав образуется при напылении. Дело в том, что тонкие урановые слои очень быстро окисляются при соприкосновении с воздухом после извлечения из установки катодного распыления. Толстые ($\sim 500 \text{ \AA}$) урановые слои обладают гораздо большей стойкостью к окислению на воздухе.

На рис. 1, *e* изображен образец двуокиси урана (90% U^{235}), полученный путем медленно-го окисления и отжига в вакууме при температуре 1500°C напыленного уранового слоя. Толщина слоя перед отжигом была 480 \AA , а после отжига стала 700 \AA . Видно, что данный пленочный образец состоит из «крупных» полиэдрических зерен, средний размер которых равен $\sim 0,25 \text{ мк}$. В центральной части отдельных зерен имеются дефекты упаковки в виде шестиугольников размером от 50 до 150 \AA . Плотность дислокаций равна $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$. При повышении температуры отжига до 1600°C пленочные образцы разрушались за счет интенсивной собира-тельной рекристаллизации. На рис. 2, *a* изображена электронограмма этого образца при ускоряющем напряжении 100 кэ . Четкие дифракционные максимумы свидетельствуют об отсутствии напряжений в отожженном образце.

Таблица 1. Период и межплоскостные расстояния образца двуокиси урана, показанного на рис. 1, *e*

Измерено		Из таблиц ⁷	
Образец двуокиси урана			
$d_{hkl} [\text{Å}]$	$a [\text{Å}]$	$d_{hkl} [\text{Å}]$	hkl
3,1514	5,458	3,157	111
2,7294	5,459	2,735	200
1,9293	5,456	1,934	220
1,6460	5,460	1,649	311
1,5762	5,460	1,579	222
1,3649	5,459	1,368	400
1,2528	5,461	1,255	331
1,2210	5,460	1,223	420
1,1149	5,462	1,116	422
1,0513	5,463	1,052	511
0,9653	5,460	0,9666	440
0,9229	5,459	0,924	531
0,9100	5,460	0,911	600
$a = 5,461 \pm 0,002 \text{ Å}$		$a = 5,470$	

В табл. 1 приведены результаты измерения межплоскостных расстояний по электронограмме и результаты рентгеновского исследования межплоскостных расстояний⁷ UO_2 . Из таблицы видно, что фазовый состав отожженного уранового образца почти точно соответствует стехиометрическому составу UO_2 . На электронограмме нет ни одной «лишней» линии, что свидетельствует об отсутствии примесей. После отжига значительно изменяется цвет напылен-

ного урана: образцы становятся прозрачными со светло-желтым оттенком. Плотность материала после отжига равна $10,8 \text{ г/см}^3$, а удельное электросопротивление возрастает более чем в 10^6 раз ($\text{с} \sim 90 \cdot 10^{-6}$ до более $100 \text{ ом} \cdot \text{см}$).

На рис. 3 изображены образцы двуокиси урана (90% U^{235}) после различных сроков облучения (интегральные потоки нейтронов, выгорания и пр. приведены в табл. 3). На рис. 3, *a* изображен образец после 10^{16} делений/ см^3 . Видно, что следы осколков деления не регистрируются, а на микрофотографии, полученной с помощью электронного микроскопа, после облучения появляется некоторое количество дислокационных петель. В основном дислокационные петли расположены хаотически по всей площади образца. Плотность дислокаций равна 10^{10} см^{-2} . На рис. 3, *б* показан образец после 10^{17} делений/ см^3 . Видно образование большого количества дислокационных петель. Диаметр петель колеблется в широких пределах от 20 до 300 \AA , а плотность дислокаций составляет 10^{11} см^{-2} . На рис. 2, *б* представлена электронограмма этого образца. Наблюдаются следующие изменения: 1) все дифракционные максимумы расширились, а их относительные интенсивности уменьшились; 2) диффузный фон увеличился; 3) относительные интенсивности некоторых дифракционных максимумов перераспределились: линии (111), (200), (400) сильно ослаблены, а линия (220) усилена.

На рис. 3, *в* показан образец после 10^{18} делений/ см^3 . Плотность дислокаций увеличилась по сравнению с предыдущим сроком облучения примерно на один порядок. По границам зерен образовалось большое количество пор размером $\sim 20 \text{ \AA}$. В основном поры располагаются на поверхностях зерен по их границам. Электронограмма этого образца (см. рис. 2, *в*) показывает, что изменения, которые наблюдаются у предыдущего образца (см. рис. 2, *б*), выражены здесь еще в большей степени.

На рис. 3, *г* изображен образец после 10^{19} делений/ см^3 . Видно, что плотность дислокаций в данном образце еще больше, чем в предыдущем. Дислокаций настолько много, что образец почти не просвечивается в электронном микроскопе при ускоряющем напряжении 100 кэ . Микрофотография была получена с помощью электронного микроскопа при ускоряющем напряжении 110 кэ . Все предыдущие образцы (см. рис. 3, *a*, *б* и *в*) хорошо выдержали облучение и не разрушились на диафрагмах, на которых они были закреплены. Все образцы после 10^{19} делений/ см^3 разрушились, и на диафрагмах сохранились лишь небольшие обломки. Для регистрации осколков деления, которые образуются в образцах при облучении, был поставлен опыт. Для этого были изготовлены двухслойные мелкозернистые объекты W-UO_2 (90% U^{235}) толщиной $50-60 \text{ \AA}$, которые обладают высокой эффективностью при регистрации осколков деления.

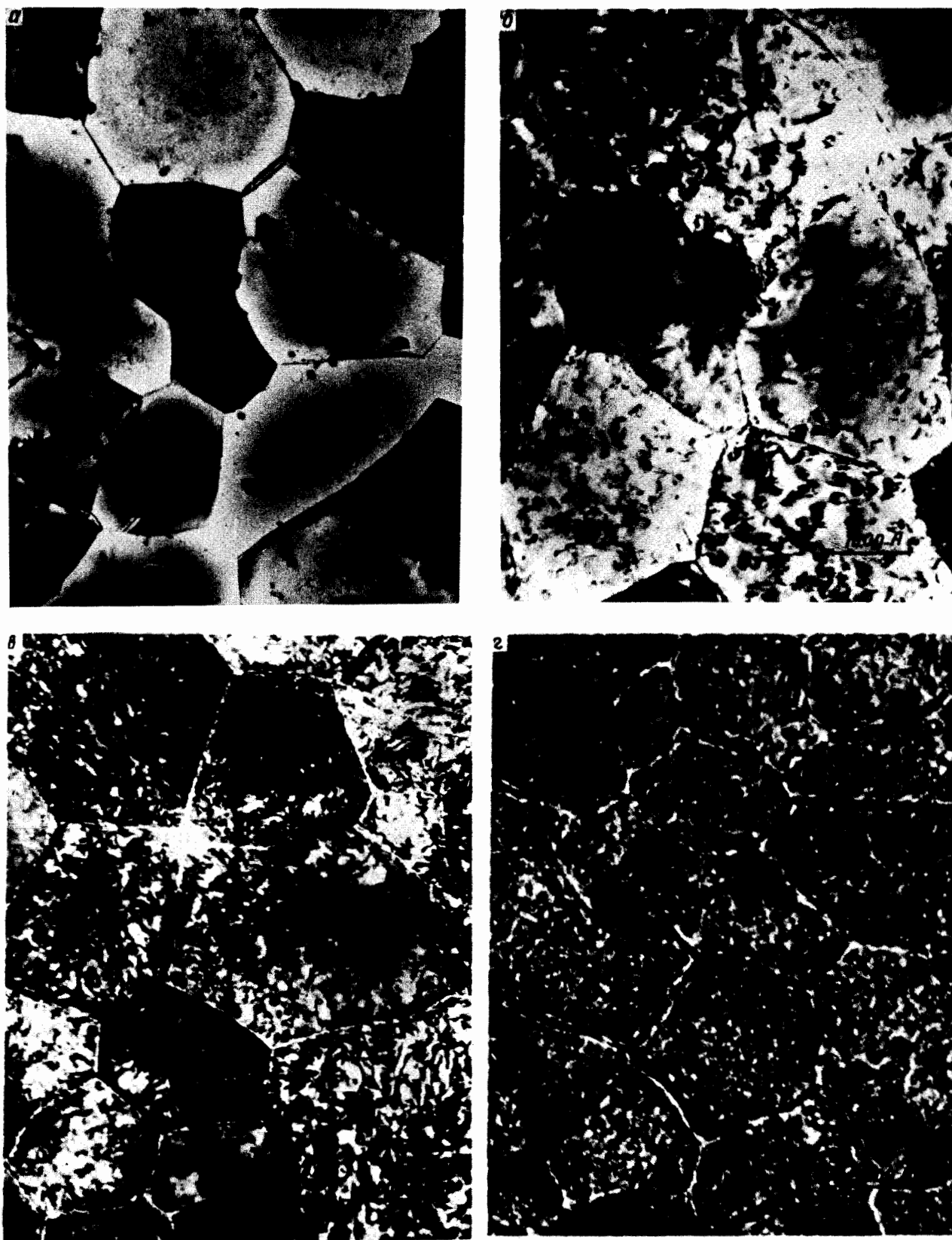


Рис. 3. Облученные образцы двуокиси урана (до 90% U^{235}):
 а — 10^{16} делений/ $см^3$, плотность дислокаций $10^{10} см^{-2}$; б — 10^{17} делений/ $см^3$, плотность дислокаций $10^{11} см^{-2}$;
 в — 10^{18} делений/ $см^3$, плотность дислокаций $\sim 10^{12} см^{-2}$, А — крупная пора на границе четырех зерен;
 г — 10^{19} делений/ $см^3$, плотность дислокаций $> 10^{12} см^{-2}$

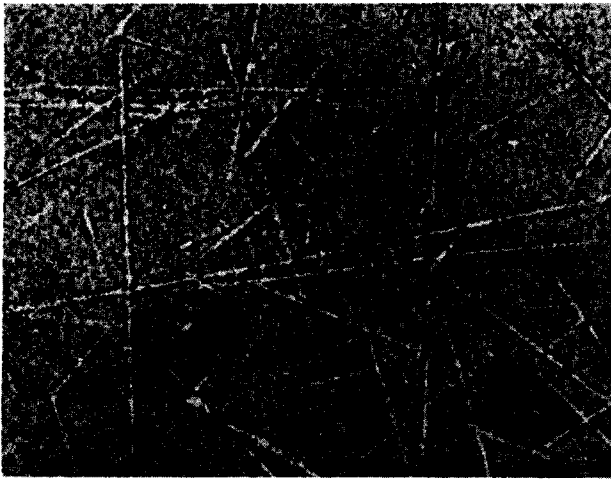


Рис. 4. Двухслойный объект $W - UO_2$ (90% U^{235}) после облучения, 10^{18} делений/ $см^3$

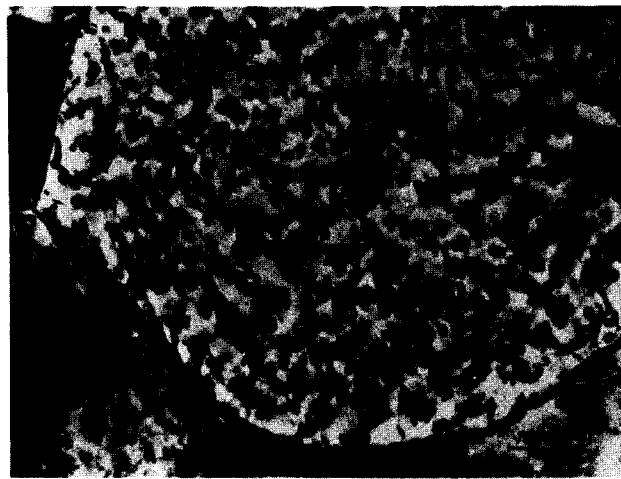


Рис. 5. Облученный образец двуокиси урана (0,7% U^{235}), $9 \cdot 10^{16}$ делений/ $см^3$, плотность дислокаций $\sim 10^{11}$ $см^{-2}$

На рис. 4 показан такой двухслойный образец после 10^{18} делений/ $см^3$. Все поле образца покрыто следами осколков деления. Видно, что регистрируются не только те осколки, которые разлетаются под небольшими углами к плоскости объекта, но и те, которые вылетают перпендикулярно плоскости объекта.

Для того чтобы выяснить, как влияет интенсивность деления на структуру двуокиси урана при одном и том же выгорании, были изготовлены и облучены образцы двуокиси из естественного урана (0,7% U^{235}). На рис. 5 показан такой образец после $9 \cdot 10^{16}$ делений/ $см^3$. Толщина образца ~ 600 Å. Из рисунка следует, что плотность дислокаций в образце примерно такая же, как у образца двуокиси урана (90% U^{235}) на рис. 3, б и равна $\sim 10^{11}$ $см^{-2}$. Форма и размеры дислокационных петель аналогичны.

Для того чтобы выяснить природу дислокационных петель, было осуществлено прицельное электронномикроскопическое исследование одного и того же участка образца двуокиси урана до и после облучения. С этой целью были изготовлены образцы двуокиси из урана, обедненного по изотопу U^{235} до 0,11% для того, чтобы получить пониженную плотность дефектов. Образцы были сфотографированы в электронном микроскопе и облучены в реакторе до $1,4 \times 10^{16}$ делений/ $см^3$. Затем те же участки двуокиси урана были исследованы в электронном микроскопе после облучения. На рис. 6 изображен один и тот же участок образца двуокиси урана (0,11% U^{235}) до и после облучения. Толщина образца ~ 700 Å. Так же как на рис. 3, а, следы осколков деления не регистрируются. Видно, что на начальной стадии облучения дислокационные петли начинают образовываться внутри зерен вокруг всевозможных «препятствий» (участки А и А', Б и Б' и др. около дефектов упаковки на рис. 6).



Рис. 6. Один и тот же участок образца двуокиси урана (0,11% U^{235}):

а — перед облучением; б — после облучения, $1,4 \cdot 10^{16}$ делений/ $см^3$; А-А', Б-Б' — образование дислокаций около дефектов упаковки

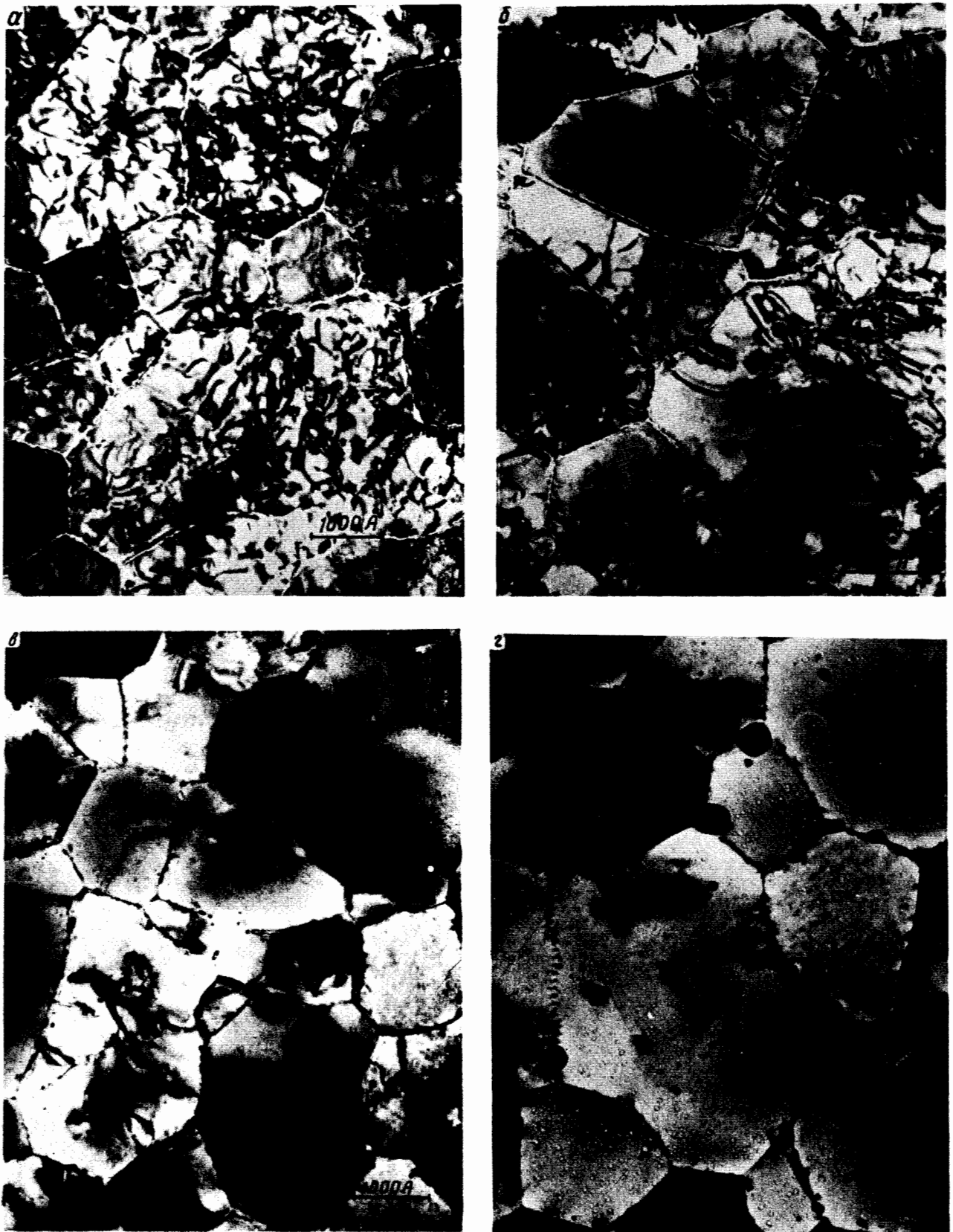


Рис. 7. Облученный образец двуокиси урана (90% U^{235}), указанный на рис. 3, в; а — после отжига при 900°C в течение 10 мин; б — после отжига при 1000°C в течение 10 мин; в — после отжига при 1100°C в течение 10 мин; г — после отжига при 1500°C в течение 10 мин

Изучена кинетика отжига облученного образца двуокиси урана (90% U^{235}) (см. рис. 3, *в*) в зависимости от температуры. После изохрональных отжигов в вакууме в интервале температур от 400 до 800° С через каждые 100° с выдержкой по 10 мин структура образца оставалась практически без изменений. На рис. 7, *а* показан этот образец после отжига в вакууме в течение 10 мин при температуре 900° С. Видно некоторое уменьшение плотности дислокаций. Во всем объеме образца равномерно выявляется большое количество очень мелких «светлых дефектов» размером ~ 10 Å. Контраст «светлых дефектов» не зависит от кристаллографической ориентации зерен. На рис. 7, *б* изображен тот же образец после дополнитель-

не изменяются и сохраняются по всему объему образца. Концентрация «светлых дефектов» очень высокая и составляет 10^{18} см⁻³. При небольшой перефокусировке объектива электронного микроскопа контраст «светлых дефектов» меняется на обратный: светлые точки на сером фоне становятся более темными, чем фон. Из механизма формирования изображения в электронном микроскопе вытекает, что эти «светлые дефекты» являются пустотами, а не включениями. На рис. 7, *г* показан тот же образец, что и на рис. 7, *в*, но после дополнительных отжигов при температурах 1200; 1300; 1400 и 1500° С по 10 мин. Из рисунка следует, что «светлые дефекты» мигрируют и образуют более крупные дефекты размером до 100 Å. Одновременно

Таблица 2. Некоторые физические свойства напыленных урановых образцов

	Название образца	Плотность, г/см ³	Удельное электросопротивление, ом·см	Фазовый состав	Внешний вид
Измерено	Напыленный урановый слой после изготовления	14,8	$\sim 90 \cdot 10^{-6}$	—	Белого цвета, зеркальный
	Напыленный урановый слой после окисления и отжига	10,8	> 100	UO ₂	Прозрачный с желтоватым оттенком
Из справочника	Металлический уран	19,04	$32,2 \cdot 10^{-6}$	U	Белого цвета с желтоватым оттенком
	Двуокись урана	10,96	от 10 до $2,5 \cdot 10^7$	UO ₂	Коричневого цвета

ного отжига в вакууме в течение 10 мин при температуре 1000° С. Из рисунка следует, что в результате отжига из «мелких» петель образуются «большие» петли, каждая из которых состоит из пары краевых дислокаций противоположных знаков. Концентрация дислокационных петель заметно уменьшается. На рис. 2, *г* показана электронограмма этого образца. Видно, что дифракционные максимумы после отжига сужаются, диффузный фон уменьшается, а относительные интенсивности дифракционных максимумов начинают возвращаться к исходным. На рис. 7, *в* изображен тот же образец, что на рис. 7, *б*, после дополнительного отжига при 1100° С в течение 10 мин. На рисунке видно, что при данной температуре практически все дислокационные петли внутри зерен отжигаются и восстанавливается прежняя полидрическая структура, которая была перед облучением. По границам зерен поры «залечиваются» и, кроме того, образуются скопления в виде темных пятен размером ~ 50 Å. После отжига дислокаций «светлые дефекты» размером ~ 10 Å

мигрируют скопления по границам зерен и образуют дефекты упаковки в виде шестиугольников размером до 300 Å. Электронограмма этого образца (см. рис. 2, *д*) соответствует электронограмме (см. рис. 2, *а*) необлученного образца.

Следует отметить, что интенсивная собирательная рекристаллизация в облученных образцах двуокиси урана начинается лишь при температуре 1800° С, в то время как для необлученных образцов аналогичная температура равна 1600° С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 представлены результаты измерения плотности, удельного электросопротивления, фазового состава и пр. напыленных и отожженных урановых образцов. Сопоставляя измеренные и табличные данные, можно сделать вывод, что при катодном распылении урана образуется мелкодисперсный слой металлического урана, который загрязнен остаточными газами. При медленном нагревании данного слоя в ва-

кууме $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. происходит окисление урана до состава UO_2 . Затем по мере повышения температуры до $1500^\circ C$ происходит собирательная рекристаллизация мелкодисперсной двуокиси урана, размер зерен возрастает в 50 раз с ~ 50 до $\sim 2500 \text{ \AA}$ (0,25 мк). Отдельные зерна достигают размера ~ 1 мк. Адсорбированные газы выделяются из образца, а дефекты кристаллической решетки отжигаются. В результате получается хорошо отожженный пленочный образец двуокиси урана плотностью $10,8 \text{ г/см}^3$ с правильными полиэдрическими зернами с плотностью дислокаций $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$. Большая (с точки зрения электронной микроскопии) толщина, равная 700 \AA или 74 мкг/см^2 , не препятствует просвечиванию такого кристаллического образца в электронном микроскопе и получению высокого разрешения (выявление отдельных элементов структуры размером до 10 \AA). Очевидно, эти пленочные образцы двуокиси урана являются вполне пригодными образцами для исследования дефектов, образующихся в материале при облучении, так как размеры этих дефектов значительно меньше 700 \AA и колеблются от атомных размеров до нескольких сот ангстрем.

В табл. 3 приведены результаты облучения всех пленочных образцов двуокиси урана. На

женных образцах двуокиси урана равна $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$, а в облученных образцах больше 10^{12} см^{-2} . Отсюда можно сделать вывод, что минимальная и максимальная плотность дислокаций, найденные для двуокиси урана, примерно соответствуют минимальной и максимальной плотности дислокаций в металлах.

В исследованных пленочных образцах двуокиси урана (90% U^{235}) имеет место следующее соотношение между концентрацией дислокационных петель и концентрацией следов осколков деления:

Количество дислокационных петель в $1 \text{ см}^3 UO_2 \cong 0,3$.
Количество следов осколков деления в $1 \text{ см}^3 UO_2 \cong 0,3$.

Оно показывает, что эффективность образования дислокационных петель осколками деления в среднем весьма небольшая. Это хорошо видно из сопоставления двух облученных образцов (см. рис. 3, а и 4). Через 1 см^2 поверхности образца, представленного на рис. 3, а, «прошло» такое же количество осколков деления, что и через 1 см^2 поверхности образца, представленного на рис. 4. Однако видно, что количество образовавшихся дислокационных петель в образце на рис. 3, а сравнительно небольшое (на рис. 3, а имеется $2,5 \cdot 10^{10}$ дислокационных петель на 1 см^2 , а на рис. 4 имеется $6 \cdot 10^{10}$ следов на 1 см^2).

Таблица 3. Результаты облучения пленочных образцов двуокиси урана

Номер рисунка	Название образца	Измерено					Рассчитано				
		толщина, \AA	время облучения, мин	объемная кон-центрация дислокационных петель, петель/см^3	плотность дислокаций, см^{-2}	интенсивный поток тепловых нейтронов, нейтр/см^2	количество делений, делений/см^3	выгорание, ат. % U	энергоделение, $\text{Мвт-сутки/г } U^{235}$	плотность следов осколков деления, следов/см^2	
1, в	UO_2 (90% U^{235})	700	0	$\sim 3 \cdot 10^{14}$	$\sim 10^9$	0	0	0	0	0	
3, а	UO_2 (90% U^{235})	700	0,5	$3,6 \cdot 10^{15}$	10^{10}	$8 \cdot 10^{14}$	10^{16}	$4 \cdot 10^{-5}$	0,35	$7 \cdot 10^{10}$	
3, б	UO_2 (90% U^{235})	700	5	$3,6 \cdot 10^{16}$	10^{11}	$8 \cdot 10^{15}$	10^{17}	$4 \cdot 10^{-4}$	3,5	$7 \cdot 10^{11}$	
3, в	UO_2 (90% U^{235})	700	50	$\sim 3 \cdot 10^{17}$	$\sim 10^{12}$	$8 \cdot 10^{16}$	10^{18}	$4 \cdot 10^{-3}$	35	$7 \cdot 10^{12}$	
3, г	UO_2 (90% U^{235})	700	500	$\sim 3 \cdot 10^{17}$	$\sim 10^{12}$	$8 \cdot 10^{17}$	10^{19}	$4 \cdot 10^{-2}$	350	$7 \cdot 10^{13}$	
5	UO_2 (0,7% U^{235})	~ 600	650	$\sim 3 \cdot 10^{16}$	$\sim 10^{11}$	10^{18}	$9 \cdot 10^{16}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	400	$5 \cdot 10^{11}$	
6	UO_2 (0,11% U^{235})	~ 700	650	—	—	10^{18}	$1,4 \cdot 10^{16}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	400	$10 \cdot 11$	
4	W — UO_2 (90% U^{235})	$\sim 50-6$	50	—	—	$8 \cdot 10^{16}$	10^{18}	$4 \cdot 10^{-3}$	35	$6 \cdot 10^{10}$	

основании этих результатов можно сделать следующие выводы. При «малых» дозах облучения двуокиси урана (до $\sim 10^{18}$ делений/см³) имеет место пропорциональность между плотностью дислокаций, образующихся при облучении, и дозой облучения.

Известно⁸, что в хорошо отожженных металлах плотность дислокаций равна $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$, а сильно деформированных $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Из табл. 3 видно, что плотность дислокаций в отож-

Облученные образцы двуокиси урана (90% U^{235} , 0,7% U^{235}) на рис. 3, б и 5 имеют примерно одинаковое выгорание, но интенсивность деления в первом образце за счет высокого обогащения изотопом U^{235} была в 120 раз выше, чем во втором. Однако на структуре двуокиси урана (0,7% U^{235}) это не отразилось: размер и плотность дислокаций в облученной двуокиси урана (0,7% U^{235}) примерно соответствуют размеру и плотности дислокаций в облученной двуокиси

(90% U^{235}). Для двуокиси урана (0,7% U^{235}) отношение

$$\frac{\text{Количество дислокационных петель в } 1 \text{ см}^3 \text{ UO}_2}{\text{Количество следов осколков деления в } 1 \text{ см}^3 \text{ UO}_2} \approx 0,3$$

соответствует аналогичному отношению в двуокиси урана (90% U^{235}). Отсюда можно сделать вывод, что при потоке тепловых нейтронов $2,5 \cdot 10^{13}$ нейтр/см²·сек и при данной температуре облучения интенсивность деления не вызывает различий в структуре облученных образцов. Условия теплопроводности в эксперименте, очевидно, были такими, что обеспечивали надежный теплоотвод от пленочных образцов двуокиси урана (90% U^{235}) и во время облучения температура, по-видимому, не превышала 800° С (температура начала отжига дислокационных петель). Другими словами, пленочные образцы двуокиси урана (0,7% U^{235}) можно облучать в потоке тепловых нейтронов $2,5 \cdot 10^{15}$ нейтр/см²·сек и характер структуры после облучения будет такой же, как после облучения этих образцов в потоке $2,5 \cdot 10^{13}$ нейтр/см²·сек.

Исследование кинетики отжига облученных образцов двуокиси урана (90% U^{235}) показало, что отжиг дефектов происходит в две стадии: вначале при температуре 800—1100° С перемещаются и полностью отжигаются дислокационные петли, а затем при температуре 1200—1700° С мигрируют «светлые дефекты». Известно, например, что в гомеополярных кристаллах наиболее низкую энергию активации миграции имеют внедренные атомы ($\sim 3/4$ эв). Одиночные вакансии имеют большую энергию активации миграции (~ 1 эв). Еще более высокую энергию активации миграции имеют двойные вакансии ($\sim 1 3/4$ эв)⁸. Следовательно, на основании результатов отжига можно предположить, что дислокационные петли являются скоплениями внедренных атомов, а «светлые дефекты» — скоплениями вакансий. Вакансионная природа «светлых дефектов» подтверждается также наличием эффекта изменения контраста при перефокусировке изображения, о чем было сказано выше.

В более ранней работе⁶ было показано, что осколки деления вызывают значительные повреждения в аморфных пленочных урановых образцах. В таких образцах вдоль пути осколка деления образуются пустотелые каналы диаметром 40—140 Å, по краям которых располагаются «смещенные атомы». В кристаллической двуокиси урана картина должна отличаться от вышеописанной: выбитые атомы с помощью фокусированных соударений могут «перемещаться» на значительные расстояния от траектории осколка деления. Эти атомы будут задерживаться и конденсироваться около различных «препятствий» внутри зерна и по границе зерна. Так могут образовываться дислокационные петли. На рис. 6, б хорошо видна начальная стадия образования дислокационных петель по границам дефектов упаковки внутри зерен. Пустотелые каналы в кристаллической двуокиси урана

вдоль пути осколков деления могут «залечиваться» и на их месте могут образовываться вакансии, дивакансии и вообще комплексы вакансий. Можно предположить, что «светлые дефекты» размером ~ 10 Å, которые равномерно распределены по всему объему облученного образца (см. рис. 7, а, 7, б, 7, в) и которые имеют вакансионную природу, образуются в результате мгновенной ситуации вдоль пути осколка деления.

Наиболее вероятными местами зарождения газовых пор в двуокиси урана, очевидно, являются «светлые дефекты», границы зерен и особенно стыки нескольких зерен по границам. Во всех исследованных облученных образцах двуокиси урана поры были обнаружены только по границам зерен. Например, это можно видеть на рис. 3, в, где по границам зерен имеется множество мелких пор, а на стыке четырех зерен образовалась крупная пора размером ~ 400 Å. Отсюда следует, что границы зерен являются наиболее слабыми участками в материале. Поэтому нарушение сплошности и разрушение облученных образцов двуокиси урана происходит по границам зерен.

Расширение дифракционных максимумов на электронограммах (см. рис. 2, б и 2, в), которое увеличивается по мере возрастания дозы облучения, может указывать на образование в материале напряжений и на дробление блоков мозаики. Параллельное электронномикроскопическое и электронографическое исследование одних и тех же образцов дает однозначный ответ на этот вопрос. Дробления зерен и субзерен после отжига не наблюдается, следовательно, при облучении двуокиси урана в материале возникают только напряжения. На микрофотографиях, полученных с помощью электронного микроскопа (см. рис. 3, б, 5 и др.), хорошо видны микрообласти, в которых материал находится в напряженном состоянии. Это — области вокруг дислокационных петель, образованных скоплениями внедренных атомов. Возникновение и рост напряжений в двуокиси урана при облучении качественно подтверждается тем фактом, что все образцы двуокиси урана (90% U^{235}) после 10^{19} делений/см³ разрушились. При отжиге облученных образцов двуокиси урана в интервале температур 800—1100° С внедренные атомы мигрируют, напряжения снимаются и дифракционные максимумы сужаются (см. рис. 2, г). Следует отметить, что при сравнительно малых выгораниях (0,04 ат. % урана) в двуокиси урана (90% U^{235}) трудно заметить изменение периода решетки UO_2 , которое обнаружено при высоких выгораниях (33 ат. % урана)¹.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при облучении в двуокиси урана образуются дефекты двух типов: дислокационные петли диаметром от 20 до 300 Å и «светлые дефекты» размером ~ 10 Å.

2. Прицельное электронномикроскопическое исследование и отжиг дефектов показали, что дислокационные петли образуются за счет конденсации внедренных атомов около различных «прешагивий» в зернах двуокиси урана. Местоположение дислокационных петель не связано с местоположением следов осколков деления. «Светлые дефекты» имеют вакансионную природу, и их местоположение, очевидно, связано с расположением следов осколков деления.

3. Найдено, что до выгораний, соответствующих $\sim 10^{18}$ делений/см³, количество дислокационных петель, образующихся в двуокиси урана при облучении, пропорционально дозе облучения.

4. Измерена плотность дислокаций в отожженных образцах двуокиси урана, она равна $\sim 10^9$ см⁻². В образцах двуокиси урана после 10^{19} делений/см³ плотность дислокаций превышает 10^{12} см⁻².

5. Найдено, что эффективность образования дислокационных петель в данных облученных образцах двуокиси урана сравнительно небольшая: в среднем на один след осколка деления приходится $\sim 0,3$ дислокационных петель.

6. При потоке тепловых нейтронов $2,5 \times 10^{13}$ нейтр/см²·сек и температуре канала реактора 40° С интенсивность деления в двуокиси урана не влияет на конечную ее структуру: при одном и том же выгорании в двуокиси естественного урана и в двуокиси урана (90% U²³⁵) количество, форма и размеры дислокационных петель одинаковые.

7. Найдено, что отжиг дефектов облучения в двуокиси урана происходит в две стадии:

в области температур 800—1100° С отжигаются петлевые дислокации, а в области температур 1200—1700° С мигрируют «светлые дефекты».

8. Электронографическое исследование показало, что при облучении в двуокиси урана образуются напряжения, которые увеличиваются одновременно с увеличением дозы облучения. Эти напряжения возникают вокруг дислокационных петель и постепенно отжигаются параллельно с отжигом петлевых дислокаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Т. Конобеевский, Н. Ф. Правдюк, С. М. Астраханцев, В. И. Карпухин, В. А. Николаенко и В. В. Скворцов. Доклад на Конференции по технологии новых ядерных материалов, Прага, 1—5 июля 1963 г. См. также New Nuclear Materials Including Non-Metallic Fuels, IAEA, Vienna, 1, 269 (1963).
2. Б. Р. Т. Фрост, Б. Т. Брэдбери и Л. Б. Гриффитс. Доклад SM25/54 на Симпозиуме по радиационным повреждениям в твердых телах и реакторных материалах, Венеция, 1962.
3. H. W. Newkirk, G. L. Kaniell and B. Mastel, J. Nucl. Mat., 2, 269 (1960).
4. A. D. Whapham and B. E. Sheldon. J. Nucl. Mat., 10, 157 (1963).
5. N. F. Pravdyuk and V. M. Golyanov. Properties of Reactor Materials and the Effects of Radiation Damage, Butterworths, London, 1962, p. 160.
6. Н. Ф. Правдюк и В. М. Голянов. Radiation Damage in Solids, IAEA, Vienna, 1, 333 (1962).
7. Л. И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, М., Физматгиз, 1961, стр. 548.
8. Х. Г. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. М., ИЛ, 1962, стр. 274, 515.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/338 USSR

Behaviour of nuclear fuel under irradiation—study of thin layers of irradiated uranium dioxide

By V. M. Golyanov and N. F. Pravdyuk

The paper presents results of the study of irradiated uranium dioxide under the electron microscope. Polycrystalline film specimens of uranium dioxide 700 Å thick were examined by transmitted ray with resolutions of up to 5 Å. The same-area, sighting and electron-diffraction methods were used simultaneously. Specimens containing different percentages of ²³⁵U (0.11%, 0.7% and 90%) were irradiated in a reactor thermal neutron flux of 2.5×10^{13} n/cm² s, at from 10^{16} to 10^{19} fissions per cubic centimetre (f/cm³), i.e., to breakdown of the specimen.

It was found that two types of defect are caused in uranium dioxide by irradiation: dislocation loops, 20-300 Å in diameter; and "light" defects, about 10 Å in size. It was also discovered that the dislocation loops are formed by the condensation of interstitial

atoms around various "obstacles" and are unrelated to fission fragment tracks, whereas "light" defects are agglomerations of vacancies, and clearly depend on the site of fission fragment tracks. With irradiations of up to about 10^{18} f/cm³, the dislocation concentration is proportional to the dose. Dislocation density in annealed uranium dioxide specimens was found to be about 10^9 cm⁻². After irradiation to 10^{19} f/cm³, it rises to more than 10^{12} cm⁻². The efficiency of dislocation loop formation in the specimens examined was found to be 0.3 loop per fission fragment track. In the irradiated uranium dioxide, pores were seen to have formed along the grain boundaries.

It was established that the annealing of irradiation defects takes place in two stages: dislocation loops anneal in the range 800-1100 °C, and "light" defects (vacancy migrations) in the 1200-1700 °C range.

Electron-diffraction studies showed that irradiation creates stresses in the uranium dioxide. These stresses increase as the radiation dose rises, and may finally lead to damage to the specimen. They develop around dislocation loops, and gradually disappear in the 800-1100 °C range as the dislocations are annealed.

A/338 URSS

A/338 URSS

Comportement du combustible nucléaire sous irradiation (étude de couches minces de dioxyde d'uranium irradié)

par V. M. Golyanov et N. F. Pravdyuk

Le mémoire expose les résultats d'une étude au microscope électronique d'échantillons de dioxyde d'uranium irradié. Des échantillons polycristallins de films de dioxyde d'uranium d'une épaisseur de 700 Å ont été examinés par transmission avec une résolution jusqu'à 5 Å. On a utilisé en même temps la méthode de visée et la méthode de diffraction électronique. Des échantillons à différents teneurs en isotopes ^{235}U (0,11, 0,7 et 90%) ont été irradiés en pile dans un flux de neutrons thermiques de $2,5 \times 10^{13}$ n/cm² s de 10^{16} à 10^{19} fissions/cm³ (destruction des échantillons).

Il a été établi que l'irradiation cause dans le dioxyde d'uranium des défauts de deux sortes: des boucles de dislocation d'un diamètre de 20 à 300 Å et des défauts « clairs » de 10 Å environ. On a déterminé que les boucles de dislocation sont des amas d'atomes interstitiels qui se forment autour de divers « obstacles » et ne sont pas liés aux trajets des fragments de fission alors que les défauts « clairs » sont des groupes de lacunes et leur position dépend nettement des trajets des fragments de fission. Pour des irradiations jusqu'à 10^{18} fissions/cm³ environ, la concentration des boucles de dislocation est proportionnelle à la dose d'irradiation. La densité des dislocations dans les échantillons de dioxyde d'uranium recuit était de 10^9 cm⁻² environ, et après irradiation jusqu'à 10^{19} fissions/cm³ elle était supérieure à 10^{12} cm⁻². On a trouvé que le taux de formation des boucles de dislocation dans les échantillons de dioxyde d'uranium examinés est en moyenne de 0,3 boucle de dislocation environ par trajet de fragment de fission. On a remarqué une germination de pores aux joints de grains dans le dioxyde d'uranium irradié.

Il a été établi que le recuit des défauts dus à l'irradiation se fait en deux étapes: entre 800 et 1 100 °C il y a guérison des dislocations en boucle, et entre 1 200 et 1 700 °C guérison des défauts « clairs » (migration des lacunes).

L'étude par diffraction d'électrons a montré que l'irradiation provoque dans le bioxyde d'uranium des contraintes qui augmentent avec la dose d'irradiation et peuvent provoquer la dégradation des échantillons. Ces contraintes apparaissent autour des boucles de dislocation et disparaissent à des températures de 800 à 1 100 °C avec le recuit des dislocations.

Comportamiento del combustible nuclear sometido a irradiación (estudio de capas delgadas de dióxido de uranio irradiado)

por V. M. Golyanov y N. F. Pravdyuk

La memoria presenta los resultados obtenidos en el estudio del dióxido de uranio irradiado utilizando el microscopio electrónico. Se examinaron muestras de películas policristalinas de dióxido de uranio de 700 Å de espesor mediante rayos transmitidos con resoluciones de hasta 5 Å. Se utilizaron simultáneamente los métodos del área equivalente, de enfoque y de difracción electrónica. Se irradiaron probetas que contenían diferentes porcentajes de ^{235}U (0,11, 0,7 y 90%) con un flujo de neutrones térmicos de $2,5 \times 10^{13}$ n/cm² s, e irradiaciones comprendidas entre 10^{16} y 10^{19} fisiones por centímetro cúbico (f/cm³), es decir, hasta la rotura de la probeta.

Se observó que se producían dos tipos de defectos en el dióxido de uranio causados por la irradiación: bucles de dislocación, de 20-300 Å de diámetro; y defectos « claros » de unos 10 Å. Se descubrió que los bucles de dislocación se forman por la condensación de los átomos intersticiales alrededor de varios « obstáculos » y que no guardan relación con las trazas de los fragmentos de fisión, mientras que los defectos « claros » son aglomeraciones de vacancias y dependen indiscutiblemente de la localización de las trazas de fragmentos de fisión. Con irradiaciones de unas 10^{18} f/cm³, la concentración de dislocaciones es proporcional a la dosis. Se encontró que la densidad de dislocación en probetas de dióxido de uranio recocido era de 10^9 cm⁻². Después de la irradiación de 10^{19} f/cm³ aumenta hasta más de 10^{12} cm⁻². Se vió que la eficiencia de la formación de bucles de dislocación en las probetas examinadas era de 0,3 bucles por traza de fragmento de fisión. En el dióxido de uranio irradiado se observó que se formaban poros a lo largo de la superficie límite de los granos.

Se comprobó que el recocido de los defectos de irradiación se efectúa en dos etapas: recocido de los bucles de dislocación entre 800-1 100 °C, y defectos « claros » (migraciones de vacancias) en el intervalo de temperaturas de 1 200-1 700 °C.

Los estudios de difracción electrónica muestran que la irradiación crea tensiones en el dióxido de uranio. Estas tensiones aumentan a medida que se incrementa la dosis de radiación y puede terminar por provocar daños en la probeta. Se producen alrededor de los bucles de dislocación y desaparecen gradualmente entre 800-1 100 °C a medida que se va efectuando el recocido de las dislocaciones.

Поведение ядерного топлива под облучением

Н. Ф. Правдюк, С. М. Астраханцев, К. П. Дубровин,
Е. Г. Иванов, В. И. Карпухин

Исследование ядерного топлива в условиях облучения является одной из важнейших проблем современного ядерного металловедения. Проблема эта весьма сложна, поскольку под влиянием нейтронного потока в делящихся материалах возникает ряд специфических процессов, относительная важность которых зависит как от свойств материала, так и от условий облучения. В этом докладе приведены результаты экспериментальных исследований влияния облучения на свойства ряда делящихся материалов. Рассмотрены вопросы взаимодействия под действием облучения двуокиси урана с алюминием, аморфизации интерметаллидов урана и поведения эвтектической матрицы ($Al + UAl_4$). Приводятся данные о состоянии компактной двуокиси урана и, в частности, UO_2 из отработанных тепловыделяющих элементов ледокола «Ленин», а также изменения структуры двуокиси урана, диспергированной в медной матрице. Кроме того, обсуждается вопрос о структурных превращениях в сплаве урана с 3% молибдена и о связи между процессами радиационной релаксации и ползучести в уране.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА В АЛЮМИНЕВОЙ МАТРИЦЕ

Некоторые тепловыделяющие элементы изготавливаются из двуокиси урана и алюминия. Алюминий по сравнению с ураном обладает большим химическим сродством к кислороду, чем уран. Поэтому не исключена возможность взаимодействия между двуокисью урана и алюминием в процессе изготовления и облучения. В работах ^{1,2} показано, что подобное взаимодействие при температурах 500—620° С протекает сравнительно быстро. Исследование ³ совместности двуокиси урана с алюминием под облучением показало, что за время облучения, исчисляемое тысячами часов, при температурах 100—300° С также возможна реакция между UO_2 и Al . В таблетках в результате взаимодействия образовывалась слоистая структура. Внутренние слои, температура которых достигала в начальный момент 300° С, состояли из UAl_4 . Внешний слой, имевший температуру

при облучении около 100° С, состоял из UAl_3 и UO_2 . В некоторых таблетках во внешних слоях присутствовало соединение UAl_2 .

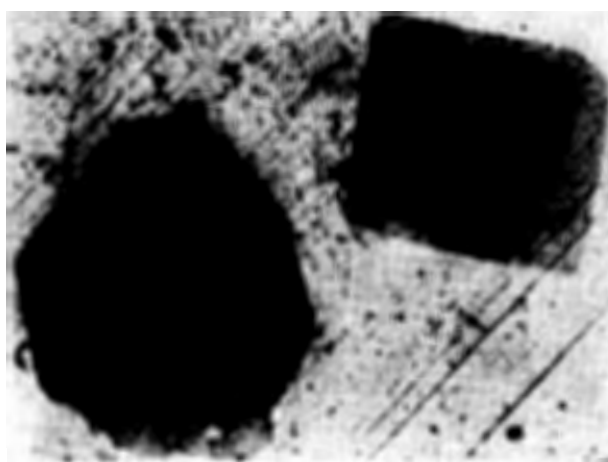
В табл. 1 приведены данные по взаимодействию между UO_2 и Al . Реакция взаимодействия двуокиси урана с алюминием, приводящая к образованию различных интерметаллидов (UAl_2 , UAl_3 и UAl_4), сопровождается уменьшением объема. Однако при наличии адсорбированных газов и воды в порошках двуокиси урана и алюминия реакция протекает с увеличением объема, что в некоторых случаях приводит к разрушению тепловыделяющего элемента (рис. 1). Поскольку между двуокисью урана и алюминием имеет место взаимодействие, то вряд ли целесообразно в элементах с алюминиевой матрицей в качестве ядерного топлива использовать двуокись урана.

Помимо UO_2 в алюминии исследовалось также поведение интерметаллических соединений урана в эвтектической матрице сплава Al с 23 вес.% U . Рентгеноструктурный анализ сплава помимо алюминия выявил две другие фазы, отвечающие соединениям UAl_4 и UAl_3 . Измерение микротвердости также свидетельствует о наличии в сплаве двух урансодержащих фаз с твердостью по Виккерсу 250 и 480 $кг/мм^2$ и эвтектики с твердостью по Виккерсу 60 $кг/мм^2$. В сплаве был использован уран 90%-ного обогащения. Опытные образцы сплава в алюминиевой оболочке облучались при температуре 120° С на поверхности до выгорания 25% и 53% U^{235} .

Образцы после облучения находились в удовлетворительном состоянии. При металлографическом анализе в облученном сплаве выявились две структурные составляющие: интерметаллид урана и эвтектика. Вокруг зерен интерметаллида наблюдается пояска, повторяющий очертания зерна (рис. 2). Ширина пояска составляет ~ 10 $мк$, что, вероятно, соответствует длине пробега осколков в эвтектике ($Al + UAl_4$). Микротвердость зерна по Виккерсу составляет 325 $кг/мм^2$, пояска — 265 $кг/мм^2$, микротвердость матрицы понижается по мере удаления от зерна от 200 до 150—135 $кг/мм^2$. Можно предположить, что обнаруженный пояска представляет собой

Таблица 1. Взаимодействие UO_2 с Al матрицей в процессе облучения

Композиция	Содержание UO_2 в композиции UO_2+Al		Обогащение, %	Температура, °C	Время облучения, ч	Выгорание по U^{235} , %	Атомное выгорание, %	Количество разделившихся атомов, см ⁻³	Распухание слоя горючего, %	Состав слоя ядерного горючего по данным металлографического и рентгеноструктурного анализов
	весовое, %	объемное, %								
UO_2+Al	46	16,7	20	120	5 400	10	0,14	$8,0 \cdot 10^{19}$	5,5	UO_2+Al+ $+UAl_x$
UO_2+Al	35	12,0	75	120	6 200	50	1,82	$11,2 \cdot 10^{20}$	11,0	UO_2+Al+ $+UAl_x$
UO_2+Al	35	12,0	75	120	11 000	80	2,91	$17,8 \cdot 10^{20}$	17,0	UO_2+Al+ $+UAl_x$

Рис. 1. Разрушенные тепловыделяющие элементы на основе UO_2+Al с алюминиевой оболочкойРис. 2. Структура сплава алюминия с 22 вес. % урана после облучения в реакторе РФТ до выгорания 48 ат. % урана. Вокруг зерен интерметаллида урана имеется пояс, представляющий результат воздействия осколков деления на матрицу ($\times 1000$)

область матрицы, подвергнутой воздействию осколков деления в дополнение к действию нейтронов.

Расчет показывает, что если средняя концентрация осколков деления после выгорания 48 ат. % урана в эвтектической матрице составляет $\bar{c} = 1,5\%$, то в пояске $\bar{c} = 5,0\%$. Измеренная микротвердость матрицы с различной концентрацией осколков деления представлена на рис. 3.

При рентгеноструктурном анализе облученных образцов выявляются лишь линии алюминия, смещенные в сторону малых углов. Линии интерметаллидов урана на рентгенограммах отсутствуют, хотя на микрофотографиях кристаллы интерметаллидов хорошо видны (см. рис. 2). Параметр решетки алюминия в эвтектике уран — алюминий после облучения до выгорания 23% атомов урана увеличился от $a_0 = 4,041 \pm 0,001 \text{ \AA}$ до $a = 4,048 \pm$

$\pm 0,002 \text{ \AA}$, а при выгорании 48% до $a = 4,051 \pm 0,002 \text{ \AA}$, что привело к объемному распуханию алюминия до 0,75% (см. рис. 3).

Увеличение периода решетки алюминия связано с внедрением осколков деления в решетку алюминия. Исчезновение линий интерметаллида вызвано, по всей вероятности, аморфизацией структуры.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПАКТНОЙ ДВУОКСИ УРАНА

Изучалось поведение компактной двуокиси урана под облучением при различных энерговыделениях на единицу длины. Для исследования изготавливались образцы в виде таблеток диаметром от 4 до 40 мм. Обогащение по U^{235} устанавливалось в зависимости от желаемого

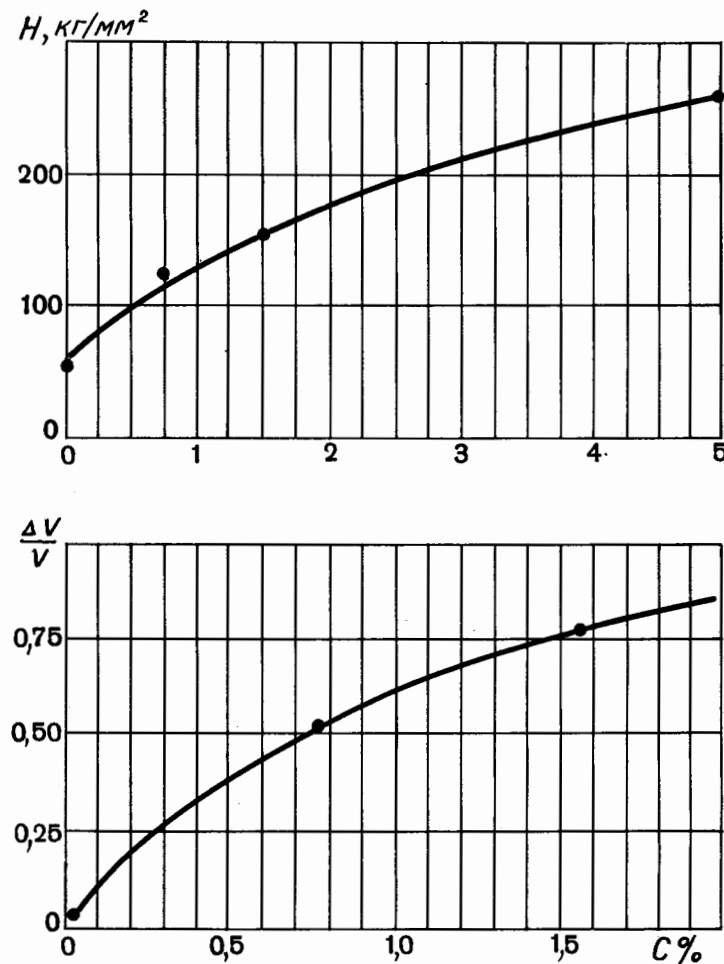


Рис. 3. Зависимость микротвердости эвтектики $Al + UAl_4$ (а) и объемного расширения решетки алюминия (б) от атомной концентрации осколков деления в кристаллической решетке алюминия

энерговыведения в пределах 0,6—90%. Плотность использованной двуокиси урана составляла 75—95% от теоретической. Образцы облучались при энерговыведении от нескольких до 750 $вт/см$.

Двуокись урана в тепловыделяющих элементах ледокола «Ленин» облучалась при энерговыведении $q_l = 150$ $вт/см$. Облучение при таком энерговыведении не могло привести к проплавлению центра сердечника⁴. Действительно, после облучения обнаруживается только растрескивание таблетки двуокиси урана (рис. 4). Расположение трещин по сечению таблеток самое произвольное.

Растрескивание таблеток вызвано, по-видимому, действием растягивающих термических напряжений. Величина последних при перепаде температур⁶ по сечению таблеток $\Delta t = 530^\circ C$ достигает $\sigma = 33$ $кг/мм^2$, что более чем в 2 раза превышает предел прочности UO_2 в интервале температур 20—1000° C. Сдерживающее действие оболочки начинает проявляться при зазоре между таблетками двуокиси урана и оболочкой $\delta \leq 0,016$ $мм$, то есть намного меньше имевшего место зазора $\delta = 0,05$ $мм$.

Образование полости в центре сердечника обнаруживается в опытах с облучением UO_2 при энерговыведении 290 $вт/см$ и более (см. рис. 4). Одновременно с центральной полостью выявляется и столбчатая структура двуокиси урана.

При кратковременном облучении двуокиси урана при высоких тепловыделениях ($q_l = 750$ $вт/см$, $\tau = 4$ ч) столбчатые зерна сравнительно пористые, центральная полость составляет всего 0,4 диаметра таблетки. Увеличение продолжительности облучения в тех же условиях приводит к уплотнению столбчатых зерен за счет диффузии пор в радиальном направлении к центральной поре. Размер пустоты увеличивается от 0,4 до 0,63 d , то есть от 1,8 до 2,6 $мм$.

Образование полости в центральной зоне таблеток из двуокиси урана связано, по-видимому, не только с расплавлением центра, но и с диффузией пор от внешней поверхности в центр. Как видно, при достаточной жесткости оболочек внутрискристаллические превращения в компактной двуокиси урана не представляют опасности.

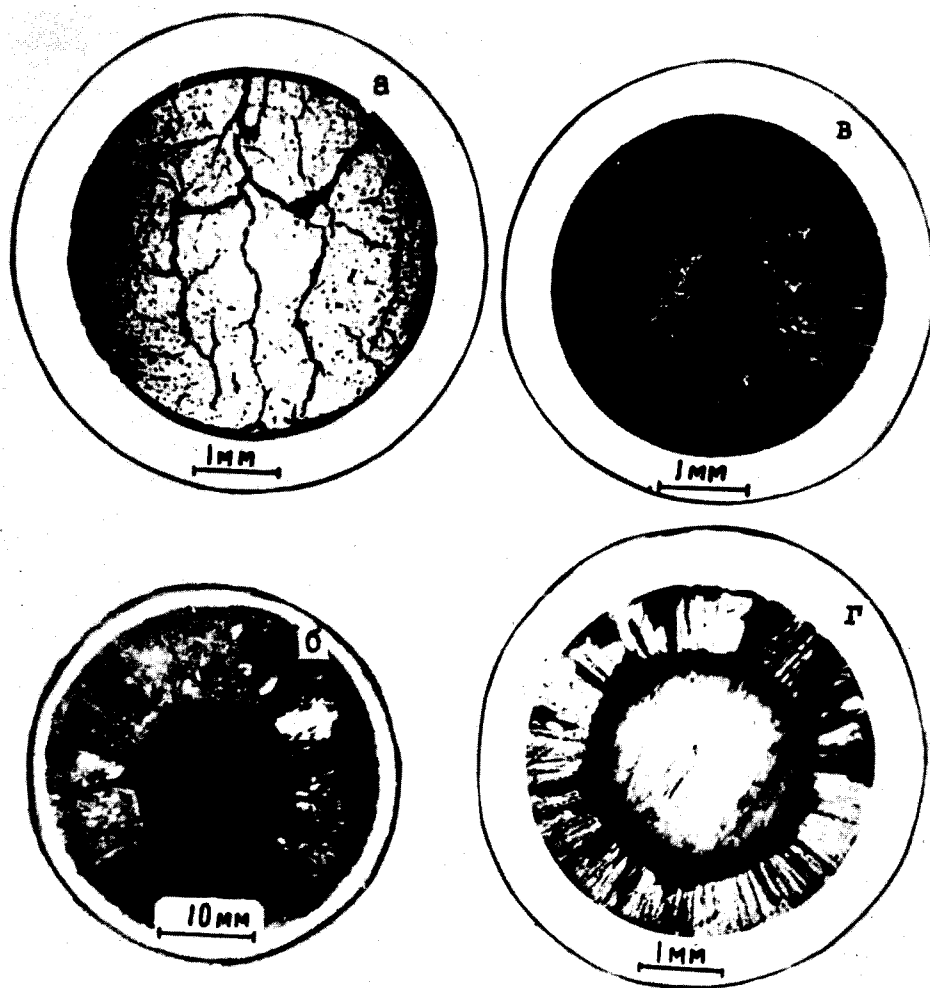


Рис. 4. Двоокись урана после облучения при различных энерговыделениях:
 а— $q_1=150$ ат/см, ледокол «Ленин»; б— $q_1=290$ ат/см; в— $q_1=750$ ат/см, $\tau=4$ ч;
 г— $q_1=750$ ат/см, $\tau=200$ ч

ИЗМЕНЕНИЕ ПЕРИОДА РЕШЕТКИ ДВУОКИСИ УРАНА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ

Исследовалась двоокись урана с исходным периодом решетки $a_0 = 5,461 \pm 0,001$ кХ, что отвечает формуле $UO_{2,05}$. Двоокись урана была диспергирована в медной матрице. Плотность двоокиси урана составляла 90% от теоретической. Размер частиц UO_2 выбирался по возможности минимальным (минусовая фракция 60 мк). Металлографический анализ показал, что содержание фракций с размером частиц более 20 и менее 20 мк примерно равно. Поскольку длина пробега осколков деления в двоокиси урана составляет 9—12 мк^{6,7}, то грубая оценка количества осколков, покидающих UO_2 , дает величину порядка 50—60%.

Объемное содержание двоокиси урана в спрессованной и спеченной композиции $UO_2 - Si$ составляет 32%. Пористость композиции не превышала 4—5%. Образцы облучались в реакторе РФТ до выгорания $1/3$ всех атомов урана. Температура поверхности образцов составляла 80—90° С. В центре образцов (таблетки диаметром 5 мм) расчетное значение температуры в первый момент после пуска реактора не превышало 120° С. Рентгеноструктурный анализ облученной двоокиси урана показал, что период решетки двоокиси урана значительно уменьшился от $a_0 = 5,46$ кХ до $a = 5,40 \pm 0,02$ кХ.

Из расчета следует, что количество освобожденного кислорода при выгорании $1/3$ атомов урана вполне достаточно для окисления UO_2 до UO_3 . Однако по литературным данным⁸

период решетки $a = 5,40$ кХ соответствует составу $\text{UO}_{2,25}$. Поэтому можно ожидать, что оставшаяся часть высвободившегося кислорода будет диффундировать в поры и участвовать в окислении осколков деления.

Таким образом, показано, что значительная часть кислорода, освобождающегося при делении урана, расходуется на дополнительное окисление урана без увеличения объема. Подобное поведение двуокиси урана является достоинством при использовании ее в металлических матрицах, не взаимодействующих с двуокисью урана.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ УРАНА С 3% МОЛИБДЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОБЛУЧЕНИЯ

В работах ^{10,11} было показано, что под действием облучения происходит переход гетерогенной структуры сплавов урана с 9—10 вес. % молибдена в однофазный твердый раствор. Такой переход был объяснен⁹ процессом своеобразной радиационной диффузии, обусловленной перемешиванием атомов в объеме термического пика. Как известно, γ -твердый раствор в сплавах урана, богатых молибденом, является очень устойчивым при низких температурах и распадается только при длительных выдержках в интервале температур 350—550° С. Поэтому как с научной, так и с практической точки зрения представляло интерес изучить фазовые превращения, вызываемые облучением в малолегированных молибденом сплавах, метастабильный твердый раствор в которых является менее устойчивым. Ниже будут описаны некоторые предварительные эксперименты по влиянию нейтронного облучения на структурные изменения в сплаве урана с 3% молибдена.

В качестве исследуемого материала был взят сплав, содержащий 96,48 вес. % урана и 3,32 вес. % молибдена. В результате закалки при высокой температуре в этом сплаве при комнатной температуре фиксируется пересыщенный молибденом α' -твердый раствор. Отжиг при повышенных температурах вызывает распад твердого раствора на фазы α и U_2Mo , сопровождающийся уменьшением электросопротивления, измеренного при комнатной температуре, примерно на 40%. Процесс распада происходит довольно быстро (за несколько часов) в интервале температур 400—550° С. С уменьшением температуры отжига скорость распада снижается. Ниже температуры 250° С распад твердого раствора практически не происходит.

Образцы облучались в потоке $2 \cdot 10^{13}$ тепловых $\text{нейтр/см}^2 \cdot \text{сек}$ при температуре $190 \pm 10^\circ \text{С}$ и при температуре менее 100° С. До облучения образцы находились в двух состояниях. Одна часть образцов была закалена с 800° С в воду, а другая часть после закалки в масло с 900° С подвергалась отжигу при 515° С в течение 50 ч.

Результаты изменения электросопротивления тех и других образцов после различных сроков облучения представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что облучение гетерогенных образцов приводит к постепенному увеличению их электросопротивления, которое достигает 11,6% после дозы около $6 \cdot 10^{19}$ нейтр/см^2 . По величине и скорости изменения рост электросопротивления нельзя объяснить только накоплением радиационных дефектов ^{10,12}.

Таблица 2. Изменение электросопротивления сплава урана с 3% молибдена в процессе облучения

Температура облучения °С	Время облучения в потоке $2 \cdot 10^{13}$ $\text{нейтр/см}^2 \cdot \text{сек}$	Изменение электросопротивления $\frac{\Delta R}{R}$, %	
		отожженные образцы	закаленные образцы
190	1	+0,9	-0,9
190	3	+1,7	-2,5
190	9	+2,5	-9,0
190	24	+5,6	-12,3
100	346	+7,5	-11,5
100	840	+11,6	-15,0

Поэтому остается предположить, что увеличение электросопротивления гетерогенных образцов обусловлено радиационной гомогенизацией сплава, подобной той, которая наблюдалась для сплавов, богатых молибденом.

Электросопротивление закаленных образцов, структура которых до облучения представляла однофазный твердый раствор, в процессе облучения уменьшается. Уменьшение электросопротивления закаленных образцов происходит довольно быстро в процессе облучения при температуре 190° С и значительно медленнее во время облучения при температуре ниже 100° С. Такое изменение электросопротивления можно объяснить только тем, что в процессе облучения при указанных температурах происходит распад твердого раствора. Как уже отмечалось, в обычных условиях процесс распада твердого раствора практически не протекает ниже 250° С. Поэтому можно сделать вывод о том, что облучение значительно активизирует процесс распада пересыщенного твердого раствора в сплаве урана с 3% молибдена. Очевидно, ускорение процесса распада связано с тем, что облучение создает повышенную концентрацию дефектов в металле, облегчая диффузию атомов на небольшие расстояния. Поскольку при сравнительно низких температурах, которые имели место при облучении, процесс распада пересыщенного твердого раствора в основном определяется скоростью диффузии, то увеличение последней должно приводить к значительному ускорению процесса распада.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о совершенно различном поведении сплавов урана с 9 и 3% молибдена под облучением. Если закаленное состояние в сплаве урана с 9% молибдена очень устойчиво и даже образуется в процессе облучения из двухфазной структуры, то α' -твердый раствор, образующийся в результате закалки сплава урана с 3% молибдена и довольно устойчивый в обычных условиях, под действием облучения претерпевает быстрый распад.

РАДИАЦИОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ПОЛЗУЧЕСТЬ α -УРАНА

В работе ¹⁰ было показано, что под действием облучения нейтронами в образцах α -урана происходит релаксация микро- и макронапряжений. Тот факт, что релаксация напряжений в α -уране в отличие от γ -урана практически протекает до нуля, позволяет сделать предположение, что радиационная ползучесть и радиационная релаксация в этом материале происходит по одному и тому же механизму. Если бы опыт на релаксацию можно было воспроизвести на одном образце многократно без изменения скорости снижения напряжений на каждой ступени, то, очевидно, следовало бы отождествить радиационную релаксацию и ползучесть. В этом случае скорость ползучести в установившейся стадии можно было бы просто приравнять к скорости релаксации при той нагрузке, которая соответствует нагрузке в опыте на ползучесть. Поэтому представляло интерес воспроизвести ступенчатую

релаксацию напряжений изгиба пластин α -урана следующим образом.

Плоская пружина α -урана размером $30 \times 1,5 \times 0,1$ мм помещалась между вкладышами, изгибающими ее по дуге, радиус кривизны которой подбирался так, чтобы наибольшее напряжение в пружине достигало величины приблизительно 15 кг/мм^2 . В таком упруго изогнутом состоянии пружина подвергалась облучению при температуре 80°C в потоке $2,7 \cdot 10^{12} \text{ нейтр/см}^2 \cdot \text{сек}$, причем время от времени облучение прерывалось и производилось измерение стрелы прогиба. После первого срока ($1,4 \cdot 10^{18} \text{ нейтр/см}^2$) пружине сообщалась дополнительная кривизна с таким расчетом, чтобы получающееся максимальное напряжение вновь достигало первоначальной величины.

Этим способом были получены 4 ступени релаксации, приведенные на рис. 5. На рис. 6 те же данные отложены в полулогарифмических координатах. Как видно из этого рисунка, скорость релаксации на второй и последующих ступенях остается практически одинаковой, что свидетельствует о возможной тождественности процессов радиационной релаксации и ползучести на второй и последующих ступенях. Релаксация на первой ступени происходит вначале с большей скоростью, чем на последующих ступенях. Таким образом, для α -урана релаксацию напряжений уже на второй ступени можно использовать как довольно простой способ пробы на ползучесть.

Интересно сравнить наши данные с результатами работы Робертса и Коттрелла ¹³. Определенная по приведенной в этой работе фор-

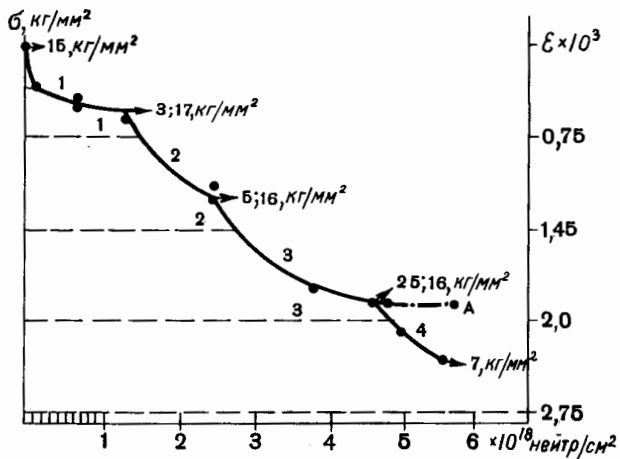


Рис. 5. Ступенчатая релаксация. Расстояние между горизонтальной пунктирной линией и началом участка кривой, отмеченной той же цифрой, соответствует максимальной упругой деформации, создаваемой в зажиме на данной ступени релаксации:

A — релаксация пружины на 4 ступени при температуре 100°C без облучения

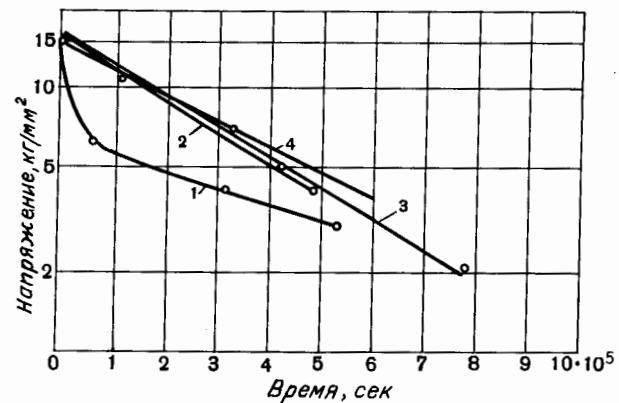


Рис. 6. Изменение напряжения на каждой ступени в зависимости от времени облучения в потоке $2,7 \times 10^{12} \text{ нейтр/см}^2 \cdot \text{сек}$. Цифрами обозначены номера ступеней

муле скорость ползучести для напряжения, например, 5 кг/мм^2 составляет $0,57 \cdot 10^{-9} \text{ сек}^{-1}$. Скорость деформации, найденная из наших кривых, составляет $0,47 \cdot 10^{-9} \text{ сек}^{-1}$. Такое хорошее совпадение данных говорит в пользу сделанного вывода о тождественности процессов радиационной релаксации и ползучести.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Waugh. The Reaction and Fuel Plates and Compacts, ORNL, 2701 (1959).
2. H. Rölling. Kernenergie, 6, No. 12 (1963); 7, No. 1 (1964).
3. С. Т. Конобеевский, Н. Ф. Правдюк, С. М. Астраханцев, В. И. Карпунин, В. А. Николаенко, В. В. Скворцов. Доклад № 16/17 на Конференции по технологии новых ядерных материалов, Прага, 1—5 июля 1963.
4. D. R. De Halas and G. R. Horn. J. Nucl. Mat., 8, No. 2, 207—220 (1963).
5. Дж. Белле. Свойства двуокиси урана, Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958,

- Доклады иностранных ученых, P/2404, т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 233.
6. С. E. Weber and H. H. Hirsch. Dispersion Type Fuel Elements, Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1955, P/561, vol. IX, United Nations, New York (1956).
 7. T. Nogle and J. Stiegler. J. Appl. Phys., 31, No. 12 (1960).
 8. F. Grinvold and H. Haraldsen. Nature, 162, 69 (1948).
 9. С. Т. Конобеевский. Атомная энергия, 1, № 2, 63 (1956).
 10. С. Т. Конобеевский, К. П. Дубровин, Б. М. Левитский, Л. Д. Пантелеев и Н. Ф. Правдюк. О некоторых физико-химических процессах, протекающих в делящихся материалах под действием облучения. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958, Доклады советских ученых, P/2192, т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 585.
 11. M. Bleiberd, L. Jones and B. Lustman. J. Appl. Phys., 27, 11, (1956).
 12. Y. Quere and F. Nakache. J. Nucl. Mat., 1, 2 (1959).
 13. A. Roberts and D. Cottrell. Philos. Mag., 1, (1956).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/338b USSR

Behaviour of nuclear fuels under irradiation

By N. F. Pravdyuk *et al.*

The paper presents the results of experimental investigations into the effects of irradiation on the properties of some fissionable materials. It considers the problem of the interaction between uranium dioxide and aluminium under irradiation, the problem of uranium intermetallide amorphisation and the problem of eutectic matrix (Al + UAl₄) behaviour. The report also presents data on the state of solid, dense uranium dioxide, especially the UO₂ in the spent fuel-elements of the *Lenin* atomic ice-breaker, as well as on the structural change in uranium dioxide dispersed in a copper matrix. Lastly, the problem of structural transformations in an alloy of uranium with 3% by weight of molybdenum and that of the relationship between the processes of radiation relaxation and creep in uranium are discussed.

A/338b URSS

Comportement des combustibles nucléaires sous irradiation

par N. F. Pravdyuk *et al.*

Le mémoire présente les résultats de travaux expérimentaux concernant l'influence de l'irradiation sur les propriétés de matières fissiles. On examine les problèmes de l'interaction sous irradiation entre le dioxyde d'uranium et l'aluminium, de l'amorphisation des composés intermétalliques de l'uranium et du comportement de la matrice eutectique (Al + UAl₄).

On présente des données sur l'état du dioxyde d'uranium compact, et en particulier de UO₂ provenant des éléments de combustible irradiés du brise-glace *Lenine*, ainsi que sur les modifications de structure du dioxyde d'uranium dispersé dans une matrice de cuivre. Enfin, on discute le problème des transformations de structure dans un alliage d'uranium contenant 3% de molybdène en poids et celui de la relation entre les processus de relaxation par irradiation et de fluage dans l'uranium.

A/338b URSS

Comportamiento de los combustibles nucleares sometidos a irradiación

por N. F. Pravdyuk *et al.*

La memoria presenta los resultados de investigaciones experimentales concernientes a los efectos de la irradiación sobre las propiedades de algunos materiales fisibles. Se examina el problema de la interacción entre el dióxido de uranio y el aluminio bajo la irradiación, el problema de la amorfización de compuestos intermetálicos de uranio y el del comportamiento de la matriz eutéctica (Al + UAl₄). La memoria presenta también datos sobre el estado del dióxido de uranio compacto, especialmente el UO₂ de los elementos combustibles gastados del rompehielos atómico *Lenin*, y sobre los cambios estructurales del dióxido de uranio dispersado en una matriz de cobre. Por último se examina el problema de las transformaciones estructurales en una aleación de uranio con 3% en peso de molibdeno y de la relación entre los procesos de la relajación y fluencia de la radiación en el uranio.

Irradiation behaviour of coated fuel particles*

By H. Bildstein, A. Burtscher, P. Koss and F. P. Viehböck**

The fuel cycles of all high temperature gas-cooled reactors under design or construction are based on the coated fuel particle concept. In order to avoid the use of impermeable graphite as a canning material, the fuel inserts themselves are made to retain fission products. The individual UC_2 particles which are dispersed in the graphite matrix of the insert are coated with layers of impermeable pyrolytic carbon or other suitable materials (e.g. SiC).

Development work in the field of particle preparation as well as the pre-irradiation evaluation of coated particles was started at the laboratories of the Austrian reactor centre at Seibersdorf under contract for the OECD DRAGON Project early in 1961. After the termination of the development contracts, the work in this field was continued, however, and a pilot plant was built which allows the production of coated particle fuel in quantities of several kilograms.

The information which can be obtained from the testing of unirradiated particles with respect to their behaviour under actual reactor conditions is only very limited. These tests, which include metallographic and radiographic inspection, the chemical analysis as well as the determination of the Xenon-133 retention by an activation technique, etc., can only reveal properties necessary but not sufficient for a good reactor behaviour.

In order to further evaluate the particles produced in the pilot plant, it was therefore necessary to perform burn-up tests at temperatures comparable to those which are expected in a power reactor.

A series of high temperature capsule experiments was performed in the ASTRA reactor with the aim of achieving burn-up values up to 10% fima. The fuel particles, which are contained in the capsule as a loose filling, are kept at temperatures of 1 200-1 400 °C. After dismantling, the capsules burn-up and post-irradiation tests are performed.

THE HIGH TEMPERATURE FUEL IRRADIATION CAPSULES

Irradiation requirements and design data

For the testing of the irradiation behaviour of coated fuel particles at high temperatures within the

existing facilities of the reactor centre at Seibersdorf, the 5 MW swimming pool type ASTRA reactor is used. With available undisturbed neutron fluxes of 6×10^{13} n/cm² s up to 10^{14} n/cm² s in irradiation positions in the core centre, burn-up values of the order of 10% fima can be achieved within reasonable times. The fuel temperature during the irradiation was specified to be within the range of 1 200-1 400 °C. One special requirement is the irradiation of the coated fuel particles in the form of a loose filling.

During a series of preliminary tests, the feasibility of these high-temperature irradiation experiments in the ASTRA reactor was studied. The dimensions of the available irradiation channels in the reactor core, having an inside diameter of 35 mm, strongly influenced the design of the instrumented capsules. The reactor cooling water is used to remove the fission heat from the outer aluminum container of the capsule. Due to the space limitation, the water flow in the cooling channels of the capsule was adjusted for a maximum heat flux at the surface of the order of 40 W/cm²; with the diameter given, a specific power per unit capsule length of 350 W/cm results.

In order to obtain faster burn-ups in terms of % fima (fissions per initial metal atoms) with the neutron fluxes available, 90% enriched uranium was used as fuel. For statistic reasons 10 000 particles from one production batch were considered as a minimum number; this amount corresponds approximately to 2 g uranium-235 and to a volume of 2 cm³. Due to these high fuel densities for a loose filling of coated particles, the power densities in the fuel volume attain values up to 1 500 W/cm³. With the permissible heat flux at the surface of the cooling channels, the minimum active length of the fuel carrier is therefore approximately 8 cm.

From these considerations, and so as to be able to measure the fuel temperature as precisely as possible, an annulus within a refractory material was chosen as the fuel geometry during irradiation. The high value of the power density within the fuel not only causes difficulties with the heat removal but also, combined with the low thermal conductivity of a loose filling of coated particles, results in a high temperature gradient across the fuel annulus. With the figures given above and using a helium gas filling, the temperature gradient is in the range of 300-400 °C across the annulus having a width of 2-3 particle diameters. Therefore tests were performed with a 50 vol%

* Work supported by Bundesministerium für Handel und Wiederaufbau, Vienna, and Metallwerk Plansee AG, Reutte.

** Reaktorzentrum Seibersdorf, Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie GmbH.

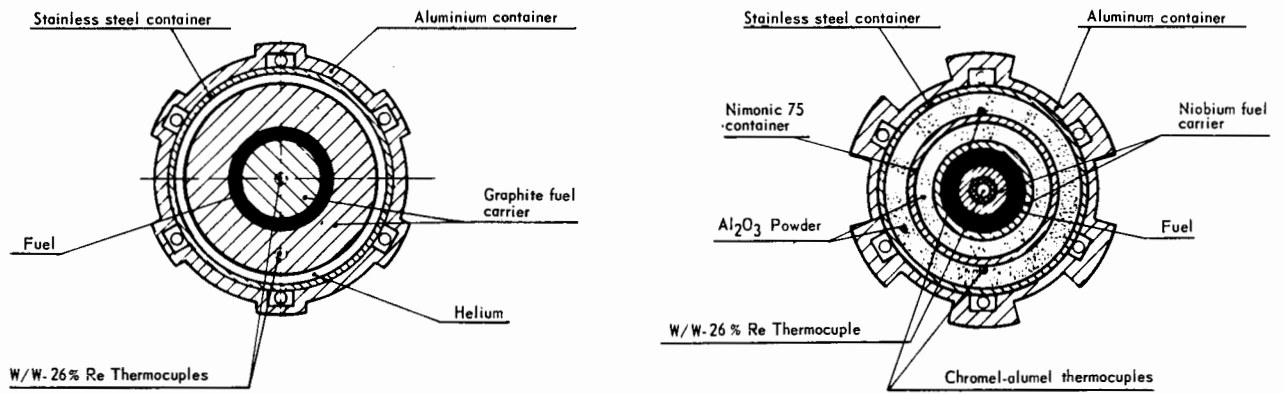


Figure 1. Cross sections of high temperature fuel irradiation capsules

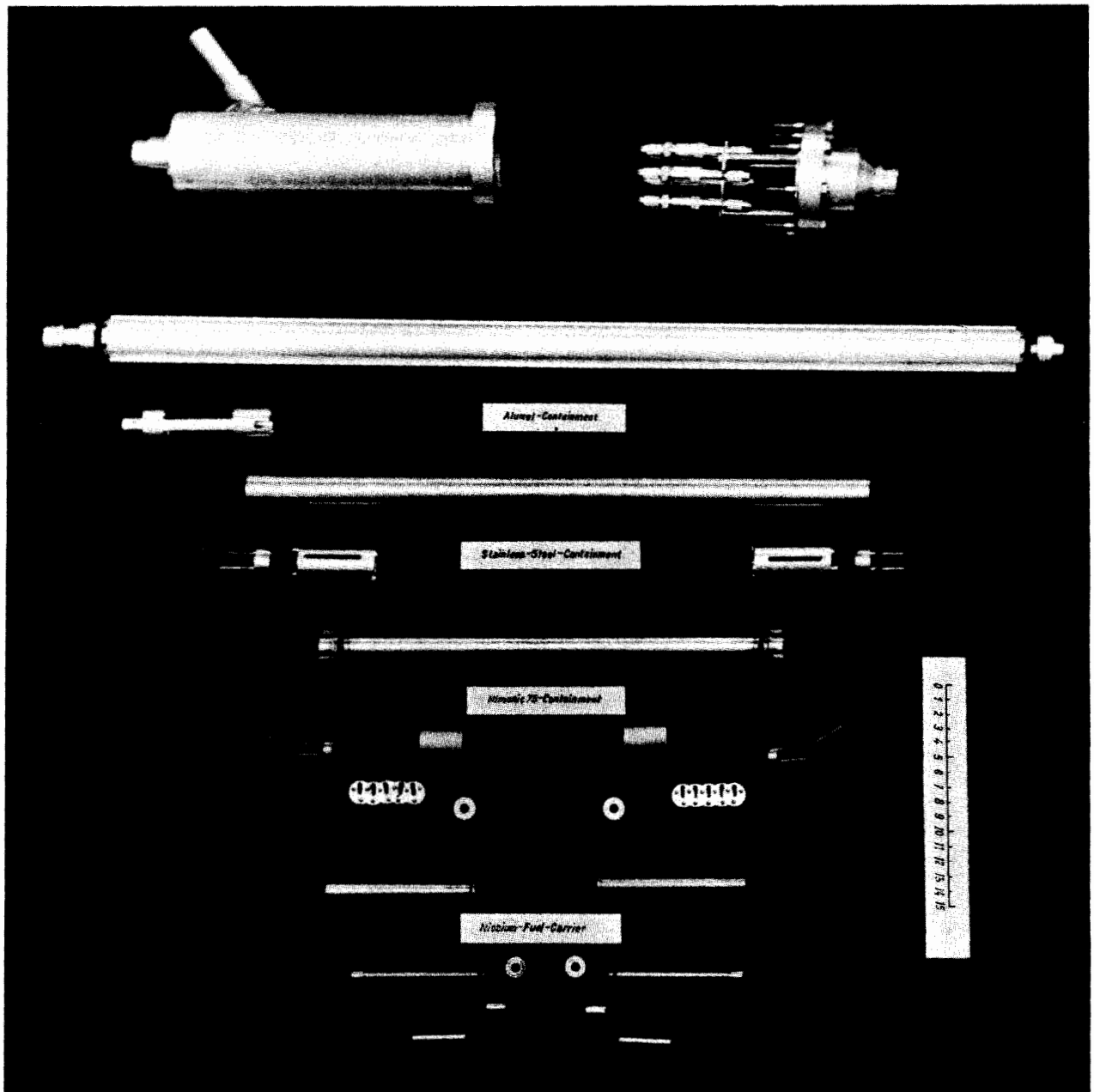


Figure 2. Exploded view of high temperature fuel irradiation capsule

mixture of coated particles and graphite powder (100-200 μ) in order to reduce the power density in the annular gap and to increase the thermal conductivity.

The measurement of the thermal conductivities of coated fuel particles with and without added graphite powder indicated an appreciable increase, if graphite is added. For 50 vol% graphite added to the fuel and for temperatures of 500 and 1 200 °C, the values obtained were 0.045 W/cm °C and 0.080 W/cm °C respectively. Compared with the results without graphite, these values have increased by a factor of 3. The temperature drop across a 1.5 mm annular gap can therefore be kept within 125 °C.

Irradiation capsule layout

Two different capsule types were developed for the irradiation of the coated fuel particles. The layout of both capsules is shown in Fig. 1. The central fuel carrier, consisting of a refractory material such as graphite or niobium, is thermally insulated from the water cooled outer aluminium container. The fission heat produced in the fuel during irradiation is radially conducted through the insulation, thereby causing a temperature drop. The required fuel temperature can be attained by appropriate selection of the insulating material, the layer thickness and the heat flux.

In these capsules no electrical heaters for temperature control have been installed because of the rather large permissible temperature range of 1 200-1 400 °C. The fuel carriers were positioned in the maximum of the neutron flux so that flux shifts during operation did not affect the temperatures significantly.

In the first type of fuel capsule designed, the fuel carrier consists of pure graphite and is composed of two main parts, the outer cylindrical shell and the central spine, which together form the annulus for the fuel particle loading (Fig. 1). Two silica discs center the cylindrical shaped fuel carrier within the stainless steel container. The resulting second annular gap acts as the thermal barrier between the heat source and the water cooled outer container. Two fuel carriers, each 10 cm long, are placed in one capsule which is filled with pure helium at atmospheric pressure. Double end closures ensure maximum safety and minimize the leakage rate through the thermocouple penetrations.

Thermocouples placed in the central graphite spine and the cylindrical graphite shell monitor the maximum and minimum fuel temperature during irradiation. As indicated previously, the thermal conductivities of different fuel loadings were measured with this arrangement.

For low burn-ups, bare Pt/Pt-10%Rh thermocouples contained in alumina capillary tubes proved satisfactory. Because of the difficulties experienced with the thermocouple penetrations and to increase reliability during extended operation periods, tantalum sheathed W/W-26%Re assemblies have been installed later in both capsule types.

With this design concept, the power rating is limited to 3 kW per fuel carrier since the width of the helium gap would have to be decreased below 1 mm, which was considered unsafe at temperature gradients exceeding 1 000 °C/mm. Because of this limitation and the resultant safety aspects, a more refined capsule type was developed and put into operation, although the first design has proved to be very reliable during operation at temperatures up to 1 400 °C.

In the second type of capsule, the fuel carrier consists of niobium and is similar in design to the first one. A central spine again provides for the measurement of the maximum fuel temperature with a thermocouple. The high temperature gradient of the previous type of capsule is avoided by means of a thermal barrier of Al₂O₃ powder in a helium atmosphere. Due to the better thermal conductivity of this insulator the gap width has appreciably increased. Therefore two thermal barriers could be tolerated and a second nimonic container was introduced (Figs. 1 and 2). This provides additional safety, especially at the thermocouple penetrations. In addition to the high central temperature, an intermediate temperature can be monitored with Chromel/Alumel thermocouples which are more reliable than high temperature elements. Further, the maximum obtainable fuel temperature is not restricted to 1 400 °C and it is anticipated that the temperatures in these capsules can be raised appreciably above the present limit for future irradiations.

The increased safety and reliability of this capsule design, due to the second container and the niobium fuel insert, could only be achieved by allowing a larger neutron flux depression and consequently a larger negative reactivity influence on the reactor. The disturbed neutron flux has been measured with mock-up capsule assemblies of both types; the depression factors for the graphite and niobium capsules were 0.65 and 0.5 respectively.

Dismantling of the irradiation experiments

In the present irradiation series, the low burn-up values were achieved during one-shift operation of the reactor, giving a corresponding large number of thermocycles. For the higher burn-ups, however, a three-shift full power operation was required.

After a cooling period of 4-6 weeks the hot irradiation experiments are dismantled in the hot cell adjacent to the reactor pool. With the existing facilities at the ASTRA reactor, irradiated experiments can be transferred directly from the reactor pool into the hot cell without a transport cask. The end caps of the capsules are cut with a remote handling machine, especially designed for this purpose.

Then the fuel carriers are pushed out of the inner container using a press. The fuel carrier itself is designed to allow the removal of the central spine together with the fuel loading using the same machine. The coated particles are collected in a funnel shaped container and after separation from the graphite

powder they are sent to the junior cave for post-irradiation analysis.

BURN-UP DETERMINATION

Burn-up figures are obtained by:

- (a) Calculations based upon the neutron flux and reactor operation data;
- (b) Cobalt flux monitors;
- (c) Mass spectrometric measurement of the uranium isotopic ratios before and after irradiation.

The first method is only used for predicting the reactor operation period at the required power level because of the uncertainties involved (e.g., flux depression, etc.).

More precise values for the integrated neutron flux are obtained from the cobalt monitors incorporated in the capsules. From these, the burn-up is calculated using certain assumptions regarding the energy dependence of the respective cross sections and the ratio of average flux in the fuel to the measured flux.

The determination of burn-up by mass spectrometric measurements of the uranium isotopic ratios before and after irradiation yields the highest precision compared to the other methods [1]. For enriched fuel the isotopic ratio of ^{236}U : ^{235}U instead of ^{238}U : ^{235}U is used because this yields a higher accuracy and because a small contamination of the sample by natural uranium would change the ^{238}U : ^{235}U ratio significantly [2]. The burn-up (% fifa) is given by

$$\% \text{ fifa} = \frac{R_a - R_b}{\alpha + (\alpha + 1)R_a} \times 100$$

where R_a is the isotopic ratio ^{236}U : ^{235}U after irradiation and R_b the isotopic ratio of ^{236}U : ^{235}U before irradiation, $\alpha = 0.171 \pm 0.003$ [3], the capture to fission cross section ratio of ^{235}U .

Mass spectrometric measurements of the uranium isotopic ratios of fuel samples are usually carried out with a triple filament surface ionization source. In this case the coated fuel particles have to be treated chemically first to dissolve the coatings and to get the uranium into a solution of uranyl nitrate. A small amount of this solution is then placed in the sample filament of the triple filament source.

To reduce the handling of radioactive material and to avoid the chemical preparation, a new ion source for isotopic analysis of coated fuel particles was developed (Fig. 3). This source permits the chemical preparation of the particles as well as the ionization of the metal atoms. After loading the sample into the graphite tube furnace, the source unit is evacuated. The furnace is then heated up to a temperature of about 2 300 °C to crack the coating layers. The cracked particles are exposed to a stream of a halogen gas to form the volatile halide compounds of the metal atoms of the kernel. The stream of the uranium halides hits the hot surface of a tungsten or rhenium filament where dissociation and ionization occurs. The U^+ ions obtained are accelerated by an electric field into the analyser system of the mass spectrometer.

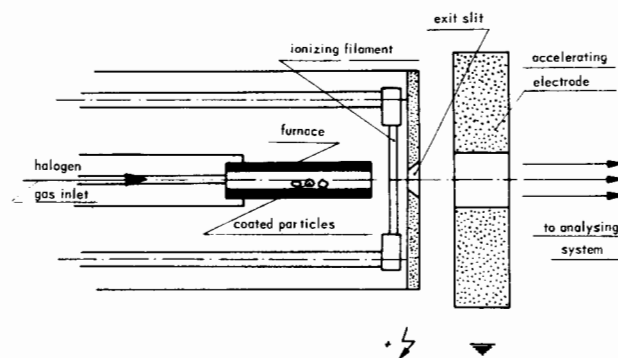


Figure 3. Diagram of the ion source for isotopic analysis of coated fuel particles

Because of the high activity of the irradiated samples, the isotopic ratios were measured with the electromagnetic isotope separator which has especially been designed at the reactor center Seibersdorf to handle radioactive materials [4]. This machine uses as analysing field an inhomogeneous magnetic sector field with a field gradient of $n = 1/2$, a deflection angle of $\Phi \approx 180^\circ$ and a mean radius of 1 m. The accelerating voltage can be varied from 5-60 kV and the magnetic field from 0-5 000 Gauss. For safe handling of radioactive samples, a glove-box is attached to the separator, which contains the ion source [5] (Fig. 4). Mass spectra are obtained by sweeping the ion beam across the collector slit using the magnetic scan method. As an ion collector, a Faraday cup is used with a secondary electron repeller plate in front of it. The ion current is amplified by a vibrating reed electrometer and recorded.

PRE-IRRADIATION EXAMINATION

Four different batches of coated particles have been prepared using our production equipment [6] to

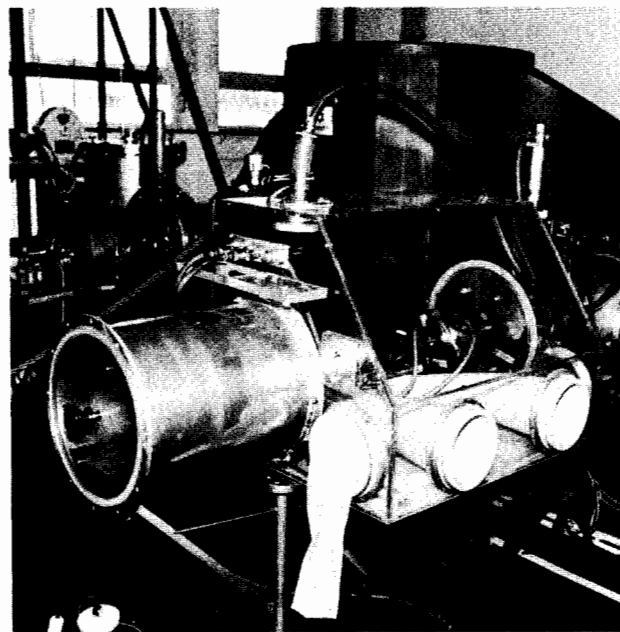


Figure 4. Electromagnetic isotope separator for radioactive samples

Table 1. Specification of test samples (all 90% enriched with ^{235}U)

Sample	Kernel		Carbon coating		
	Type	Diameter (μ)	Type	Thickness (μ)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)
E 1	Sintered UC_2	300-500	Laminar	95	1 550
E 3	Melted UC_2	360-380	Laminar	150	1 550
E 4	Melted UC_2	300-315	Duplex	110	1 550
E 5	Sintered UC_2	350-370	Laminar	100	1 550

study the influence of different parameters on the burn-up behaviour (Table 1).

Two types of UC_2 kernels were used. One type was spheroidized and reacted UO_2 and C heated in a bed of graphite flour in a vacuum induction furnace at about 2 600 $^{\circ}\text{C}$. The other type was a sintered UC_2 kernel produced by an agglomeration technique. The sintering was also performed in a graphite bed but the temperature was only raised to 1 900 $^{\circ}\text{C}$ for four hours.

The pyrolytic carbon coatings were applied in a fluidized bed reactor using methane as the hydrocarbon. Two types of coatings were used for the preparation of the test samples, a structureless so-called laminar coating and a duplex coating consisting of first a laminar and then an outer columnar layer (Figs. 5 and 6).

The pre-irradiation evaluation of these samples [7] on the basis of which the production parameters were optimised included the following tests:

(a) Chemical analysis to determine the actual uranium content of the particles and the presence of contaminants.

(b) X-ray analysis of the kernel to reveal undesired phases in the uranium dicarbide.

(c) Visual inspection of the kernels and the coated particles for the detection of irregularities such as doublets, cracks, etc.

(d) Metallography for evaluating the structure of the kernel, porosity, bonding between kernel and coating, reaction zones, cracks, etc.

(e) α -activity measurements with an ionization chamber to determine the surface contamination of the particles containing fissionable material.

(f) The crushing strength of the particles to obtain data on the mechanical properties of the particles which are required for the preparation of fuel compacts.

(g) X-ray microradiography for measuring kernel diameter, coating thickness as well as for the detection of uranium contamination of the coating.

(h) Xenon-133 emission in an out-of-pile diffusion experiment which also yields data on the release of volatile fission products, such as barium. This is one of the most important types of information required from the pre-irradiation assessment.

POST-IRRADIATION EXAMINATION

The most important information required from these capsule experiments is the determination of the number of particles that failed during irradiation. After the dismantling of the capsule, small batches of

particles are removed from the hot cell and transferred to a junior cave where a macroscopic and microscopic inspection is performed.

For the macroscopic examination a low magnification (20 times) microscope is used which allows the evaluation of the change of particle morphology, e.g. surface appearance, formation of large cracks etc. Oblique illumination and an additional diffuse light is used to give maximum contrast (Figs. 5 and 6). No mounting of the particles is necessary.

For the microscopic examination the samples are mounted in lucite by the standard technique. The grinding and polishing operation is performed on fully automatic equipment using diamond pastes of different particle size as an abrasive. A comparison of the metallographic sections of particles before and after irradiation enables the determination of the radiation-induced changes such as reaction zones between the kernel and coating, growth or shrinkage of the kernel, formation of spearhead attack, etc.

While the examinations described above help in determining the causes of particle failure, the number of broken particles in the samples is determined by two other techniques.

By comparison with the pre-irradiation assessment, the out-of-pile xenon release of the irradiated particles can be used to determine changes in the xenon retention characteristics of the coating as well as the detection of broken particles. Due to the high xenon retention of particles with good quality coatings, the quantity released from one broken particle is orders of magnitude larger, e.g. broken particles from a typical irradiation sample of 10^4 particles gives a fractional release of 1×10^{-4} compared with an average of about 10^{-6} for sound particles.

Since the particles are at high temperatures during the burn-up test, most of the xenon-133 from broken particles is released into the capsule atmosphere. After a cooling period which is long enough to allow the decay of most of the xenon-133, it is necessary to reactivate the particles at low temperatures for these release measurements.

The xenon release is measured by heating the sample up to about 1 500 $^{\circ}\text{C}$ in a constant stream of purified helium. This helium sweep carries the xenon released through a system of traps to remove volatile fission products and through a measuring chamber to determine the activity of the helium sweep by a scintillation probe. This measurement gives direct information on the xenon release rate. Information on the integrated xenon release during the experiment is

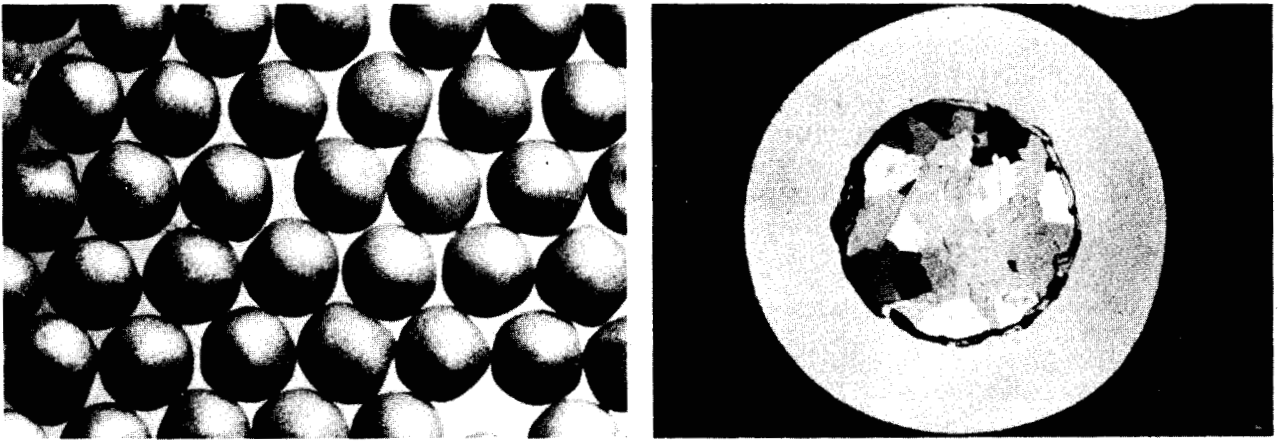


Figure 5. Typical macroscopic view and section of particles with a laminar coating



Figure 6. Typical macroscopic view and section of particles with a duplex coating

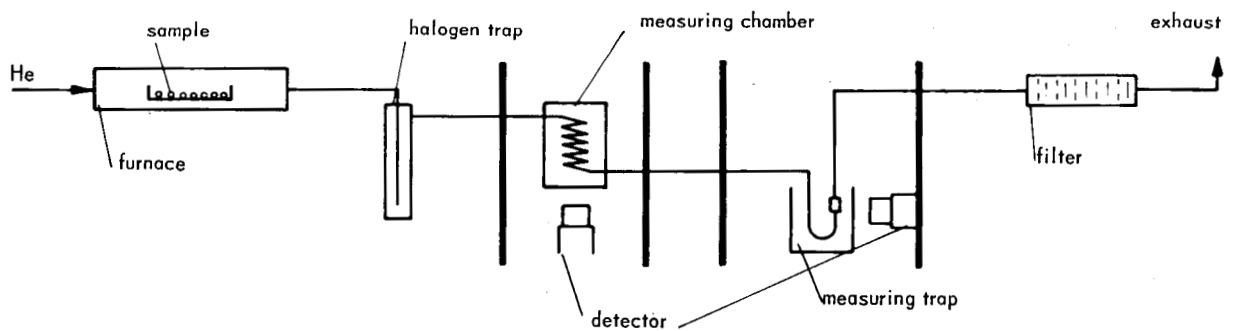


Figure 7. Diagram of the xenon release apparatus

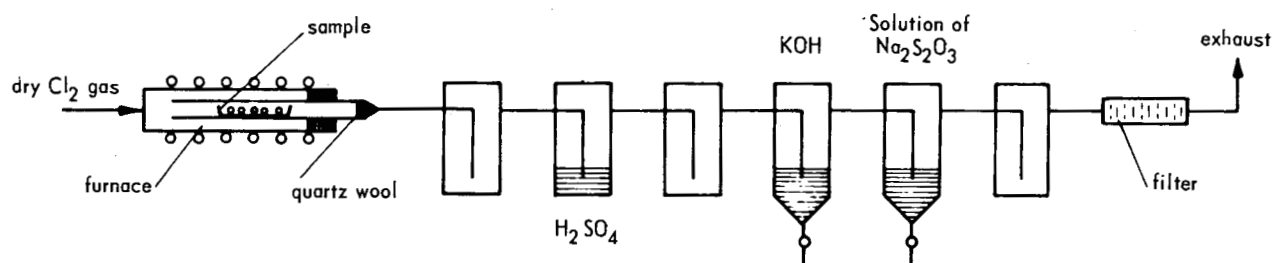


Figure 8. Diagram of the chlorination apparatus

finally obtained by collecting the active xenon in a charcoal trap cooled with liquid nitrogen. Figure 7 shows the simplified flow diagram of the diffusion rig.

The second method for the quantitative determination of the uranium in broken particles is based on the volatility of the metal chlorides (Fig. 8). The sample is placed in a quartz tube which is heated to about 700-800 °C. By passing chlorine gas over the sample, the uranium is removed quantitatively from particles with defective coatings and transferred to the cooler part of the furnace on to a bed of quartz wool. Sound particles remain unattacked. After the reaction is complete the uranium is dissolved in nitric acid. The quartz wool is dissolved in hydrofluoric acid and the uranium collected quantitatively. After evaporating to dryness, the residue is taken up with hydrochloric acid. So as to be able to remove the sample from the hot cell for the analytical determi-

nation of the uranium, the solution is then passed over an ion exchange column to remove most of the γ -activity. Since the amount of uranium contained in one single particle is known, the uranium found can be directly correlated to the number of broken particles.

REFERENCES

1. IAEA Research Contract No. 121/RB, Final Report (1963), Part I, Table 5 (to be published).
2. Fornwalt, D. E., and Kahn, M., Pratt Whitney Aircraft Company report PWAC 393 (1963).
3. Sher, R., and Felberbaum, J., Brookhaven National Laboratory report BNL 722 (1962).
4. Viehböck, F. P., and Buschbeck, F., Atomkernenergie, 7 362 (1962).
5. IAEA Research Contract No. 121/RB, Final Report, Part I, 32 (to be published) (1963).
6. Bildstein, H., and Koss, P., Atompraxis, 9, 259 (1963).
7. Koss, P., and Bildstein H., Atompraxis, 8 (1962).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/398 Autriche

Comportement sous irradiation de particules de combustible enrobées

par H. Bildstein *et al.*

Pour obtenir des indications sur le comportement des particules de combustible enrobées dans les conditions de fonctionnement du réacteur, on a effectué une série d'expériences en capsules dans le réacteur ASTRA à des flux thermiques de 3 à 6×10^{13} n/cm². Le taux d'épuisement atteint au cours de ces expériences se situait, à des températures de fonctionnement de 1 200 à 1 400 °C, au voisinage de 10%, exprimé en fissions par atome fissile initial (fifa).

Pour ces expériences sur le taux d'épuisement, on a utilisé deux types différents de capsules. Dans l'une, la partie intérieure était faite de graphite, isolée au point de vue thermique du récipient extérieur en acier inoxydable par une barrière d'hélium. La partie intérieure de l'autre type était en niobium, et l'isolation thermique consistait en poudre Al₂O₃. Dans l'une et l'autre des capsules, les particules de combustible étaient contenues dans un espace annulaire. La température du combustible a été mesurée à l'aide de thermocouples pour température élevée, placés des deux côtés de l'espace annulaire. Cet arrangement a permis en même temps d'obtenir des valeurs sur la conductivité thermique des particules de combustible en vrac.

Après le démontage des capsules dans la cellule chaude, on a d'abord procédé à la détermination du taux d'épuisement par l'évaluation des données fournies par des dosimètres au cobalt et par l'analyse spectrométrique de masse des isotopes d'uranium. Pour ce dernier mesurage, on s'est servi d'une source d'ions à température élevée, dans laquelle les ions

d'uranium ont été produits par ionisation superficielle après volatilisation par traitement aux halogènes.

Après évaluation visuelle et examen métallographique, l'état des particules a été examiné par deux méthodes. La première de ces méthodes a permis d'obtenir, par la mesure de la quantité de xénon libéré des particules réactivées, le nombre de particules ayant subi des dégâts. La seconde méthode a permis, à l'aide d'un procédé de chloruration, d'éliminer complètement l'uranium des particules ayant subi des dégâts par la formation de chlorures volatils.

A/398 Австрия

Поведение частиц топлива в оболочке при облучении

Х. Бильдштейн *et al.*

Для того чтобы получить сведения о поведении частиц топлива в оболочке в рабочих условиях в реакторе ASTRA, была проведена серия капсульных испытаний при потоке тепловых нейтронов $3-6 \cdot 10^{13}$ нейтр/см²·сек. Достигнутое выгорание составило почти 10% выделившегося топлива, отнесенного ко всей массе делящегося материала при рабочих температурах 1200—1400°С.

Для опытов с таким выгоранием использовались два вида капсул. В одном использовался графитовый вкладыш, теплоизолированный от защитной оболочки капсулы из нержавеющей стали с помощью гелия. Капсулы другого вида имели ниобиевые вкладыши, теплоизолированные с помощью порошкообразного Al₂O₃. Как тот, так и другой вкладыш содержали частицы, расположенные кольцом. Температура топлива измерялась с помощью высокотемпературных термопар, размещенных по обе стороны

кольца. С помощью такого размещения были получены данные по теплопроводности неплотной упаковки частиц топлива в оболочке.

После разборки капсул в «горячей» камере выгорание было определено путем измерения, произведенного кобальтовым дозиметром, и путем масс-спектрометрического анализа изотопов урана. Это измерение проводилось при использовании высокотемпературного ионного источника, в котором ионы урана образовывались при поверхностной ионизации под действием галогенной обработки.

После визуального осмотра и металлографического исследования целостность частиц была проверена двумя способами. При первом способе измеряли воздействие ксенона на реактивированные частицы и определяли количество поврежденных частиц. При втором способе использовали процесс хлорирования, который позволяет произвести количественное извлечение урана из поврежденных частиц за счет летучести хлорида.

A/398 Austria

Comportamiento frente a la irradiación de elementos de combustible revestidos

por H. Bildstein et al.

A fin de obtener información sobre el comportamiento de elementos de combustible revestidos bajo las condiciones presentes en un reactor, se realizaron una serie de pruebas con cápsulas en el reactor

ASTRA a niveles de flujo térmico de $3-6 \times 10^{13}$ n/cm² s. El grado de quemado obtenido fue alrededor de 10% a temperaturas de funcionamiento de 1 200-1 400 °C.

Para estos experimentos de quemado se usaron dos tipos de cápsulas. En uno se empleó una pieza insertada de grafito aislado térmicamente del envase mediante una cámara de helio. En el otro tipo se utilizó una pieza insertada de niobio aislada térmicamente mediante polvo de Al₂O₃. Ambas piezas insertadas contenían los elementos en una cámara anular. Se tenía conocimiento de la temperatura de combustible mediante termopares para altas temperaturas situados a ambos lados de la citada cámara. Con esta disposición se obtuvieron datos sobre la conductividad térmica de una aglomeración no compacta de elementos revestidos.

Después de desmontar las cápsulas en la celda caliente se determinó el grado de quemado por valoración de dosímetros de cobalto y por análisis de espectrometría de masas de los isótopos del uranio. Esta medida se hizo usando una fuente de iones de alta temperatura en la cual se obtuvieron los iones de uranio por ionización superficial después de una volatilización por tratamiento con halógenos.

Después de una inspección visual y de un examen metalográfico se comprobó la integridad de los elementos por dos métodos. En el primero se utilizó una medida de liberación de xenón en elementos reactivados para obtener el número de ellos que habían fallado. En el segundo se usó un proceso de cloración que permite la eliminación cuantitativa del uranio de los elementos con fallos por el cloruro volátil.

Examination of in-pile burn-out damage to a boiling water reactor fuel rod

By R. Schwarzwälder, J. Höchel and J. Fischer*

For the further development of boiling water reactor fuel elements, AEG has performed an extensive irradiation programme from 1961 to 1963. General Electric, APED, San Jose, has been responsible for irradiation tests and the examination of irradiated fuel rods. Within this program, 93 fuel rods have been irradiated in the GETR in Vallecitos under boiling water reactor conditions, in a pressure-tight capsule, for periods from 10 minutes to 2 hours.

In the course of this irradiation programme, burn-out damage occurred on three fuel rods as a result of insufficient cooling. Since, as far as we know, details of the examination of in-pile burn-out damage is not yet available in the unclassified literature, the opportunity offered by this unforeseen circumstance was taken to determine by metallographical and other methods the state of one of these damaged rods.

The present paper deals exclusively with the examination of this burn-out damage.

DESCRIPTION OF IRRADIATION CAPSULE, FUEL RODS, AND IRRADIATION HISTORY

The irradiation tests have been performed in the GETR Trail Cable Facility, in a pressure-tight capsule, under boiling water reactor conditions, i.e., 70 atm, subcooled boiling.

Irradiation capsule

The capsule used for irradiation tests is schematically represented in Fig. 1.

The whole capsule is 380 mm long with an outside diameter of 48 mm. The fuel rod is inserted from the open end into the pressure jacket, which is 255 mm long and 38 mm in diameter. The opening is closed by a screw plug and sealed by means of a metal gasket. Water at 70 atm flows through 1.6 mm stainless steel pressure tubing into the pressure jacket. The pressure in the capsule is controlled by an automatic pressure relief valve and a pressure accumulator in the outlet piping.

During operation, when the fuel rod generates heat, water boils locally at the surface. The heat is transferred from the cladding surface to the pressure jacket by natural circulation of the water in the pressure jacket. A guide tube installed in the pressure-tight jacket serves to improve natural circulation.

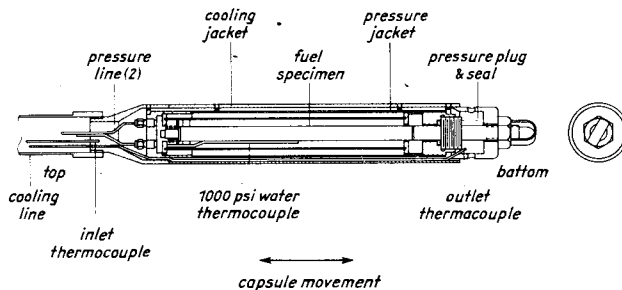


Figure 1. Schematic view of irradiation capsule

The pressure jacket is surrounded by a cooling water jacket and cooled by water of the GETR make-up system. The cooling water enters the capsule through a flexible line, then flows through the annulus between the cooling jacket and the pressure jacket and finally reaches the GETR-pool through openings in the bottom of the capsule. Thermocouples are arranged in the cooling water jacket above and below the pressure jacket. The heat generated in the fuel is determined by measuring the cooling water flow and its rise in temperature.

Fuel rods

Figure 2 shows a typical fuel rod with a total length of 230 mm. The active length of the fuel is approximately 170 mm. Stainless steel, type AISI 304, has been used as cladding material for all three specimens of interest in this paper. The fuel consists of uranium dioxide pellets with an enrichment of 4.5%. All data on the specimens are given in Table 1.

Table 1. Data on fuel rods Nos. 28, 38, and 42 prior to irradiation

	No. 28	No. 38	No. 42
Cladding material	Stainless steel, type AISI 304		
Outside diameter of cladding (mm)	13.82	13.82	13.82
Wall thickness of cladding (mm)	0.51	0.51	0.51
Fuel	UO ₂ pellets, enriched to 4.5%		
Average fuel diameter (mm)	12.4	12.4	12.56
Radial gap (mm)	0.2	0.2	0.12
Gap filling gas	Xenon	Argon	Argon
Length of fuel column (mm)	170	170	170
Total length of fuel rod (mm)	230	230	230

* AEG, Frankfurt-a.-Main.

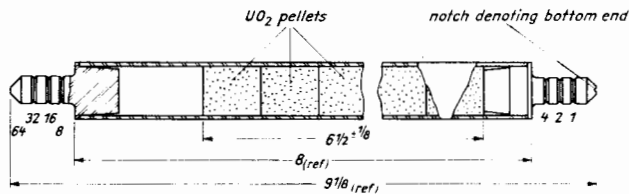


Figure 2. Schematic view of fuel rod

Irradiation history

During irradiation the fuel rods Nos. 28, 38 and 42 suffered characteristic burn-out damage. The burn-out damage has obviously been caused by insufficient cooling which must be attributed to hydraulic instabilities in the natural circulation of the water in the pressure jacket of the capsule. All burn-out damage occurred when the pressure-tight capsule has been inserted in the direction of higher flux. A precise indication of the heat flux at the burn-out point is therefore not possible. When activity occurs in the hydraulic system it is necessary to withdraw the capsule immediately from the neutron flux and to discontinue the test.

During all the tests in this programme, the heat flux of the fuel rods was determined calorimetrically. To get a comparatively reliable basis and to eliminate the influence of γ -heating in the thermocouples, the temperature increase of the cooling water has been determined for four different flow rates. When performing the four measurements, the fuel rod had to be in the same neutron flux position. The fuel rods Nos. 28 and 38 caused high activity while being moved towards a higher flux, i.e., before exact calorimetric measurements could be performed. Consequently, the average heat flux for these two fuel rods could only be estimated by measuring the temperature increase of the cooling water at a single flow rate and not in a completely stationary thermal condition.

As far as fuel rod No. 42 was concerned, the burn-out happened after the heat output of the fuel rod had been measured in the normal way at a fixed position, when the rod was moved further towards a higher flux. Thus one knows an exact lower limit of the heat flux for No. 42. But there is no precise calorimetric measurement available for any of these fuel rods.

All burn-out damage occurred in the upper part of the fuel rods where the steam content reached the maximum value. On the other hand, the higher heat flux was in the lower part of these rods.

Table 2 gives the important irradiation data. With the values estimated from calorimetry as a basis, the indicated values for the heat flux at the specific section positions have been calculated from the axial flux profile known for the time of insertions into the reactor. Because of the difficulties of determining the heat flux, these values may vary within the limits given in the table.

The fuel rod No. 38, which was the most severely damaged by burn-out, was selected for a detailed examination. The results of this examination are described below.

Table 2. Irradiation data of fuel rods Nos. 28, 38, and 42

Fuel rod	Position of section	Heat flux at specific position of section (W/cm ²)	Irradiation period at heat flux (min)	$\int_{T_R}^{T_Z} \lambda dT$ (W/cm)	α_{sk}^c
28.....	C/B	128 ^a	1.5	41.5	—
28.....	B/A	163 ^a	1.5	52.5	0.441 ^d
38.....	B/A4	169 ^a	1	54.4	0.53
38.....	A3	175 ^a	1	56.8	0.61
38.....	A3	179 ^a	1	58.0	0.30
38.....	A2/A1	187 ^a	1	60.6	0.38
42.....	B2/B1	124 ^b	10.5	39.8	0.577
42.....	B1/A1	133 ^b	10.5	42.8	0.603 ^d
42.....	A1/A2	138 ^b	10.5	44.5	0.442 ^d

^a Accuracy $\pm 15\%$ estimated.

^b Accuracy $\pm 10\%$ estimated.

^c α_{sk} = Diameter of columnar grain growth/diameter of pellet.

^d Diameter of equiaxed grain growth/diameter of pellet.

EXAMINATION OF THE IRRADIATED FUEL ROD

Description of the fuel rod after burn-out

The damage was so extensive that the fuel rod had to be removed from the irradiation capsule in the hot cell and not, as usual, in the GETR pool. The view of the fuel rod after being removed is shown in Fig. 3. This figure shows that, in the upper 60% of the rod, an extensive, but not complete melting of the cladding occurred. The flow of molten or partially molten steel can be seen distinctly in the centre of the rod. Smaller areas of the cladding had completely disappeared and exposed the underlying uranium dioxide. These exposed fuel surfaces seemed to be undamaged. The fuel rod was nearly broken in two. During further handling it fell apart and exposed the interface of a pellet also shown in Fig. 3. The appearance of the interfaces of the two adjacent pellets indicates that these have been partially molten.

Analysis of gamma activity along the fuel rod

To get the relative flux profile along the fuel rod, a gamma-scanning was carried out. However, due to the short irradiation time, approximately one minute, there was not enough activity to give a characteristic profile. From the experience gained by parallel tests it was confirmed that the variation of the flux profile was very small and that the maximum was at the lower undestroyed part of the fuel rod.

Description of the macroscopic state of the fuel rod after sectioning

The upper half of the fuel rod was longitudinally sectioned to permit the inspection of the fuel and the internal cladding surface. The view of the cladding after removal of the fuel is shown in Fig. 5. In the centre the fuel showed an axially extended void which was particularly noticeable in the two upper pellets of the rod. The lower picture in Fig. 5 shows the inside of the cladding after removal of the fuel. One half of the cladding has melted completely at some points, whereas the other half of the rod was not damaged so severely and the cladding seemed to have started melting only at one point.

The lower half of the fuel rod was broken into two pieces and cut in such a way that specimens for metallographical examination were obtained. The precise positions of the sections are shown in Fig. 3. A transverse section has been made in the burn-out zone (A4) and in the obviously undamaged zone (A2) as well as a longitudinal section through the transition zone (A3) between intact and molten cladding. Fig. 6 shows this longitudinal section in the ground condition.

Description of the microscopic state of fuel and cladding

Description of the fuel

The examination of the metallographically treated sections A4 and A3 showed that molten stainless steel from the cladding had flowed towards the fuel rod axis at the pellet interfaces and into radial cracks. The considerable penetration is distinctly visible in the vicinity of the centre of section A3, where relatively large quantities of molten and resolidified steel have been found even in very fine cracks in the fuel. The etchant, $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$, normally used for uranium dioxide, did not attack the material found in the cracks, whereas a subsequent treatment with aqua regia - glycerol showed an effect. This difference in the etching characteristics identified the included material as stainless steel. The presence of solidified steel in the fuel is demonstrated in Figs. 7 and 8. Figure 7 shows solidified cladding material which is finely distributed in the fuel cracks. Figure 8 shows solidified cladding material between two pellets at a point already rather distant from the burn-out. Gas bubbles can be seen distinctly in the steel. The precise position of the ground sections is shown in Fig. 6.

Figure 9 shows a type of fusion weld connection between obviously unmolten cladding and molten steel which has entered the gap between two pellets (from the right side in the figure).

The closer view of the uranium dioxide structure showed extensive regions of columnar grains in the burn-out zone (sections A3 and A4) as well as in the undisturbed zone in section A2. The growth of columnar grains was greater in section A4, where a central void was also formed. Sectional representations of the grain growth in sections A4 and A2 are shown in Fig. 4.

Description of the cladding and X-ray analyses of the cladding and oxidation products

The transition between molten and unmolten cladding in the longitudinal section A3 was clearly defined by a change of the cladding microstructure and by its collapsing due to the external pressure as demonstrated in Fig. 10. The difference between the resolidified structure and the original structure of the cladding can be distinctly detected. Furthermore, it can be seen that the cladding surface in contact with the coolant shows an unmolten zone; then, towards

the interior, there is a dendritic zone produced by rapid cooling, and finally a zone which cooled more slowly in contact with the fuel.

At some points in the unmolten zone of the cladding, increases in grain size and a heavier surface oxidation indicated that temperatures near the melting point of stainless steel have been reached.

The examination of the cladding in the transverse section A2 at the lower end of the fuel rod in the unmolten region showed a completely normal structure of the steel without any grain growth or abnormal surface oxidation.

A piece of cladding from where the fuel rod broke was cut off for an X-ray diffraction analysis. The low activity of the specimen permitted the use of conventional methods during the analysis. Oxide layers were taken separately from the external as well as the internal cladding surface and analyzed in a powder camera. The determination of the d -values from the diffraction lines and their comparison with values in the ASTM-powder data card file showed the following. The major constituent of the surface layer taken from the coolant side of the cladding was Fe_3O_4 , with some austenite and traces of FeO . The layer removed from the inside of the cladding contained Fe_3O_4 mainly, the minor constituents were ferrite, austenite, FeO and UO_2 as well as traces of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.

In the Debye-Scherrer films of the two specimens, there were some rather weak diffraction lines which could not be identified. Relatively high d -values had to be associated with these diffraction lines, indicating compounds with a large complex structure. Chromium or nickel oxide or metallic uranium have not been identified in any specimen.

The presence of a second phase which seemed to be concentrated at the grain boundaries and occurred partially as an interdendritic precipitate was characteristic of the molten and heavily oxidized sections of the cladding, as shown by metallographic examination. This effect is shown in Fig. 11. A positive identification of this phase by X-ray diffraction was not possible because the concentration was obviously below the limit of detectability. The fact that the etching behaviour of this phase was very similar to that of the solid surface oxide indicated that this was an oxide phase, possibly formed by a partial solution of oxides in the molten steel and subsequent precipitation during solidification.

The examination of the cladding, after the surface oxides were thoroughly removed, showed that the material was stainless steel, type AISI 304, with a lattice parameter of $3.59 \pm 0.01 \text{ \AA}$. There appeared to be preferred orientation with the (200) plane nearly parallel to the cladding surface. This orientation effect has possibly been produced by an oriented solidification of the molten cladding material.

DISCUSSION OF THE RESULTS

The extensive examination of the fuel rod confirmed that the failure of the fuel rod was caused by overheating and melting of the cladding during irradiation.

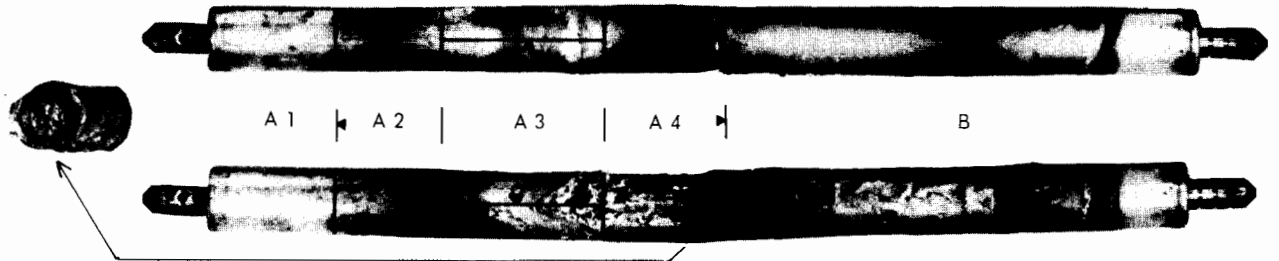


Figure 3. Fuel rod No. 38 after burn-out, with reference to the position of the sections for metallographic analyses shown in Figs. 4-11 (25% reduction)

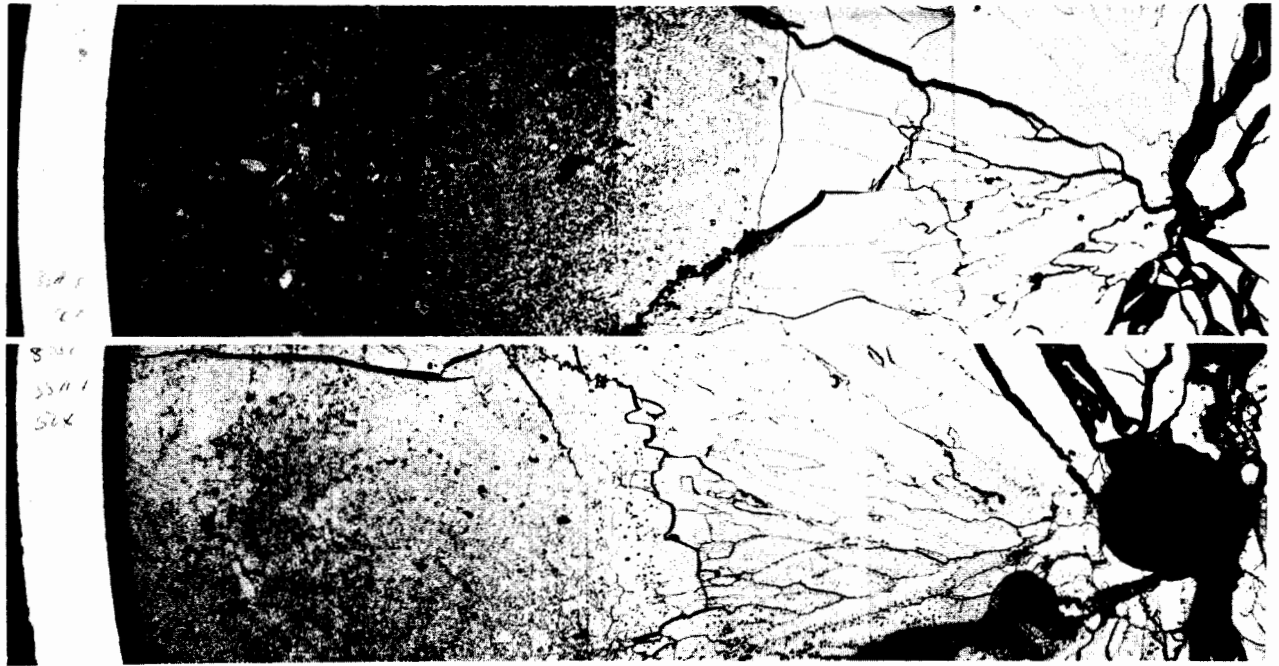


Figure 4. Above: Microstructure of the uranium dioxide in the burn-out zone A 4. Below: Zone A 2, where no burn-out occurred (etched with aqua regia-glycerol) ($\times 23$)



Figure 5. Above: Condition of Section B of Fig. 3 directly after longitudinal sectioning of cladding. Below: After removal of fuel (approximately actual size)

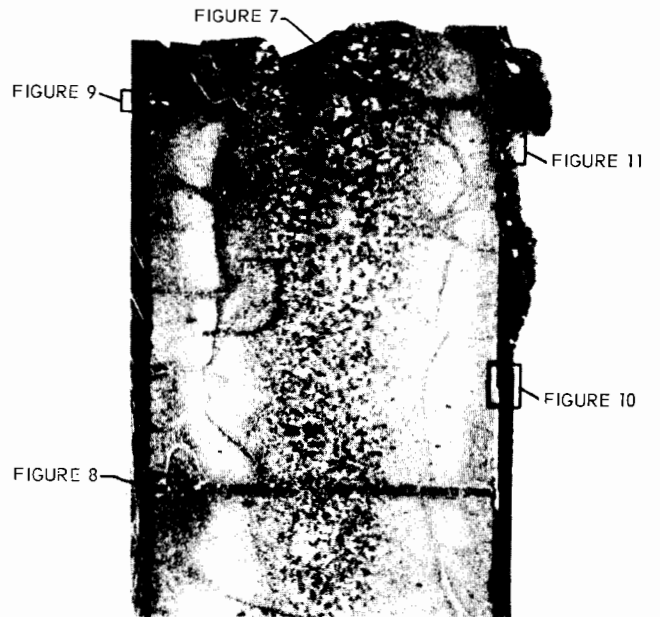


Figure 6. Longitudinal section of zone A 3 with reference to figures on facing page (in ground state) ($\times 3$)

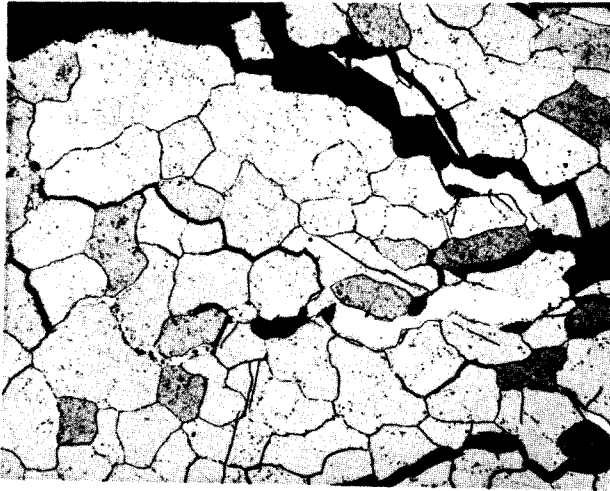


Figure 7. Inclusions of molten and resolidified steel in small cracks of the uranium dioxide (etched with $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$) ($\times 75$)

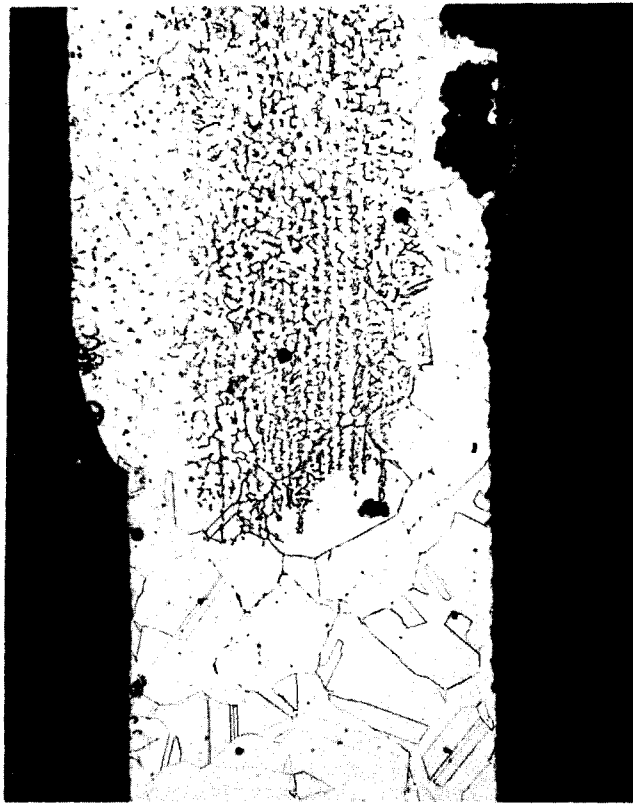


Figure 10. Zone of transition from unmolten to molten cladding (etched with aqua regia-glycerol) ($\times 95$)



Figure 8. Molten and resolidified steel between the interfaces of two pellets (etched with aqua regia-glycerol) ($\times 75$)



Figure 11. Molten and solidified steel with strong oxidation products (etched with aqua regia-glycerol) ($\times 95$)



Figure 9. Molten and resolidified steel between the interface of two pellets (etched with aqua regia-glycerol) ($\times 75$)

Two important observations follow: (a) there has been no reaction between the cladding material and the fuel, although the molten stainless steel was spread very extensively in the fuel; (b) there has been no violent reaction between the stainless steel and the coolant; the molten cladding was, however, heavily oxidized and alloyed with oxides. The fact that there has been no significant reaction between the cladding material and the fuel confirms under in-pile conditions the out-of-pile results found by J. A. Christensen [1].

Reaction between UO_2 and water was not expected because the contact between the coolant and the fuel only lasted a short time.

In the uranium dioxide, an extensive columnar grain growth occurred in the burn-out zone (sections A4 and A3) as well as in the non-overheated zone (section A2). The extent of columnar grain growth was higher in the region of the molten cladding compared with the unmolten cladding zone. From this it was concluded that the fuel temperature was higher in the overheated zone than in the undamaged zone, although the latter was exposed to a higher flux. The influence of the higher flux on the columnar grain growth was clearly visible in the lower region of the fuel rod. However this influence was small compared to the difference in columnar grain growth in the zones of molten and unmolten cladding (see Table 3).

Table 3. The extent of the columnar grain growth

Section	Position	State of cladding	α_{BK}^a
A4	Above the region of transition to the molten zone.....	Molten	0.53
A3	Upper part of pellet at the transition to the molten zone.....	Molten	0.61
A2	Lower part of pellet at the transition to the molten zone.....	Unmolten	0.30
A1	Below the zone influenced by overheating.....	Unmolten	0.38

^a α_{BK} is the ratio of columnar grain growth to fuel diameter.

It must be emphasized that the fuel rod was only irradiated for 1 minute. So far as is known, similar short time experiments have only been conducted in Canada [2, 3]. In Fig. 4 it is shown that, despite the large zone with columnar grains and the central void in the rod, there are no lenticular pores in the columnar grains. Therefore, it is unlikely that these columnar grains have been formed by the mechanism of evaporation and condensation of UO_2 in pores. Since the central regions of adjacent pellets were obviously fused together in the centre (A3), the columnar structure may be regarded as an indication that melting has occurred in this case. But such grain growth in UO_2 cannot always be regarded as an indication of fuel melting.

Since the burn-out happened before exact calorimetric measurements, the average heat flux of the

fuel rod could not be determined precisely. As already described, the heat flux related to the position of the section A4 was estimated as 169 W/cm^2 with a calculated accuracy of $\pm 15\%$. With this heat flux, a surface temperature of only $1\,020 \text{ }^\circ\text{C}$ is obtained for the fuel, in this position, using the thermal conductivity of uranium dioxide from Lyons *et al.* [4]. It has been assumed that the end of the columnar grains represented the melting temperature of the fuel at maximum flux in this position during the experiment. The beginning of equiaxed grain growth could not be used as a basis for calculation because a reasonable temperature for growth was not reached, due to the limited irradiation period. The available studies on the grain growth of UO_2 are based on longer annealing periods [5-7].

Of course, the calculated value of the fuel surface temperature is too low. Since the cladding melted in some places, the fuel surface must have reached at least $1\,400 \text{ }^\circ\text{C}$ for short periods. This temperature is approximately the melting point of stainless steel AISI type 304. The surface temperature of another fuel rod, No. 42, whose cladding was also defected to give a burn-out, was calculated by means of the observed changes in grain structure to have reached approximately $1\,450 \text{ }^\circ\text{C}$. As already mentioned, there are more precise calorimetric measurements for this fuel rod than for fuel rod No. 38.

The heat flux causing a fuel surface temperature of $1\,400 \text{ }^\circ\text{C}$ can easily be calculated back from the structural changes in the UO_2 and the above assumptions. For the position of section A4, a heat flux of approximately 124 W/cm^2 is obtained.

There is quite a difference between the heat flux estimated by means of the limited calorimetric measurements and that determined by the metallographic analysis. Possible sources of error are the estimation of the heat flux from insufficient measurements, the applied heat conductivity of Lyons or the assumption of the beginning of melting. Also, the transient character of a burn-out, the possible influence of a burn-out on the heat conductivity of UO_2 and the uncertainty as to whether the burn-out has already occurred prior to reaching the maximum flux, could be responsible for this divergence. In this paper, no further speculations will be made on this subject. Therefore, only qualitative conclusions can be drawn as to the fuel and cladding temperatures.

SUMMARY

Advantage was taken of an unforeseen in-pile burn-out to determine the state of a fuel rod after the damage. By means of extensive metallographic and radiographic analysis on the fuel and cladding, two important observations were made:

(a) There has been no reaction between the cladding and fuel although the molten stainless steel has been very widely distributed in the uranium dioxide;

(b) There has been no vigorous reaction between the cladding and coolant although the molten stainless steel oxidized strongly and alloyed with oxides.

ACKNOWLEDGEMENTS

The Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung provided AEG with funds for this irradiation programme for the development of boiling water reactor fuel elements.

The authors would like to thank General Electric, APED, San Jose, and, in particular, Messrs. H. E. Williamson, T. C. Rowland, and D. L. Zimmermann for work on the project and advice in evaluating the data.

REFERENCES

1. Christensen, J. A., *Ceramics Research and Development Operation*, Quarterly Report, HW-76302 (April-June 1963).
2. Bain, A. S., and Robertson, J. A. L., *UO₂ Irradiations of Short Duration*, Atomic Energy Canada Ltd report AECL CRFD-825 (1959).
3. Bain, A. S., Robertson, J. A. L., and Ridal, A., *UO₂ Irradiations of Short Duration*, Part II, Atomic Energy Canada Ltd report AECL CRFD-955, (1961).
4. Lyons, M. F., et al., *UO₂ Thermal Conductivity at Elevated Temperatures*, Trans. Am. Nucl. Soc., 6, No. 1 (1963).
5. McEwan, J. R., *Grain Growth in Sintered Uranium Dioxide*, Atomic Energy Canada Ltd report AECL CRFD-999 (1961).
6. Hausner, H., *High Performance UO₂ Program*, Quarterly Progress Report No. 8, January-March 1963, by B. Weidenbaum, GEAP-3771-8.
7. Stehle, R., *Kornwachstum von UO₂*, presented at Diskussions-tagung "Keramische Werkstoffe im Reaktorbau", Baden-Baden, 8-9 Nov. 1962.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/469 République fédérale d'Allemagne

Examen du dommage causé par brûlage à une barre de combustible dans un réacteur à eau bouillante

par R. Schwarzwälder et al.

Dans le cadre d'un programme étendu d'irradiation en vue du développement des éléments de combustible pour réacteur à eau bouillante, des dommages par brûlage se sont produits dans trois barres de combustible par suite d'un refroidissement insuffisant. Étant donné que l'on n'a qu'une connaissance très limitée des dommages par brûlage à l'intérieur d'un réacteur, l'occasion offerte par cette circonstance imprévue a été utilisée pour étudier, par des méthodes métallographiques et autres, l'état d'une de ces barres endommagées.

Des essais d'irradiation ont été entrepris dans les conditions des réacteurs à eau bouillante, c'est-à-dire 70 atm et ébullition sous-refroidie dans un cylindre sous pression, dans la Trail Cable Facility du GETR à Vallecitos.

Les caractéristiques de la barre de combustible choisie pour l'analyse étaient, avant son chargement dans le réacteur, les suivantes:

- Matériau de gainage: acier inoxydable;
- Diamètre extérieur du gainage: 13,82 mm
- Épaisseur du gainage: 0,51 mm;
- Combustible: UO₂ en pastilles, enrichi à 4,5%;
- Diamètre moyen du combustible: 12,4 mm;
- Interstice radial: 0,2 mm;
- Gaz de remplissage dans l'interstice: xénon;
- Longueur de la colonne combustible: 170 mm;
- Longueur totale de l'échantillon: 200 mm.

Le flux thermique moyen de neutrons à la position donnée dans le GETR était environ $7,5 \times 10^{18}$ n/cm²s. L'enrichissement et le diamètre des échantillons étaient choisis de telle manière que l'on pouvait

attendre au maximum un flux calorifique superficie moyen d'environ 170 W/cm².

Le brûlage a été probablement produit par l'instabilité hydraulique de l'eau de réfrigération sous circulation naturelle. Il s'est produit immédiatement après l'introduction de l'échantillon dans le réacteur, quand il a été avancé vers les régions de flux élevé.

L'échantillon retiré de son cylindre dans un laboratoire à haute activité a montré dans les 60% supérieurs de la barre combustible une fusion étendue, mais non complète, de la gaine. Au centre de l'échantillon on pouvait apercevoir distinctement l'écoulement d'acier fondu. A quelques endroits la gaine avait complètement disparu et l'oxyde d'uranium était découvert. Approximativement au milieu, l'échantillon était presque rompu; il s'est séparé en deux morceaux au cours de la manutention.

L'étude métallographique a démontré que l'acier fondu de la gaine avait coulé vers l'axe du combustible aux interfaces des pastilles et dans des crevasses radiales. La pénétration était considérable comme le prouvait l'identification de quantités relativement grandes d'acier inoxydable même dans de petites crevasses du combustible.

Une oxydation considérable de la surface extérieure de la gaine a été mise en évidence et les produits principaux de la réaction ont été déterminés au moyen d'une analyse aux rayons-X.

L'étude de la microstructure de l'UO₂ a montré une croissance de grain étendue et en colonne. La fusion a pu être observée au centre.

En résumé, l'étude montre que:

a) Apparemment aucune réaction n'a eu lieu entre UO₂ et l'acier inoxydable, quoique l'acier inoxydable fondu se soit dispersé assez profondément dans le combustible;

b) Aucune réaction violente n'a eu lieu entre l'acier inoxydable et le réfrigérant quoiqu'une oxydation considérable de la gaine ait pu être observée.

A/469 ФРГ

Изучение пережога топливных стержней водяного кипящего реактора

P. Шварцвальдер *et al.*

В ходе осуществления обширной программы по разработке тепловыделяющих элементов для водяного кипящего реактора в результате недостаточного охлаждения имел место пережог трех топливных стержней. Поскольку пережог в реакторе еще очень плохо изучен, возможность, предоставленная этими непредвиденными обстоятельствами, была использована для определения металлографических и других методов анализа состояния одного из этих стержней после пережога.

Облучение производилось в условиях, присутствующих кипящему реактору, то есть при давлении 70 атм, кипении с недогревом, в герметической капсуле — так называемой Trail Cable Facility (установка с облучаемой капсулой, подвешенной на тросе) в опытном реакторе фирмы «Дженерал электрик» в Вальеситосе.

Характеристики отобранного для анализа топливного стержня до установки его в реактор:

Материал оболочки	Нержавеющая сталь
Наружный диаметр оболочки, мм	13,82
Толщина стенок оболочки, мм	0,51
Топливо	Таблетки из UO_2 4,5%-ного обогащения
Средний диаметр топлива, мм	12,4
Радиальный зазор, мм	0,2
Наполняющий газ в зазоре	Ксенон
Длина топливной колонны, мм	170
Общая длина образца, мм	200

Средний поток тепловых нейтронов в соответствующем месте реактора составлял приблизительно $7,5 \cdot 10^{13}$ нейтр/см²·сек. Обогащение и диаметр образцов были подобраны таким образом, чтобы средний тепловой поток был приблизительно равен 170 вт/см².

Пережог, по-видимому, был обусловлен гидравлической нестабильностью охлаждающей воды при естественной циркуляции. Это произошло сразу же после установки образца в реактор, когда он был переставлен в зоны с более сильным потоком.

Извлечение образца из капсулы в горячей камере показало, что 60% покрытия стержня в верхней его части сильно (но неокончательно) расплавлено. Поток расплавленной стали можно было отчетливо видеть в центре образца. В некоторых местах покрытие совершенно исчезло и под ним обнаружен UO_2 . Примерно в середине образец был почти переломлен, и при дальнейшей работе он развалился на два куска.

Металлографический анализ показал, что расплавленная сталь оболочки потекла вдоль оси

по зазорам между таблетками и по радиальным трещинам. Проникновение было значительным, о чем говорят большие количества нержавеющей стали, обнаруженные в мелких трещинах топлива.

Установлено значительное окисление наружных поверхностей оболочки, а с помощью рентгенографического анализа были определены основные продукты реакции.

Анализ микроструктуры UO_2 показал большой столбчатый рост зерна. Расплавление можно было наблюдать в центре.

Исследование позволяет сделать следующие выводы.

1. Очевидно, между UO_2 и нержавеющей сталью реакции не было, хотя расплавленная нержавеющая сталь диспергирована довольно широко в топливе.

2. Между нержавеющей сталью и теплоносителем не было сильного взаимодействия, хотя можно было наблюдать сильное окисление расплавленной оболочки.

A/469 República Federal de Alemania

Examen del deterioro en pila por quemado de una barra de elemento combustible para reactor de agua hirviente

por R. Schwarzwälder *et al.*

Dentro de un amplio programa de irradiación de desarrollo de elementos combustibles para reactores de agua hirviente, se ha producido fallo por quemado en tres barras combustibles, debido a insuficiencia de refrigeración. Puesto que todavía se tienen unos conocimientos muy limitados de los fallos por quemado en pila, se aprovechó la oportunidad que ofrecía esta circunstancia imprevista para determinar metalográficamente, y por otros métodos de análisis, el estado de una de estas barras después de haber fallado.

Los ensayos de irradiación habían sido concebidos simulando las condiciones de un reactor de agua hirviente, es decir, 70 atm, fluido en ebullición subenfriado, en una cápsula estanca en cuanto a presión, en el dispositivo experimental « Trail Cable » del GETR en Vallecitos.

Las características de las barras combustibles elegidas para su análisis antes de ser introducidas en el reactor eran las siguientes:

Material de vaina: acero inoxidable
 Diámetro exterior de la vaina: 13,82 mm
 Espesor de pared de la vaina: 0,51 mm
 Combustible: pastillas de UO_2 , enriquecido al 4,5%
 Diámetro medio del combustible: 12,4 mm
 Cámara radial: 0,2 mm
 Gas de relleno de la cámara: xenón
 Longitud de la columna de combustible: 170 mm
 Longitud total de la probeta: 200 mm.

El flujo térmico medio en la posición correspondiente en el GETR era, aproximadamente, $7,5 \times 10^{13}$ n/cm² s. El enriquecimiento y el diámetro de las

probetas se eligió de modo que resultase, como máximo, un flujo térmico medio de, aproximadamente, 170 W/cm^2 .

Probablemente el quemado se produjo a consecuencia de la inestabilidad hidráulica del agua de refrigeración bajo circulación natural. Tuvo lugar inmediatamente después de que se introdujo la probeta en el reactor, cuando se la desplazó hacia las regiones de flujo más elevado.

Una vez sacada la probeta de la cápsula en una célula caliente, se comprobó que se había producido una fusión extensa, aunque no total de la vaina, en los dos tercios superiores de la barra. En el centro de la probeta pudo observarse perfectamente el flujo de acero fundido. En algunos puntos la vaina había desaparecido completamente quedando expuesto el UO_2 interior. La probeta estaba casi rota aproximadamente por la mitad y en las manipulaciones posteriores terminó rompiéndose en dos trozos.

El análisis metalográfico demostró que el acero

fundido de la vaina había fluido hacia el eje del combustible en las separaciones de las pastillas y en las grietas radiales. La penetración fue considerable, como se pudo comprobar identificando cantidades relativamente grandes de acero inoxidable incluso en las grietas pequeñas del combustible.

Se detectó una oxidación considerable de la superficie exterior de la vaina y por medio de un análisis por rayos X se determinaron los productos principales de reacción.

El análisis de la microestructura de UO_2 mostró un marcado crecimiento columnar del grano. En el centro se pudo observar que había habido fusión.

El resumen del examen mostró:

a) Que aparentemente no hubo reacción entre el UO_2 y el acero inoxidable, aunque al acero inoxidable fundido se dispersó ampliamente en el combustible, y

b) Que no se produjo reacción intensa entre el acero inoxidable y el refrigerante, aunque se pudo observar una oxidación grande de la vaina fundida.

The Norwegian-Netherlands fuel irradiation experiment

By R. G. Schölvinck, P. F. Sens* and E. Jensen**

The purpose of the experiments was to study the behaviour of UO_2 fuel irradiated at high specific power to a high burn-up. In September 1962, a water cooled loop was installed in the high flux reactor at Petten. Fuel capsules are contained in a pressure tube located in one of the beryllium reflector elements adjacent to the reactor core. Loop equipment and instrumentation are situated in the reactor pool and in two shielded cubicles in the reactor building. From October 1962 to April 1964, the loop operated satisfactorily in conjunction with the HFR. Power production by the fuel capsules has been gradually raised to 20 kW by relocation of the in-pile section and by changing the reactor core loading. Maximum thermal neutron fluxes obtained in the fuel are about 1.5×10^{14} n/cm² s. Fuel ratings have been achieved up to 750 W/cm fuel length and fuel exposures around 10 000 MWd/t. After decay, fuel capsules are transported in a special fuel coffin from the reactor pool to the lead cells for post-irradiation observations. In the lead cells, the influence of the irradiation on the dimensions of the capsules and on the structure of the UO_2 has been studied. Puncture tests have been performed to investigate the release of fission gases. Fuel burn-up has also been determined by radiochemical methods.

The irradiation programme is carried out at Petten as a joint project of the Norwegian Institutt for Atomenergi and Reactor Centrum Nederland.

LOOP DESIGN

The high flux reactor is an enriched uranium fuelled, light water cooled, materials testing reactor, operating at a power of 20 MW [1]. The in-pile section of the loop has been located in the reflector positions H8, H5 and H7. Stainless steel flexible tubing connects the in-pile section through the reactor vessel to the other equipment of the loop. This equipment consists of pumps, heat exchanger, pressurizer, filters, ion exchangers, valves and tubing. These are located in the reactor pool, on the balcony and in the basement of the reactor building. The circuit has extensive instrumentation for automatic operation and safeguarding of the experiment. The circulating pumps are located in a shielded cubicle in the basement of the reactor building. The coolant

tubes penetrate the reactor pool shielding wall and the reactor vessel. Cooling water leaving the experiment flows through a heat exchanger back to the basement. The top of the circuit is connected to a pressurizer, which is also used for expansion and degasification of the water. A demineralizer system maintains water quality during operation (Fig. 1).

The fuel capsules are mounted in a pressure tube, which can be opened from the top of the reactor pool. A thin walled basket containing the fuel capsules can be removed from the pressure tube with a long handling tool. While located in the in-pile section, the basket acts as a coolant guide tube, in forming two annular water channels. Coolant water enters the lower inlet pipe, flows down through the outer annulus and up through the inner channel along the fuel capsule, leaving the in-pile section through the upper outlet tube. The fuel capsules and the basket are held down by a spring loaded bar. By changing the coolant guide tube various fuel diameters can be accommodated (Fig. 2).

The stainless steel flexible tubing consists of braided seamless bellows. This tubing permits positioning of the in-pile section in several reflector elements. The heat exchanger is a coil submerged in the reactor pool. The circulating pumps are of the canned motor type, delivering some 3.5 m³/h at 3 kg/cm² head. One pump operates at a time, the second one starts when the coolant flow drops below 2.5 m³/h. If forced circulation through the experiment stops, a hydraulically operated by-pass valve opens to allow power removal from the fuel capsules by natural convection. Apart from maintaining system pressure, the pressurizer is used for expansion of the cooling water. A hydrocyclone removes decomposition gases and possible fission gases. They also collect in the pressurizer. To remove corrosion products and fission products in the case of a canning failure, some 50 l/h is continuously by-passed through a demineralizer system. The equipment consists of a filter, a cation bed, an anion bed, a mixed bed and a filter. Filters and ion exchangers are monitored for activity. They are placed in transportable lead shields. Equipment in the reactor pool is normally shielded by water. Equipment in the basement and on the balcony is shielded in two cubicles by basalt blocks. This shielding is provided for nitrogen-16 activity during operation and corrosion product activity during shut down. In determining the shielding, possible

* Reactor Centrum Nederland, Petten, Netherlands.

** Institutt for Atomenergi, Kjeller, Norway.

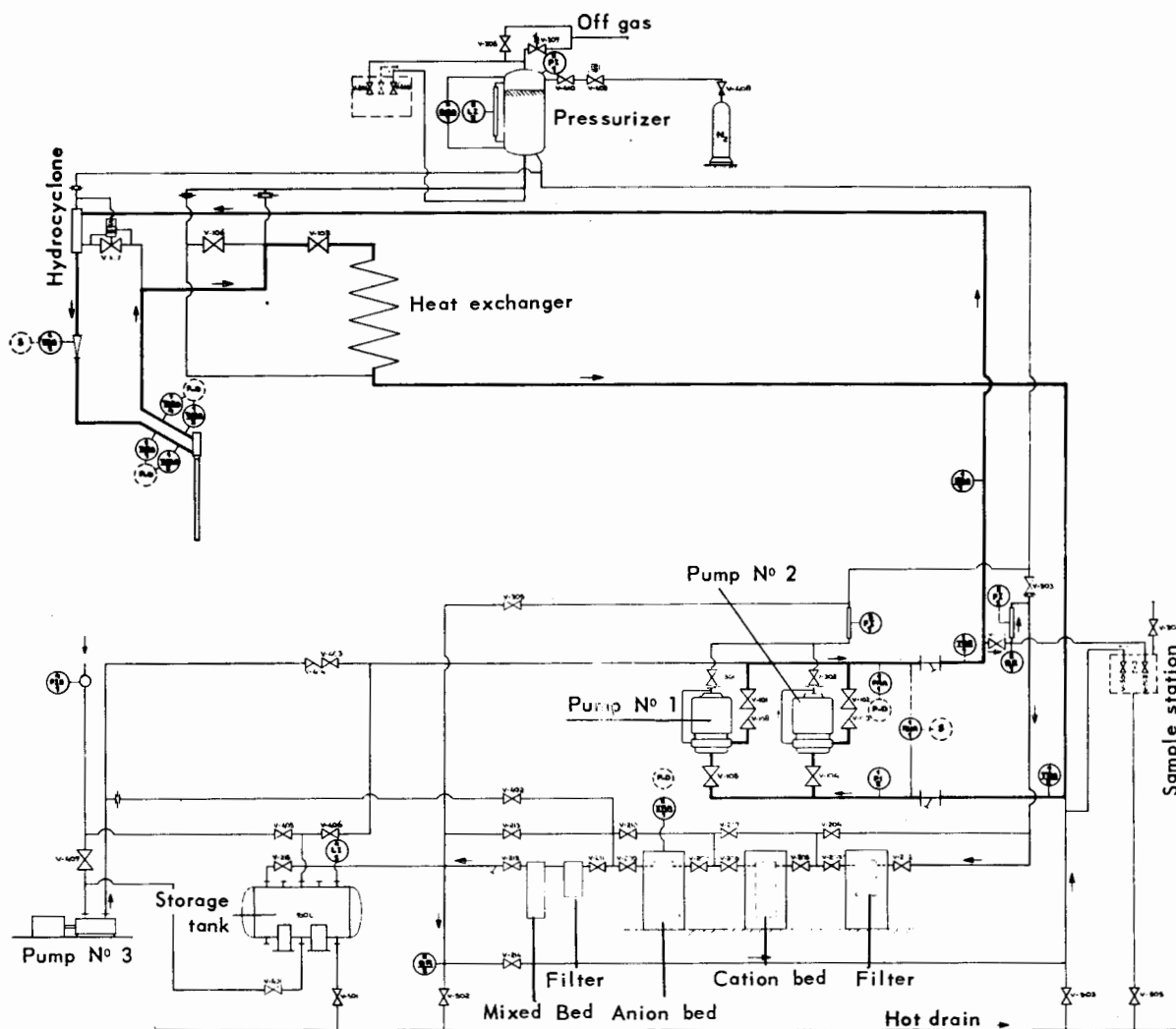


Figure 1. Loop flowsheet

contamination of the loop by fission products has been taken into account. Both water and gas samples can be drawn from several points in the loop.

The loop is instrumented for fully automatic operation. Measurements are recorded on a panel, while some also have local indications. Abnormal operating conditions are announced on the loop panel and in the control room. The measurements made are essentially temperature, flow, pressure level, conductivity and activity (Fig. 1).

During the design period much attention has been paid to the safety aspects of the experiment. The reactor power is automatically reduced by: low flow in the main circuit, low pressure difference across the pumps, high temperature difference across the in-pile section, low pressure in the main circuit, high water activity and high activity anion bed.

LOOP OPERATION

Performance of the loop has been satisfactory during the 18 months' operation in the reactor. So far there has been no fuel can rupture. A scram of the reactor occurred once due to failure of power supply

to the circulating pumps. On several occasions, the reactor power has automatically decreased because of a too large temperature difference across the in-pile section and an increase of the iodine activity on the anion bed. Both these actions were erroneous, as they appeared to be due to instrument failures. Regular maintenance of instrumentation and a thorough check-out before every reactor start-up improves reliability during operation. Up till now three fuel batches have been irradiated in the loop. Loading and removal of the fuel capsules from the loop is performed with long handling tools under water. Fuel capsules are stored in the reactor pool for some months decay. They are then transported in a special coffin to the facilities for post-irradiation examination.

The in-pile section of the loop has subsequently been mounted in the beryllium reflector positions H8, H5 and H7 of the HFR core. Some typical operation data for the various positions are given in Table 1.

The difference between the power from the loop and the power from the fuel capsules is the γ -heating

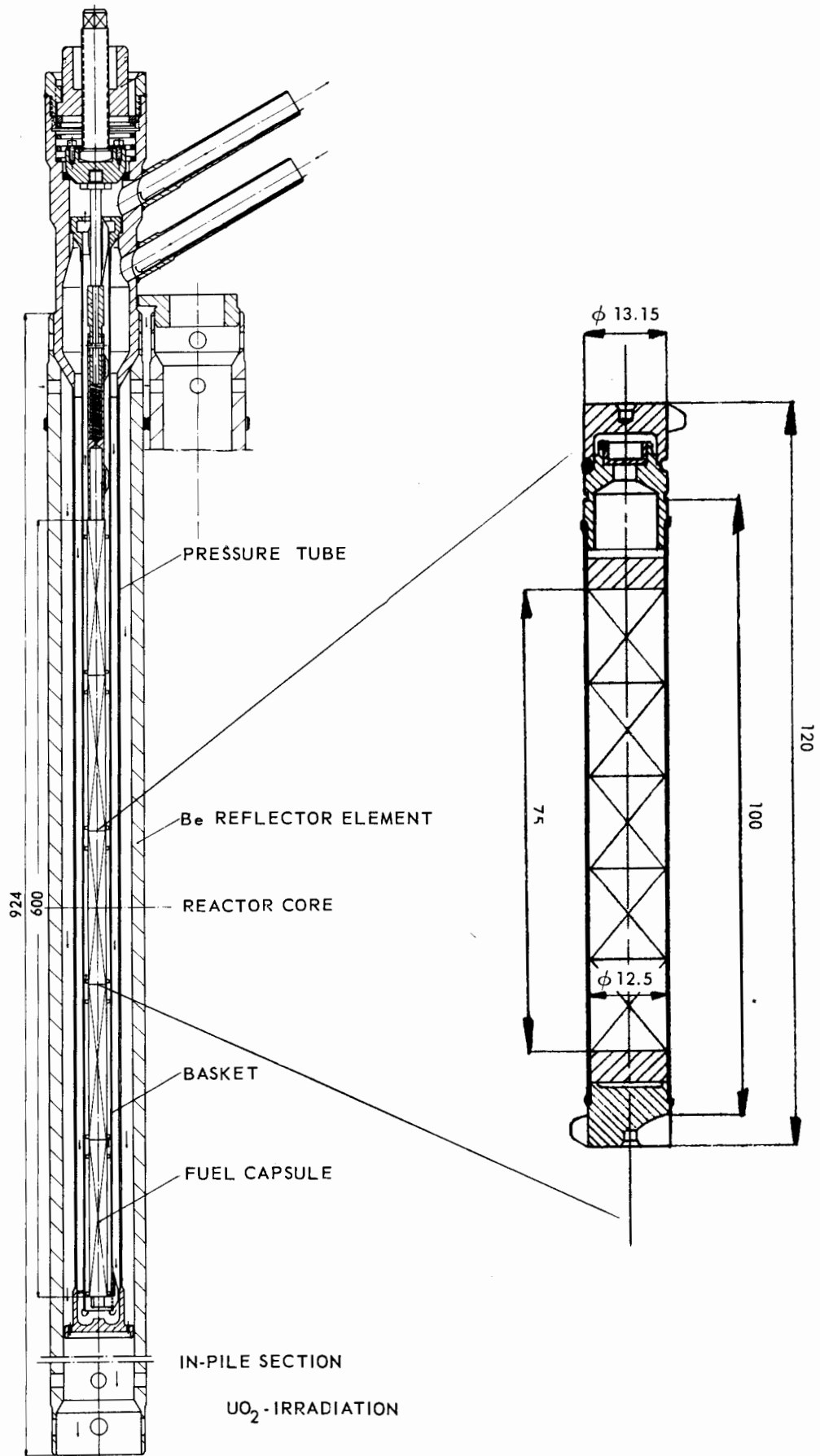


Figure 2. In-pile section. Fuel capsule

Table 1. Loop operation data

Core position	H8	H5	H7
Reactor cycle	November 1962	October 1963	February 1964
Circulating pumps	1	2	1
Pressure head pumps (kg/cm ²)	3.3	4.5	3.4
Coolant flow (m ³ /h)	3.3	3.9	3.4
Temperature difference (°C)	2.8	4.9	4.4
Temperature system (°C)	30	31	31
Pressure system (kg/cm ²)	8.3	8.5	8.4
Power loop (kW)	10.6	22.2	17.4
Power fuel capsules (kW)	9	20	15

in the non-fissionable material and the heat transferred from the loop water to the reactor coolant.

The specific power of the fuel has been determined by neutron flux calculations, neutron flux measurements and loop calorimetry.

There is reasonable agreement between the various methods. Some typical data for the maximum fuel rating obtained so far with oxide pellets of 12.5 mm diameter containing natural uranium are listed in Table 2.

Table 2. Maximum fuel rating

Thermal neutron flux	1.5×10^{14} n/cm ² s
Specific power	60 W/g
$fkdT$	60 W/cm
Power per cm fuel length	750 W/cm
Heat flux from fuel surface	190 W/cm ²
Maximum fuel temperature	2 000 °C

IRRADIATION DATA

The active length of the in-pile section is 600 mm. So far 5 fuel capsules of 120 mm length have been used per batch, to cope with the axial flux distribution. By subdividing the fuelled length, discrete samples are obtained, which have had a fairly even fuel rating. Because of their size, these capsules can be handled more easily, while they are also limited in activity. Each of the fuel capsules is filled with 5 UO₂ pellets, insulated axially from the end plugs with two magnesia pellets (Fig. 2). The canning material is low-carbon stainless steel in the annealed condition. The capsules are helium-filled at atmospheric pressure. Some fabrication data on the fuel capsules are listed in Table 3.

Before loading in the reactor the capsules have been radiographed for their contents and helium-tested for leaks.

The next fuel batches are likely to contain enriched fuel samples with 15 mm and 10 mm diameter, respectively.

Three batches of fuel capsules have been irradiated up till now. Irradiation conditions have been varied with respect to flux position and to exposure time. Irradiation data up till April 1964 are given in Table 4.

Table 3. Fabrication data of fuel capsules

Dimensions:	
Over-all: length	120 mm
diameter	13.1 mm
Sheath: inside diameter	12.58 mm
wall thickness	0.3 mm
Fuel: pellet length	15.0 mm
total length	75 mm
diameter	12.5 mm
Cold clearance: axial	1 mm
diametrical	0.08 mm
Materials:	
Sheath: stainless steel AISI type 304L	
Fuel: natural uranium MCW and IFA	
density	10.4 g/cm ³
weight	95 g

FACILITIES FOR POST-IRRADIATION INVESTIGATION

For the investigations of the fuel material after irradiation, two lead cells are at present available. Both cells are of the box-in-cell type. They have a lead thickness of 7 in and 10 in, respectively. The lay-out of the cells is given in Figs. 3 and 4. The 10 in cell is provided with a stainless steel box with perspex windows and ceiling, while the three boxes in the 7 in cell are entirely made of perspex. All boxes are provided with an exhaust system, driven by air-jets, and with a gas-supply system to enable the use of an inert gas atmosphere inside the boxes. At present all work has been carried out in air at a negative pressure of 40 mm water gauge. The 10 in lead cell is equipped with apparatus that has been designed specifically for the irradiation capsules, described in this paper. The size of these capsules has been determined, among other things, by the maximum activity permitted for this cell, namely 1 000 c at 1 MeV. The cell contains a metrology rig for the determination of changes in the dimensions of the capsules. It can be used for surface scanning to detect the formation of circumferential ridges.

For the study of the release of fission gases, a small puncture chamber has been installed. This chamber is connected to an analysis system that is placed outside the cell. Furthermore, the cell contains equipment for cutting the capsules.

The dust, produced by cutting, or a small particle of the UO₂ is used as a sample for the burn-up determinations. Photographs of cross sections of the capsules can be taken by mounting a camera with tele-lens in one of the holes in the lead-wall (meant for the sodium lights). Parts of the capsules can be selected for further metallographic study in the 7 in cell. The 7 in cell contains a complete metallographic line. The first box contains equipment for mounting the specimens and for grinding. The second box is equipped with a polishing machine. In this box, etching of the specimens can take place. Both boxes contain beakers with water and alcohol for ultrasonic cleaning of the specimens. In the third box, a remotely

Table 4. Irradiation data P3-loop HFR, October 1962 - April 1964

Irradiation batch I					
Core position: H8					
Exposure time (days)			12		
Capsule No.	1	2	3	4	5
Max. specific power (W/g)	18	27	27	18	9
Av. specific power (W/g)	16	24	24	16	8
Av. $\int kdT$ (W/cm)	16	24	24	16	8
Max. power/cm fuel (W/cm)	230	340	340	230	110
Av. power/cm fuel (W/cm)	200	300	300	200	100
Central temperature UO ₂ (°C)	500	750	750	500	250
Burn-up (MWd/t)	190	280	280	190	90
Irradiation batch II					
Core position: H8/H5					
Exposure time (days)			107		
Capsule No.	6	7	8	9	10
Max. specific power (W/g)	32	48	48	32	16
Av. specific power (W/g)	27	40	40	27	13
Av. $\int kdT$ (W/cm)	27	40	40	27	13
Max. power/cm fuel (W/cm)	400	600	600	400	200
Av. power/cm fuel (W/cm)	340	500	500	340	160
Central temperature UO ₂ (°C)	1 000	1 500	1 500	1 000	450
Burn-up (MWd/t)	2 900	4 300	4 300	2 900	1 400
Irradiation batch III					
Core position: H5/H7					
Exposure time (days)			172		
Capsule No.	14	15	16	17	18
Max. specific power (W/g)	40	60	60	40	20
Av. specific power (W/g)	34	51	51	34	17
Av. $\int kdT$ (W/cm)	34	51	51	34	17
Max. power/cm fuel (W/cm)	500	750	500	500	250
Av. power/cm fuel (W/cm)	430	640	640	430	210
Central temperature UO ₂ (°C)	1 250	2 000	2 000	1 250	550
Burn-up (MWd/t)	5 800	8 700	8 700	5 800	2 900

controlled metallographic microscope has been installed. After removing the samples from the boxes and cleaning with the handling tools, the 7 in cell can be entered from the back for further cleaning and service.

POST-IRRADIATION OBSERVATIONS

At present only two sets of 5 fuel capsules each have been examined after irradiation. The irradiation of the third set is under way and will continue a burn-up of about 10 000 MWd/tonne has been obtained. The irradiation data for these fuel capsules are given in Table 4, while the fabrication data of the capsules are given in Table 3. It is evident that the irradiation conditions of the capsules examined so far have been very moderate and that no severe irradiation effects could be expected. On the other hand, these initial experiments were very well suited for commissioning the lead-cell operations.

In no case were distortions of the fuel capsules observed by visual examination. No deposits or coloration were found on any of the capsules. It is not to be expected that significant changes in the dimensions will occur at the heat ratings of the first irradiation batches. Comparison of the diameter of some of the capsules before and after irradiation showed no variation within the limits of error of the determination. It appeared, however, that the scatter in the dia-

meter measurements was rather large. It is necessary to improve the dimensional measurements for further work.

The amount of gaseous fission products, released from the fuel during irradiation has been measured. The fuel capsule is punctured in an evacuated chamber with a small drill operated by the tong manipulators. As soon as the canning is pierced, an indication is given on a pressure measuring gauge. The fission gas is then swept out of the puncture chamber by a helium purge stream to which a small amount of inactive krypton and xenon is added as carrier gas. For the determination of the amount of fission gases present, the isotopes krypton-85 and xenon-133 are used. In the actual measurements performed so far, no xenon could be detected, because the cooling time of the capsules has been sufficiently long for the xenon-133 to decay. Only krypton-85 has been used for the analysis. Krypton and xenon are collected in two cold traps, filled with active charcoal at liquid nitrogen temperature, while helium passes through. Then the connection with the puncture chamber is closed and the helium pumped off. After warming up the cold traps to ambient temperature, a second helium supply unit is used to transport the xenon-krypton mixture through another charcoal column at room temperature. Xenon and krypton leave this

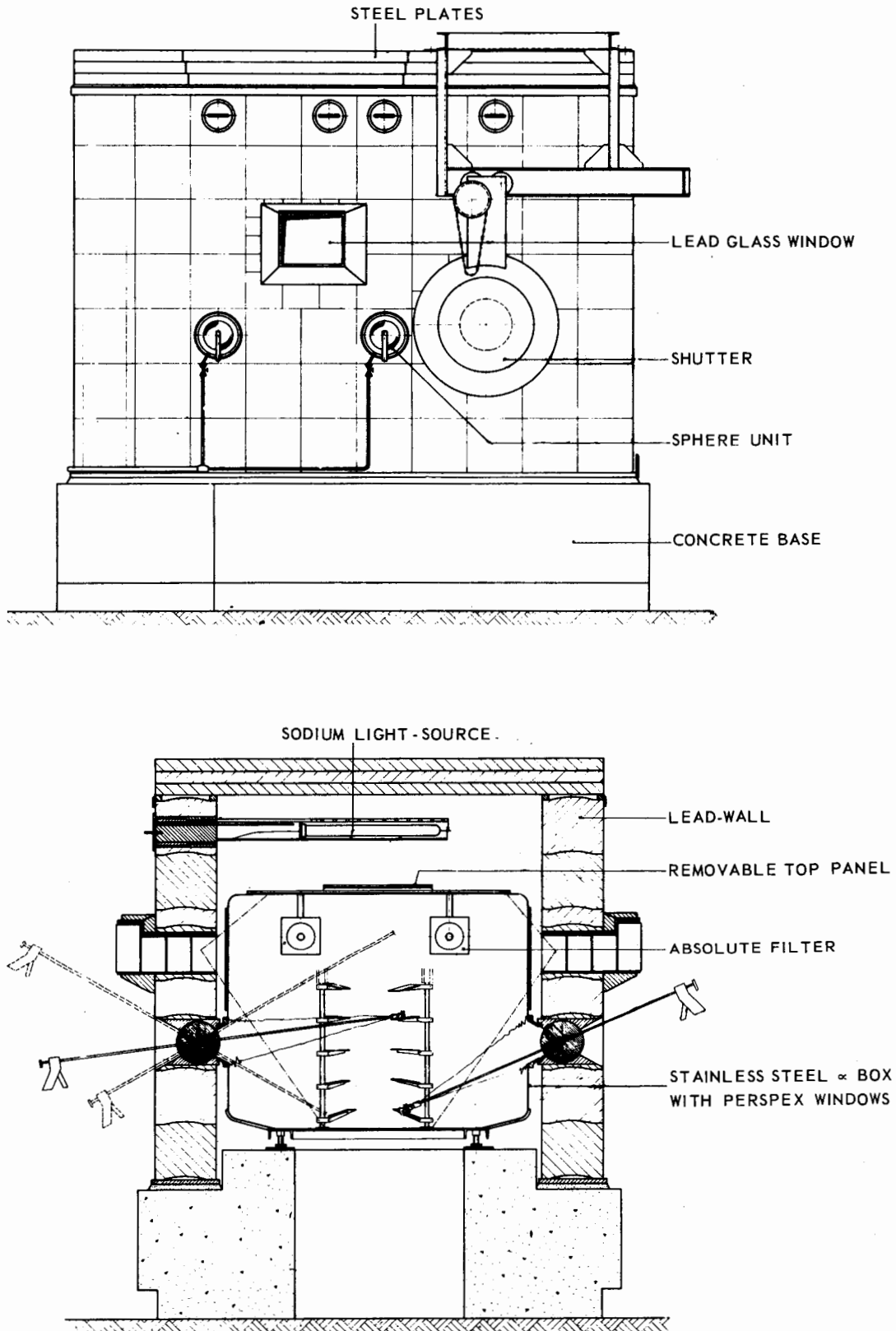


Figure 3. Ten-inch lead cell

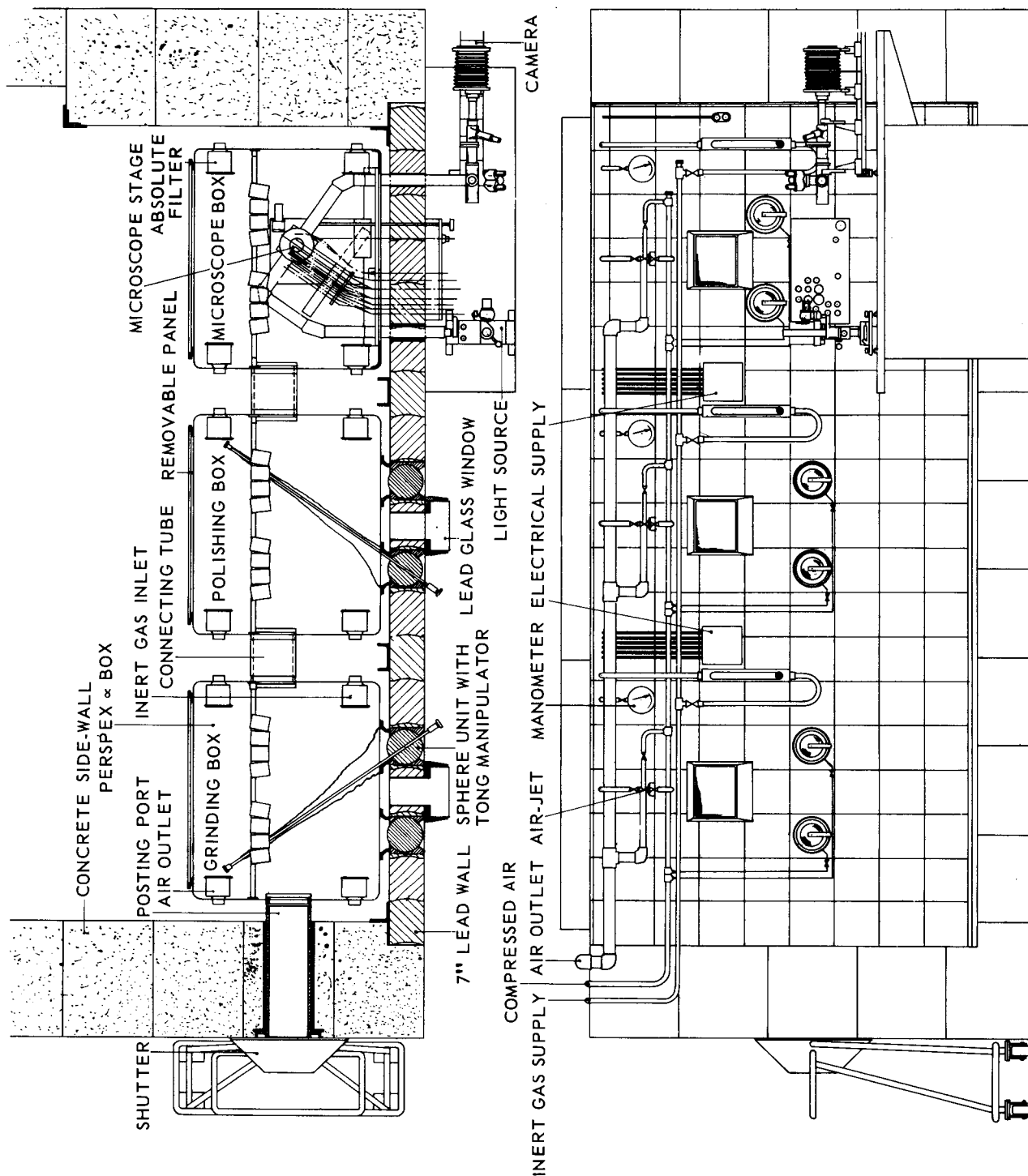


Figure 4. Seven-inch lead cell

column as separate fractions, krypton coming first. The appearance of the two fractions can be detected by carrying the gas along a G-M counter or a scintillation crystal. Krypton and xenon are collected in separate cold traps. Then the amount of krypton is determined by comparing the gamma-activity of the krypton fraction with that of a standard sample of krypton-85 using the same counting geometry. Because

of some initial difficulties, reliable results have only been obtained for capsules Nos. 3 and 7. The results are given in Table 5.

The burn-up of the various capsules has been established by determining the ratio of caesium-137 to uranium in small samples, produced by cutting through the fuel with a thin diamond blade. The caesium has been isolated and purified by conventional

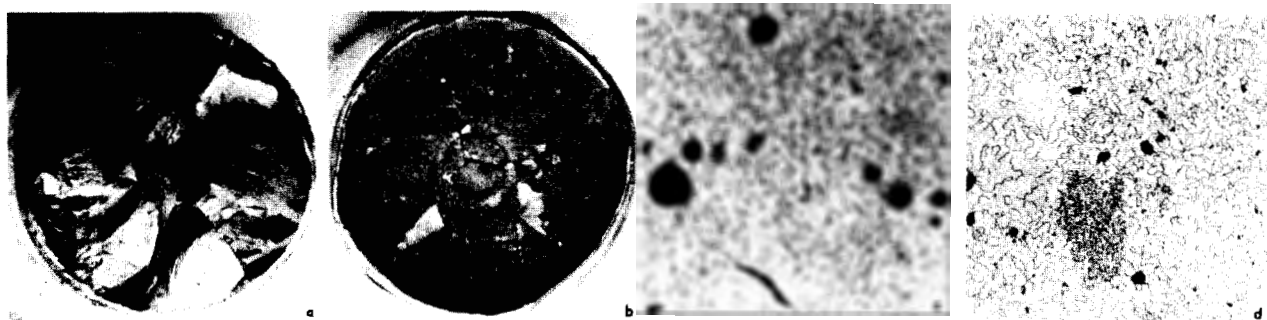


Figure 5

a: Cross section through capsule No. 3 ($\times 3$); b: Cross section through capsule No. 7 ($\times 3$) (end-face of a pellet); c: Micrograph of the central part of capsule No. 7 ($\times 60$); d: Micrograph of UO_2 before irradiation ($\times 60$)

Table 5. Fission gas release

	Capsule No.	
	3	7
Burn-up MWd/t	280	4 300
^{85}Kr calculated	12 mc	180 mc
^{85}Kr found	1.50 μc	115 μc
^{85}Kr found/ ^{85}Kr calculated	1.24×10^{-4}	6.4×10^{-4}

precipitation methods, leading to a CsClO_4 precipitate. Corrections for caesium-134 have been applied. The uranium has been determined by extraction into an oxine-chloroform mixture, followed by spectrophotometric measurement of the concentration of the uranium complex in the organic phase. The results of these radiochemical burn-up determinations are given in Table 6, where they are compared with those obtained from loop calorimetry.

Table 6. Burn-up values

	3	Capsule No.		
		5	7	9
Burn-up, radiochemical	270	113	4 070	1 770
Burn-up, loop calorimetry	280	90	4 300	1 400

After cutting the fuel capsules, the interior has been observed visually and photographed. Apart from severe cracking of the UO_2 pellets, no changes in the structure could be observed in any of the capsules of the first irradiation experiment (Fig. 5a). In capsule No. 7 of the second batch, some indication of changes in structure has been observed (Fig. 5b). Sections of the fuel capsules have been further prepared and examined in the 7 in cell. The specimens have been mounted in a cold-setting epoxy resin, using a perspex tube as a standard premould. Electrical contact with the specimen, needed for electro-polishing, is made by means of an aluminium plug, which is pressed down on to the sample and, at the same time, serves as a holder for the grinding and polishing machines. The specimens are then ground on wet SiC paper. If necessary, they can be impregnated before grinding and between the successive grinding operations. Afterwards, the specimens are

rinsed ultrasonically in water and alcohol. The best results for polishing have been obtained by using attack polishing with a 2% chromic acid solution, containing gamma-alumina. After grinding to SiC paper grade 600, a polishing time of 10-15 minutes is sufficient to give excellent results.

For etching, a mixture of sulphuric acid and a 30% hydrogen peroxide solution (1:4) has been used. An etching time of $1\frac{1}{2}$ minutes reveals the grain boundaries and also produces etch pits of different geometrical shapes depending on the orientation of the grain surface. Finally the specimens have been observed and photographed on the microscope with magnifications of from 50 to 1 000 times. Here also, no changes in crystal structure have been found, even not in capsule No. 7, where a macrophotograph gave some indication of grain growth. For comparison, the micrograph of the central part of the sample of capsule No. 7 (Fig. 5c) is presented with a micrograph of the unirradiated material (Fig. 5d).

The experiments, carried out so far, have provided a good opportunity of obtaining experience with post-irradiation examination and checking all the procedures involved. They should be considered as an introduction to a more extensive irradiation programme. Because of the lack of changes in crystal structure of the fuel and of central melting, it is impossible to ascribe a certain temperature to a specific area. No indication of the central temperature could be found in the fuel itself. The central temperature can, however, be estimated from plots of $\int_0^T k dT$ versus T that are given in the literature (T = temperature, k = thermal conductivity of the UO_2) [2, 3, 4]. The surface temperature of the UO_2 , T_s , can be estimated from the water temperature, taking into consideration the temperature drop at the canning-water interface, through the canning and at the UO_2 -canning interface. For capsule No. 7, a surface temperature for the UO_2 of about 250 $^\circ\text{C}$ is found in this way. For all the other capsules, lower UO_2 -surface temperatures have been found. Using the diagram ($k dT$ versus T , in reference [4] and the value of 40 W/cm for $\int_0^T k dT$ for capsule No. 7 (T_0 = central temperature of the UO_2), a central temperature in the neighbourhood of 1 500 $^\circ\text{C}$ has been estimated. Evidently, this temper-

ature has been too low to produce any discernable grain growth.

ACKNOWLEDGEMENT

A great number of people have participated in the work presented herewith. Their contributions to this irradiation program are gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. Sneyvangers, J. J. M., *et al.*, *Utilization of the High Flux Reactor at Petten*, P/724, Vol. 7, these Proceedings.
2. Robertson, J. A. L., *jkdT in Fuel Irradiations*, Atomic Energy Canada Ltd, report AECL-807.
3. Bogaievski, M., *et al.*, and Robertson, J. A. L., Proceedings of the IAEA Conference on new nuclear materials, including non-metallic fuels, I, Prague, 1-5 July 1963.
4. Robertson, J. A. L., *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, 7, 225 (1962).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RES'JMEN

A/726 Pays-Bas

Expérience commune Norvège-Pays-Bas d'irradiation de combustible

par R. G. Schölvinnck *et al.*

Depuis 1962, des irradiations expérimentales de combustible en UO_2 ont été effectuées dans une boucle du réacteur à haut flux de Petten. Ce réacteur (HFR), à uranium enrichi et refroidissement par eau ordinaire, est un réacteur d'essai des matériaux fonctionnant à une puissance de 20 MW.

Le but des expériences est d'étudier le comportement du combustible en UO_2 irradié à haute puissance spécifique et jusqu'à un taux de combustion élevé. Les cartouches de combustible, d'un diamètre allant de 10 à 15 mm, sont contenues dans un tube de force placé dans un des éléments réflecteurs de béryllium voisins du cœur de la pile. La partie en pile est du type rentrant.

Selon l'emplacement, le flux thermique effectif dans les cartouches se situe entre 0,8 et $1,5 \times 10^{14}$ n/cm² s. L'équipement de la boucle et l'instrumentation sont placés dans une cellule blindée spéciale dans le sous-sol du bâtiment du réacteur.

Le fonctionnement de la boucle a, jusqu'à maintenant, été satisfaisant. On a pu obtenir des puissances spécifiques atteignant 750 W par cm de longueur de combustible ($\int k dT = 60$ W/cm) et des taux de combustion supérieurs à 10 000 MWj/t.

L'équipement d'examen après irradiation consiste en deux cellules de plomb (épaisseurs de paroi: 7 et 10 pouces) du type cellule avec boîte. Les résultats des mesures effectuées après irradiation sont donnés. Ils comprennent des mesures dimensionnelles des cartouches, des mesures de dégagement des gaz de fission, du taux de combustion, du grossissement des grains ainsi que d'autres examens métallographiques.

A/726 Нидерланды

Норвежско-нидерландский эксперимент по облучению топлива

Р. Г. Шелвинк *et al.*

С 1962 года в петле Петтенского реактора HFR с высоким потоком проводятся эксперименты по облучению топлива в виде двуокиси урана. Реактор HFR предназначен для испытания материалов, он работает на обогащенном уране, охлаждается обычной водой, мощность реактора составляет 20 Мвт.

Задачей проводимых экспериментов является изучение поведения топлива в виде двуокиси урана при облучении до высокого выгорания при высокой удельной мощности. Капсулы с топливом, имеющие диаметр от 10 до 15 мм, помещают в трубу давления, расположенную в одном из элементов бериллиевого отражателя вблизи активной зоны. Внутрореакторная часть петли построена в виде глухого канала.

В зависимости от места эффективный поток тепловых нейтронов в топливной капсуле составляет от 0,8 до $1,5 \cdot 10^{14}$ нейтр/см² · сек. Оборудование петли и обслуживающие приборы размещены в подвальном этаже здания реактора в специально защищенном помещении.

Эксплуатация петли до сих пор протекала удовлетворительно. Номинальная мощность топлива достигала 750 вт/см длины топлива ($\int k dT = 60$ вт/см), а выгорание составило более 10 000 Мвт · сутки/т.

Устройство для изучения пострадиационных эффектов представляет собой две свинцовые камеры с толщиной стенок 17,8 и 25,4 см. Представлены результаты пострадиационных измерений, включая изменения размеров топливных капсул, выделение газообразных продуктов деления, выгорание, рост зерен и другие металлографические наблюдения.

A/726 Países Bajos

El experimento noruego-neerlandés de irradiación de combustibles

por R. G. Schölvinck et al.

Desde el año 1962, se vienen efectuando irradiaciones experimentales de combustibles de UO_2 en un circuito del reactor de flujo elevado de Petten. Ese reactor, que es del tipo de ensayo de materiales, consume uranio enriquecido, es enfriado por agua ligera y desarrolla una potencia de 20 MW.

El objeto de los experimentos consiste en estudiar el comportamiento del combustible de UO_2 , irradiado a alta potencia específica, hasta alcanzar un elevado grado de combustión. Las cápsulas de combustible, de diámetro comprendido entre 10 y 15 mm, están contenidas en un tubo de presión situado en uno de los elementos reflectores de berilio, adyacentes al núcleo del reactor. La sección dentro del reactor es del tipo dedal de doble entrada.

El flujo térmico efectivo en las cápsulas de combustible varía, según el lugar, entre 0,8 y $1,5 \times 10^{14}$ n/cm².s. El equipo y los instrumentos del circuito se encuentran en el sótano del edificio del reactor, en una cámara blindada especial.

Hasta ahora, el circuito ha funcionado satisfactoriamente. Se han alcanzado potencias específicas de 750 W/cm de longitud de combustible ($\int kdT = 60$ W/cm) y grados de combustión superiores a 10 000 MWd/t.

Las instalaciones de postirradiación consisten en dos celdas de plomo (de 7 y 10 pulgadas de espesor de pared, respectivamente) del tipo celda con caja. Los autores presentan los resultados de las mediciones efectuadas después de la irradiación. Entre ellas figuran mediciones de la alteración de las dimensiones de las cápsulas de combustible, del desprendimiento de gases de fisión, del grado de combustión, del crecimiento de los granos y otros resultados de exámenes metalográficos.

Development of rod and tubular swaged UO₂ fuel elements and their irradiation behaviour

By S. Takahashi,* Y. Honda,* T. Kubota,* S. Fujinaga,* C. Ito,** A. Takashima,** Y. Akimoto,** T. Suzuki** and H. Doi**

The development of rod and tubular swaged UO₂ fuel elements was initiated with the prospect that UO₂ powder contained in a metal tube would be easily densified by the repeated dynamic compression to give close packing and particle bonding. The fabrication cost of the fuel element should be reduced considerably, and the method should be useful in the fabrication of plutonium fuel elements. The main effort has been directed to establishing an economic production process for high-density UO₂ powder, to determining the specification of the UO₂ powder and sheath tube, to improving the design of the swaging machine and to developing the compaction process by swaging. The mandrel material required for the fabrication of hollow fuel elements was also examined. Irradiation and thermal simulation tests were carried out on the swaged UO₂ fuel rods.

PREPARATION OF HIGH-DENSITY UO₂ POWDERS BY THE ADU PROCESS

Although fused UO₂ powders are widely used for swaging, an entirely different economical process has been developed for production of high-density UO₂ either from uranyl nitrate or UF₆ by extending the ammonium diuranate (ADU) process. The essential point involved in the development lies in the ADU precipitation which generally forms as agglomerated particles. The agglomerated condition usually persists during calcination of ADU to UO₃ and/or U₃O₈ and reduction of UO₃ and/or U₃O₈ to UO₂ at low temperatures (≤ 900 °C). However, if the reduction temperature is above 1 200 °C, growth and densification of powder particles become marked. A phenomenon essential in determining the growth and densification is free sintering which can be governed by the physical state of the starting ADU precipitate; homogeneous agglomeration of the elementary particles in ADU causes rapid growth and densification of the resulting UO₂ in hydrogen at elevated temperatures [1, 2]. Lowering of the uranium concentration leads to homogeneous agglomeration in the precipitate and high-density ($\geq 98\%$) UO₂ powder is obtained from the

* Engineering and Research Laboratory, Mitsubishi Atomic Power Industries, Inc.

** Central Research Laboratory, Mitsubishi Metal Mining Co., Ltd., Omiya, Saitama.

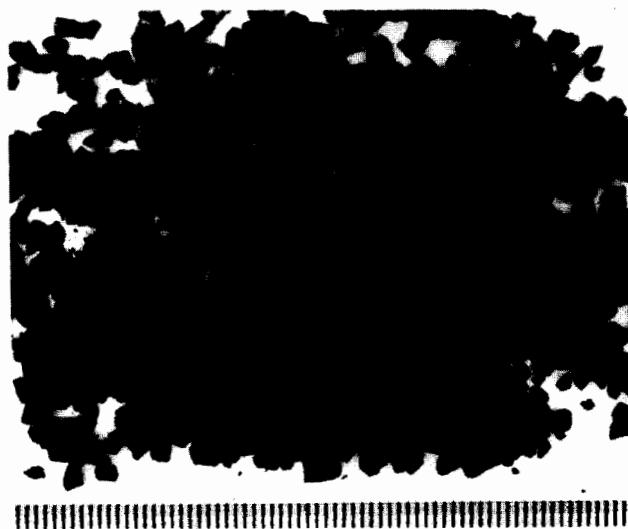


Figure 1. UO₂ as grown

precipitate by reduction-sintering at temperatures as low as 1 300-1 500 °C. Figure 1 shows some representative high density UO₂ particles as grown. Slight mechanical disintegration of the as grown UO₂ improves the packing without detectable loss. By a deliberate choice of experimental conditions for the process described above, the tap density was increased from 75% [1] to 82% (Table 1).

Table 1. Properties of swageable UO₂ powder^a from enriched UF₆

²³⁵ U: 13.03%	O/U: 2.00	H ₂ O: 0.00%	U: 88.06%
Major impurities (ppm/U):			
Al: 14	B: 0.25	C: 75	Cd: <0.3
F: 4	Fe: 250	Mo: 3	N: 30
Ni: 30	Si: 100	R. E: <0.2	
Total impurities: 750 ppm/U			
Sieve analysis (Tyler standard; wt%):			
+ 24, 5.9	24/48, 31.2		48/100, 20.2
100/150, 7.1	150/200, 7.8		200/250, 7.0
250/300, 10.8	— 300, 10.0		
Specific surface area: 0.08 m ² /gm			
Particle density: 98.0%			
Tapped density ^b : 82.0%			

^a Produced for Vib-Swaged fuel for the Mitsubishi research reactor in February 1964.

^b With stainless steel tube, 10.0 mm id.

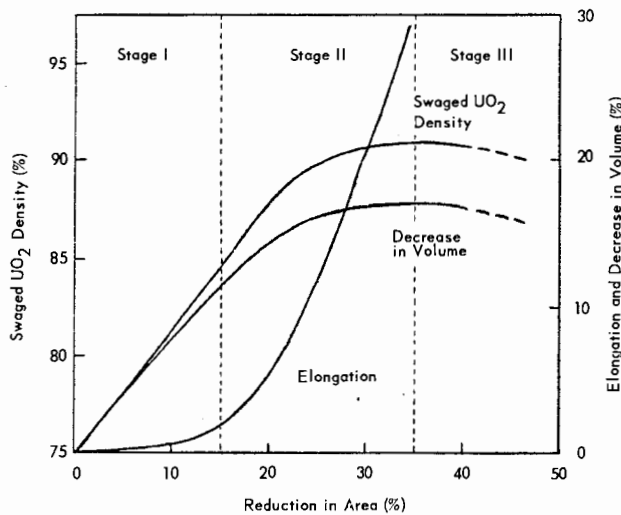


Figure 2. Changes in UO_2 density, inner volume of sheath and length of sheath during cold-swaging

Furthermore high-density spherical UO_2 particles have been successfully prepared by an additional treatment between the calcination and reduction steps of the process. Evaluation data are now being accumulated. The spheroidization is carried out using the hydrophilic property of UO_3 without spoiling the nature of the feed powder. Several fabrication methods have been developed along this principle (e.g., [3]).

EFFECT OF SWAGING ON COMPACTION OF UO_2 POWDER

The change in UO_2 density, inner volume of the sheath, and length of the fuel element during cold-swaging of UO_2 powder is shown in Fig. 2. At the initial stage UO_2 particles become closely packed and the density increases rapidly. Elongation of the sheath at this stage is small. During stage II, the tendency for the density to increase with reduction in area becomes saturated. Meanwhile, elongation of the sheath starts. During stage III, the fuel element elongates excessively and void spaces appear in the UO_2 compact and swaged density decreases accordingly.

In the course of the cold-swaging, especially during stage II, repeated dynamic stress concentrates at the interfaces of the compacted powder particles, leading to a partial fracturing and rearrangement of particles, generation of frictional heat and local plastic deformation. On the other hand, in hot swaging at elevated temperatures, UO_2 powder-particles are plastically deformed, and consequently, a large amount of heat is generated, leading to enhanced bonding of particles. Figure 3 shows the temperature rise of UO_2 during hot swaging due to friction and plastic deformation [4]. The effects of swaging — i.e., elimination of voids, plastic deformation, heat generation and bonding of particles — become accelerated with elevation in swaging temperature. Energy stored in the UO_2 powder particles by repeated application of stress due to the swaging work is released slowly at room temperature. The bonding force between particles is strengthened with aging at room temperature.

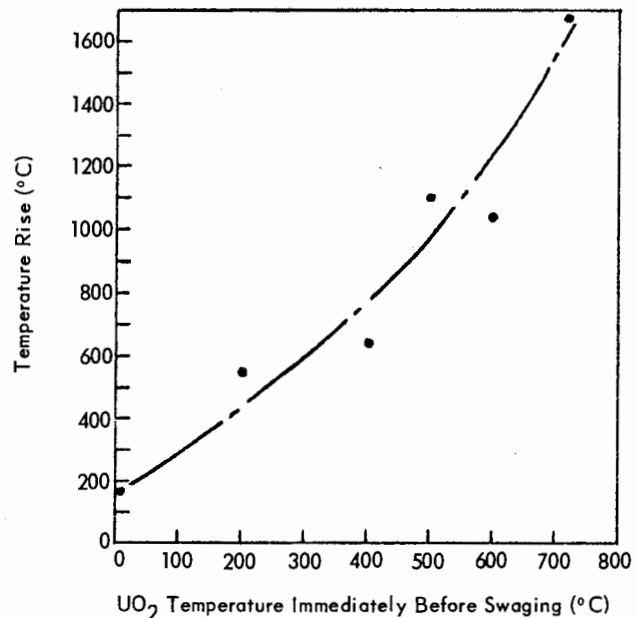


Figure 3. Temperature rise of UO_2 during swaging

FABRICATION OF ROD TYPE UO_2 FUEL ELEMENT

To fabricate high-density swaged UO_2 fuel elements without any defects in the sheath, development of the swaging technique and improvement of the swaging machine were required. The key factors in the swaging process which have been developed are (a) minimization of the total reduction in area by using a high tap-density UO_2 powder, and (b) a small reduction in area for each swaging pass and a large number of passes for a given total reduction. The latter factor is especially important to get the full effect of swaging on compaction of UO_2 powder. Table 2 shows this effect on the densification and elongation of swaged UO_2 fuel rod.

A swaging machine of 4 tandem type dies was designed to improve the effect of swaging.

Figure 4 shows the end plugs of the sheath, designed so as to simplify the fabrication process. The first end plugs are welded at both ends of the sheath. After swaging, the bottoms of the first end plugs are drilled so as to interconnect the UO_2 compact with the plenum chambers. The second end plugs are then welded to the first ones. The plenum chamber consisting of the first and second end plugs is used to

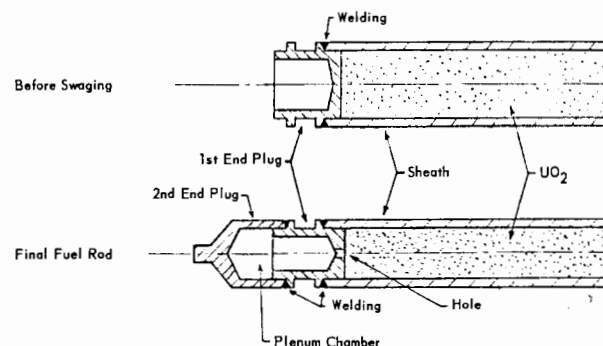


Figure 4. End plugs of swaged UO_2 fuel rod

Table 2. UO₂ densities and elongations for different percentage reductions in area per pass and number of passes

Reduction in area %	0	4	12	17.5	23	29	39	42.5	
Small reduction in area by one pass of swaging	Number of swaging passes	—	1	2	3	4	5	6	7
	UO ₂ density %	75.0	77.0	83.1	86.5	89.3	91.0	91.1	91.0
	Elongation %	0	0.4	1.0	3.0	9.0	19.8	39.0	46.0
Large reduction in area by one pass of swaging	Number of swaging passes	—	—	—	1	—	2	—	3
	UO ₂ density %	75.0	—	—	84.9	—	89.2	—	89.3
	Elongation %	0	—	—	5.0	—	20.2	—	48.0

Table 3. Results of hydraulic burst tests on stainless steel sheaths of swaged UO₂ fuel rods

Specimen No.	Stainless steel sheath	Dimensions		Burst pressure (P) kg/cm ²	Equivalent burst stress (σ_n) ^a kg/mm ²
		Outer diam (D) mm	Wall thickness (t) mm		
1	Cold-swaged	8.52	0.48	920	72.4
2	After cold-swaging, annealed at 300 °C for 1 h	8.54	0.49	885	68.3
3	After cold-swaging, solution-treated at 1 100 °C for 20 minutes	8.53	0.47	670	54.1
4	Hot-swaged at 1 000 °C	8.40	0.48	800	62.0
5	After hot-swaging at 1 000 °C, solution-treated at 1 100 °C for 20 minutes	8.37	0.47	610	48.2
6	Original sheath received	11	0.51	513	50.2
7	After receiving, solution-treated at 1 100 °C for 20 minutes	11	0.51	458	44.8

$$^a \sigma_n = \frac{D-2t}{2t} P$$

accommodate fission gases. The effects of various parameters were examined in connection with the prevention of sheath defects [5].

The following data were obtained on swaged fuel rods fabricated by the process described above. The maximum cold-swaged density of UO₂ was 93% of the theoretical. Variation of the density along the length of the fuel rod was within $\pm 0.4\%$. Variations of diameter and wall thickness of the fuel rod along its length were within ± 0.02 mm. Straightness was better than 0.25 mm/m. Helium leakage was determined as less than 1×10^{-8} atoms/cm³ s using a helium leak detector, CEC type 24-110 A. Autoclave tests in purified water at 300 °C and 87 kg/cm², showed weight changes of swaged fuel rods clad with 304 type stainless steel and Zircaloy-2 to be less than 0.005%. After dissolving out the UO₂ compact in nitric acid, a hydraulic burst test was performed on the stainless steel sheath. The results are shown in Table 3. The hydraulic burst test showed that, irrespective of heat treatment, swaged sheaths were stronger than the original ones (compare specimens Nos. 1 and 4 with No. 6; Nos. 2, 3, and 5 with No. 7).

The swaging was successfully carried out using stainless steel sheaths with a wall thickness as thin as 0.25 mm without any detectable defects.

FABRICATION OF HOLLOW TYPE UO₂ FUEL ELEMENT

The fabrication process for tubular UO₂ fuel elements was as follows.

An outer and inner sheath are placed coaxially with an end plug to make an annular space between them, the space is filled with UO₂ powder and another end plug sealed on. The hollow centre is filled by a mandrel and the assembly swaged; the mandrel is removed by melting. The mandrel material must be highly resistant to plastic deformation during swaging and fluid when molten. The former is necessary to concentrate the swaging effect on the UO₂ powder and the latter facilitates the removal of the mandrel after swaging. Various materials were studied and carbon steel coated with a layer of zinc alloy was found to be suitable.

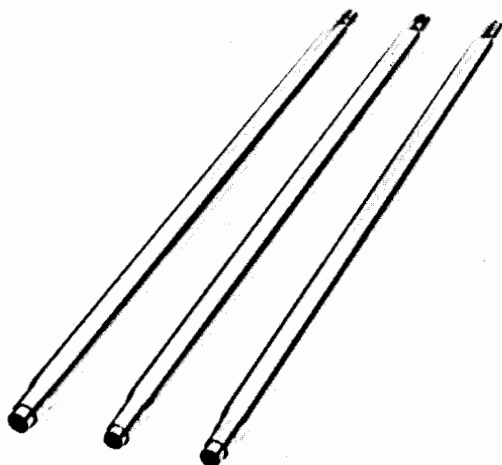
The end plug was designed to minimize the eccentricity of the fuel element. The essential point is controlling the respective elongation of the outer and inner sheaths and the mandrel.

The tubular UO₂ fuel element was successfully fabricated without any detectable sheath defects. Dimensions of the representative fuel element thus obtained were as follows: 36 mm in outer diameter, 23 mm in inner diameter, 0.4 mm in wall thickness of stainless

Table 4. Release rate of Xe and Kr gases

Isotope	Cold swaged UO ₂			Hot swaged UO ₂			Sintered UO ₂		
	28 °C %	100 °C %	Total %	28 °C %	100 °C %	Total %	28 °C %	100 °C %	Total %
⁸³ Kr	0.79	0.03	0.82	0.50	0.09	0.59	negigible		
⁸⁴ Kr	0.62	0.006	0.62	0.38	0.016	0.40			
⁸⁵ Kr	0.67	—	0.67	0.37	0.007	0.38			
⁸⁶ Kr	0.63	—	0.63	0.37	0.0025	0.37			
Kr total	0.66	0.014	0.67	0.39	0.018	0.41			
¹³¹ Xe	0.85	0.44	0.89	0.52	0.0018	0.55	0.082	0.063	0.14
¹³² Xe	0.66	0.02	0.68	0.40	0.01	0.41	0.045	0.035	0.075
¹³³ Xe	—	—	—	—	—	—	—	—	—
¹³⁴ Xe	0.71	0.0082	0.71	0.43	0.0085	0.44	0.011	0.0082	0.019
¹³⁵ Xe	—	—	0	—	—	0	—	—	0
¹³⁶ Xe	0.68	0.0055	0.68	0.41	0.0075	0.41	0.056	0.042	0.098
Xe total	0.70	0.015	0.72	0.43	0.009	0.43	0.019	0.014	0.033

steel sheath, 5.7 mm in thickness of the annular layer of UO₂ compact, and 800 mm in length. The density of the UO₂ compact was $91 \pm 0.5\%$ of theoretical. The maximum variation in thickness of the UO₂ layer was within ± 0.1 mm. Figure 5 shows a photograph of the hollow swaged UO₂ fuel elements.

Figure 5. Hollow swaged UO₂ fuel elements of 800 mm in length

IRRADIATION BEHAVIOUR

Two swaged UO₂ fuel rods and one sintered UO₂ fuel rod were irradiated in the Westinghouse Testing Reactor during Cycle 14 (25 May 1961 to 24 June 1961) and Cycle 15 (25 June 1961 to 17 July 1961). The thermal neutron flux at the fuel rod specimen was measured to be 2.28×10^{14} n/cm² s. The burn-up and heat generation rate per unit length were estimated to be 2 700 MWd/TUO₂ and 10-13 kW/ft, respectively, based on Co-Al dosimetry and caesium-137 analysis on fragmented UO₂. The result of post-irradiation examinations is outlined below.

The appearance and condition of the capsule and fuel elements were found to be normal in every respect.

The sheath of each fuel element was punctured by drilling, and the fission gases were removed at temperatures of 28 and 100 °C. Collected volumes of gas were 5.28, 2.50, and 1.03 cm³ for cold swaged UO₂, hot swaged UO₂, and sintered UO₂ fuel rod, respectively.

Mass spectroscopic analysis indicated that most of the collected gases were those contained in fuel rod specimens before irradiation. Release rates of krypton and xenon are shown in Table 4.

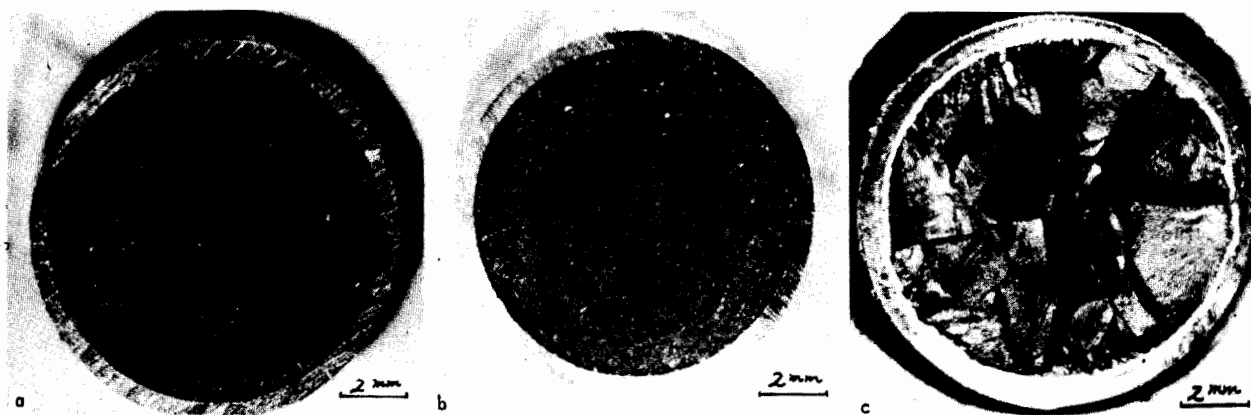


Figure 6. Cross section after irradiation
a: Cold swaged UO₂ fuel rod; b: Hot swaged UO₂ fuel rod; c: Sintered UO₂ fuel rod

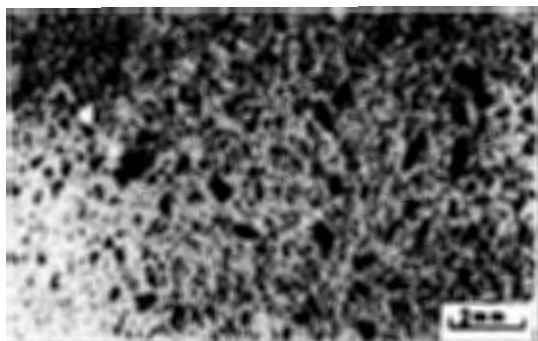


Figure 7. Vertical section of cold swaged UO_2 fuel rod (after irradiation)

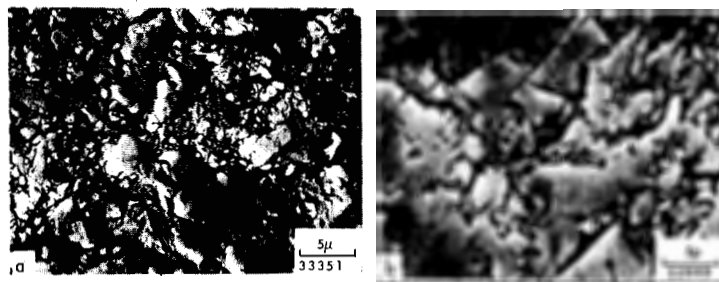


Figure 8. Electron micrograph of UO_2 portion near sheath in cold swaged UO_2

a: Before irradiation; b: After irradiation

Radial and circumferential cracks were observed in the cross section of the hot swaged UO_2 fuel, while a few radial cracks were observed in cold swaged UO_2 fuel (Fig. 6 a and b and Fig. 7). Sintered UO_2 pellets were much less resistant to thermal shock during irradiation compared to swaged fuel compacts (Fig. 6c). It is notable that sintering occurred in the UO_2 portion near the cladding, where the temperature during irradiation (estimated to be 400°C) might not be enough to give sintering phenomenon in out-of-pile tests (Fig. 8 a and b). Slight grain growth which occurred in large particles positioned in the central portion suggests that the centre temperature of the fuel rods was in the range between $1\,300$ and $1\,600^\circ\text{C}$ during the irradiation (Fig. 9).

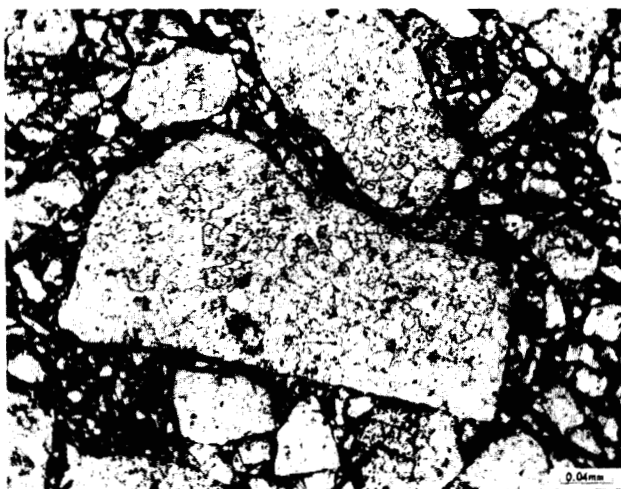


Figure 9. Microphotograph of central portion of cold swaged UO_2 (after irradiation)

The thermal conductivities of swaged UO_2 fuel rods were estimated to be in the range of 1.5 - 2 Btu/hr ft $^\circ\text{F}$ by measurement of irradiated specimens with a thermal comparator. Further irradiation tests at higher burn-up are in progress.

THERMAL SIMULATION TEST

The thermal behaviour of swaged UO_2 fuel rods at high temperatures near or at the melting point was

studied by a centre-line heating experiment. The temperature for the initiation of columnar grain growth was found to be $1\,900^\circ\text{C}$ using an optical pyrometer. In addition, the boundary between the molten zone and the solid zone was found to be along the interfaces of columnar grains of different shapes.

ACKNOWLEDGEMENT

We express our gratitude to Dr. H. Ohinouye, managing director of Mitsubishi Atomic Power Industries, Inc., and Mr. T. Oishi, managing director of Mitsubishi Metal Mining Co., who enabled us to conduct this work successfully.

We also wish to thank Mr. A. Masuda and Mr. K. Sugimoto for their advice and encouragement, and Dr. Y. Seki for conducting the irradiation test.

Appendix

THE VIBRATORY COMPACTION OF FUEL RODS USING SINTERED AND CRUSHED UO_2 POWDER CONTAINING BURNABLE POISONS

By A. Nishiyama, T. Kasamatsu and M. Yata*

Powder preparations

In a preliminary study, more than ten kinds of boron compounds such as BN, B_4C , TiB_2 , C_7B_2 , etc., were chosen and investigated for their applicability as a burnable poison in UO_2 pellets. These compounds were mixed in the range of 0.01 to 0.5% with ceramic grade UO_2 powder, pressed and sintered in hydrogen atmosphere. The amount of boron that remained in the sintered UO_2 fabricated under these conditions was found to be small. The borides of TiB_2 , ZrB_2 and CrB_2 , which have higher melting points and are more compatible with UO_2 , were chosen for mixing with UO_2 powder. These mixtures were pressed and sintered under a pressure of less than 10^{-4} mm Hg. This process resulted in a good retention of boron and a good reproducibility. Crushed powder from sintered pellets made by the above method was used for vibratory compaction. The sintered pellets were first crushed

* Itami Research Division, Sumitomo Electric Industries, Ltd., Itami.

Table A-1. Characteristics of the electromagnetic vibrator and results of vibratory compaction

Electromagnetic vibrator	Frequency: 10-2 000 cps. Acceleration: 75g Wave form: sine wave	
Compacted fuel rods	Cladding tube (304 L stainless steel)	Inside diameter: 10 mm Thickness: 0.4, 0.5 and 0.7 mm Length: 170 cm
	Powder size distribution	Particle size: — 5 + 10 55 wt% — 42 + 100 22 wt% — 325 23 wt%
	Mixture used	(a) Sintered and crushed UO ₂ not containing burnable poison (particle density: 10.7 g/cm ³) (b) Sintered and crushed UO ₂ containing 0.01-0.5% of TiB ₂ (c) Sintered and crushed UO ₂ containing 0.01-0.5% of ZrB ₂ (d) Sintered and crushed UO ₂ containing 0.01-0.5% of CrB ₂ (particle density: 10.6 g/cc)
	Compaction density obtained	(a) Fuel rods not containing burnable poison: 87-88% of theoretical (b) Fuel rods containing burnable poison: 86-87% of theoretical

and sieved to get the required amount of coarse powder. The remaining powder was then crushed and sieved into successively smaller particle size components. In this way powder with three particle-size ranges as shown in Table A-1 was obtained with a high yield.

Vibratory compaction of fuel rods

Table A-1 gives the results of vibratory compaction using an electromagnetic vibrator of which the characteristics are summarized. Compaction densities of 86 to 88% of theoretical were achieved in about 20 to 30 minutes. Almost the same results were obtained when all the powder was loaded at one time as when it was loaded incrementally. The local density variations of the compacted fuel were confirmed to be within $\pm 1\%$ of the theoretical density. No bending and deformation of the cladding tube and no scratches on the inside surface were found. Sintered and crushed UO₂, being angular and more flake-shaped than fused UO₂, had an inferior compactibility giving a 1% lower density.

Release of gases from vibrationally compacted fuels at high temperatures

By the use of a gas chromatograph, the degassing of the absorbed gas from the vibrationally compacted fuel at high temperatures was investigated. Only small amounts of gases were released from sintered and crushed UO₂ powder compared to the fused UO₂.

Discussion

The good stability at high temperatures of vibrationally compacted fuels containing burnable poison was confirmed. Although boride may possibly be decomposed at high temperatures by very small amounts of moisture and oxygen, it can be maintained in a stable state if high purity of helium and argon are used. We have not yet made a study of the redistribution of burnable poison where a sharp temperature gradient exists within the fuel as in an actual reactor, but we are making out-of-pile thermal simulation tests in which a fuel rod is centrally heated. It is planned to confirm the applicability of such fuels by irradiation tests.

REFERENCES

1. Doi, H., Takashima, A., Suehiro, Y., and Ito, T., in *Powder Metallurgy in the Nuclear Age*, Plansee Proceedings 1961 (Benesovsky F., ed.) p. 83, Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tyrol (1962).
2. Doi, H., and Ito, T., *J. Nucl. Mater.*, 11, 94 (1964).
3. Akimoto, Y., Suzuki, T., and Ito, T., in *Ceramic-Matrix Fuels Containing Coated Particles*, Proceedings of a Symposium held at BMI 1962, TID-7654, 385 (1963).
4. Honda, Y., and Takahashi, S., *Journal of the Japan Institute of Metals*, 27, 357 (1963).
5. Yokosuka, M., Takahashi, S., Honda, Y., and Seki, Y., in *Fuel Element Fabrication*, 2, 55, Academic Press Inc., New York (1961).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/843 Japon

Fabrication d'éléments de combustible étampés de UO_2 en barres pleines et creuses et leur comportement sous irradiationpar S. Takahashi *et al.*

La méthode de la fabrication d'éléments de combustible étampés de UO_2 , en barres pleines ou creuses, a été mise au point en vue d'obtenir un comportement déterminé sous irradiation. On a pris comme matière première du UO_2 en poudre à haute densité préparé par le traitement de diuranate d'ammonium. La précipitation de ce dernier doit se faire dans des conditions déterminées: les oxydes à plus forte teneur en oxygène (UO_3 et U_3O_8) réagissent dans l'hydrogène à des températures relativement basses, 1 200-1 750 °C.

Pour réaliser le compactage et la liaison au cours de l'étampage, la réduction à chaque passe doit être faible et le nombre de passes élevé. On a utilisé une machine à étamper avec des séries successives de matrices en tandem afin d'accroître l'effet d'étampage. Les barres de combustible étampées à froid avaient une densité maximale égale à 93% de la densité théorique. Elles étaient rectilignes avec un écart inférieur à 0,25 mm/m, tandis que les variations de diamètre n'excédaient pas $\pm 0,02$ mm. L'épaisseur minimale du gainage en acier inoxydable était 0,25 mm. Les résultats des essais d'éclatement et des essais à l'autoclave faits sur des gaines en acier inoxydable et en Zircaloy-2 de barres pleines de combustible UO_2 étampées n'étaient pas inférieurs à ceux des gaines avant l'étampage.

La fabrication de combustible UO_2 en barres creuses s'est faite en remplissant l'espace annulaire entre deux tubes concentriques avec UO_2 en poudre, en insérant un mandrin au centre, en étampant l'assemblage et en enlevant finalement le mandrin. Des éléments étampés en barres creuses ayant 36 mm de diamètre extérieur et 800 mm de long ont été fabriqués sans que la gaine subisse aucun dommage. La densité de UO_2 compact était $91 \pm 0,5\%$ de la valeur théorique. La variation d'épaisseur de la couche annulaire de UO_2 compact n'excédait pas $\pm 0,1$ mm.

Un essai d'irradiation des barres de combustible étampées à froid et à chaud a été fait avec un taux de production de chaleur de 10-13 kW/ft et un taux de combustion de 2 700 MWj/t UO_2 . Les barres de combustible étampées ont offert une grande résistance au choc thermique sous irradiation. Les températures pendant l'irradiation étaient 1 300-1 500 °C au centre et 55 °C à la surface des barres. Le frittage de UO_2 a été observé même dans la partie voisine de la gaine, où la température pendant l'irradiation pourrait n'être pas suffisamment haute pour provoquer normalement le frittage. Le comportement des barres de combustible UO_2 aux hautes températures, au

point de fusion ou près de ce point, a été étudié hors pile par des expériences de chauffage à la ligne centrale.

En appendice, on décrit des recherches sur une technique de compactage par vibration de poudre de UO_2 obtenue par broyage de pastilles frittées contenant des poisons combustibles.

A/843 Япония

Разработка стержневых и полых штампованных тепловыделяющих элементов из двуокиси урана и поведение их при облученииД-р Ш. Такахаши *et al.*

Процессы изготовления стержневых и полых штампованных тепловыделяющих элементов из двуокиси урана были разработаны в связи с изучением их поведения при облучении.

Очень плотная порошкообразная двуокись урана приготавливалась в виде топлива при помощи процесса ADU. Было необходимо осаждение ADU в особых условиях, тогда как сжигание высших окислов (UO_3 и (или) U_3O_8) проводилось при сравнительно невысокой температуре 1200—1750° C.

Средством осуществления эффекта штамповки, включая плотную упаковку и связь между частицами, является малое восстановление на поверхности при каждом проходе ковочной машины и большое число проходов при данном общем восстановлении. Для увеличения эффекта штамповки была использована ковочная машина, в конструкции которой предусматривалось наличие последовательного набора двойных пуансонов. Для топливных стержней, полученных методом холодной штамповки, максимальная плотность составила 93% теоретической. Прямолинейность была лучше 0,25 мм/м. Изменения диаметра были в пределах $\pm 0,02$ мм. Минимальная толщина слоя нержавеющей стали на стержнях составляла 0,25 мм. Результаты испытаний на разрыв и в автоклавах оболочек из нержавеющей стали и циркалоя-2 на штампованных топливных стержнях из двуокиси урана показали, что эти оболочки были не хуже, чем до штамповки.

Процессы изготовления полых тепловыделяющих элементов из двуокиси урана состоят в заполнении кольцевого пространства между наружной и внутренней трубками порошкообразной двуокисью урана, после чего необходимо вставить оправку в центр полого пространства, протамповать сборку и, наконец, удалить оправку. Полые штампованные тепловыделяющие элементы наружным диаметром 36 мм и длиной 800 мм изготавливались без каких-либо дефектов в покрытиях. Плотность прессованной двуокиси урана составляла $91 \pm 0,5\%$ теорети-

ческой. Максимальное отклонение толщины кольцевого слоя прессованной двуокиси урана было в пределах $\pm 0,1$ мм.

Эксперименты по облучению холодно- и горячештампованных тепловыделяющих элементов проводились при скорости выделения тепла 10—13 квт/фут и выгорании 2700 Мвт·сутки/т двуокиси урана. Штампованные топливные стержни оказались очень устойчивыми по отношению к тепловому удару во время облучения. Температуры во время облучения составляли 1300—1500°С в центре и 55°С на поверхности. Спекание наблюдалось даже в части двуокиси урана поблизости от оболочки, где температура в момент облучения не может быть достаточной, чтобы вызвать явление спекания в точном смысле этого слова. Поведение топливных стержней из двуокиси урана при высоких температурах, близких к точке плавления или в точке плавления, изучалось в эксперименте с нагревом по оси вне реактора.

В приложении приведено описание исследований метода вибрационного уплотнения с использованием дробленого порошка двуокиси урана, получаемого из спеченных таблеток, содержащих выгорающие поглотители.

A/843 Japon

Producción de elementos combustibles de UO_2 en forma de barra y de tubo por forja rotativa y estudios sobre su comportamiento frente a la irradiación

por S. Takahashi et al.

Se han desarrollado procesos de fabricación por forja rotativa de elementos combustibles de UO_2 en forma de barra y de tubo y se ha estudiado su comportamiento frente a la irradiación.

Como material de alimentación se utilizó polvo de UO_2 de alta densidad, obtenido por el procedimiento ADU. Fue necesario precipitar el ADU en condiciones controladas. Por otra parte, la sinterización en hidrógeno de los óxidos superiores (UO_3 y/o U_3O_8) se efectuó a las temperaturas relativamente bajas de 1 200-1 750 °C.

Para conseguir por forja rotativa un empaquetamiento denso y la soldadura de partículas hacen

falta reducciones pequeñas de área en cada paso y gran número de pasos para lograr la reducción total necesaria. Se empleó una máquina de forja rotativa diseñada para operar con una serie de matrices en tandem para aumentar el efecto de forja. El 93% de la densidad teórica fue la máxima densidad obtenida con barras combustibles forjadas en frío. La rectitud de las barras fue superior a 0,25 mm/m. La tolerancia en diámetro de $\pm 0,02$ mm. El espesor de pared mínimo conseguido por forja rotativa para el caso de barras y acero inoxidable fue de 0,25 mm. Los resultados de los ensayos de rotura por presión interna y en autoclave efectuados sobre barras combustibles de UO_2 de forja rotativa con vainas de acero inoxidable y Zircaloy-2 fueron comparables a los obtenidos con las vainas en estado de recepción.

El proceso de fabricación de los elementos combustibles de UO_2 de tipo tubular consistió en llenar el espacio anular entre los tubos exterior e interior con polvo de UO_2 , insertar un mandril en el hueco central, efectuar un forjado rotativo del conjunto y finalmente sacar el mandril. Se fabricaron elementos combustibles de tipo anular de 36 mm de diámetro exterior y 800 mm de longitud sin defectos en la vaina. La densidad del UO_2 compactado fue $91 \pm 0,5\%$ de la densidad teórica. La tolerancia en el espesor del espacio anular fue de $\pm 0,1$ mm.

Se realizó un ensayo de irradiación sobre barras combustibles obtenidas por forja rotativa en frío y en caliente con un flujo calorífico de 10-13 kW/ft y hasta un grado de quemado de 2 700 MWd/t UO_2 . Las barras combustibles de forja rotativa presentaron una gran resistencia al choque térmico durante la irradiación. Las temperaturas durante la irradiación fueron de 1 300-1 500 °C en el centro y de 55 °C en la superficie. Se observó sinterización del UO_2 incluso en la porción cercana a la pared, donde la temperatura durante la irradiación no debía ser suficiente para producir fenómenos de sinterización en un proceso normal. El comportamiento de las barras combustibles de UO_2 a altas temperaturas, en el punto de fusión o próximas a él, se estudiaron mediante un experimento de calentamiento lineal central fuera de pila.

Se describen en un apéndice las investigaciones sobre la técnica de compactado vibratorio empleando polvo de UO_2 procedente de la molienda de pastillas de UO_2 que contenían venenos combustibles.

Ceramic-coated particle nuclear fuels

By R. W. Dayton,* W. V. Goeddel** and W. O. Harms***

Ceramic-coated particle nuclear fuels consist of small particles of the fuel compound, each with an impermeable pyrolytic carbon (PyC) or ceramic coating, usually dispersed in a graphite or ceramic matrix. The coatings protect the fuel from corrosion, protect the matrix from fission-recoil damage, and greatly reduce the release of fission products. These fuel materials are most useful in gas cooled reactors [1] where the ability to retain fission products in nonmetallic fuel elements at temperatures approaching 1 400 to 1 500 °C is a most important advantage.

The major problems associated at present with these fuel materials are the deposition of impermeable coatings and the prevention of failure of the coatings in fabrication or service. These problems have been studied for the USAEC during the past four to six years primarily at Battelle, General Atomic, and Oak Ridge National Laboratory. Various types of ceramic coated particle fuels for possible use in a number of reactor concepts have been studied at Battelle. Pyrolytic-carbon coated fuels designed for specific reactor applications have been studied at General Atomic and Oak Ridge.

Fabrication and use of coated particle fuels are described in this paper.

DESIGN OF COATED PARTICLES

To be most useful in gas cooled reactors, coated particle fuels should offer a high degree of fission product containment throughout the fuel life. It is therefore important that the coated particle be designed to accommodate irradiation and thermal effects that might otherwise lead to coating failure with attendant release of the accumulated fission products. The primary types of failure to be considered are cracking of the coating and diffusion through the coating.

Cracking of coatings can result from the stresses generated during irradiation [2]. The most significant contributor to coating stress is probably fission product induced expansion of the fuel particle. Both oxides [3] and carbides [4] show significant expansions with high burn-up, and it has been estimated [2] that expansion of carbide fuel particles could result in tensile stresses in pyrolytic carbon coatings of over 7 000 kg/cm². The second most important cause of

coating stress is the occurrence of dimensional changes in the coating as a result of fission recoil and neutron damage. For example, fast neutron exposure at elevated temperature results in contraction of pyrolytic graphite in the direction parallel with the layer planes (circumferentially on the coated particles) and expansion of the interlayer spacing [5]. The inner 10-15 μ of the coating is subjected to intensive fission recoil exposure resulting in appreciable dimensional changes in both pyrolytic carbon [2] and oxide [6] coatings.

Other contributors to coating stresses include the pressure exerted by the accumulation of gaseous fission products and thermal effects such as self-heating effects and differential expansion of the particle and coating. Fission gas pressure can result in moderate stresses, while the stresses from thermal effects are generally small [2, 7].

Coated particles should be designed to minimize the stresses from these various effects. Internal porosity, in either the particle or the inner layers of the coating, can be used to accommodate expansion of the particle and furnish void volume for the fission gases. Sacrificial layers in the coating adjacent to the particle can be used to attenuate fission recoils. Laminations can be incorporated in the coatings to interrupt crack propagation.

Diffusional processes can lead to the loss of metallic fission products as well as uranium and thorium from pyrolytic-carbon coated particles. Such failures of uncracked coatings can limit their operational temperature. Barriers such as metaloxide layers in pyrolytic-carbon coatings may be used to decrease this diffusional failure.

These considerations indicate that the following design features will help coated particles to retain fission products over long fuel lives: sacrificial fission-recoil catching layers, internal porosity, laminations (multilayers), and diffusional barriers. Physics considerations dictate particle sizes in the range of 100 to 1 000 μ , and the coatings should be several recoil ranges, or 50-100 μ thick for strength. A spherical shape is desirable to avoid stress concentrations at the particle coating interface.

FABRICATION OF CERAMIC-COATED PARTICLE FUELS

Choice of materials

Designers of currently interesting gas-cooled reactors contemplate the use of pyrolytic-carbon coated

* Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio.

** General Atomic Division, General Dynamics Corporation, San Diego, California.

*** Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

uranium and thorium carbide or oxide particles dispersed in a graphite matrix. Consequently, this combination of materials has been studied extensively and will be discussed at length in this paper.

There are reasons why beryllia and alumina coatings are also of interest, so these materials have been studied and will be discussed.

Magnesia and stabilized zirconia coatings, and beryllia matrices, while having certain interesting characteristics, have not yet been studied enough to warrant a report on them at this time.

Fabrication of fuel particles

Oxide particles of UO_2 or $(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2$ have usually been prepared by more or less conventional methods [8] involving prepressing, granulation, spheroidization, and sintering of sinterable powders. The porosity of the final oxide particle can be controlled. Plasma-arc processes [9] have been used also, but are less fully developed. More recently a sol-gel process was developed for preparing high-density spherical particles of ThO_2 and $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$. This process, which is described in detail elsewhere in the proceedings of this conference [10], involves the jet spraying of oxide sols into an appropriate liquid medium where, during settling, the droplets are spheroidized and dried. Calcining to 1 200 °C produces essentially fully dense particles.

Carbide particles of UC_2 or $(\text{Th}, \text{U})\text{C}_2$ have been prepared by heating granulated particles composed of powdered UO_2 , ThO_2 (if desired), and carbon in a bed of graphite flour [11, 12]. Following conversion of the oxides to carbide in vacuum at 1 900 to 2 100 °C, the particles are melted at about 2 450 °C for densification and spheroidization. The graphite flour prevents the particles from sticking together and, after cooling, the particles can be easily separated from the graphite flour by screening.

A modification of the oxide-sol-gel technique described above is under development for preparing carbide particles [10]. In this modification, carbon black is added to the oxide sol before jet-spray spheroidization and conversion sintering is carried out at about 1 750 °C in vacuum.

Coating of fuel particles

Pyrolytic carbon coatings

The most popular means of applying pyrolytic carbon coatings to fuel particles has been the fluidized bed, vapor-phase coating technique [2, 11-16]. In this process, the particles are levitated in a stream of gas within a heated tube. Hydrocarbons such as acetylene and methane are usually the source of carbon, while argon and helium may be used as diluents to furnish sufficient gas flow for fluidization. The coaters may be constructed of Mullite for coating at temperatures up to 1 400 °C [16], while graphite is used for higher temperatures [12]. Typical kinds of apparatus used for the fluidized bed coating of particles with pyrolytic carbon have been described [12, 16]. At 1 400 °C and at 0.10 to 0.25 atm partial pressure of methane,

coating rates of 8-12 μ/h are obtained [12]. Higher rates up to 50 μ/h are obtained from acetylene [16]. The coating temperature of 1 400 °C is often used; much higher temperatures have been found to cause uranium contamination of the coating [16].

The properties of the pyrolytic carbon deposits vary with coating conditions, especially temperature and hydrocarbon partial pressures. The microstructure is characterized from polished cross sections as laminar or columnar depending on whether the apparent grain boundaries* as seen in a polarizing microscope run circumferentially or radially. Laminar deposits are generally produced at higher partial pressure and at lower temperatures. Both laminar and columnar coatings are impermeable. When deposited at very high rates, coatings are permeable and less dense.

Pyrolytic-carbon coated particles have been subjected to many types of tests before irradiation. Typical tests that are performed routinely to evaluate the coating quality include determinations of crushing strength and thermal stability, and performance of microstructural examinations. The tests normally used to evaluate the freedom from uranium contamination and initial integrity of the coated particles include alpha counting, acid leaching, and neutron activation tests for fission gas release. These tests show, for well prepared materials, that uranium contamination is a few ppm or less, and fission gas loss in the activation analysis is typically 0.01 to 1 ppm. It should be noted, however, that high initial quality does not guarantee good irradiation performance.

Alumina coatings

Coatings of alumina up to 150 μ thick have been deposited on uranium particles by the hydrolysis of aluminum chloride vapor in a fluidized-bed reactor, in which the reactants are mixed while in contact with the particles [17]. Temperatures of deposition have ranged from 500 to 1 400 °C.

The coating properties depend strongly upon the temperature of deposition [7]. If the deposition temperature is below about 1 000 °C, the coatings are permeable, soft, weak and of low density.

Coatings deposited at 1 000 °C and higher temperatures have the density and hardness of sapphire and are strong and impermeable. Coatings deposited at 1 000 °C appear to consist of submicron grains of alpha alumina in an amorphous alumina matrix. At deposition temperatures of 1 300 to 1 400 °C, the deposits consist entirely of alpha alumina having a crystallite size nearly as great as the thickness of the coating. Owing to the large crystallite size, they are somewhat weaker than coatings deposited at 1 000 °C.

Alumina coatings deposited in the 1 000 to 1 400 °C temperature range are highly protective. Urania cannot be leached from the cores of the particles; surface contamination as low as 1 ppm can be achieved; and fission gas loss in an activation analysis involving heating at 1 300 °C is typically 0.01-1 ppm.

* The true crystallite size is much smaller than the appearance under the polarizing microscope would indicate [7].

Beryllia coatings

Beryllia coatings are prepared by the vapor-phase hydrolysis of beryllium chloride in a fluidized-bed reactor having a design similar to that used for depositing alumina. High temperatures are necessary to deposit dense beryllia coatings, those laid down at 1 100 °C and lower temperatures being porous and permeable. Deposits prepared at 1 400 to 1 500 °C are dense and impermeable. Rough deposits of pure BeO are prepared at 1 400 °C, a temperature of 1 500 °C being necessary to make smooth deposits [18].

Beryllia coatings deposited at 1 500 °C are weak because they have a relatively large grain size, the grains taking up the full thickness of the coating. Stronger coatings appear to be necessary to resist failure in radiation, so grain refining additions are being studied currently to determine whether these will promote the deposition of smooth, impermeable, and strong beryllia coatings.

Fabrication of dispersions

Satisfactory fabrication of graphite-base dispersions of coated particles depends on avoiding the cracking of coatings, while obtaining good density and strength. This can be done either by modifying standard procedures or by using special fabrication methods such as hot pressure baking or pelletizing. Suitable fabrication of sinterable oxide-matrix dispersions depends also on allowing unhindered shrinkage of the matrix, and this has been achieved only by pelletizing methods.

Conventional methods

Graphite shapes are conventionally fabricated by mixing coke filler with pitch binder, molding or extruding, heat treating to about 2 800 °C for graphitization, and, finally, machining to size. Uranium may be incorporated by merely adding the metal or oxide powder to the coke-pitch mixture. The conventional methods require modification if coated particles are used, since the coatings are damaged by both the graphitization and machining operations, and normal mixing methods often crush particles [7]. The simplest process modifications include using greater care in mixing, employing a lower heat-treatment temperature, which results in poorer physical properties in the matrix graphite, and leaching after machining to remove exposed fuel from damaged particles. Fortunately, more satisfactory techniques have been developed for the fabrication of graphite-matrix fuel bodies containing coated particles.

Hot-pressure baking

A pressure-baking process was developed at General Atomic [19] for the preparation of graphite-matrix fuel compacts containing coated particles. A mixture of a graphite flour filler, coated particles, and pitch as a binder is hot-pressure baked at about 750 °C and 300 kg/cm². Pressure is applied after the pitch softens to avoid cracking the particle coatings. The use of graphite flour rather than coke particles avoids the necessity of using high graphitizing temperatures to

achieve good graphite properties in the compacts, since most of the matrix material has been previously graphitized. By maintaining the pressure during carbonization of the binder, high matrix densities of 1.9 g/cm³, and accompanying high strengths and thermal conductivities are obtained [19]. The final step consists of heating for 2 h at 1 800 °C, under which conditions severe uranium migration in the coatings does not occur. Even lower baking temperatures have been used [15].

Close dimensional control of complex shapes is also achieved, so that no machining is required. This pressure baking process therefore avoids two disadvantages of conventional processes and yields fuel bodies with good physical properties.

Pelletizing methods

Dispersion elements having improved properties can be made by pelletizing methods [20]. Pelletizing is accomplished by intermittently spraying the coated particles in a rotating, gently heated drum with a slurry of the matrix materials. When the proper proportion of matrix material has been applied the pellets are pressed and fired.

The advantages of the pelletizing methods are: the nearly ideal particle distribution of the dispersions, the higher density and strength achievable because higher forming pressures can be used without cracking coatings, and the fact that good dispersions can be made of coated particles in sinterable matrices by coating the particles first with a layer of material which can be burned away after pressing and before sintering, thus allowing unhindered shrinkage during sintering.

Using the pelletizing method, dispersions in oxide and graphite matrices have been made that have relatively high density and good strength and do not contain any cracked coated particles.

PERFORMANCE OF CERAMIC-COATED PARTICLE FUELS

The suitability of coated particle fuels for service in gas-cooled reactors depends to a major extent on fission product retention. Because fission product retention is important, not only in itself but also as an indicator of the quality of the particle coatings, the performance of coated particle fuels has been measured largely in terms of how well they retain fission products.

Determinations of fission product retention have been made in two ways: by neutron activation in laboratory tests to determine the inherent ability of particle coatings to retain fission products on subsequent heating and by radiation tests to determine the ability of the particle coatings to continue to retain fission products after high burn-up of the fuel.

Laboratory testing

Fission-gas retention

The rates of diffusion of xenon have been measured in pyrolytic carbon and oxide coating materials by

Table 1. Fractional release of fission products from coated particles heated 100-120 h at 1 150 °C [25]

Core material	Coating description	Fission product release, ppm					
		⁹⁵ Zr	¹⁴¹ Ce	¹⁴⁰ Ba	¹⁴⁷ Nd	¹³¹ I	¹³⁵ Xe
UC ₂	55 μ of columnar PyC	7	300	3 000	2 000	40	2
UO ₂	61 μ of columnar PyC	^a	3 000	7 000	7 000	7 000	^a
UC ₂	39 μ of porous PyC plus 69 μ of columnar PyC	6	70	1 000	800	60	4
UO ₂	42 μ of dense Al ₂ O ₃	2	0.08	0.6	0.3	0.1	0.09

^a Released activity too low for accurate determination.

charging the surface of the coating samples with fission recoils and then determining the diffusion of xenon from the samples [21, 22] during subsequent heating. The values for the apparent diffusion coefficient were low between 900 and 1 500 °C for alumina, beryllia and columnar pyrolytic carbon. *D* values for laminar pyrolytic carbon were three to four orders of magnitude higher.

On the basis of these data, one can calculate [7] that loss of fission gas by diffusion through uncracked coatings would be insignificant except possibly for laminar pyrolytic-carbon coatings at the highest temperatures. This estimate has been confirmed; fission gas loss from uncracked coated particles is low at temperatures of at least 1 400 °C. Essentially complete retention of fission gases can therefore be achieved if cracking of particle coatings can be prevented.

Volatile fission-product retention

Some of the moderately volatile fission products have been found to diffuse through pyrolytic-carbon coatings. In some early studies of pyrolytic-carbon coated particles in which the release of fission gas was low, indicating little if any cracking of the coatings, moderate to large release of barium, tellurium, iodine and silver was found between 1 000 and 1 700 °C [23, 24]. Some recent data given in Table 1 show the relatively high release of barium and iodine and also indicate that cerium and neodymium can be lost in large amounts through pyrolytic carbon coatings [25]. The same table indicates that alumina coatings retain these fission products.

Although some fission products diffuse through pyrolytic carbon coatings, they may not present a severe reactor operating problem, for present indications are that the most hazardous of these fission products, barium-140, is fairly effectively trapped by the graphite matrix of the fuel elements. Studies of the effectiveness of this trapping are in progress to determine whether it provides adequate control of fission product release.

The use of barrier layers in the coating may also provide control of fission product release. One potentially suitable type of barrier material is a layer of an oxide under the pyrolytic carbon coating. In recent studies [26], a 31 μ layer of BeO under a 72 μ pyrolytic carbon coating reduced the loss of barium-140 by factors of between 10 and a 100 times.

Irradiation testing

Pyrolytic-carbon coated particle fuels

Extensive irradiation testing of pyrolytic carbon coated carbide fuel particles, both in the unsupported condition and as fabricated in graphite matrices, has been performed. These studies have included a wide variety of coating types with respect to microstructure (various laminar, columnar, and multiple layers), deposition conditions, and thickness; have included fuelled graphite specimens representative of various fabrication techniques and fuel loadings, and have used irradiation conditions designed to simulate gas cooled reactor operating conditions such as temperature, thermal cycling, and burn-up [12, 15, 23, 24]. Performance has been assessed primarily in terms of the fission-gas release characteristics and the results of post-irradiation examinations by visual, metallographic and acid leaching techniques.

Tests on unsupported coated particles have established rather conclusively that nominal coating thicknesses of about 100 μ are necessary for satisfactory performance of monolithic coatings on approximately 200 μ dense UC₂ particles [23]. This fact is particularly evident at low temperatures [27]. Some results showing the effect of coating thickness are given in Table 2.

Table 2. Results of irradiation tests on PyC coated UC₂ particles showing effect of coating thickness and structure [23, 27]

Coating structure	Average coating thickness, μ	Approximate temperature, °C	Burn-up, at. % of U	Cracked coatings, %	¹³⁵ Xe release, ppm
Laminar	100	1 370	6	2-4	^a
Columnar	100	1 150	5	1-2	^a
Columnar	50	1 370	6	52	^a
Duplex	100	1 150	5	0.3	^a
Columnar	57	20	0.02	^a	360
Columnar	66	20	0.1	^a	1 200
Columnar	90	20	0.8	^a	4
Columnar	113	20	3.8	^a	0.0001

^a Not determined.

Strength of the coated particles has been shown to be a direct function of coating thickness and presumably accounts in large measure for the correlation cited. Irregular coated particles, such as doublets or "dumb-bells", and those for which the particles are nonspheroidal with relatively sharp edges also have



Figure 1. Photomicrograph showing mode of failure in laminar pyrolytic-carbon coatings on UC_2 particles

(Metallography by E. L. Long, Jr., ORNL) ($\times 100$)

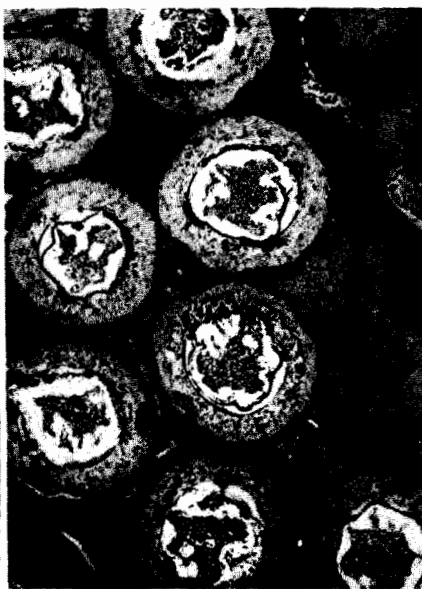


Figure 2. Duplex pyrolytic-carbon coated UC_2 particles after 26 at.% uranium burn-up at 815 ° to 925 °C

(Metallography by E. L. Long, Jr., ORNL) ($\times 40$)

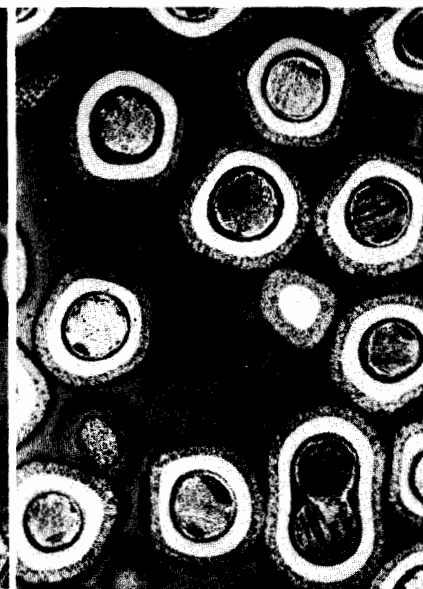


Figure 3. Triplex pyrolytic-carbon coated UC_2 particles after 20.6 at.% uranium burn-up at 1 370 °C

(Metallography by E. L. Long, Jr., ORNL) ($\times 40$)

exhibited inferior performance, at least for monolithic coatings [23].

The mode of failure of laminar coatings is shown in Fig. 1. Apparently, interactions within the recoil range in the coating generate tensile stresses by causing shrinkage of the pyrolytic carbon. Cracks appear to propagate easily in such a monolithic coating, and complete penetration as shown in Fig. 1 ultimately occurs. The tendency for the carbide particles to swell or flow into the cracked regions is to be noted. The particle shown in Fig. 1 was part of a sample that had undergone 8.5 at.% uranium burn-up, the first half of which was at 1 200 °C. A 4 min thermal cycle to about 1 750 °C occurred after approximately 1 at.% uranium burn-up, and the ratio of release rate to birth rate (R/B) for krypton and xenon increased by two orders of magnitude from initial values which were of the order of 10^{-5} . After about 4 at.% uranium burn-up, the specimen temperature was cycled four times from 1 200 °C to as low as 740 to 640 °C, whereupon it was found that the R/B ratio increased by a factor of about 3 after each cycle. Similar behaviour after thermal cycling has been observed for a variety of monolithic coatings, indicating that possibly the stresses associated with thermal cycling and increases in fission gas pressure cause crack penetrations of partially cracked coatings.

Improved performance has been demonstrated by multilayer coatings. The first observation was of duplex coatings composed of an inner layer about 25 μ thick and an outer columnar layer about 75 μ thick. A photomicrograph of duplex-coated UC_2 particles after 26 at.% uranium burn-up (13 at.% at

815 °C followed by 13 at.% at 925 °C) is shown in Fig. 2. Spearhead-type cracks started but did not propagate past the "crack stopping" interface between the two coating layers. Particle swelling and interaction with the inner layer occurred, but less than 0.5% of the coatings had cracked as shown by visual observation and acid leaching. The R/B values for krypton-87 and xenon-133 after the 26 at.% burn-up were 1.5×10^{-5} and 3×10^{-4} , respectively.

Outstanding performance has been demonstrated for multilayer coatings in which the inner layer had a porosity of 50% or more. A two-layer coating [27], in which the porous layer was 40 μ thick and the second layer was columnar and 70 μ thick, showed no failures after 3.5 at.% uranium burn-up in an ambient temperature irradiation or after 5.5 at.% uranium burn-up at 815 °C. Another two-layer coating in which the outer layer was laminar showed no failure metallographically after 8.5 at.% uranium burn-up at 600 °C [2].

Three-layered pyrolytic-carbon coatings consisting of an inner porous layer, followed by a laminar layer, and finally by a columnar layer, have been tested [13] with no detectable failures at 1 120 °C to 15 at.% uranium burn-up, with many severe thermal cycles between 925 and 1 315 °C after 12 at.% uranium burn-up at 1 120 °C; at 1 370 °C to 20.6 at.% uranium burn-up; and at 1 370 °C to 24.0 at.% uranium burn-up with severe thermal cycles. The R/B values were of the order of 10^{-5} and were constant, except for a slight temperature dependence. The release rates observed were consistent with those to be expected from diffusion of fission gases generated in the coatings

by uranium present as a contaminant and detected before irradiation by alpha counting. Microscopic observation of the coated particles after the 1 370 °C test revealed no detectable change owing to the irradiation as shown in Fig. 3. It is to be noted that not even doublet particles were damaged after the 20.6 at.% uranium burn-up. Under similar conditions, coatings without the inner porous layer have exhibited spearhead type cracks and more or less complete coating failures. Apparently, the porous layer is of such a low structural quality that fission recoils do not effect the changes that result in generation of tensile stresses in denser coatings. In addition, it provides extra volume for the containment of fission gases.

There is some evidence [27] that pyrolytic-carbon-coated oxide-fuel particles can operate satisfactorily under gas cooled reactor conditions. A specimen of 92% dense UO₂ particles, 200 μ in diameter, pre-coated with 5 μ of dense Al₂O₃ to seal pores, and finally coated with 118 μ of columnar pyrolytic carbon, has been irradiated at 815 °C to 7 at.% uranium burn-up, with several thermal cycles to ambient temperatures, and at 1 050 °C to at least 6.5 at.% uranium burn-up, with several cycles to 600 °C and to ambient temperature. No failures were detected under these conditions. These results show the potential afforded by carbon-coated oxide-fuel particles as well as, possibly, the merit of providing a still larger void volume through the use of relatively porous particles.

Irradiation tests on fuelled graphite specimens that contain pyrolytic-carbon coated particles have shown that the performance is, for the most part, similar to or only slightly inferior to that for coated particles in the unsupported condition [23]. Coating damage during fabrication is thought to be the major contributor to any inferior behaviour.

In summary, it has been established that certain types of carbon coated carbide and oxide fuel particles offer the potential of satisfactory performance in non-purged, unclad fuel elements for gas cooled reactors at temperatures as high as 1 370 °C and heavy metal burn-ups to 20 at.%, even with severe thermal cycling. Design features most conducive to satisfactory performance include use of minimum coating thickness of about 100 μ, deposition of multilayer coatings (duplex or triplex) with the inner layer (porous type shows great promise) thick enough to absorb damage from recoils and with a physical separation between layers for crack stoppage, and employment of a spheroidal particle shape to minimize stress intensification. Recent results from carbon coated, porous UO₂ particles are encouraging.

Alumina coated particle fuels

Early irradiation studies carried out to 3 at.% uranium burn-up showed [15] that alumina coatings failed only at temperatures below 500 °C. The low temperature failure, which occurs in just a few hours of irradiation, is attributed to fission fragment induced swelling of the fuel and coating. At elevated

temperatures plastic deformation or damage annealing apparently reduces the coating stress enough to prevent failure.

Recent data show that the combination of a thicker alumina coating and a porous urania particle solve the problem of rapid low temperature failure. Alumina coatings 60 μ thick on 80% dense 127 to 200 μ urania particles did not fail in tests at low temperature to over 3 at.% burn-up. Apparently, there is enough plasticity of urania under the influence of irradiation to accommodate the fission fragment induced expansions of core and coating by collapse of the pores in the urania, without developing excessive stress in the 60 μ coatings. Neither 60 μ thick coatings nor porous fuel particles alone can solve the problem.

Porosity is also beneficial at a high temperature when tests continue for a long time. The data in Table 3 [27] show that in tests at 850 °C to a burn-up

Table 3. Results of irradiations of alumina coated 127 μ urania particles at 850 °C to a burn-up of 6% of the uranium atoms [27]

Alumina coating description	Urania-particle density, % of theoretical	¹³⁵ Xe release, ppm
42 μ dense	98	31
42 μ dense	98	13
47 μ dense	92	0.45
43 μ dense	83	0.65
8 μ dense; 18 μ porous; }	98	0.91
28 μ dense		

of 6 at.% uranium the only materials that did not fail were those in which either the urania or a layer in the alumina coating was porous. The fully dense samples that failed did not do so until burn-up exceeded 4 to 5 at.%. While failure may in this case also be caused by growth of the core, the behaviour is rather thought to indicate that the porosity reduces fission gas pressure and, therefore, coating stress.

At a temperature of 1 100 °C, alumina coatings even as thin as 40 μ on dense UO₂ particles do not fail at a burn-up of 12 at.% uranium [27]. At this temperature, the alumina coatings appear to be sufficiently plastic to allow an adequate void volume for fission-gas storage to be produced or the effects of core swelling to be accommodated.

On the basis of these data, the optimum alumina-coated fuel investigated consists of 200 μ diameter, 80% dense urania particles coated with 60 μ of dense alumina and dispersed in a graphite matrix. This material is being studied in a simulated-service test with variable temperature up to 900 °C. Estimated burn-up has reached 4.5 at.% [28] with no increase of fission gas release such as would indicate coating deterioration.

The conclusions reached in this study are that the optimum alumina coated fuel is capable of complete fission product retention after at least 8-12 at.% uranium burn-up at temperatures up to about 1 100 °C.

Beryllia coated particle fuels

Beryllia coated particles are less satisfactory under irradiation than alumina coated particles [27]. Beryllia coatings 60 μ thick on either 93 or 80 % dense urania fail rapidly during irradiation at a temperature of about 100 °C. Good performance of a 60 μ beryllia coating on 127 μ 93 % dense urania was achieved in a 900 °C sweep-capsule irradiation, krypton-87 release being 0.04 ppm at a burn-up of about 3 at.% uranium. However, static-capsule irradiations of the same material showed a high fission-gas release. Leaching after testing showed that the particle coatings of both sweep and static specimens appeared to be cracked. It is believed that cracking occurred in cooling after irradiation. Thus beryllia coatings seem to be weak and unable to withstand thermal cycling after irradiation. These difficulties are attributed at least in part to the relatively large grain size of present beryllia coatings.

CONCLUSIONS

Methods have been developed for coating uranium and thorium-uranium carbide or oxide particles with dense and impermeable coatings of pyrolytic carbon, alumina or beryllia. Methods have also been devised for dispersing these coated particles without damaging them in graphite or oxide matrices.

Pyrolytic-carbon coated and alumina-coated particle fuel materials are initially able to retain fission gases completely. They can retain fission gases for long periods of reactor operation, if the coated particles contain void space to accommodate dimensional changes of fuel and coating and to hold fission gases, if there are crack interrupting layers in the coating, and if the coatings are strong. Equally satisfactory beryllia coatings have not yet been developed.

Alumina and beryllia coatings are nearly impermeable to all fission products and will prevent their release if the coatings remain uncracked. Pyrolytic-carbon coatings are somewhat permeable to certain volatile fission products.

Two remaining problems of coated particle fuels are receiving concentrated attention. One is finding the best way to control the release of certain volatile fission products from pyrolytic-carbon coated particles. Two possible solutions, trapping by the matrix and the use of barrier layers in the coating, are being studied for this purpose. The other problem is to devise methods for depositing strong beryllia coatings on urania particles.

ACKNOWLEDGEMENTS

The studies reported here were supported by the USAEC and permission to publish the results is gratefully acknowledged. Many individuals at Battelle, General Atomic, and Oak Ridge National Laboratory

have contributed to the results reported here, and the authors wish to thank them collectively for their valuable assistance.

REFERENCES

1. Pahler, R. E., Symposium on Coated-Particle Fuels of the American Nuclear Society, Nov. 1963 (to be published in Nuclear News).
2. Goeddel, W. V., Nucl. Sci. Engng. 20, 201 (1964).
3. Daniel, R. C., Bleiberg, M. L., Meieran, H. B., and Yensicovich, W., USAEC report WAPD-263 (1962).
4. Sinizer, D. I., Webb, B. A., and Berger, S., USAEC report NAA-SR-7248 (1962).
5. Yoshikawa, H. H., USAEC report TID-7654, p. 273 (1962).
6. Elleman, T. S., Price, R. B., and Sunderman, D. N., USAEC report BMI-1635 (1963).
7. Dayton, R. W., Oxley, J. H., and Townley, C. W., J. Nucl. Mater., 11, 1 (1964).
8. Hamner, R. L., Chapman, A. T., and Harms, W. O., Proceedings of International Conference on Beryllium Oxide, to be published in Journal of Nuclear Materials.
9. Browne, C. C., and Latta, R. E., USAEC report TID-7654, p. 288 (1962).
10. Ferguson, D. E., Dean, O. C., and Douglas, D. A., *The Sol-gel Process for the Remote Preparation and Fabrication of Recycle Fuels*, P/237, Vol. 10, these Proceedings.
11. Sowman, H. G., Surver, R. L., and Johnson, J. R., Nucl. Sci. Engng. 20, 227 (1964).
12. Goeddel, W. V., USAEC report TID-7654, p. 142 (1962).
13. Carlsen, F. L., Jr., Bomar, E. S., and Harms, W. O., Nucl. Sci. Engng. 20, 180 (1964).
14. Reuter, R. A., *ibid.*, p. 219.
15. Dayton, R. W., Oxley, J. H., and Townley, C. W., USAEC report TID-7654, p. 10 (1962).
16. Browning, M. F., Blocher, J. M., Jr., Secrest, V. S., and Secrest, A. C., USAEC report BMI-1643 (1963).
17. Browning, M. F., Veigel, N. D., Cook, T. E., Diethorn, W. S., and Blocher, J. M., Jr., USAEC report BMI-1471 (1960).
18. Dayton, R. W., and Dickerson, R. F., USAEC report BMI-1655 (Del.) (1963).
19. Goeddel, W. V., USAEC report GA-2289 (1961).
20. Smalley, A. K., Brockway, M. C., and Duckworth, W. H., USAEC report BMI-1579 (1962).
21. Morrison, D. L., Elleman, T. S., Barnes, R. H., and Sunderman, D. N., USAEC report BMI-1634 (1963).
22. Morrison, D. L., Elleman, T. S., and Sunderman, D. N., USAEC report BMI-1651 (1963).
23. Harms, W. O., USAEC report TID-7654, p. 71 (1962).
24. Zumwalt, L. R., Anderson, E. E., and Gethard, P. E., *ibid.*, p. 223.
25. Dayton, R. W., and Dickerson, R. F., USAEC report BMI-1650 (Del.) (1963).
26. Dayton, R. W., and Dickerson, R. F., USAEC report BMI-1657 (Del.) (1963).
27. Townley, C. W., Miller, N. E., Ritzman, R. L., and Burian, R. J., Nucl. Sci. Engng. 20, 171 (1964).
28. Dayton, R. W., and Dickerson, R. F., USAEC report BMI-1659 (Del.) (1964).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/235 États-Unis d'Amérique

Combustibles nucléaires en particules enrobées de céramiquepar R. W. Dayton *et al.*

Les combustibles nucléaires en particules enrobées de céramique sont constitués de petites particules du matériau combustible, enrobées individuellement d'une couche mince de graphite pyrolytique imperméable ou d'un autre matériau céramique, et en général dispersées dans une matrice céramique ou de graphite. Le revêtement protège le combustible des réactions chimiques, protège la matrice des produits de fission de recul, et assure une meilleure rétention des produits de fission à haute température. Ces matériaux combustibles sont particulièrement intéressants pour les réacteurs refroidis par le gaz.

La fabrication des matériaux combustibles en particules enrobées comprend les étapes suivantes: fabrication des particules combustibles, leur revêtement d'une couche céramique, et préparation de la dispersion de ces particules.

L'intérêt s'est concentré jusqu'à présent sur les méthodes capables de produire des particules combustibles presque sphériques. On a préparé des particules d'oxydes par des méthodes de frittage et des méthodes sol-gel. Des particules de carbure ont été préparées par fusion, et par une modification de la méthode sol-gel.

On a enrobé les particules combustibles dans un grand nombre de matériaux céramiques. La méthode la plus courante est le revêtement en phase vapeur et en lit fluide. On a défini les conditions de production de revêtements imperméables résistants de carbone, de glucine et d'alumine, et l'on a obtenu des données sur quelques propriétés importantes de ces revêtements.

Il faut agir avec ménagement pour préparer des dispersions céramiques de ces particules enrobées afin d'éviter la rupture des revêtements. Certaines méthodes de fabrication se sont révélées particulièrement efficaces.

Les études de laboratoire sur la rétention des produits de fission montrent que les pertes en krypton et en xénon de fission sont négligeables pour les particules dont le revêtement est intact à toutes les températures possibles de fonctionnement. Pour certains produits de fission solides la perte à travers le revêtement de graphite pyrolytique est plus grande que pour les gaz de fission.

Les études sous irradiation tendent à obtenir la meilleure rétention possible des produits de fission en produisant un matériau combustible dont le revêtement ne se détériore pas. Pour le graphite pyrolytique comme pour les oxydes de revêtement, on a trouvé qu'il faut une certaine épaisseur minimale du revêtement pour empêcher la rupture. La porosité de la particule combustible ou du revêtement contribue

à éviter les ruptures et, dans le cas des revêtements en graphite pyrolytique, il est souhaitable d'avoir un revêtement en plusieurs couches. Les résultats récents sous irradiation montrent que l'on peut éviter pratiquement toute rupture des revêtements pour les particules enrobées de graphite pyrolytique ou d'alumine jusqu'à des taux de combustion de 10 à 20% des atomes de métaux lourds, à des températures allant jusqu'à 1 400 °C. Il est plus difficile d'obtenir de bons résultats avec les matériaux combustibles enrobés de glucine; des méthodes pour obtenir de meilleurs combustibles enrobés de glucine sont en cours d'étude.

A/235 США

Ядерное топливо в виде дисперсии частиц с керамическим покрытиемР. У. Дайтон *et al.*

Ядерное топливо в виде частиц с керамическим покрытием состоит из небольших частиц, покрытых тонким слоем непроницаемого пиролизического углерода или другого керамического материала, обычно диспергированного в графитовой или какой-нибудь другой керамической матрице. Покрытия предохраняют топливо от химических реакций, защищают матрицу от осколков деления и способствуют лучшему удержанию продуктов деления при высоких температурах. Эти топливные материалы представляют особый интерес для реакторов с газовым охлаждением. Изготовление топливных материалов в виде дисперсии таких частиц проводится по следующим этапам: приготовление частиц топлива, их покрытие керамическим слоем и диспергирование этих частиц в матрице. До сих пор большое внимание уделялось методам получения почти сферических топливных частиц. Частицы окиси получали спеканием и методом золь-гель. Частицы карбида получали по методу плавления и модификацией процесса золь-гель.

В качестве покрытия частиц было опробовано несколько типов керамических материалов. Наиболее распространенный метод — покрытие паровой фазой в псевдооживленном слое. Была выработана методика получения прочных непроницаемых покрытий из углерода, окиси бериллия и окиси алюминия и получены данные о некоторых важных свойствах покрытий.

Для предотвращения растрескивания покрытий диспергирование этих частиц в материале матрицы нужно проводить очень осторожно. Были разработаны некоторые особенно успешные методы изготовления такого топлива.

Лабораторные оценки накопления продуктов деления показывают, что выход газообразных продуктов, криптона и ксенона из частиц с не-

нарушенным покрытием является незначительным для всех рабочих температур. Утечка некоторых твердых продуктов деления через покрытия с пиролитическим углеродом больше потерь газообразных продуктов деления.

Радиационные исследования были направлены на определение оптимальных условий, при которых выход продуктов деления в матрицу был бы минимальным. Это достигалось путем изготовления топливного материала таким образом, чтобы не происходило растрескивание оболочек. Установлено, что для предотвращения растрескивания покрытия как из пиролитического углерода, так и из окиси должны быть определенной минимальной толщины. Для защиты от растрескивания покрытий целесообразно применять пористые частицы горючего, а в случае покрытия из пиролитического углерода желательно, чтобы оно было многослойным. Результаты недавнего радиационного исследования показывают, что при 10—20%-ном выгорании топлива при рабочей температуре до 1400°С любое растрескивание покрытий можно предотвратить, используя в качестве материала оболочки пиролитический углерод или окись алюминия. Гораздо более трудно получить хорошее покрытие из BeO; в настоящее время ищутся пути улучшить такие покрытия.

A/235 Estados Unidos de América

Combustibles nucleares en forma de partículas revestidas de material cerámico

por R. W. Dayton *et al.*

El combustible nuclear en forma de partículas revestidas de material cerámico está formado por pequeñas partículas revestidas de una delgada capa de carbón pirolítico impermeable o de material cerámico, dispersas habitualmente en una matriz de grafito o material cerámico. El revestimiento protege al combustible contra las reacciones químicas, protege también a la matriz contra las partículas de retroceso y facilita la retención de los productos de fisión a temperaturas elevadas. Este combustible ofrece particular interés en los reactores refrigerados por gas.

La fabricación comprende la elaboración de las partículas, su revestimiento y la dispersión de partículas en la matriz.

Hasta ahora se ha venido insistiendo en los métodos encaminados a producir partículas de combustible casi esféricas. Se han producido partículas de óxido por sinterización y por el proceso sol-gel y partículas de carburo por fusión y por una variante del proceso sol-gel.

Como revestimiento se han probado muchos materiales cerámicos y como método el más comúnmente usado es el revestimiento en fase de vapor, en lecho fluidificado. Se han determinado las condiciones necesarias para obtener revestimientos resistentes e impermeables de carbono, óxido de berilio y alúmina y se han conseguido datos sobre algunas de las propiedades más importantes de estos revestimientos.

A fin de evitar que el revestimiento se agriete, es preciso preparar con gran cuidado las dispersiones cerámicas de las partículas revestidas. Ciertos métodos de fabricación han dado resultados particularmente satisfactorios.

Las determinaciones, efectuadas en laboratorio, de la retención de productos de fisión, demuestran que las pérdidas de los gases de fisión, criptón y xenón, de las partículas revestidas no agrietadas son despreciables a todas las temperaturas de trabajo encontradas en la práctica. En el caso de revestimientos de carbón pirolítico, la pérdida de algunos productos de fisión sólidos es mayor que la de gases de fisión.

Los estudios de irradiación han tendido al logro de una retención óptima de los productos de fisión, a base de evitar el agrietamiento del revestimiento comprobándose que, para ello, éste debe tener cierto espesor mínimo, tanto si es de carbón pirolítico como si es de óxido. Para el mismo objeto influye también favorablemente la porosidad de la partícula combustible o del revestimiento y, en el caso de carbón pirolítico, se ha observado asimismo que conviene que el revestimiento sea de capas múltiples. Resultados recientemente obtenidos en ensayos de irradiación demuestran que es posible evitar el agrietamiento del combustible utilizando partículas revestidas de carbón pirolítico o de alúmina, con grados de combustión que alcanzan del 10 al 20% de los átomos de metal pesado y temperaturas hasta 1400 °C. Más difícil es lograr resultados satisfactorios con óxido de berilio; se están estudiando formas de fabricar combustibles revestidos de este material que presenten propiedades más satisfactorias.

UO₂ fuel elements shaped as small spheres

By F. Barbesino, E. Brutto, R. Di Pietro, A. Gioia, G. Perona and R. Sesini*

The fuel pellets, which are the subject of the research carried out at the Laboratory of Technology of CISE, are interesting from the point of view of fluidized bed slow reactors, and for either slow or fast reactors with a fixed fuel bed [1]. Reference has been made, in particular, to the case of water and steam cooled reactors. The process developed for the fabrication of spherical UO₂ pellets with diameters between 1 and 4 mm has been described in the report presented to the IAEA Conference at Prague [2].

Further research to improve the process led to the replacement of the method of forming with a die by a method which uses the shock produced by vibration. In addition, some techniques for coating the pellets with oxides and metals have been developed.

Therefore the new operating flow-sheet includes the following stages:

- (a) Mixing the powder with lubricating and binding solvents and forming a homogeneous mixture;
- (b) Extruding the mixture through a round section die and so forming a continuous rod;
- (c) Cutting the rod into short lengths approximately equal to the diameter;
- (d) Vibrating the individual pellets in cells** where a spherical shape is obtained by impact against the walls;
- (e) Drying to remove the solvent;
- (f) Isostatic pressing at a pressure of $\approx 3\,000$ kg/cm²;
- (g) Sintering at 1 650 °C in a hydrogen atmosphere.

The sintered pellets are coated by the following processes:

- (a) Chemical deposition of nickel;
- (b) Deposition of a further thicker layer of nickel by an electrolytic method;
- (c) Deposition of chromium by an electrolytic method;
- (d) Heat treatment to obtain intermetallic diffusion between the deposited layers and the formation of a Ni-Cr alloy.

When coating with ThO₂ the operating flow-sheet, after the vibration, is modified as follows:

- (a) Coating the pellets with ThO₂ powder;

- (b) Drying;
- (c) Isostatic pressing;
- (d) Sintering.

COATING WITH NICKEL AND CHROMIUM, AND DIFFUSION TREATMENT

Coating with nickel and chromium has been selected since, if one can obtain a single alloy of the two metals, this alloy should show the highest resistance to corrosion in water, even at high temperature, of all known metals in practical use.

Compared with a ceramic coating, a metal coating has the advantage of being less brittle. It is also a good heat conducting medium and so will be subjected to lower thermal stresses. However, the two metals present a very high capture cross section for thermal neutrons and therefore the coating must be as thin as possible.

The process of coating, with a nickel-chromium alloy consists, as mentioned above, of four stages. Since uranium oxide is not conducting, chemical deposition must be used first. This has the advantage, with the present method, that penetration of the surface porosity occurs and the nickel adheres to the underlying layer of oxide, better than in any other method of deposition tested.

First the surface is activated by a solution of PdCl₂ and then the pellets are immersed in a bath of the following composition: NiCl, 50 g/l; NaNO₃, 15 g/l; NH₄Cl, 10 g/l; lactic acid, 50 cm³/l.

The operating temperature is 85 °C, while the pH is maintained in the range of 5.5-6. The deposition rate is 8 to 12 μ /h. For the subsequent electro-deposition, a ≈ 10 μ layer will be sufficient.

The usefulness of an electro-deposition of nickel after the chemical one is due to the ease with which the intermetallic diffusion of electrolytic nickel and chromium is obtained, and the greater ease of obtaining depositions of the required thickness. The electro-deposition of nickel is carried out in a normal Watts bath in a rotary barrel at 50-60 °C with a current density of 5 A/dm². Layers up to 50 μ have been obtained.

The most difficult operation of the whole process has been the deposition of chromium. The difficulties, all of a practical character, are partly due to the lightness of the pellets, which prevents a good electric contact with the electrode on which they rest, and to

* Centro Informazioni Studi Esperienze, Milan.

** The vibration takes place in little cylindrical shaped cells open at the upper end and having a hemispherical bottom, each cell contains one pellet. The vibration frequency is 3 000 cycles/min, with an amplitude of 5 mm, 3 minutes is required for the forming.

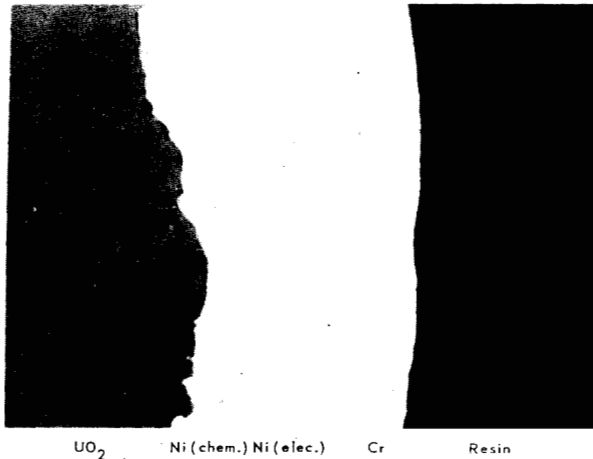


Figure 1. Example of metal coatings ($\times 630$)

the thinness of the surface metal layer to conduct the current. These difficulties did not occur during nickel plating due to the different technology of the electro-deposition process.

It was not possible to use the normal rotary barrel and so a special model of an oscillating cradle plater was developed. The most suitable chromium plating bath for our particular purpose has the following composition: CrO_3 , 370 g/l; H_2SO_4 , 1 g/l; H_2SiF_6 , 0.4 g/l.

The operating temperature is $\approx 45^\circ\text{C}$, the current density (for 1 dm^2 of electrode supporting the pellets) is 30 A/dm^2 and the current efficiency is 8 %.

The equipment, the bath and the operating conditions give a thick chromium plating, which could not be obtained with the usual rotating barrel. No limits have been observed in the thickness of the deposited layer. This layer is compact, continuous and constant in thickness. The adherence of the chromium layer to the underlying nickel is perfect. The formation of an oxide layer on the nickel surface at the start of chromium plating did not occur since its presence would make the further diffusion operation impossible. Figure 1 shows an example of the deposited layers.

The heat treatment, which causes the nickel chromium intermetallic diffusion, is carried out in an inert atmosphere furnace at a temperature of 750°C for 4 hours. In Fig. 2 the layer of chemically deposited nickel (A), the layer of electrolytic nickel (B), the diffusion region (C) and, finally, the outer chromium layer (D), are clearly shown.

Several studies have been carried out to determine the exact composition and some chemico-physical properties of the layers. Metallographic control, in particular micro-hardness testing, and chemical analysis have been used. On the basis of the examinations carried out and their interpretation according to the phase diagram of the Ni-Cr system, the situation after diffusion is as follows. On the outer surface there is a chromium layer saturated with nickel ($\approx 2\%$), then a mutually saturated nickel and chromium layer, followed by a nickel layer saturated

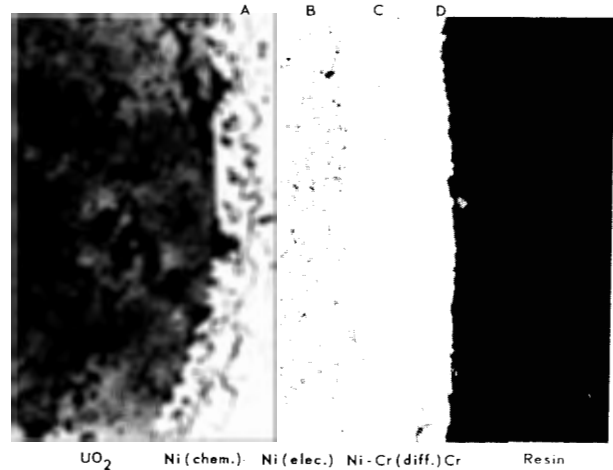


Figure 2. Metal coatings after the nickel-chromium intermetallic diffusion ($\times 630$)

with chromium ($\approx 30\%$) and, finally, a chemical nickel layer which does not enter into the diffusion process.

After these preliminary tests, the work was directed towards obtaining a $50\ \mu$ thick layer, after diffusion, of 80 % nickel - 20 % chromium, which is the most corrosion resistant composition in steam at high temperature.

COATING WITH ThO_2

The coating of UO_2 pellets with a layer of ThO_2 is very interesting, since ThO_2 is a very stable compound which is compatible with UO_2 and resistant to corrosion by water or steam at any temperature or any other coolant. The layer must not crack and must not be damaged by radiation or a thermal gradient, this last condition can be tested. In addition, even a thin coating of ThO_2 will prevent fission product release, provided the coating is not damaged during operation. Finally, it contains fertile atoms and so, other things being equal, is to be preferred as a coating.

In practice, the coating has been applied by progressive adhesion of ThO_2 powder onto the surface of the newly formed UO_2 spheres. The required amount of powder is introduced into the vibrating cell, which is kept oscillating.

To make the powder introduced adhere better, the UO_2 pellets are slightly moistened by means of an atomizer. Then, the small coated spheres are dried, isostatically pressed and sintered as for the uncoated spheres.

THERMAL SHOCK TESTS

A method has been developed for testing the resistance to thermal shock of the spheres to determine the heat flux which can be generated within the fuel, without the risk of damage. Also the method is a possible means of statistical control during production.

The method has been described in reference [2]. The spheres, previously heated to a known temperature, are rapidly cooled in a jet of mixed water and

steam. The temperature difference of the thermal shock is varied to determine the critical thermal shock for the formation of cracks (shown by a chemical etching) on the surface of the spheres.

The results obtained on UO_2 spheres have shown the reliability of the production method, by indicating a resistance to thermal stress greater than that observed on pellets fabricated by traditional methods.

The thermal shock tests carried out on spheres coated by ThO_2 have shown the perfect adherence and the satisfactory mechanical properties of the coating.

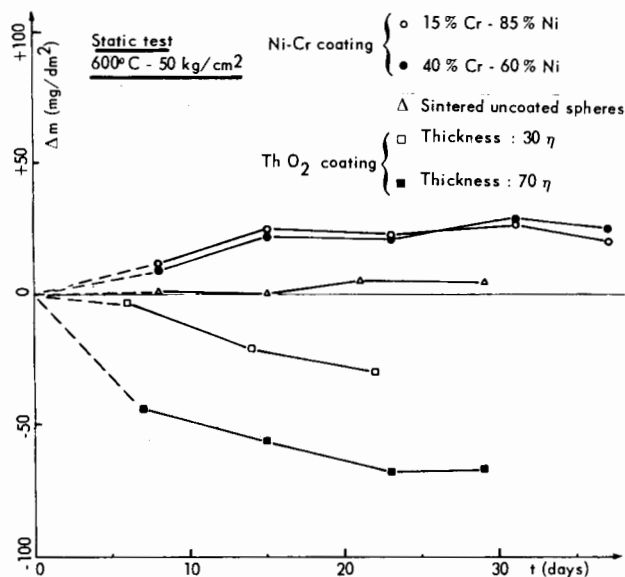


Figure 3. Corrosion data: weight gain versus time

CORROSION TESTS

The most severe tests to which fuel spheres can be subjected outside the reactor are corrosion resistance tests. These have been carried out in superheated steam at 400 °C and 600 °C at a pressure of 50 kg/cm². At 400 °C all the spheres showed a negligible corrosion rate. The results obtained at 600 °C are given in Fig. 3.

It can be seen that uncoated UO_2 spheres do not show any appreciable weight changes. Those covered with nickel-chromium show good resistance to corrosion and are not affected by differences in the composition of the alloy, although the resistance is lower than that reported in the literature for the same alloys. Unexpectedly, the ThO_2 coating has given rise to a loss in weight, probably due to detachment of the material caused by thermal stresses rather than by a corrosion effect. Metallographic observation of each sample after corrosion never revealed any damage in depth (neither cracks nor localized corrosion) of the deposited layers or the fuel. In view of these encouraging results, studies on this new type of fuel element will be continued.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank Mr. A. Bassi and Mr. G. Camona for the metallographic examinations, and Mr. E. Caretta for the electrolytic coatings.

REFERENCES

1. Perona, G., *Fixed bed reactor*, Energia Nucleare 11, 2 (1964).
2. Bondesan, C., et al., *A new process for producing little UO_2 sintered spheres based on isostatic pressing*, IAEA Conference on new nuclear materials technology, Prague (1963).

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/554 Italie

Éléments combustibles de UO_2 en forme de petites billes

par F. Barbesino et al.

On a entrepris et poursuivi depuis deux ans l'exécution d'un programme de recherche sur la fabrication et les caractéristiques de petites billes d' UO_2 (1-4 mm de diamètre) enrobées, en vue de leur utilisation, dans un type de réacteur étudié au Laboratoire technologique du CISE. Ce type de combustible pourrait être utilisé dans tout type de réacteur prévoyant l'emploi de combustible sous forme de lit fixe ou fluidisé.

Une nouvelle méthode de production de billes d' UO_2 par vibration a été mise au point. Une barre d' UO_2 obtenue par filage et le liant sont débités en pastilles de faible épaisseur. Les pastilles sont soumises à une vibration dans de petites cellules cylindriques pendant trois minutes et deviennent sphé-

riques. Une technique normale de séchage, de compression isostatique et de frittage est alors utilisée.

On a étudié un revêtement nickel-chrome. Une couche de nickel de 5 μ d'épaisseur est déposée chimiquement sur la surface d' UO_2 à laquelle elle adhère très bien. Une deuxième couche de nickel de 10 μ est alors déposée par un procédé électrolytique. Finalement, une troisième couche de chrome, de 10 μ est déposée électrolytiquement. Un recuit de quatre heures à 750 °C permet d'obtenir un alliage nickel-chrome.

On a étudié aussi le revêtement des billes d' UO_2 au moyen d'une couche de ThO_2 . La poudre de ThO_2 est ajoutée aux billes d' UO_2 à peine formées dans la cellule vibrante. On emploie après cela les techniques habituelles de séchage, de compression et de frittage.

On a mis au point une méthode d'essai par choc thermique pour étudier la résistance des billes aux contraintes d'origine thermique comme celles qui apparaissent au cours du fonctionnement du réacteur. Elles sont d'abord chauffées à une température donnée, ensuite soumises à un refroidissement rapide

par un jet d'eau et de vapeur. On les examine pour y découvrir des fissures dues à une attaque chimique et révélatrices d'éventuels dégâts subis par les sphères. La présence de petites fissures indique que la différence de température critique a été atteinte.

Les essais sur les billes d' UO_2 sans revêtement ont montré une résistance au choc thermique meilleure que celle des pastilles d' UO_2 préparées par la méthode classique. Des essais sur des sphères enrobées de ThO_2 ont indiqué une bonne adhérence du revêtement. On a fait des essais de corrosion à 400 et 600 °C sous une pression de vapeur de 50 kg/cm². Les billes d' UO_2 sans revêtement ont montré un accroissement de poids négligeable. Les billes revêtues de nickel-chrome ont montré une bonne résistance. Les billes à revêtement de ThO_2 ont accusé une diminution de poids du fait d'une perte de matière imputable à des sollicitations thermiques.

A/554 Италия

Тепловыделяющие элементы из UO_2 в виде небольших шариков

Ф. Барбезино *et al.*

В связи с изучением типа конструкции реактора в Италии в течение двух последних лет проводились исследования по программе изготовления и определения свойств небольших шариков из UO_2 диаметром от 1 до 4 мм с покрытием. Такое топливо в виде шариков можно использовать в любой конструкции реактора, включая конструкции с топливом в виде неподвижного или движущегося слоев.

Разработан новый метод изготовления шариков из UO_2 методом вибрации. Из смеси порошкообразной двуокиси урана и связующего вещества (растворителем может быть вода) методом выдавливания получают стержни, которые разрезают на короткие цилиндры. Последние помещают в небольшие вибрационные камеры (по одному на камеру) на 3 мин. Ударяясь о стенки камеры цилиндры принимают сферическую форму. Затем шарики подвергают сушке, изостатическому прессованию и спеканию обычными методами.

Изучено никель-хромовое покрытие. Сначала слой никеля толщиной 5 мк осаждают химически на поверхность UO_2 , с которой он хорошо сцепляется. Затем методом электролитического осаждения наносят второй слой никеля толщиной 10 мк. Наконец, этим же методом наносят третий слой хромового покрытия толщиной 10 мк. После отжига при температуре 750 °C в течение четырех часов получают никель-хромовый сплав.

Исследовано также покрытие шариков из UO_2 двуокисью тория. В вибрационную камеру с только что образовавшимся шариком из UO_2 добавляют порошкообразную двуокись тория.

Затем материал подвергают сушке, прессованию и спеканию обычными методами.

Для определения сопротивления термических напряжений, подобных возникающим во время работы реактора, разработан метод испытания, при котором шарики подвергают термическому удару. Сначала шарики нагревают до определенной температуры, затем быстро охлаждают потоком пара и воды при низкой температуре. Для обнаружения любого возможного повреждения шарики исследуют на трещинообразование после химического травления. Наличие небольших трещин свидетельствует о том, что была достигнута критическая разность температур.

Испытания шариков из UO_2 без покрытия показали их более высокую стойкость к термическому удару по сравнению с таблетками из UO_2 , изготовленными обычными методами. Испытания шариков, покрытых двуокисью тория, показали их хорошую сцепляемость с покрытием.

Проведены испытания на коррозию образцов при температурах 400 и 600 °C и давлении пара 50 кг/см². В таблетках из UO_2 без покрытия обнаружено небольшое увеличение веса. Таблетки, покрытые никель-хромовым сплавом, обладали хорошим сопротивлением термическим напряжениям. В таблетках, покрытых двуокисью тория, обнаружена потеря веса вследствие отслаивания материала под действием термических напряжений.

A/554 Italia

Elementos combustibles de UO_2 en forma de pequeñas esferas

por F. Barbesino *et al.*

En relación con un tipo de reactor que se estudia en el laboratorio tecnológico del CISE, se viene ejecutando desde hace dos años un programa de investigaciones sobre la elaboración y características de pequeñas esferas de UO_2 con revestimiento (de 1-4 mm de diámetro) que podrían utilizarse en cualquier reactor de lecho fijo o fluidizado de combustible.

Se ha estudiado un nuevo método para producir por vibración partículas esféricas de UO_2 . Se corta en trocitos una barra de UO_2 y ligante obtenida por extrusión. Las distintas pastillas se someten a vibración en pequeños cilindros durante tres minutos y adoptan forma esférica. Se utiliza entonces un procedimiento normal de secado, presión isostática y sinterización.

Se ha estudiado un revestimiento de níquel-cromo. Primero se deposita químicamente una capa de níquel de 5 μ de espesor sobre la superficie de UO_2 a la que se adhiere muy bien. Seguidamente se depositan por electrólisis una segunda capa de

níquel, de 10 μ de espesor y una tercera de cromo de 10 μ de espesor. Después de un recocido a 750 °C durante cuatro horas se obtiene una aleación de níquel-cromo.

Se ha estudiado también el revestimiento de las esferas de UO_2 con ThO_2 . Se agrega polvo de ThO_2 a la esfera de UO_2 acabada de formar en una célula de vibración. Se utiliza seguidamente el procedimiento usual de secado, presión y sinterización.

Con el fin de estudiar la resistencia a las tensiones térmicas, como las que aparecen durante el funcionamiento del reactor, se ha elaborado un procedimiento de ensayo en el que las esferas se someten a un choque térmico. Primeramente se calientan hasta una cierta temperatura y después se enfrían bruscamente con un chorro de vapor y agua. Las esferas se examinan con detectores para localizar posibles deterioros,

denotando la presencia de pequeñas grietas que se ha rebasado la temperatura crítica de transición.

Los ensayos efectuados con esferas de UO_2 sin revestimiento muestran una mayor resistencia a las tensiones térmicas que en el caso de las pastillas de UO_2 preparadas según los métodos tradicionales. Los ensayos efectuados con esferas revestidas de ThO_2 confirman la perfecta adherencia del revestimiento.

Se llevaron a cabo ensayos de corrosión a 400 y a 600 °C y a la presión de vapor de 50 kg/cm². Las esferas de UO_2 sin revestimiento no aumentaron su peso de manera apreciable. Las esferas con revestimiento de níquel-cromo presentaron resistencia satisfactoria. Las esferas revestidas de ThO_2 perdieron peso a causa de una pérdida de material producida por las tensiones térmicas.

The preparation of dense particles of thorium and uranium oxides

By G. Cogliati, R. De Leone, G. R. Guidotti, R. Lanz, L. Lorenzini, E. Mezi and G. Scibona*

The preparation of dense particles of thorium oxide, mixed uranium and thorium oxides and uranium oxide has recently assumed considerable importance in the field of nuclear technology. Spherical particles, either bare or coated, can be used in dispersion type fuel elements while other particles can be vibro-compacted in tubes. The particles can contain carbon and be converted to carbide particles by heat treatment.

Dense particles, for such uses, were originally prepared by mechanical and heat treatments. The heat treatment required high temperatures either above or close to the melting points of the oxides. Such methods are very costly and, due to the high temperature, give products with well defined properties which are not actually known to be the best for ensuring a good resistance under reactor conditions.

With a view to reducing production costs and developing a process more suitable for use in a reprocessing and refabrication plant, the Oak Ridge National Laboratory has developed a widely known production method referred to as the *sol-gel* process [1]. This method is based on the preparation of a colloidal suspension, the sol, in water of the product of an advanced thermal de-nitration of thorium nitrate. This colloidal suspension, which has a nitrate/thorium ratio of less than 0.05, is then converted into a gel by evaporation of the water or by extraction with solvents. A certain amount of uranyl nitrate may be incorporated into the colloidal suspension, thus producing dense particles of mixed thorium and uranium oxides with a moderate uranium content.

Whilst retaining the two basic steps of preparation of a colloidal suspension and conversion to a gel, the methods of preparation were modified to find whether (a) the process can be applied to uranium oxide and therefore to the preparation of mixed oxide particles of any composition and also (b) to determining whether and to what extent the properties of the particles can be controlled by changing the preparation conditions.

All possible methods of preparing colloidal suspensions of thorium and uranium(IV) compounds have therefore been investigated.

METHODS FOR THE PREPARATION OF COLLOIDAL SOLUTIONS AND GELS OF THORIUM AND URANIUM(IV) NITRATE

Preliminary experiments have shown that dense particles of thorium oxide can be prepared starting from colloidal solutions of thorium nitrate with thorium concentrations ranging from 1 to 4 M/l and nitrate/thorium molar ratios between 0.4 and 1. Dense particles of uranium oxide can be prepared starting from colloidal solutions of uranium(IV) nitrate with uranium(IV) concentrations ranging from 2.5 to 3.5 M/l, and nitrate/uranium molar ratios between 1 and 1.7. Methods for the preparation of colloidal solutions of thorium and uranium(IV) salts by dialysing the anion are known from the literature [2]. However, these methods, which have been applied to more dilute solutions, have slow dialysis kinetics. Therefore, they are not suitable for application to a production process.

Colloidal solutions with the characteristics described above can be produced instead by the use of long-chain aliphatic amines dissolved in suitable organic solvents. They are capable of extracting the acid from the aqueous solutions of thorium and uranium salts whether they are acid deficient or colloidal. This permits a fast extraction of the nitric acid (about 30 seconds being sufficient to reach equilibrium) and, in the same way as dialysis, prevents the introduction of foreign ions into the solution. Furthermore, by adjusting the concentration and quantity of the amine, it is possible to obtain a solution with a pre-determined nitrate/metal ratio and to carry out a thorough extraction, to obtain minimal nitrate/metal ratios. By selection of the amine-diluent combination the extraction of the metal can be reduced to a minimum.

Another method for the production of colloidal solutions involves the peptization of the hydroxide by nitrate ions.

For uranium(IV), the colloidal solutions can be prepared directly, by reducing catalytically with hydrogen a concentrated, slightly acidic, neutral or acid-deficient uranium(IV) solution.

The viscosity of the solutions obtained must be such that they can be used in the subsequent stages of the process. In the colloidal solutions, the nitrate content must therefore be relatively high, namely

* Industrial Chemistry Division, CNEN, Rome.

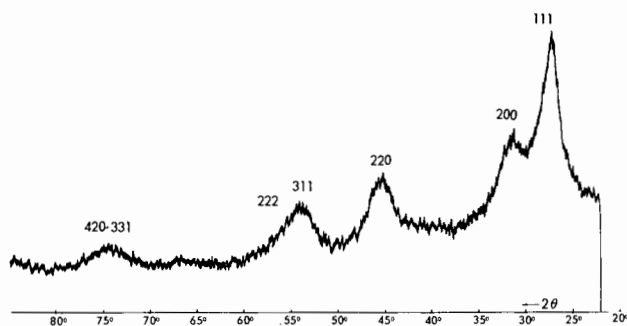


Figure 1. X-ray diffraction spectrum of the colloidal solution of thorium prepared at 80 °C

greater than 0.4 mole per mole of thorium and than 0.1 mole per mole of uranium for the very concentrated solutions used.

It should be noted that these nitrate concentrations are much higher than those of the sols obtained by the Oak Ridge method for thorium. Since, in the case of uranium(IV), an excessively high nitrate content during firing of the particles results in the oxidation of the uranium, with consequent distortion of the lattice and breaking of the particles during transformation to the gel, the nitrate/metal molar ratio should be drastically reduced. Therefore, the gelling of the colloidal solutions cannot be achieved merely by removing water. Two methods have been investigated for the removal of nitrate anions from the colloidal solutions of thorium and uranium(IV) nitrate: (a) the use of diluted gaseous ammonia, followed by washing out the ammonium nitrate with water; and (b) the use of aliphatic amines diluted with an organic solvent. These methods yield gel particles with nitrate/metal molar ratios of less than 0.05, and experience has shown that they can be fired without breaking.

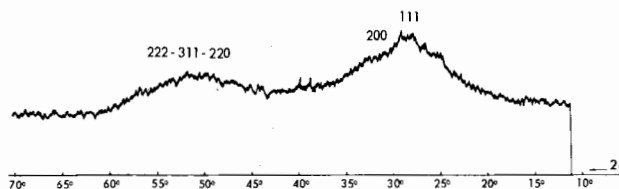


Figure 2. X-ray diffraction spectrum of the colloidal solution of thorium prepared at 25 °C

THE PREPARATION OF DENSE PARTICLES OF THORIUM OXIDE

Spherical dense particles of thorium oxide have been obtained for purposes of comparison and for the development of the preparation methods on a simpler case than that of uranium oxide. For in the case of uranium, additional difficulties are experienced in obtaining and keeping the metal in the tetravalent state. Since it was found that the ultimate properties of the particles depend substantially upon the method used for the preparation of the colloidal solution, the work on the production of dense spherical particles of thorium oxide were continued.

The method used for the preparation of colloidal solutions of thorium nitrate consists of gradually adding thorium hydroxide to a stirred thorium nitrate solution. To obtain a homogeneous precipitate, the thorium hydroxide is obtained by continuous precipitation with excess ammonia, followed by filtration and washing with water over a suction filter. This precipitate has a total nitrogen/thorium molar ratio of less than 0.01, appears amorphous by X-ray diffraction and, by thermo-gravimetric analysis, registers a weight loss between 115 and 750 °C roughly corresponding to the initial $\text{Th}(\text{OH})_4$ formula.

It was found that the properties of such colloidal solutions vary substantially depending on whether the thorium hydroxide is added hot (80 °C) or at room temperature (25 °C). Table 1 shows that the colloidal

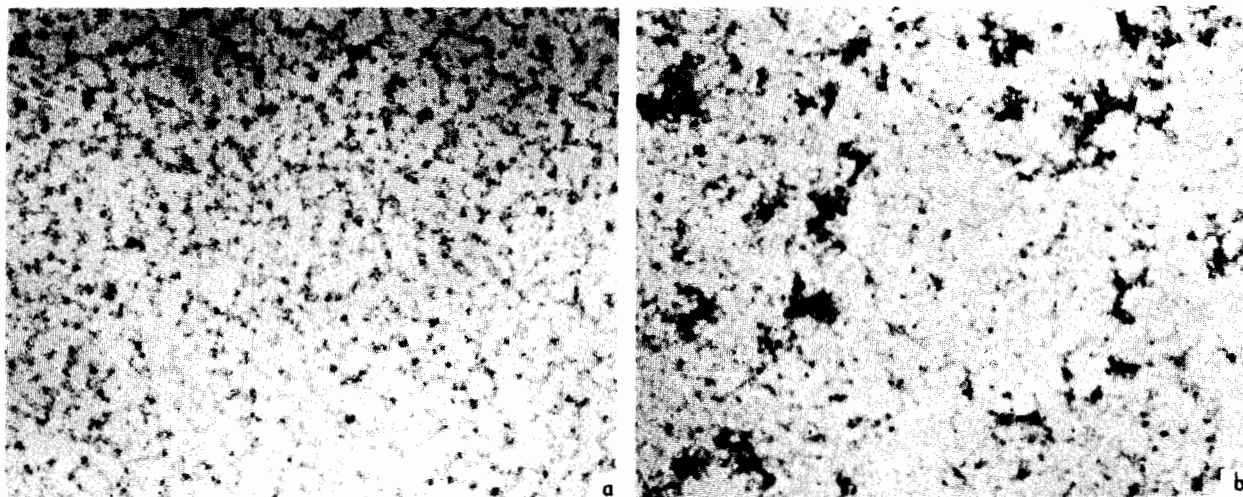


Figure 3. Electron-microscope pictures of colloidal solutions of thorium ($\times 80\,000$)
a: colloidal solution prepared at 80 °C b: colloidal solution prepared at 25 °C

Table 1. Properties of colloidal solutions of thorium

Temperature of preparation	Th wt%	N/Th molar ratio	Viscosity at 20 °C, CP	Density at 20 °C, g/cm ³
80 °C	44.0	0.57	11.5	1.956
25 °C	12.8	0.72	Å 170	1.302

solutions prepared at room temperature are less concentrated, less dense and less acid-deficient and yet have a much higher viscosity than the colloidal solutions prepared hot.

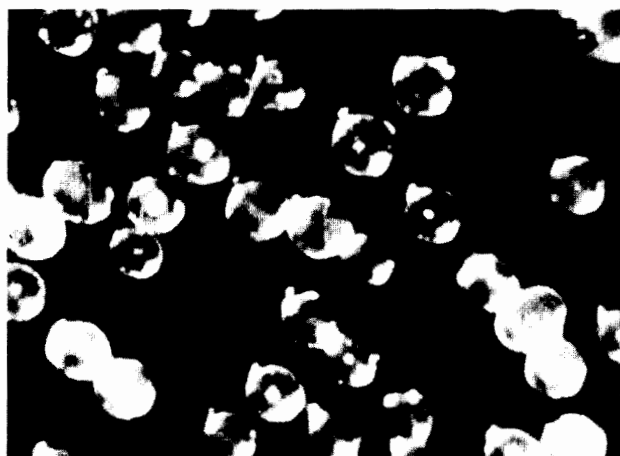
In addition, the colloidal solutions prepared hot have an opalescent appearance, flocculate upon addition of electrolytes and show broadened X-ray diffraction lines, which are shifted slightly with respect to the lines produced by thorium oxide (see Fig. 1). The line broadening indicates that the average size of the ordered regions is between 50 and 100 Å, equal to a few tens of lattice constants. The shift of the lines with respect to the thorium oxide lines may be attributed to an expansion of the lattice. The colloidal solutions prepared cold have a clear appearance, a very high viscosity which decreases rapidly and reversibly on increasing the temperature or adding small quantities of nitric acid or thorium nitrate. X-ray diffraction shows a continuous background with an ill-defined line coinciding with the strongest thorium oxide line (Fig. 2). The two electron-microscope pictures of the dispersed and evaporated colloidal solutions in Fig. 3 show that the average size of the macromolecules is greater in the solutions prepared hot, while in those prepared cold, smaller molecules are tied by some sort of labile bonding.

From all these colloidal solutions, spherical gel particles were prepared by removing the residual nitrate anions either with gaseous ammonia or with amines, after dispersing the solution into spherical drops. When ammonia was used, the colloidal solution was sprayed into an atmosphere of ammonia vapour in equilibrium with an aqueous solution of ammonia at the bottom of the vessel which serves to collect and wash the gel particles. When an amine is used, the colloidal solution is dispersed in carbon tetrachloride to which the amine is then gradually added. The amine used was Primene JMT made by Rohm and Haas Company.

In both cases, gel particles were obtained of 100 to 400 microns average diameter, with a nitrogen/

thorium molar ratio < 0.1. The gel particles obtained from the colloidal solution prepared at room temperature are clear, while those obtained from colloidal solutions prepared hot show a degree of opalescence. During thermogravimetric analysis, both gels register a gradual loss of water, between 115 and 750 °C, corresponding to one mole of water per mole of thorium.

The gel particles were fired in air. The firing treatment consisted of heating at a rate of 300 °C/h, followed by a soak at 700, 900 or 1 000 °C. Table 2 shows the values of the carbon tetrachloride density, average crystal size as calculated from X-ray data and surface area measured by the BET method as a function of the soaking temperature, for particles produced starting from colloidal solutions obtained respectively at 80 and 25 °C. It was found that soaking times ranging from 1 to 6 hours have little influence on these properties. Table 2 shows that the method of preparation of the colloidal suspension has a major influence on the surface area, which for colloidal solutions prepared at 80 °C is of the same order as that of the crystal, while in the other case it is much lower. Correspondingly, the density of the particles obtained from colloidal solutions prepared cold is somewhat higher. This results from wide differences in open microporosity, which can be varied by changing the method of preparation of the colloidal solutions. Figure 4 is an optical microscope

Figure 4. Spherical particles of ThO₂ fired for 2 h at 900 °C in air (× 80)Table 2. Properties of ThO₂ particles prepared at different temperatures

	Temperature of colloid preparation (°C)	Firing temperature (2 h soak)		
		700 °C	900 °C	1 100 °C
CCl ₄ density (g/cm ³)	80	9.15	9.54	9.77
	25	9.19	9.65	9.93
Average crystal size (Å)	80	130-170	400	> 3 000
	25	180-200	700	> 3 000
Surface area (m ² /g)	80	88.2	30.7	1.4
	25	34.0	2.3	< 1

picture of fired ThO_2 particles, obtained with the methods described.

THE PREPARATION OF DENSE PARTICLES OF URANIUM DIOXIDE

The method for the preparation of uranium(IV) nitrate solutions by catalytic hydrogenation of solutions of uranyl nitrate has been described [3]. From these solutions, colloidal solutions can be obtained by removing the anion, for instance by amines. However, the reduction of acidic or stoichiometrically neutral concentrated solutions of uranyl nitrate, followed by nitric acid extraction, presents certain difficulties. These are the insufficient solubility of the uranyl nitrate, the readiness with which it flocculates during reduction and the possibility of oxidation in the presence of air during the extraction of nitric acid.

Extraction of the nitric acid by Primene JMT from an approximately 2M solution of uranyl nitrate was therefore preferred. This gave an acid deficient solution with a nitrate/uranium ratio between 1 and 1.7 which was concentrated by evaporation to a uranium concentration of 3-3.5 M/l and then hydrogenated catalytically. The reduction of the concentrated acid deficient solution of uranium(VI) nitrate can be carried out in an autoclave even in the absence of stabilizers. A hydrogen pressure of 40 kg/cm² and a catalyst of 5% platinum on alumina are used. 20 grams of catalyst per litre of solution are required. Under these conditions, reduction yields in excess of 99% are easily obtained in about one hour, although experience has proved that satisfactory dense particles can also be obtained with reduction yields of between 85 and 90%. After filtering out the catalyst, a black colloidal suspension is obtained. X-ray diffraction shows the presence of ordered regions with average sizes of some tens of lattice constants (Fig. 5).

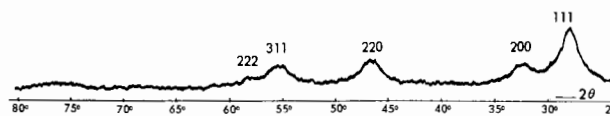


Figure 5. X-ray diffraction spectrum of a colloidal solution of uranium(IV)

This colloidal solution can be converted into gel particles by a process similar to that used in the case of thorium. The only difference lies in the fact that the nitrate/uranium molar ratio is somewhat higher, and must be reduced below 0.05 to prevent difficulties during firing. This may be why difficulties were encountered in the preparation of the gel particles by spraying into an ammonia medium whereas dispersion in carbon tetrachloride followed by the addition of the amine (Primene) gave satisfactory results. The gel particles obtained had an average diameter of 100 to 400 microns.

The gel particles were fired in hydrogen at a heating rate of 300 °C/h, followed by a one-hour soak at 700, 900 or 1100 °C. Table 3 shows the

Table 3. Properties of UO_2 particles prepared at different temperatures

	Firing temperature		
	700 °C	900 °C	1100 °C
CCl_4 density (g/cm ³)	9.51	10.55	10.87
Average crystal size (Å) . .	800	2 000-3 000	> 3 000
Surface area (m ² /g)	10.0	< 1	< 1

changes in density, average crystal size and surface area (BET) as a function of the soaking temperature. The O/U ratio in the particles fired at the highest temperature is < 2.005 and does not change substantially on exposure to air.

Figure 6 shows the appearance of such particles under the microscope. Figure 8 shows the cross

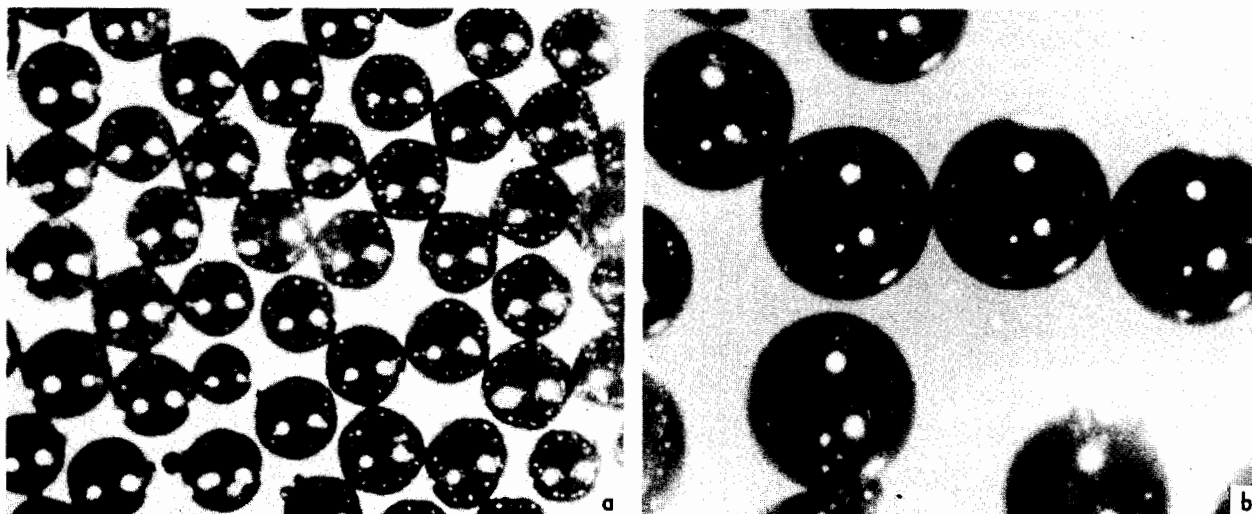
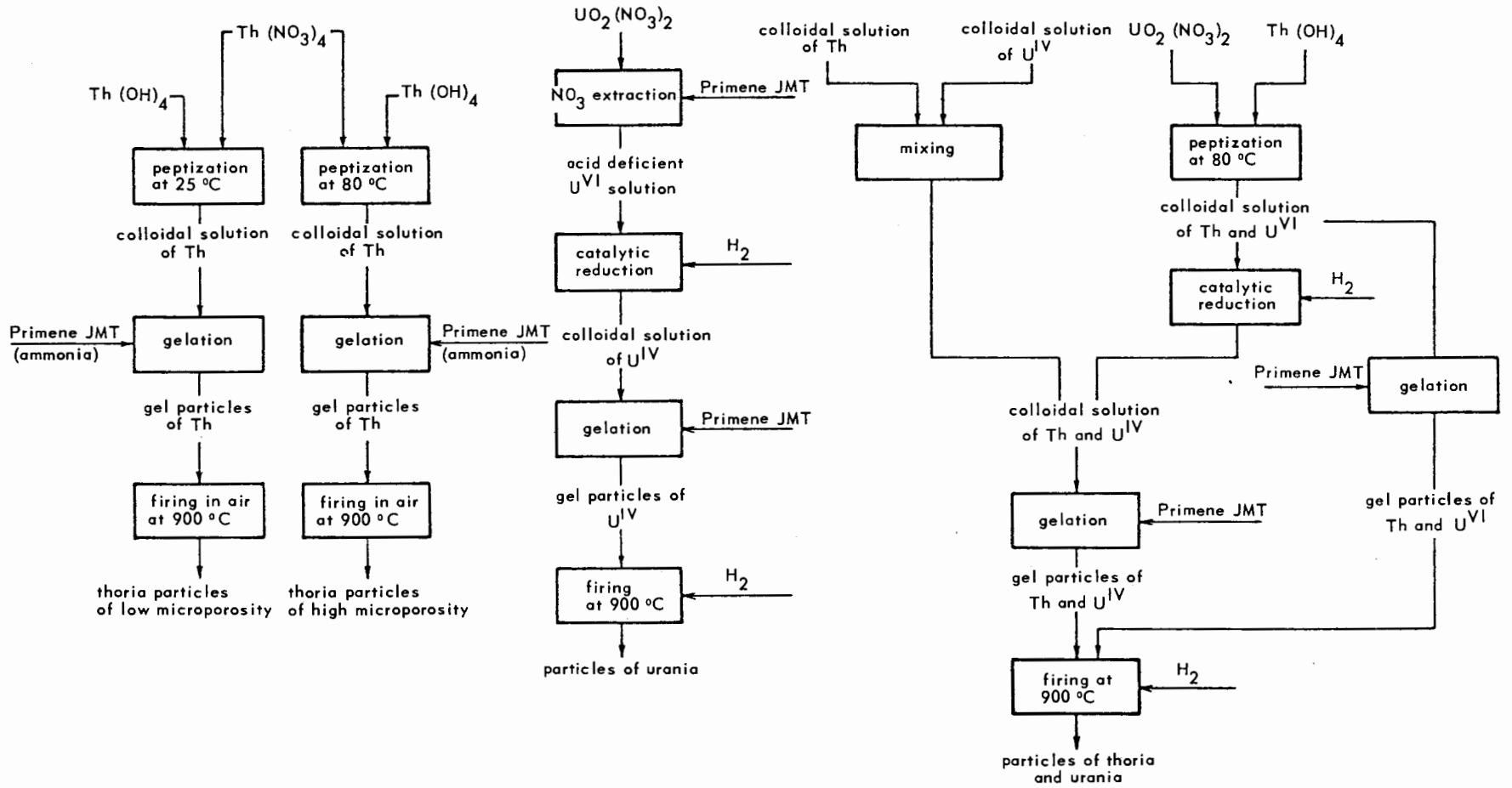


Figure 6. Spherical particles of UO_2 fired for 1 h at 900 °C in hydrogen (a: $\times 80$; b: $\times 200$)

Figure 7. Flowsheet for production of dense particles of ThO_2 , UO_2 and $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$.

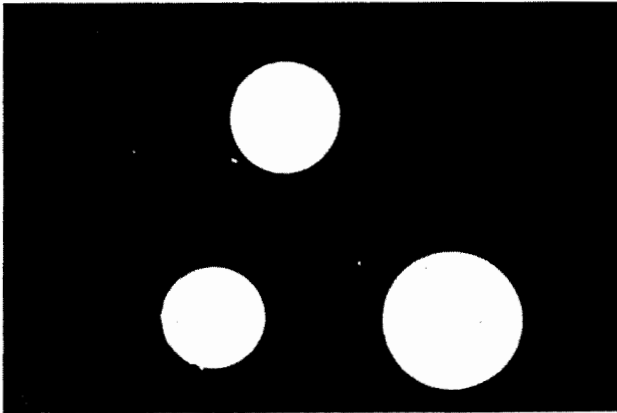


Figure 8. Cross section of spherical UO_2 particles fired for 1 h at 900°C in hydrogen, bright field ($\times 200$)

section of such particles under a metallographic microscope.

THE PREPARATION OF DENSE PARTICLES OF MIXED THORIUM AND URANIUM OXIDE

Dense particles of mixed thorium and uranium oxide of any composition can be prepared by mixing the colloidal solution prepared at 80°C from thorium nitrate and hydroxide with that prepared by catalytic reduction of acid-deficient solutions of uranium(IV) nitrate and then proceeding through the subsequent stages as described above.

The same particles can be also produced by peptising thorium hydroxide in a concentrated uranyl nitrate solution at 80°C . An orange red colloidal solution is produced. The same colloidal solution can be obtained by extracting nitric acid from a thorium and uranyl nitrate solution and digesting the acid-deficient solution at 80°C . This colloidal solution can then be reduced by hydrogen under pressure in the usual manner, and particles prepared with similar properties to those described above. Particles of mixed oxides containing up to 50% of UO_2 were obtained in this way.

ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/555 Italie

La préparation de particules denses d'oxyde d'uranium et d'oxyde de thorium

par G. Cogliatti et al.

On a essayé une méthode de préparation de particules denses d'oxyde de thorium et d'oxyde d'uranium, qui n'exige l'emploi de températures élevées que dans une étape finale de calcination.

La méthode est fondée sur la tendance des sels de thorium et d'uranium à former des micromolécules spatiales dans des solutions très concentrées et dans des conditions de très faibles concentrations en anions.

CONCLUSIONS

The work carried out to date has shown that thorium oxide particles with a reproducible open microporosity and particles containing any proportion of thorium and uranium oxides or pure uranium oxide can be produced (Fig. 7). The starting materials are thorium and uranyl nitrate, the temperature required does not exceed 1100°C and the carbon tetrachloride density of the particles always exceeds 95% and can reach 99% of the theoretical density.

The production of uranium dioxide particles of various open microporosities, the investigation of the behaviour under irradiation and of the fission gas release, and the extension of the method to the plutonium oxide and to mixed plutonium and uranium oxide are envisaged as future developments.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank Prof. M. Zifferero, Director of the Industrial Chemistry Division, CNEN, for the interest he has shown and for his scientific revision of the text; Dr. C. Fizzotti, Dr. A. Cabrini and M. Francia of the Technological Division, CNEN, for the X-ray analyses and the surface area determinations; Dr. G. Rigato and the entire staff of the Chemical Division who took part in the research.

REFERENCES

1. Oak Ridge National Laboratory, Chemical Technology Division Annual Progress Report for period ending May 31, 1963 ORNL-3452. Hermans, M. E. A., Slooten, H. S. G., Kema, Ch-E/R-8/59.
2. British Patent 908199, 17 October 1962; British Patent 910212, 14 November 1962; Dobry, A., Guinand, S., and Mathiev-Sicaud, A., *J. Chim. Phys.* 50, 501 (1953). Dobry, A., Guinand, S., and Mathiev-Sicaud, A., *J. Chim. Phys.* 50, 507 (1953).
3. De Leone, R., Cogliati, G., Lorenzini, L., and Lanz, R., p. 307, TID-7642; Cogliati, G., Lanz, R., and Lepsky, C., CNEN RT/CHI (63) 32 (1963).

On peut alors obtenir un produit dont les propriétés varient entre celles d'une suspension colloïdale et celles d'un gel vitreux, plus ou moins fluide, selon la teneur en eau, le rapport entre anions et cations et les modalités de préparation.

On peut donner au gel très fluide la forme de petites sphères et le consolider au moyen d'une extraction plus poussée d'eau ou d'anions ou au moyen d'une réaction partielle des anions résiduels, ou à la fois par ces deux procédés.

Enfin, en calcinant, on obtient des particules denses. Les particules d'oxyde de thorium apparaissent transparentes au microscope optique.

On donne des détails sur la préparation de solutions

concentrées de nitrate d'uranium (IV) (qui peuvent être employées comme un des produits de départ), sur leur stabilité vis-à-vis de l'oxydation et sur les méthodes analytiques employées pour contrôler ces solutions.

On décrit brièvement la préparation et le contrôle des gels fluides. On expose enfin les méthodes employées pour obtenir les particules sphériques et les propriétés les plus importantes des produits finals après traitement thermique.

A/555 Италия

Изготовление плотных частиц окисей тория и урана

Г. Кольяти *et al.*

Изучен метод изготовления плотных частиц окисей тория и урана, не требующий применения высоких температур, за исключением последней стадии обжига.

Этот метод основан на способности солей тория и урана образовывать пространственные микромолекулы в очень концентрированных растворах и в условиях большого недостатка кислоты. В зависимости от содержания воды, молярного отношения анионов и катионов и процесса изготовления получают различные продукты, начиная от коллоидной суспензии и кончая более или менее жидким стекловидным гелем. Путем дальнейшего удаления воды или анионов или частичного взаимодействия остающихся анионов продукт, находящийся в состоянии очень жидкого геля, можно формовать в небольшие шарики и доводить до твердого состояния.

Наконец, после обжига получают плотные частицы. Частицы окиси тория выглядят прозрачными под оптическим микроскопом. Приводятся подробные сведения о приготовлении концентрированных растворов нитрата урана (IV), которые могут являться одним из исходных продуктов, а также об их стойкости к

окислению и методах аналитического контроля. Описываются методы приготовления и контроля жидкого геля. Кратко рассматривается процесс образования сферических частиц и наиболее важные свойства конечных продуктов обжига.

A/555 Italia

Preparación de partículas densas de óxidos de torio y uranio

por G. Cogliati *et al.*

Los autores estudiaron un método de preparación de partículas densas de óxidos de torio y uranio que no exige temperaturas elevadas, salvo en la etapa final de la calcinación.

El método se basa en el hecho de que las sales de torio y de uranio tienden a formar macromoléculas espaciales cuando se encuentran en soluciones muy concentradas y en condiciones de acentuada deficiencia de aniones. Según el contenido de agua, la relación molar entre aniones y cationes y el proceso de preparación, se obtiene un producto que puede variar desde una suspensión coloidal hasta un gel vítreo más o menos fluido.

Se puede lograr que el gel muy fluido adopte la forma de pequeñas esferas y se le puede consolidar extrayendo más agua o aniones y/o neutralizando parcialmente los aniones restantes.

Finalmente, por calcinación, se obtienen partículas densas. Las partículas de óxido de torio, examinadas al microscopio, aparecen transparentes.

Se exponen detalles para la preparación de soluciones concentradas de nitrato de uranio (IV) (que puede ser uno de los productos iniciales), de su resistencia a la oxidación y de los métodos analíticos de control.

Se describen también brevemente los métodos de preparación y control de los geles fluidos y el procedimiento de obtención de pequeñas esferas y las propiedades más importantes de los productos calcinados finales.

Ceramic fuels

Chairman: M. Salesse (France)

Paper P/543

DISCUSSION

R. W. DAYTON (United States of America): Mr. Smith comments that vapour-phase coating of fuel particles with BeO "appears impractical on the grounds of expense and the difficulty in producing a thick impervious fine-grained coating." I would like to say that United States experience agrees only in part with Mr. Smith's conclusion.

In so far as expense is concerned, it is true that coating costs are high at present. This high cost is largely due to the fact that production is still on a small scale, but cost projections, assuming reasonable development of the coating process, indicate that the cost of BeO-coated particles will be little more than the cost of material.

The problem of impermeability of BeO coatings has been solved. It is now possible to prepare such coatings which are impermeable to the fission gases xenon and krypton, so far as can be determined.

The question of the grain size of BeO coatings requires a somewhat longer answer. Grain size is important owing to its effect on strength and resistance to radiation damage, properties which help to determine whether or not coatings will crack on prolonged irradiation. The overall design of the coated particles also influences coating cracking, as has been shown in particular for aluminium and pyrolytic carbon-coated particles (see paper P/235).

Using a BeO-coated particle having the optimum particle design, it was possible to achieve fuel burn-ups of 3 per cent at 900 °C without coating failure. However, cracking occurred on cooling after irradiation, presumably due to thermal stress and weakening of the large grain coatings by radiation damage.

Large grain size does therefore appear to be a major problem of BeO coatings and ways to make fine grain-size coatings have been sought. In a several month programme, we were unable to find additions to the coating which would refine the grain. However, we do not feel that our efforts exhausted the possibilities of this method of attack.

Paper P/832 (presented by B. Liebmann)

DISCUSSION

P. MURRAY (United Kingdom): What types of cold moulds have been found to give cracking in the skull-melting experiments on carbide? At Harwell, crack-free material is produced even with small diameter ($\frac{1}{4}$ in) UC-15% PuC rods, using cold thin-

walled graphite moulds. We find this kind of material more difficult to use than UC, especially in the small diameters. We have also produced crack-free UC in cold moulds over the range $\frac{1}{4}$ -1 inch diameter, as reported in paper P/154.

B. LIEBMANN (Federal Republic of Germany): We have no major problems with cracking in the range of diameters between $\frac{1}{4}$ and 1 inch, but cracks turned out to be a problem for diameters of more than 1 inch. We have cast into thin-walled cold moulds and into preheated moulds, as described in the paper, but I am not sure whether proper mould design and preheating alone can eliminate the problem of cracks with the larger diameters.

With carbon contents between 4.6 and 4.7 wt%, we found less tendency for cracking than at 4.8 wt% and above. Moreover, some not yet defined impurities seem to influence cracking. We are at present studying this problem.

Most of the cracks are not apparent after casting. Only after the complete surface grinding required by the specifications do all the cracks become visible. I do not know, and probably nobody does, how detrimental these cracks are to the in-pile performance of UC fuel elements. In accordance with the present specifications, even castings with fairly small cracks are rejected. Changing the specifications may be one answer to the problem.

H. PEARLMAN (United States of America): Arc melting and casting is the leading method used in the United States for preparing uranium monocarbide slugs, but as you can see from Figure 2 of paper P/234, the procedure differs in several details from that reported in this paper. Carbon content is specified to be 4.4 to 4.8 wt% and is controlled by a statistical sampling plan. About 84% of all heats have been within this specification.

What is the electrode material in your uranium-carbide melting process?

B. LIEBMANN (Federal Republic of Germany): We are using a graphite electrode. With an argon atmosphere and proper control of the arc by a magnetic coil, electrodes have been used for up to 50 melting operations before replacement became necessary. Under vacuum, electrodes had to be replaced after 10-20 operations.

D. O. PICKMAN (United Kingdom): One can use crushed fused UO₂ or crushed sintered UO₂ as the feed material for vibro-compaction. You claim that

one advantage of the fused UO_2 is a lower re-cycle of the crushed material. Can you say whether there are other advantages, and how costs compare?

B. LIEBMANN (Federal Republic of Germany): We are developing methods for the fabrication of both crushed sintered and crushed fused feed material for vibro-compaction, but it is too early to state how the costs compare.

Paper P/634 (presented by M. E. A. Hermans)

DISCUSSION

D. E. FERGUSON (United States of America): Mr. Hermans has described a sol-gel process for preparing small spherical particles of mixed thorium-uranium oxides. My comments are in the form of confirmation of his statement that such a procedure can be used for larger particles and that it can be reduced to engineering practice for the remote fabrication of many ceramic fuel forms.

In our work we have been able to prepare microspheres of both oxide and carbide for vibratory loading into metal tubes, and have applied the process to plutonia and mixed thoria-plutonia.

The most advanced application in our development programme is the preparation of mixed Th^{233}U oxide for loading into fuel tubes by vibratory compaction. A ton of this fuel has been prepared and loaded into Zircaloy tubes, 40 in by $\frac{1}{2}$ in, at the Kilorod Facility at Oak Ridge National Laboratory. This facility includes shielded and remotely operable equipment for the preparation of $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ by the sol-gel process, conditioning of the powder by grinding and sizing, vibratory-compaction loading of the Zircaloy tubes, and welding and inspection of the completed element. After correction of initial mechanical difficulties, routine operation at 90% of the design capacity was attained, with less than 3% of the elements requiring re-cycle because of density defects.

We prepare larger (50 to 2 000 μ) microspheres by dispersing the sol in an organic solvent such as 2-ethyl-hexanol, in which water is moderately soluble. The sol, while still in the form of spherical drops, is set to the solid gel by extraction of water into the solvent phase. By introducing fine particle carbon into the oxide sol, a mixed oxide-carbon gel can be prepared. After drying, these gels can be reacted in argon at about 1 750 °C to give high purity carbide. Mixed thorium-uranium dicarbide has been prepared in this manner with a density of 8.9 g/cm³ and sufficient purity for reactor use.

In conclusion, because of its flexibility and adaptability, we feel the sol-gel process promises to become an almost universal method of preparing ceramic reactor fuel materials.

Paper P/703 (presented by V. Pravdic)

DISCUSSION

M. Y. FARAH (United Arab Republic): Do you consider that wet processes for the preparation of

uranium dioxide in both alkaline and acid media, using hydrazine, metal reductors or electrolytic processes are likely to become competitive with dry methods for preparing UO_2 , particularly having in mind nuclear purity specifications and properties?

V. PRAVDIC (Yugoslavia): It must be borne in mind that the characteristics of the precipitates (especially UO_2) obtained by the wet methods are different from the characteristics of powders obtained by dry methods. The most remarkable difference is the specific surface of the powder obtained by the wet method, which may be an order of magnitude greater than that of powders obtained by conventional dry methods. The competitiveness of the wet methods can be evaluated by considering the whole production cycle, based on the special characteristics of the material required. No major problem arises in controlling the purity of aqueous solutions.

As already reported,* the results of sintering experiments were promising. The powders, when dried, were pyrophoric. However, the pyrophoricity is hampered by adsorbed ammonium carbonate and the product can easily be processed if certain precautions are taken.

Paper P/155 (presented by L. E. J. Roberts)

DISCUSSION

E. A. EVANS (United States of America)**: Is it possible that some of the differences in reported thermal conductivities of UO_2 at higher temperatures are due to changes in stoichiometry of the oxide which occur in specimens irradiated in cladding such as zirconium and which did not occur in your specimens irradiated in stainless steel or nickel?

L. E. J. ROBERTS (United Kingdom): In our experiments to date, we have not found that reduction below the stoichiometric composition caused any significant difference in the thermal conductivity of unirradiated polycrystalline UO_2 . Therefore, we are not in a position to comment on the possibility mentioned by Dr. Evans, though we agree that the composition of UO_2 fuel rods irradiated in zirconium may well differ from that of UO_2 irradiated in stainless steel, particularly in the high-temperature regions.

Paper P/233 (presented by S. Naymark)

DISCUSSION

P. MURRAY (United Kingdom): Even after taking into account the considerable data presented, there still appears to be some doubt as to the choice of cladding material for BWR fuel elements, due to the cracking of stainless steel when used as a thin cladding. A new feature has been introduced in that thin Incoloy instead of Zircaloy appears to be assuming prominence as an alternative to stainless steel. The three specific points of concern are: cracking

* *New Nuclear Materials Including Non-Metallic Fuels*, IAEA, Vol. I, pp. 55-63, Vienna (1963).

** This question was not put during the meeting.

of thin stainless steel, possible irradiation embrittlement of Incoloy, and internal attack (e.g., by iodine), which leads under certain conditions to pin-hole type failures in Zircaloy.

Can you state whether any definite choice has been made or is possible at this stage?

S. NAYMARK (United States of America): In the design of fuel for boiling water reactors that are to be built in the next few years, Zircaloy-2 is given primary consideration as the cladding material. This choice is based on present operating and development information, which indicates that at heat fluxes (for ≈ 0.5 in diameter rods) of 500 000 Btu/ft² h, and for a reactor life of over 3 years, the corrosion oxide thickness will be no greater than about 1×10^{-3} in (see the section on corrosion in the paper); the hydrogen pick-up for 0.030 in thick zircaloy-2 is of the order of 100 ppm and the operating temperature physical properties are quite adequate (see sections on stability). Moreover, at the $\int kd\theta$ corresponding to this level of operation, long-term tests have disclosed no evidence of any fission iodine attack on the interior of the cladding.

As a back-up to Zircaloy, testing has started on Incoloy, which also has applications to superheat fuel. So far, thin non-freestanding Incoloy rods have given satisfactory operation at heat fluxes of 500 000 Btu/ft² h in both superheat (1 100-1 300 °F cladding temperature) and boiling water (600-650 °F cladding temperature) fuel applications to a burn-up of about 3 500 MWd/t. Testing is continuing.

It is anticipated that further development work on Zircaloy and Incoloy will lead to even better thermal and life performance.

H. MOGARD (Sweden): Would non-segmented tubular fuel elements of large diameters (e.g., od = 4 in, id = 3 in) reduce fuel fabrication costs further? If so, why have such fuel elements not yet found application in the light-water reactors?

S. NAYMARK (United States of America): Larger diameter fuels, whether rod or annular, permit reduced fuel fabrication costs as measured in dollars per pound of uranium. However, fabrication costs are only one part of fuel cycle costs, let alone plant capital costs, which are the major elements of total power costs.

A basic aim in adopting light-water reactors is to reduce power costs by using cores of high power density (kW/litre). Consequently, the largest possible fuel surface area is provided in the core. The final design is therefore a compromise between small diameter fuel for high power density (high fuel fabrication costs, but lower capital costs) and large diameter fuel (lower fuel fabrications costs, but larger core size, pressure vessel size, etc.). For light-water boiling reactors, the best economics at present are obtained with fuel rods between 0.4 in and 0.6 in od. For pressurized-water reactors, the optimum diameter is slightly less. Tubular fuel elements have been

considered, but do not show to advantage when compared with rod fuel for the light-water reactors.

D. O. PICKMAN (United Kingdom)*: What was the cause of the mechanical bowing referred to as the reason for some fuel element failures in Dresden? I would also like to know what form these failures took (e.g., were they longitudinal splits?) and at what axial position failure occurred?

Would you also please indicate whether any attack on the inside surface of Zircaloy-2 cans by iodine has been observed? It would be interesting to know whether zirconium alloy cans form an effective trap for iodine.

Finally, can you say whether crud deposition has been a problem with Dresden fuel elements and whether deposition is greater in the bulk boiling region?

S. NAYMARK (United States of America): No Dresden or VBWR Zircaloy fuel irradiated at heat fluxes up to 500 000 Btu/ft² h and for outside diameters up to 0.56 in have shown evidence of chemical attack on the inside surface of the clad attributable to iodine or any other cause.

On some of the pelleted Zircaloy-clad fuel run under the UO₂ high-performance programme in the pressurized loop in the GETR, at a thermal $\int kd\theta$ rating of about 200 W/cm, there has been evidence of a chemical attack on the inside of the cladding at or near the pellet interfaces. This attack might be due to radio-iodine. The thermal rating of this test was about a factor of three higher than in present day fuel design. Detailed investigation of the cause and means of correcting it are under way. The use of compactible powder fuel with no large interface gap, such as exists in pellets, seems to be a means of overcoming this difficulty.

Crud deposition has not been a problem on Dresden fuel element performance in either the water, steam, or water-steam areas.

We deduced that bowing was due to stress relief of the tubing operating at reactor temperature for long periods, since out-of-pile tests on this tubing in autoclaves had shown similar bowing. The tubing had not been stress-relieved after fabrication. Failures took the form of local circular areas of high corrosion and rather massive hydrides believed to be due to the tubing touching the channel wall and not being adequately cooled. The axial position of failures was between axial spacers.

R. J. HASLAM (United Kingdom)**: What design changes have been made to BWR fuel assemblies to prevent further failures due to fuel rod bowing, and for how long could BWR power reactor operation be continued with naturally occurring defected fuel?

S. NAYMARK (United States of America): Rod-to-rod spacers have been increased so that there are

* These questions were not put during the meeting.

** This question was not put during the meeting.

more per unit length of rod, and the tubing is stress-relieved after fabrication to remove residual stresses which tend to cause a time dependent creep and bowing during long life.

Defective fuel has been run in BWR reactors for over a year after defects were first noticed, with no problem in operation and no after effects in the system once the faulty rod is removed.

Paper P/240 (presented by T. J. Pashos)

DISCUSSION

R. DELMAS (France): In some reactor core projects the increase in specific power of the UO_2 fuel elements is limited by the pressure of the fission gases released from the hot parts of the fuel.

Particularly in EL-4, part of the UO_2 will probably be above 1 800 °C, so that it is necessary to evaluate the importance of the phenomenon above that temperature. The authors of paper P/240 say that 100% of the total amount formed is released under these conditions.

In France, we are performing tests in which small UO_2 samples are isothermally heated in a neutron flux and the released gases are trapped and analysed.

At temperatures of 1 850 and 2 000 °C, we observed that only part of the rare gases is released from UO_2 ; at 1 850 °C, about 7% of ^{135}Xe and $^{85}\text{Kr}^m$ with sintered UO_2 ; at 2 000 °C, 20-25% of ^{135}Xe and $^{85}\text{Kr}^m$ with sintered UO_2 ; and about 4% of ^{135}Xe and $^{85}\text{Kr}^m$ with monocrystalline UO_2 .

T. J. PASHOS (United States of America): It was stated in the paper that measurements of fission gas release from UO_2 between 1 650 and 1 800 °C vary over a range from 1 to 100%. Above 1 800 °C, more or less all of the fission gases are released.

Mr. Delmas reports lower gas release values at temperatures of up to 2 000 °C, but these release values relate to isothermal conditions. It appears likely that the measured values in an actual cylindrical fuel rod are higher than in isothermal specimens because of the effects of temperature gradient on fission gas release.

J. F. W. BISHOP (United Kingdom): In the section on $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ fuel, the authors state that a 13% increase in active fuel length occurred in a specimen taken to 2.7×10^{20} fissions/cm³. I believe that rather smaller, but significant length increases have been reported in both pelleted and swaged powder pins in this series of irradiations. Since the pin design restrains the fuel between rigid end stops, does this mean that the cans were elongated and, if so, was this axial strain confirmed by measurement?

T. J. PASHOS (United States of America): It is my recollection that the fuel length increase mentioned in my paper occurred in the pellet column within the cladding and that the change was detected by means of gamma-scanning of the irradiated specimen. However, I recommend that you consult references 29

and 30 of the actual paper for a factual answer to this question.

E. VANDEN BEMDEN (Belgium): Can it at present be concluded that the oxide loss from a burst compacted rod is greater than that from a pellet type of rod?

T. J. PASHOS (United States of America): Irradiation experience indicates that there is no apparent difference in performance between UO_2 compacted-powder and pellet-type rod fuel with regard to loss of fuel material from a defective fuel rod.

Intentionally defected compacted powder rods having small circular holes and long slits (0.020 in wide \times 0.500 in long) in the cladding were irradiated in the VBWR with no detectable loss of fuel material. A stainless steel clad, compacted-powder fuel rod having a 6 in long split in the cladding was found to have lost only a negligible amount of UO_2 fuel.

It appears that when a compacted-powder fuel rod is subjected to irradiation there is an effective *sintering* or binding together of the powder particles out to the cladding as a result of microscopic fission spike heating.

B. R. T. FROST (United Kingdom)*: It is stated in the paper that both slightly hypo- and hyperstoichiometric UC swell more than stoichiometric UC. One can understand the role of free uranium in accelerating the swelling of UC, but what causes the similar effect when the UC contains excess carbon? Our experiments at Harwell tend to show greater swelling in UC + U than in UC + UC_2 , and these observations are supported by electron microscope studies of bubble formation in UC, UC_2 and U.

T. J. PASHOS (United States of America): I suggest that you consult references 38, 39 and 41 of the paper for details on methods of determining the swelling behaviour of hypo- and hyperstoichiometric carbides. The volume changes reported in the paper are actual physical measurements of irradiated fuel elements. It is possible that some of the volume increases measured for fuel elements containing hyperstoichiometric UC are caused by cracking of the fuel material at high temperatures.

Paper P/338 (presented by V. M. Golyanov)

DISCUSSION

L. E. J. ROBERTS (United Kingdom): The general nature of the phenomena you observed seems similar to that which we observed by transmission electron microscopy and reported in paper P/155. Do you think the *light defects*, 10Å in diameter, which you observed on annealing, are in fact small bubbles of fission gas, as we observed in rather larger sizes?

V. M. GOLYANOV (USSR): The light defects were too numerous to be bubbles of fission gas; moreover

* This question was not put during the meeting.

their number corresponded to that of the fissions (see the penultimate paragraph of the section headed Results).

Paper P/17 (presented by J. A. L. Robertson)

DISCUSSION

J. F. W. BISHOP (United Kingdom): You state in your paper that you have formulated a new method for predicting gas release from UO_2 . In what way do you take account of irradiation changes to the fuel; does the model take account of total exposure and how anomalous are the 15 results stated not to agree with the predictions?

W. B. LEWIS (Canada): If I may answer this on behalf of the authors, I would say it has been found possible to improve the empirical correlation since the paper was written. The correlation predicts a mean gas release from knowledge of the initial oxide density, the heat rating ($\int_{\text{surface}}^{\text{max}} \lambda d\theta$) and either the irradiation time or the final burn-up, and applies to oxide of density greater than 10 g/cm^3 in round, metal-clad and water-cooled rods. Without exception, the gas release observed in 83 cases did not exceed the predicted mean by more than 5% of the total fission gas produced. The observations include a number of irradiations to about 8 000 MWd/t U and releases up to 40% at $9 \int_{400^\circ\text{C}} \lambda d\theta = 87 \text{ W/cm}$. It may be noted that the prediction shows that the fraction of gas released increases with burn-up, as expected, following the initial delay due to temporary trapping in voids and vacancy aggregates (discussed in paper P/19).

J. M. LEBLANC (Belgium)*: Since UO_2 and UO_2 - PuO_2 become plastic at fairly low temperatures, how do you evaluate the stresses produced in the can by thermal expansion of the fuel?

J. A. L. ROBERTSON (Canada): We estimate the stresses in the sheath during irradiation from the extent of its deformation measured after irradiation. Thus, for example, if the sheath shows measurable deformation, but has not ruptured, we deduce that the stresses have exceeded the yield stress at the appropriate temperature, but have been lower than the ultimate stress. This approximation leaves out of consideration the effect of irradiation on the strength of the sheath, but in most experiments the deformation occurs early in the irradiation, before appreciable damage has accumulated.

P. MURRAY (United Kingdom): In the in-reactor test on stoichiometric UO_2 versus hypostoichiometric UO_2 , would you not have expected from the laboratory tests that the difference in thermal conductivity should have shown up straight away rather than after 10^{19} fissions/cm³ as reported?

J. A. L. ROBERTSON (Canada): The central temperature of the UO_{2-x} was lower than that of the UO_{2+z} (by about 50 °C at 900 °C) even at the start of the irradiation. However, the difference increased with exposure until it was about 150 °C at 1 100 °C by the end of the one month test. We cannot yet offer a detailed explanation of these results, but suggest that the following points are relevant.

During the initial start-up and during shut downs throughout the test, all fuels would have been irradiated at temperatures lower than their normal operating temperatures. We know from references 16, 17 and 19 and from the United Kingdom paper P/155 that the conductivity of the UO_{2+z} would have suffered some irradiation damage.

Complementary measurements of electrical properties suggest that in UO_{2-x} , as fabricated, some excess uranium remains quenched in the UO_2 lattice. Annealing at temperatures below about 1 500 °C outside the reactor probably causes the remaining excess uranium to precipitate. However, in the reactor the uranium may be dissolved, homogenizing the structure in the same manner as has been observed in uranium-molybdenum alloys.

The coolant temperature was raised by 100 °C about half-way through the irradiation, consequently raising fuel temperatures.

Considering these facts, I would not expect exact agreement with any previous irradiation results and certainly not with laboratory tests.

Paper P/19 (presented by W. B. Lewis)

DISCUSSION

S. NAYMARK (United States of America)**: In the experiment done by Reynolds***, the pressure measured inside the fuel clad rose quite linearly with burn-up. If there was any appreciable sorption of xenon by UO_2 , shouldn't the fission gas pressure level off or show a decrease?

W. B. LEWIS (Canada): The magnitude of the radiation-induced absorption of xenon by UO_2 established by the experiments described in our paper is not so great that it would have shown up in Reynold's experiment. The pressures which he reached did not exceed about 15 atmospheres and there was an initial gas filling.

In the experiments illustrated by Figure 6 and Table 2 of our paper, the large effects of oxide density (or exposed surface area) and irradiation time would make it impossible to predict with any accuracy how much fission gas would have been re-trapped in Reynold's experiment. However, under the conditions described, reabsorption would not have changed the gas pressure by 10% and so would not be detected.

Another experiment, similar to the Pellet Rod Mk IX experiment discussed in the penultimate

* This question was not put during the meeting.

** This question was not put during the meeting.

*** Reference 29 of the paper.

section of our paper, is now in progress. The pressure of an initial filling of natural xenon rose with reactor power to about 150 atm but thereafter decreased by 20%. The decrease is attributed partly to distension of the clad by thermal swelling of the oxide and partly to absorption of the gas. There has been no evidence of leakage.

I would like to raise a point of my own. We explain in this paper that the behaviour of fission gas is complex, but there are limits to how bad it can be. Can anyone give details of the failure of Dresden fuel (UO₂ clad in Zircaloy) which is attributed in paper P/205* to insufficient fission gas plenum, as I find any such failure inconsistent with the established behaviour of fission gas?

S. NAYMARK (United States of America): Two of a total of about 50 000 fuel segments were noted to have service failures which might be attributable to excess pressure caused by fission gas release. In some of the Dresden segments built in the first load, no plenum was provided for fission gas accumulation. The nature of the two failures indicated the possibility that the cladding breakdown might

* These Proceedings, Vol. 5, Session 1.2.

have been caused by internal pressure. However, the cause could not be determined with certainty.

It should be noted that, as I pointed out, Reynold's in-reactor measurements of the internally generated pressure in a fuel element showed a linear increase of pressure with burn-up. This would appear to indicate that there are operating conditions where there is no xenon sorption within the UO₂ structure, or at any rate, very little. This finding would raise some doubts as to the *universality* of the statement made by Dr. Lewis in his question. It is also interesting to note that practically all fuel designs in all countries now provide a plenum for fission gases.

W. B. LEWIS (Canada): Mr. Naymark's reply misses some of the point of the question. For round oxide rods clad in Zircaloy, cooled in water with or without boiling and irradiated without central melting to less than 30 000 MWd/t U, the amount of gas release observed would not lead to rupture of any sound Zircaloy tube, even if no plenum existed. It seems more likely that expansion or deformation of the oxide could have been responsible. I would not attribute failure to the fission gas unless the tube showed evidence of having been expanded by a uniform hydrostatic pressure.

Compte rendu de la séance 2.2

Combustibles céramiques

Président: M. Salessé (France)

Mémoire P/543

DISCUSSION

R. W. DAYTON (États-Unis d'Amérique): M. Smith déclare que le dépôt de BeO en phase vapeur sur les particules de combustible semble inutilisable en raison du coût et de la difficulté qu'il y a à produire un revêtement à grain fin, épais, étanche. Je voudrais dire que l'expérience obtenue aux États-Unis ne me permet pas d'être en plein accord avec les conclusions de M. Smith.

En ce qui concerne les dépenses, il est exact que les coûts de revêtement sont élevés à l'heure actuelle. Ce coût élevé est dû en grande partie au fait que la production est à petite échelle, mais les prévisions de coûts, basées sur un développement raisonnable de ce procédé de revêtement, indiquent que le coût des particules revêtues de BeO sera à peine supérieur au coût du matériau.

Le problème de l'imperméabilisation des dépôts de BeO a été résolu. On sait maintenant préparer

de tels revêtements qui sont imperméables, dans la limite où les mesures sont possibles, au xénon et au krypton de fission.

Le problème de la taille de grain des revêtements de BeO demande une réponse plus détaillée. La dimension des grains est importante à cause de son effet sur la résistance mécanique et la résistance au rayonnement, propriétés qui permettent de déterminer si les revêtements vont se fissurer ou non au cours de l'irradiation. La conception générale des particules enrobées a également une action sur la fissuration du revêtement, comme on l'a montré notamment pour les particules revêtues d'aluminium et de carbone pyrolytique (voir mémoire P/235).

Avec des particules revêtues de BeO de la meilleure conception possible, on a pu atteindre des taux de combustion allant jusqu'à 3 % à 900 °C sans rupture du revêtement. Cependant, il y a eu fissuration au cours du refroidissement après irradiation, sans doute à cause des tensions thermiques et de l'affaiblissement par l'irradiation des revêtements à gros grains.

La grosseur de grain semble donc constituer l'un des principaux problèmes des revêtements de BeO et l'on a cherché à réaliser des revêtements à grain fin. Un programme de recherche de plusieurs mois n'a pas permis de trouver des additions au revêtement qui donneraient un grain plus fin. Cependant nous pensons n'avoir pas épuisé les possibilités de cette méthode d'attaque du problème.

Mémoire P/832 (présenté par B. Liebmann)

DISCUSSION

P. MURRAY (Royaume-Uni): Quels sont les types de moules froids qui ont donné des fissures dans les expériences en auto-creuset sur le carbure? À Harwell, nous avons produit des matériaux sans fissures, même avec de faibles diamètres (0,6 cm) de tiges de UC-15 % PuC, dans des moules froids en graphite à parois minces. Ce type de matériau s'est révélé, à notre avis, plus délicat à utiliser que UC, en particulier pour les faibles diamètres. Nous avons également produit du carbure d'uranium sans fissures en moules froids pour des diamètres compris entre 0,6 et 2,5 cm, comme l'indique la communication P/154.

B. LIEBMANN (République fédérale d'Allemagne): Nous n'avons pas eu de gros problèmes de fissuration pour les diamètres compris entre 0,6 et 2,5 cm, mais la fissuration a causé des difficultés pour les diamètres supérieurs à 2,5 cm. Nous avons coulé dans des moules froids à paroi mince et dans des moules préchauffés comme il est dit dans le mémoire, mais je ne sais si une bonne conception des moules et le préchauffage peuvent suffire à résoudre le problème de la fissuration pour les grands diamètres.

Avec des teneurs en carbone comprises entre 4,6 et 4,7 % en poids, la tendance à la fissuration est plus faible qu'avec des teneurs de 4,8 % en poids ou plus. D'autre part, certaines impuretés, non encore définies, semblent avoir une influence sur la fissuration. Nous sommes en train d'étudier ce problème.

La plupart des fissures ne sont pas apparentes après la coulée. Ce n'est qu'après le meulage de la surface, exigé par les spécifications, que toutes les fissures deviennent visibles. Je ne sais pas, et personne ne sait sans doute, à quel point ces fissures peuvent nuire au comportement en pile des éléments combustibles en UC. Avec les spécifications actuelles, on rejette même les coulées qui ne présentent que de très petites fissures. Une solution possible à ce problème consisterait à changer les spécifications.

H. PEARLMAN (États-Unis d'Amérique): La fusion à l'arc et la coulée constituent la principale méthode utilisée aux États-Unis pour la préparation des barreaux de monocarbure d'uranium, mais comme vous pouvez l'observer sur la figure 2 du mémoire P/234, la procédure diffère sur plusieurs points de celle qui est mentionnée dans votre mémoire. On spécifie une teneur en carbone comprise entre 4,4 et 4,8 % en poids et on la contrôle par échantillonnage

statistique; 84 % environ de toutes les fusions ont satisfait à cette spécification.

Quel est le matériau d'électrode dans votre procédé de fusion du carbure d'uranium?

B. LIEBMANN (République fédérale d'Allemagne): Nous utilisons une électrode en graphite. Sous atmosphère d'argon, et en contrôlant bien l'arc avec une bobine magnétique, on a pu utiliser les électrodes jusqu'à 50 opérations de fusion avant de devoir les remplacer. Sous vide, il fallait changer les électrodes après 10 à 20 opérations.

D. O. PICKMAN (Royaume-Uni): On peut utiliser pour le compactage par vibration UO_2 fondu broyé ou UO_2 fritté broyé. Vous prétendez que l'un des avantages de UO_2 fondu est de conduire à un recyclage moins important du matériau broyé. Pouvez-vous nous dire s'il y a d'autres avantages, et quelle est la comparaison des coûts?

B. LIEBMANN (République fédérale d'Allemagne): Nous étudions des méthodes de fabrication par frittage et broyage et par fusion et broyage pour le matériau destiné au compactage par vibration, mais il n'est pas encore possible de comparer les coûts.

Mémoire P/634 (présenté par M. E. A. Hermans)

DISCUSSION

D. E. FERGUSON (États-Unis d'Amérique): M. Hermans a décrit un procédé sol-gel pour la préparation de petites particules sphériques d'oxydes de thorium et d'uranium. Mon commentaire a pour but de confirmer sa déclaration selon laquelle ce procédé peut être utilisé pour des particules plus grandes, et qu'il peut être adapté industriellement pour la fabrication à distance de nombreuses formes de combustible céramique.

Nous avons pu préparer des microsphères d'oxyde et de carbure en vue de leur chargement par vibration dans des tubes métalliques, et nous avons utilisé ce procédé pour de l'oxyde de plutonium et des mélanges d'oxydes de thorium et de plutonium.

L'application la plus importante de ce programme est la préparation d'oxyde mixte de thorium-uranium 233 en vue du chargement de tubes de combustible par compactage par vibration. Une tonne de ce combustible a été préparée et chargée dans des tubes de Zircaloy de $40 \times 0,5$ in par l'installation Kilorod du Laboratoire National d'Oak Ridge. Cette installation comprend de l'appareillage protégé et télécommandé pour la préparation de ThO_2-UO_2 par le procédé sol-gel, le conditionnement de la poudre par broyage et classification, le chargement des tubes de Zircaloy par compactage par vibration, et le soudage et l'inspection de l'élément terminé. Après avoir remédié aux difficultés mécaniques du début, on a atteint en fonctionnement de routine 90 % de la capacité nominale, avec un recyclage pour défauts de densité de moins de 3 % des éléments.

Nous préparons des microsphères plus grandes (50 à 2 000 microns) par dispersion du sol dans un solvant organique tel que le 2-éthyl-hexanol, dans lequel l'eau est assez soluble. Le sol, qui est encore sous forme de gouttes sphériques, est transformé en gel solide par extraction de l'eau dans la phase solvant. En introduisant du carbone en fines particules dans le sol d'oxyde, on peut préparer un gel mixte d'oxyde et de carbone. Après séchage, on peut faire réagir ces gels dans l'argon à environ 1 750 °C pour obtenir du carbure de grande pureté. On a ainsi préparé du dicarbure mixte de thorium et d'uranium, avec une densité de 8,9 g/cm³ et une pureté suffisante pour l'utiliser en pile.

En conclusion, nous pensons que le procédé sol-gel, en raison de sa souplesse et de son adaptabilité, promet de devenir une méthode pratiquement universelle pour la préparation de matériaux céramiques pour les combustibles nucléaires.

Mémoire P/703 (présenté par V. Pravidic)

DISCUSSION

M. Y. FARAH (République arabe unie): Pensez-vous que les procédés de préparation d'oxyde d'uranium par voie humide, en milieu alcalin ou acide, en utilisant l'hydrazine, les réducteurs de métal ou les procédés électrolytiques pourraient entrer en compétition avec les méthodes de préparation de UO₂ par voie sèche, en tenant compte en particulier des spécifications relatives à la pureté nucléaire et aux propriétés?

V. PRAVDIC (Yougoslavie): Il faut se rappeler que les caractéristiques des précipités (en particulier UO₂) obtenus par voie humide sont différentes des caractéristiques des poudres obtenues par voie sèche. La principale différence est la surface spécifique de la poudre obtenue par voie humide, qui peut être supérieure d'un facteur 10 à celle des poudres obtenues par les méthodes habituelles de voie sèche. On peut évaluer la compétitivité des méthodes par voie humide en considérant l'ensemble du cycle de production, en fonction des caractéristiques spéciales du matériau désiré. Le contrôle de la pureté des solutions aqueuses ne pose pas de problème important.

Comme nous l'avons déjà indiqué* les résultats des expériences de frittage ont été encourageants. Les poudres, une fois sèches, étaient pyrophoriques. Cependant, le carbonate d'ammonium adsorbé limite la pyrophoricité et on peut facilement manipuler le produit en prenant certaines précautions.

Mémoire P/155 (présenté par L. E. J. Roberts)

DISCUSSION

E. A. EVANS (États-Unis d'Amérique)**: Certaines différences entre les valeurs de conductibilité thermique de UO₂ à température élevée pourraient-

* *Nouveaux matériaux nucléaires, y compris les combustibles non métalliques*, AIEA, vol. I, pp. 55-53, Vienne (1963).

** Cette question n'a pas été posée en séance.

elles être dues à des variations de la stoechiométrie de l'oxyde qui se produisent dans des spécimens irradiés dans des gaines du genre zirconium et qui ne se produisent pas dans vos échantillons irradiés dans de l'acier inoxydable ou du nickel?

L. E. J. ROBERTS (Royaume-Uni): Nous n'avons pas observé jusqu'à présent dans nos expériences que le passage à une composition sous-stoechiométrique provoquait une différence nette dans la conductibilité thermique de UO₂ polycristallin non irradié. Nous ne sommes donc pas en mesure de faire des commentaires sur la possibilité mentionnée par le Dr Evans, mais nous ne pensons pas également que la composition des barreaux combustibles en UO₂, irradiés dans du zirconium, puisse être différente de celle de UO₂ irradié dans de l'acier inoxydable, en particulier dans le domaine des températures élevées.

Mémoire P/233 (présenté par S. Naymark)

DISCUSSION

P. MURRAY (Royaume-Uni): Même en tenant compte de tout l'ensemble de données présenté, il semble que le choix du matériau de gainage des éléments combustibles BWR suscite encore quelques doutes, en raison de la fissuration de l'acier inoxydable quand on l'utilise comme gainage mince. La possibilité d'utiliser de l'Incoloy mince au lieu du Zircaloy comme matériau de remplacement de l'acier inoxydable constitue un nouvel élément de choix. Les trois principaux sujets d'inquiétude sont: la fissuration de l'acier inoxydable mince, le risque de fragilisation de l'Incoloy sous irradiation et l'attaque interne (par exemple par l'iode), qui peut dans certaines conditions provoquer des ruptures par petits trous dans le Zircaloy.

Pouvez-vous indiquer si un choix définitif a été fait, ou s'il est possible de faire ce choix actuellement?

S. NAYMARK (États-Unis d'Amérique): Dans les études de combustible pour les réacteurs à eau bouillante qui seront construits au cours des prochaines années, c'est le Zircaloy-2 qui est envisagé en premier comme matériau de gainage. Ce choix est basé sur les données actuelles d'utilisation et d'étude, qui indiquent que, pour des flux thermiques de 500 000 Btu/ft² h (pour des diamètres d'élément de 1,25 cm environ); et pour une durée de vie supérieure à 3 ans, l'épaisseur de l'oxyde de corrosion ne dépassera pas 0,025 mm environ (voir la partie du mémoire qui traite de la corrosion); l'absorption d'hydrogène pour du Zircaloy-2 de 0,75 mm d'épaisseur est de l'ordre de 100 ppm et les propriétés physiques à la température de fonctionnement sont tout à fait satisfaisantes (voir partie traitant de la stabilité). De plus, aux valeurs de $\int kd\theta$ correspondant à ce niveau de fonctionnement, les essais de longue durée n'ont révélé aucune attaque de l'intérieur de la gaine par l'iode de fission.

Comme complément du Zircaloy, on a commencé à essayer l'Incoloy qui peut être en outre utilisé pour

le combustible de surchauffe. Pour le moment, des barreaux d'Incoloy mince supporté se sont bien comportés dans des flux thermiques de 500 000 Btu/ft² h pour des combustibles de réacteurs à surchauffe (température de gaine de 600 à 700 °C) ou de réacteurs à eau bouillante (température de gaine de 320 à 345 °C) jusqu'à des taux de combustion de 3 500 MWj/t environ. Les essais continuent.

On peut penser que la suite des études sur le Zircaloy et l'Incoloy conduira à de meilleurs résultats pour les échanges thermiques et la durée de vie.

H. MOGARD (Suède): Des éléments combustibles tubulaires non segmentés de grand diamètre (par exemple diamètre extérieur de 10 cm, diamètre intérieur de 7,5 cm) pourraient-ils amener une réduction supplémentaire des coûts de fabrication? Si la réponse est positive, pourquoi n'utilise-t-on pas de tels éléments dans les réacteurs à eau légère?

S. NAYMARK (États-Unis d'Amérique): Des combustibles de plus grand diamètre, qu'il s'agisse de barres ou de combustible annulaire, conduisent à des coûts de fabrication plus faibles en dollars par livre d'uranium. Cependant, les coûts de fabrication ne représentent qu'une partie du coût du cycle de combustible, sans parler de l'investissement pour la centrale, qui constitue l'élément essentiel du coût total de l'énergie.

Le choix des réacteurs à eau légère est en grande partie destiné à réduire le coût de l'énergie en utilisant des cœurs à grande densité de puissance (kW/l). On place donc dans le cœur la plus grande surface possible de combustible. Le choix final est ainsi un compromis entre un élément combustible de faible diamètre pour obtenir une grande densité de puissance (coût de fabrication élevé pour le combustible, mais investissement plus faible), et un élément combustible de plus grand diamètre (coûts de fabrication du combustible plus faibles, mais dimensions plus grandes du cœur, du caisson, etc.). Pour les réacteurs à eau légère bouillante, on obtient actuellement la meilleure économie avec des barreaux combustibles de diamètre extérieur compris entre 1 et 1,5 cm. Pour les réacteurs à eau sous pression le diamètre optimal est un peu plus faible. On a envisagé des éléments combustibles tubulaires, mais ces éléments ne présentent pas d'avantages par rapport aux barreaux pour les réacteurs à eau légère.

D. O. PICKMAN (Royaume-Uni)*: Quelle était la cause des déformations mécaniques qui ont provoqué certaines ruptures d'éléments combustibles à Dresden? J'aimerais aussi connaître la forme de ces ruptures (par exemple, étaient-elles dues à des fissures longitudinales?) et en quelle position axiale elles se produisaient.

Pourriez-vous également indiquer si vous avez observé des signes d'attaque par l'iode de la surface interne des gaines en Zircaloy-2? Il serait intéressant de

savoir si les gaines en alliage de zirconium constituent des pièges efficaces pour l'iode.

Enfin, pouvez-vous dire si le dépôt de boues a constitué un problème pour les éléments combustibles de Dresden et si le dépôt est plus important dans la zone d'ébullition en masse?

S. NAYMARK (États-Unis d'Amérique): Nous n'avons jamais observé d'attaque chimique de la surface interne des gaines, attribuable à l'iode ou à toute autre cause, pour les combustibles gainés en Zircaloy de Dresden ou du VBWR, pour des flux thermiques allant jusqu'à 500 000 Btu/ft² h et pour des diamètres extérieurs allant jusqu'à 1,4 cm.

Sur une partie du combustible en pastilles gainées de Zircaloy, irradié dans une boucle sous pression dans le GETR dans le cadre du programme d'étude de UO₂ à haute performance, avec une $\int kd\theta$ thermique voisine de 200 W/cm, on a observé des signes d'attaque chimique à l'intérieur de la gaine à l'interface entre pastilles ou en son voisinage. Cette attaque peut être due à l'iode radioactif. Le flux thermique était trois fois plus grand dans cet essai que celui prévu pour les combustibles actuels. L'étude détaillée des causes de ce phénomène et des moyens d'y remédier est en cours. L'utilisation d'un combustible en poudre que l'on peut compacter sans jeu important aux interfaces, comme les pastilles, pourrait permettre de surmonter cette difficulté.

Le dépôt de boues n'a pas posé de problèmes pour le bon fonctionnement de l'élément combustible de Dresden, aussi bien dans l'eau que dans la vapeur ou le mélange eau-vapeur.

Nous pensons que le flambage est dû à l'élimination des tensions dans le tube qui se trouve fonctionner pendant de longues périodes à la température du réacteur, car des essais hors pile en autoclave sur ces tubes ont provoqué des déformations analogues. Les tubes n'avaient pas été détensionnés après fabrication. Les défaillances se présentaient sous forme de plaques circulaires localisées ayant subi une forte corrosion et d'hydrures assez massifs probablement dus à un contact entre le tube et la paroi du canal et à un refroidissement insuffisant. Les ruptures étaient distribuées en position axiale, entre les dispositifs d'espacement axiaux.

R. J. HASLAM (Royaume-Uni)*: Quelles modifications avez-vous apportées aux éléments combustibles BWR pour éviter d'autres ruptures dues à la courbure du barreau, et combien de temps pouvez-vous continuer à faire fonctionner un réacteur BWR avec des éléments présentant des défauts?

S. NAYMARK (États-Unis d'Amérique): On a augmenté le nombre des dispositifs d'espacement entre les barreaux pour qu'il y en ait davantage par unité de longueur du barreau, et le tube est détensionné après fabrication pour éliminer les tensions résiduelles qui tendent à provoquer un fluage dépen-

* Ces questions n'ont pas été posées en séance.

* Cette question n'a pas été posée en séance.

dant du temps et un flambage du tube au cours de sa vie.

Des éléments présentant des défauts ont continué à fonctionner dans des réacteurs BWR plus d'un an après que les défauts ont été détectés, sans poser de problème pour le fonctionnement et sans laisser de trace dans le système, une fois l'élément défectueux déchargé.

Mémoire P/240 (présenté par T. J. Pashos)

DISCUSSION

R. DELMAS (France): L'accroissement de la puissance spécifique des éléments en UO_2 est limité dans certains réacteurs par la pression des gaz de fission qui se dégagent dans les régions chaudes du combustible.

En particulier dans EL-4, une partie de UO_2 dépassera vraisemblablement $1\ 800\ ^\circ C$; il est donc important d'évaluer l'intensité du phénomène au-delà de cette température. Les auteurs du mémoire P/240 indiquent que la totalité des gaz produits est libérée dans ces conditions.

On poursuit en France des essais au cours desquels de petits échantillons de UO_2 sont chauffés en pile de façon isotherme et les gaz libérés sont captés et analysés.

À $1\ 850$ et $2\ 000\ ^\circ C$, nous avons constaté qu'une partie seulement des gaz rares s'échappe de UO_2 ; à $1\ 850\ ^\circ C$, environ 7 % du ^{135}Xe et du ^{85m}Kr pour UO_2 fritté; à $2\ 000\ ^\circ C$, 20-25 % du ^{135}Xe et du ^{85m}Kr pour UO_2 fritté; et environ 4% du ^{135}Xe et du ^{85m}Kr pour UO_2 monocristallin.

T. J. PASHOS (États-Unis d'Amérique): Nous avons indiqué dans notre mémoire que les mesures du dégagement des gaz de fission de UO_2 entre $1\ 650$ et $1\ 800\ ^\circ C$ accusent des variations de 1 à 100 %. Au-dessus de $1\ 800\ ^\circ C$, la totalité des gaz est pratiquement dégagée.

Les valeurs de dégagement de gaz données par M. Delmas pour des températures allant jusqu'à $2\ 000\ ^\circ C$ sont plus faibles, mais elles correspondent à des conditions isothermes. Il est probable que les valeurs mesurées avec des éléments combustibles cylindriques réels sont plus élevées que pour des spécimens isothermes à cause de l'effet du gradient de température sur le dégagement des gaz de fission.

J. F. W. BISHOP (Royaume-Uni): Les auteurs indiquent dans la section traitant du combustible PuO_2-UO_2 qu'un spécimen irradié à $2,7 \times 10^{20}$ fissions/cm³ a subi un allongement de 13 % de la partie active du combustible. Je crois que des allongements plus faibles, mais notables, ont été signalés dans cette série d'irradiations pour des aiguilles composées de pastilles ou de poudre martelée. Comme la conception de l'aiguille maintient le combustible entre des extrémités rigides, ceci veut-il dire que les gaines ont subi l'allongement, et, dans ce cas, cette déformation axiale a-t-elle été confirmée par les mesures?

T. J. PASHOS (États-Unis d'Amérique): Je crois me rappeler que l'allongement du combustible mentionné dans ma communication s'est produit dans la colonne de pastilles à l'intérieur de la gaine et que la variation a été décelée par gammagraphie de l'échantillon irradié. Je vous conseille cependant de consulter les références 29 et 30 du mémoire pour obtenir une réponse précise à cette question.

E. VANDEN BEMDEN (Belgique): En cas de rupture de gaine, peut-on actuellement conclure que la perte d'oxyde sera plus grande pour un élément compacté que pour un élément à pastilles?

T. J. PASHOS (États-Unis d'Amérique): Les expériences d'irradiation indiquent qu'il ne semble pas y avoir de différence de comportement entre les éléments en poudre de UO_2 compactée et les éléments en pastilles en ce qui concerne la perte de matériau combustible à partir d'un élément défectueux.

On a irradié dans le VBWR des éléments en poudre compactée comportant des défauts volontairement créés, sous forme de petits trous circulaires et de fentes longues (0,5 mm de longueur et 1,25 cm de longueur) dans la gaine, sans pouvoir détecter de perte de matériau combustible. Un élément combustible en poudre compactée, gainé d'acier inoxydable, n'a perdu qu'une quantité négligeable de UO_2 .

Il semble que lorsqu'on irradie un élément combustible en poudre compactée, il se produit un *frittage* ou une liaison des particules de poudre à la gaine, à la suite de pics microscopiques d'échauffement dus à la fission.

B. R. T. FROST (Royaume-Uni)*: Vous indiquez dans votre communication que UC légèrement hypo et hyperstoechiométrique gonfle davantage que UC stoechiométrique. On peut comprendre le rôle que joue l'uranium libre en accélérant le gonflement de UC, mais comment expliquez-vous que le même effet se produise quand UC contient un excès de carbone? Nos expériences de Harwell indiquent un gonflement plus important dans UC + U que dans UC + UC_2 , et ces observations sont confirmées par l'observation au microscope électronique de la formation de bulles dans UC, UC_2 et U.

T. J. PASHOS (États-Unis d'Amérique): Je vous suggère de consulter les références 38, 39 et 41 de notre mémoire pour obtenir des détails sur la façon de déterminer le gonflement des carbures hypo et hyperstoechiométriques. Les variations de volume signalées dans le mémoire correspondent à des mesures physiques réelles effectuées sur des éléments combustibles irradiés. Il est possible qu'une partie de l'augmentation de volume mesurée sur des éléments combustibles contenant du UC hyperstoechiométrique soit due à la fissuration du matériau combustible à haute température.

* Cette question n'a pas été posée en séance.

Mémoire P/338 (présenté par V. M. Golyanov)

DISCUSSION

L. E. J. ROBERTS (Royaume-Uni): La nature générale des phénomènes que vous avez observés ressemble à ce que nous avons observé par microscopie électronique de transmission et publié dans le mémoire P/155. Pensez-vous que les *légers défauts*, de 10 Å de diamètre, que vous observez au recuit, pourraient être en fait de petites bulles de gaz de fission comme nous l'avons observé pour des tailles plus grandes?

V. M. GOLYANOV (URSS): Les *légers défauts* étaient trop nombreux pour être des bulles de gaz de fission; de plus leur nombre correspond au nombre de fissions (voir l'avant-dernier paragraphe de la section intitulée « Résultats »).

Mémoire P/17 (présenté par J. A. L. Robertson)

DISCUSSION

J. F. W. BISHOP (Royaume-Uni): Vous indiquez dans votre mémoire que vous avez mis au point une nouvelle méthode de prévision du dégagement de gaz à partir de UO_2 . Comment tenez-vous compte de l'évolution du combustible pendant l'irradiation; votre modèle tient-il compte de l'exposition totale et dans quelle mesure les 15 résultats mentionnés ne concordent pas avec les prévisions?

W. B. LEWIS (Canada): Si vous me permettez de répondre à la place des auteurs, je voudrais dire que nous avons pu améliorer la corrélation empirique depuis le moment où cette communication a été rédigée. Cette corrélation prédit un dégagement gazeux moyen à partir de la densité initiale de l'oxyde, du flux thermique ($\int_{\text{surface}}^{\text{max}} \lambda d\theta$), et de la durée d'irradiation ou du taux de combustion final; on peut l'utiliser pour de l'oxyde de densité supérieure à 10 g/cm³ en barres rondes, gainées de métal et refroidies à l'eau. Sans aucune exception, le dégagement gazeux observé dans 83 cas n'a pas dépassé la moyenne prévue de plus de 5 % de la quantité totale de gaz de fission produite. Ces observations comprennent un certain nombre d'irradiations jusqu'à 8 000 MWj/t d'uranium environ, avec des dégagements de gaz allant jusqu'à 40 % à $\int_{400\text{ }^{\circ}\text{C}} \lambda d\theta = 87 \text{ W/cm}$. On peut remarquer que les prévisions montrent que la fraction de gaz dégagé croît avec le taux de combustion, comme on peut s'y attendre, après un retard initial dû au piégeage dans les vides et les pores (ceci est discuté dans le mémoire P/19).

J. M. LEBLANC (Belgique)*: Puisque UO_2 et UO_2 - PuO_2 deviennent plastiques à assez basse température, comment évaluez-vous les tensions produites dans la gaine par la dilatation du combustible?

J. A. L. ROBERTSON (Canada): Nous évaluons les tensions dans la gaine pendant l'irradiation à

partir de l'importance des déformations mesurées après irradiation. Si, par exemple, la gaine présente des déformations mesurables, mais ne s'est pas rompue, nous en déduisons que les efforts ont dépassé la limite élastique à la température considérée, mais n'ont pas atteint la charge de rupture. Cette approximation ne tient pas compte de l'effet de l'irradiation sur la résistance de la gaine, mais dans la plupart des expériences les déformations se produisent au début de l'irradiation, avant la formation de dégâts importants.

P. MURRAY (Royaume-Uni): Dans les essais en pile sur UO_2 stoechiométrique comparé au UO_2 hypostoechiométrique, les résultats de laboratoire ne vous conduisaient-ils pas à penser que les différences de conductibilité thermique apparaîtraient immédiatement au lieu de ne se produire qu'après 10¹⁹ fissions/cm³ comme vous l'indiquez?

J. A. L. ROBERTSON (Canada): La température au centre de UO_{2-z} était inférieure à celle de UO_{2+z} (d'environ 50 °C à 900 °C), même au début de l'irradiation. Cependant la différence a augmenté pendant l'exposition pour atteindre environ 150 °C à 1 100 °C à la fin d'un essai d'un mois. Nous ne pouvons pas encore expliquer en détail ces résultats, mais nous pouvons suggérer quelques commentaires.

Pendant la montée en puissance initiale et pendant les arrêts au cours de l'essai, tous les combustibles auront été irradiés à des températures inférieures à leur température de fonctionnement normale. D'après les références [16, 17 et 19], et le mémoire P/155 du Royaume-Uni, nous savons que la conductibilité de UO_{2+z} aura été modifiée par l'irradiation.

D'autres mesures de propriétés électriques suggèrent que dans UO_{2-z} , tel qu'il est fabriqué, il reste de l'uranium en excès trempé dans le réseau de UO_2 . Le recuit à des températures inférieures à 1 500 °C environ en dehors du réacteur provoque probablement la précipitation de l'excès d'uranium restant. Cependant, en pile, l'uranium peut être dissous, donnant une structure homogène d'une façon analogue à ce que l'on a observé pour les alliages uranium-molybdène.

La température du réfrigérant a été augmentée de 100 °C au milieu de l'irradiation, provoquant une augmentation de la température du combustible.

À la lumière de ces faits, je ne m'attendais pas à obtenir un accord parfait avec de précédents résultats d'irradiation, et certainement pas avec les essais de laboratoire.

Mémoire P/19 (présenté par W. B. Lewis)

DISCUSSION

S. NAYMARK (États-Unis d'Amérique)*: Dans l'expérience réalisée par Reynolds** la pression mesurée

* Cette question n'a pas été posée en séance.

* Cette question n'a pas été posée en séance.

** Référence [29] du mémoire.

à l'intérieur de la gaine a augmenté tout à fait linéairement avec le taux de combustion. Si UO_2 absorbait le xénon de façon appréciable, la pression des gaz de fission ne devrait-elle pas atteindre un palier ou diminuer?

W. B. LEWIS (Canada): L'importance de l'absorption sous radioinduite du xénon par UO_2 , établie par les expériences décrites dans notre mémoire, n'est pas suffisante pour avoir pu être décelée dans l'expérience de Reynolds. Les pressions qu'il a atteintes ne dépassent pas 15 atm environ et il y avait un remplissage initial de gaz.

Dans les expériences illustrées par la figure 6 et le tableau 2 de notre mémoire, les effets importants de la densité de l'oxyde (ou de la surface exposée) et du temps d'irradiation empêchent de prédire avec quelque exactitude la quantité de gaz de fission qui aurait été piégée à nouveau dans l'expérience de Reynolds. Cependant, dans les conditions décrites, la réabsorption n'aurait pas modifié de 10 % la pression du gaz et n'aurait donc pas été détectée.

Une autre expérience, analogue à l'expérience sur l'élément en pastilles Mk IX discutée dans l'avant-dernière section de notre mémoire, est en cours. La pression du remplissage initial en xénon naturel s'est élevée avec la puissance du réacteur jusqu'à 150 atm environ pour décroître ensuite de 20 %. La baisse de pression est attribuée en partie à la déformation de la gaine sous l'influence du gonflement thermique de l'oxyde, et en partie à l'absorption du gaz. Il ne semble pas y avoir eu de fuites.

Je voudrais poser une question. Nous expliquons dans notre mémoire que le comportement des gaz de fission est complexe, mais il y a quand même des limites à la complexité. Quelqu'un pourrait-il donner des détails sur la rupture du combustible de Dresden (UO_2 gainé de Zircaloy), attribuée dans le mémoire P/205* à un volume libre insuffisant pour les gaz de fission, car je trouve une telle rupture incom-

patible avec le comportement connu des gaz de fission.

S. NAYMARK (États-Unis d'Amérique): Sur un total de 50 000 segments de combustibles environ, deux ont subi des avaries en fonctionnement que l'on peut attribuer à une pression excessive provoquée par le dégagement des gaz de fission. Certains des segments de Dresden, construits pour la première charge, ne comprenaient pas de volume libre pour l'accumulation des gaz de fission. D'après la nature des deux ruptures, il est possible que les défaillances de gaine soient dues à la pression interne. Cependant on n'a pas pu en déterminer la cause avec certitude.

Il faut noter que, comme je l'ai fait remarquer, les mesures faites en pile par Reynolds sur la pression produite à l'intérieur d'un élément combustible indiquaient un accroissement linéaire de la pression en fonction du taux de combustion. Ceci semble indiquer que dans certaines conditions de fonctionnement il n'y a pas, ou guère, de sorption du xénon dans la structure de UO_2 . Ce résultat pourrait jeter quelque doute sur l'universalité de l'explication donnée par le Dr Lewis dans sa question. Il est également intéressant de noter que dans tous les pays on prévoit maintenant un volume libre pour les gaz de fission dans presque tous les éléments combustibles.

W. B. LEWIS (Canada): La réponse de M. Naymark ne traite pas de tous les aspects de la question. Dans le cas des barres rondes d'oxyde gainées de Zircaloy, refroidies à l'eau avec ou sans ébullition et irradiées sans fusion au centre à moins de 30 000 MWj/t d'uranium, la quantité observée de gaz dégagés ne pourrait pas entraîner la rupture d'un tube de Zircaloy de bonne qualité, même s'il n'y a pas de volume libre. Il semble plus probable que la dilatation ou la déformation de l'oxyde pourraient être responsables de la rupture. Je n'attribuerais pas la rupture aux gaz de fission à moins qu'il ne soit démontré que le tube s'est dilaté sous l'effet d'une pression hydrostatique uniforme.

* Voir, dans les présents Actes, vol. 5, séance 1.2.

Протокол заседания 2.2

Керамические топлива

Председатель: М. Салес (Франция)

Доклад P/543

ДИСКУССИЯ

Р. У. ДЕЙТОН (США): Г-н Смит утверждает, что покрытие частиц топлива окисью бериллия в паровой фазе, «по-видимому, является непрактичным вследствие высокой стоимости

процесса и трудности получения толстого непроницаемого тонкозернистого покрытия». Я хотел бы сказать, что опыт ведения этого процесса, накопленный в США, показывает, что с выводом г-на Смита можно согласиться лишь частично.

Поскольку речь идет о стоимости, то, действительно, в настоящее время стоимость ведения процесса покрытия частиц топлива высока. Главным образом это объясняется тем, что процесс ведется в малом масштабе, однако расчеты показывают, что при соответствующем усовершенствовании этого процесса стоимость частиц топлива, покрытых окисью бериллия, не намного превысит стоимость материала.

Проблема непроницаемости покрытия из окиси бериллия решена. В настоящее время можно получать такие покрытия, которые являются непроницаемыми для газообразных продуктов деления — криптона и ксенона, насколько это возможно определить существующими методами.

Для ответа на вопрос о размере зерен покрытий из окиси бериллия требуется несколько больше времени. Размер зерна имеет важное значение вследствие его влияния на прочность и сопротивление материала покрытия радиационному повреждению, то есть на такие свойства, которые характеризуют материал с точки зрения его подверженности растрескиванию в условиях длительного облучения. Общая структура покрытых частиц также влияет на растрескивание покрытия, как это было показано, в частности, на частицах, покрытых алюминием и пиролитическим углеродом (см. доклад P/235).

Используя топливо, частицы которого покрыты окисью бериллия и имеют оптимальную структуру, можно достичь выгорания около 3% при 900°С без нарушения целостности покрытия. Однако растрескивание наблюдается при охлаждении после облучения в основном вследствие термического напряжения и ослабления крупнозернистых покрытий под влиянием радиационного повреждения.

Поэтому большой размер зерен, по-видимому, представляет основную проблему в случае покрытий частиц топлива окисью бериллия. Были предприняты попытки найти способы создания тонкозернистых покрытий. Работа по этой теме продолжалась всего несколько месяцев, и мы не смогли найти такие добавки к покрытию, которые бы способствовали уменьшению размера зерна. Однако мы не считаем, что наши усилия исчерпали возможности этого метода воздействия.

Доклад P/832 (представил Б. Либман)

ДИСКУССИЯ

П. МЕРРЕЙ (Соединенное Королевство): Какие типы холодных изложниц приводят к растрескиванию в опытах по плавке в гарниссаже карбидов? В Харуэлле отливали стержни из UC — 15% PuC без трещин даже небольшого диаметра (6,35 мм), используя холодные тонкостенные графитовые изложницы. Мы находим, что этот материал использовать значительно труднее, чем монокарбид урана, особенно при

литье стержней малого диаметра. Как сообщается в докладе P/154, нам удалось отлить в холодные изложницы стержни из монокарбида урана диаметром 6,35—25,4 мм без трещин.

Б. ЛИБМАН (ФРГ): Растрескивание стержней диаметром 6,35—25,4 мм для нас не представляет собой проблемы, но в случае стержней диаметром более 25,4 мм образование трещин становится серьезным обстоятельством. Как описано в докладе, мы проводили опыты по литью в тонкостенные холодные и предварительно подогретые изложницы, но я не уверен в том, что только подогревом или подбором конструкции изложницы можно устранить проблему образования трещин в стержнях большого диаметра.

Мы установили, что при содержании углерода 4,6—4,7 вес. % карбиды обладают меньшей тенденцией к растрескиванию, чем при содержании 4,8 вес. % и выше. Кроме того, некоторые пока еще неизвестные примеси, по-видимому, влияют на растрескивание. В настоящее время мы изучаем этот вопрос.

Большинство трещин после литья не обнаруживается. Только после процесса шлифования всей поверхности, проводимого в соответствии со спецификацией, все трещины становятся видимыми. Я не знаю и, вероятно, никто не знает, какое вредное влияние оказывают эти трещины на работу тепловыделяющих элементов из монокарбида урана в реакторе. В соответствии с существующими нормами отливки даже с очень небольшими трещинами не допускаются к использованию. Одним из способов решения этой проблемы может явиться изменение норм.

Г. ПИРЛМЕН (США): Дуговая плавка и литье являются основными методами изготовления блочков из монокарбида урана в США, но, как видно из рис. 2 доклада P/234, процесс изготовления в некоторых деталях отличается от процесса, описанного в этом докладе. В соответствии со спецификациями содержание углерода в карбиде должно составлять 4,4—4,8 вес. %, его концентрация контролируется статистическим отбором проб. Около 84% всех плавков удовлетворяло этим требованиям. Какой материал для электродов применяется в вашем процессе плавки карбида урана?

Б. ЛИБМАН (ФРГ): Мы применяем графитовые электроды. В атмосфере аргона и при соответствующем регулировании дуги магнитной катушкой электроды служат в течение 50 плавков, после чего подлежат замене. При плавке в вакууме электроды приходится заменять после 10—20 плавков.

Д. О. ПИКМЕН (Соединенное Королевство): Для процесса вибрационного уплотнения можно использовать измельченную плавленную или спеченную двуокись урана. Вы утверждаете, что одним из преимуществ плавлений двуокиси урана является уменьшение количества повтор-

но перерабатываемых отходов измельченного материала. Можете ли вы назвать другие преимущества и сравнить стоимость материала?

Б. ЛИБМАН (ФРГ): Для процесса вибрационного уплотнения мы разработали методы изготовления как измельченного спеченного, так и измельченного плавленного исходного материала, но пока еще рано говорить о сравнительной стоимости методов изготовления.

Доклад Р/634 (представил М. Э. А. Херманс)

ДИСКУССИЯ

Д. Э. ФЕРГУСОН (США): Г-н Херманс описывал процесс золь-гель для изготовления небольших сферических частиц смешанных окислов тория и урана. Мои замечания имеют целью подтвердить его заявление о том, что предложенная методика может быть использована для получения частиц более крупного размера и что ее можно приспособить для дистанционного изготовления многих видов керамического топлива.

В нашей работе нам удалось получить окисные и карбидные частицы сферической формы для заполнения металлических трубок методом вибрационного уплотнения, а также применить этот процесс для изготовления частиц окиси плутония и смеси окислов тория и плутония.

Наиболее значительным достижением нашей программы разработок является получение смеси окислов Th — U²³³ для заполнения металлических трубок методом вибрационного уплотнения. На установке «Килород» в Окриджской национальной лаборатории получена и загружена в циркалоевые трубки длиной 101 см и диаметром 12,7 мм 1 т этого топлива. Эта установка имеет специальное оборудование с защитой и дистанционным управлением для получения ThO₂—UO₂ золь-гель процессом, для измельчения порошка и его сортирования, для заполнения циркалоевых трубок методом вибрационного уплотнения, а также для сварки и контроля собранных элементов. После устранения начальных механических неполадок начато серийное производство элементов в количестве 90% проектной мощности. При этом менее 3% изготовленных элементов подвергается повторной переработке вследствие отклонений по плотности.

Мы получаем более крупные микрочастицы сферической формы (50—2000 мк) диспергированием золя в органическом растворителе, таком, как 2-этилгексанол, в котором растворимость воды умеренна. Золь, находящийся в виде сферических капель, при экстракции воды органической фазой превращается в твердый гель. Смешанный окисно-углеродный гель можно получать введением мелких частиц углерода в окисный золь. После высушивания эти гели могут реагировать в атмосфере аргона при температуре около 1750°С с образованием карбида высокой чистоты. Таким способом по-

лучают смесь дикарбида тория и урана плотностью 8,9 г/см³, чистота которой достаточна для реакторного применения.

Наконец, мы считаем, что благодаря гибкости и приспособляемости золь-гель процесс обещает стать универсальным методом изготовления керамических топливных материалов для реакторов.

Доклад Р/703 (представил В. Правдич)

ДИСКУССИЯ

М. ФАРАХ (ОАР): Считаете ли Вы, что мокрые процессы получения двуокиси урана как в щелочной, так и в кислой среде с использованием гидразина, металлических восстановителей или электролитических методов могут конкурировать с сухими методами получения двуокиси урана, особенно имея в виду требования ядерной чистоты и свойств?

В. ПРАВДИЧ (Югославия): Следует иметь в виду, что свойства осадков (особенно двуокиси урана), получаемых мокрыми методами, отличаются от свойств порошков, получаемых сухими методами. Наиболее существенное отличие состоит в том, что удельная поверхность порошка, получаемого мокрым методом, может быть на порядок выше удельной поверхности порошков, получаемых обычными сухими методами. Конкурентоспособность мокрых методов можно представить, оценив весь производственный цикл, определяемый специфическими свойствами требуемого материала. Контроль чистоты водных растворов не представляет больших трудностей.

Как уже отмечалось*, результаты опытов по спеканию порошков являются обещающими. После сушки порошки становятся пирофорными. Однако пирофорность уменьшается в результате обработки карбонатом аммония. Приняв некоторые меры предосторожности, порошок можно легко подвергать переработке.

Доклад Р/155

ДИСКУССИЯ

Э. А. ЭВАНС (США)**: Возможно ли, что некоторые различия в теплопроводности двуокиси урана при высоких температурах объясняются изменением стехиометрии окиси, которое происходит в образцах, облученных в оболочке, например циркониевой, и которое не происходит в ваших образцах, облученных в оболочке из нержавеющей стали или никеля?

Л. Э. ДЖ. РОБЕРТС (Канада): В наших экспериментах мы пока не установили, что уменьшение состава ниже стехиометрического вызывало сколько-нибудь значительное различие в теплопроводности необлученной поликри-

* New Nuclear Materials Including Non-Metallic Fuels. Vol. 1. IAEA, Vienna, 1963, pp. 55—63.

** Этот вопрос не был поставлен в ходе заседания.

сталлической двуокиси урана. Поэтому мы не имеем возможности прокомментировать высказывание д-ра Эванса, хотя мы согласны с тем, что состав двуокиси урана, облученной в циркониевой оболочке, может значительно отличаться от состава двуокиси урана, облученной в оболочке из нержавеющей стали, особенно при высокой температуре.

Доклад P/233

ДИСКУССИЯ

П. МЕРРЕЙ (Соединенное Королевство): Даже если принять во внимание значительное количество представленных данных, все еще вызывает сомнение вопрос о выборе материала оболочек для тепловыделяющих элементов кипящих реакторов вследствие растрескивания нержавеющей стали, когда она используется в виде тонкой оболочки. Предложение об использовании тонкой оболочки из инколя вместо циркалоя и нержавеющей стали, по-видимому, заслуживает внимания. Следует отметить три обстоятельства: растрескивание тонкой оболочки из нержавеющей стали, возможное охрупчивание инколя под облучением и внутреннюю коррозию (например, под действием иода), которая в некоторых условиях ведет к разрушению циркалоя типа сквозных пор. Можете ли Вы утверждать, что сделан какой-либо определенный выбор или он может быть сделан на этой стадии?

С. НЕЙМАРК (США): При разработке топлива для кипящих реакторов, которые будут построены в течение ближайших двух лет, предпочтение отдано циркалою-2 как материалу оболочки. Этот выбор основывался на имеющейся информации о рабочих характеристиках и способах получения этого сплава, которая показывает, что при тепловых потоках (для стержней диаметром около 12,7 мм) $1\ 356\ 000\ \text{ккал/м}^2 \cdot \text{ч}$ и кампании реактора свыше трех лет толщина окисной пленки, образовавшейся вследствие коррозии, не превышает 25,4 мк (см. раздел доклада, посвященный коррозии), наводороживание оболочки из циркалоя-2 толщиной 0,762 мм составляет 0,01%, физические свойства при рабочей температуре соответствуют норме (см. разделы доклада по вопросам стабильности). Кроме того, при $\int kd \theta$, соответствующем данному уровню эксплуатации, в результате длительных испытаний на внутренней поверхности оболочки не обнаружено следов коррозии под действием иода, образовавшегося в процессе деления.

Наряду с циркалоем были начаты испытания инколя, который также используется для топлива в зоне перегрева. Проведенные опыты показали, что установленные не в свободном положении тонкие топливные стержни в оболочке из инколя удовлетворительно работали при тепловых потоках $1\ 356\ 000\ \text{ккал/м}^2 \cdot \text{ч}$ как в условиях перегрева (температура оболочки

590—700° С), так и в условиях кипящей воды (температура оболочки 315—350° С) до выгорания около 3500 *Мвт · сутки/т*. Опыты продолжаются.

Ожидается, что дальнейшие исследования циркалоя и инколя приведут к получению более высоких тепловых характеристик и к удлинению срока службы оболочки из этих материалов в реакторе.

Х. МОГАРД (Швеция): Позволят ли длинные трубчатые тепловыделяющие элементы большого диаметра (например внешним диаметром 101,6 мм и внутренним диаметром 76,2 мм) и дальше сокращать стоимость изготовления топлива? Если да, то почему такие тепловыделяющие элементы все еще не находят применения в реакторах на обычной воде?

С. НЕЙМАРК (США): Тепловыделяющие элементы большого диаметра, стержневые или кольцевые, позволяют уменьшить стоимость их изготовления в долларовом измерении на килограмм урана. Однако стоимость изготовления составляет лишь одну часть стоимости топливного цикла, не говоря уже о капитальных затратах, которые являются основным элементом общей стоимости энергии.

Основная цель применения реакторов на обычной воде заключается в том, чтобы за счет использования активных зон с высокой плотностью энерговыделения (*квт/л*) уменьшить стоимость энергии. Следовательно, в активной зоне создается возможно большая площадь поверхности топлива. Поэтому окончательная конструкция представляет собой компромиссное решение между топливом малого диаметра для более высокой плотности энерговыделения (высокая стоимость изготовления топлива, но низкая капитальная стоимость) и топливом большого диаметра (низкая стоимость изготовления топлива, но большие размеры активной зоны, корпуса, работающего под давлением, и т. д.). Для кипящих реакторов на обычной воде наибольшая экономия в настоящее время создается топливными стержнями наружным диаметром 10—15 мм. В случае реакторов, охлаждаемых водой под давлением, оптимальный диаметр стержней несколько меньше. Рассмотрены также трубчатые тепловыделяющие элементы, но они по сравнению со стержневыми в случае реакторов на обычной воде не имеют преимуществ.

Д. О. ПИКМЕН (Соединенное Королевство)*: Что является причиной механического изгиба некоторых тепловыделяющих элементов Дрезденского реактора? Я бы хотел также узнать, какую форму имеет повреждение (может быть, продольное растрескивание) и в каком месте по оси происходит повреждение? Не можете ли Вы также сказать, наблюдалась ли коррозия на внутренней поверхности оболочек из цирка-

* Эти вопросы не были поставлены на заседании.

лоя-2 под действием иода? Интересно узнать, являются ли оболочки из сплавов циркония эффективными ловушками для иода. Наконец, не можете Вы сказать, представляет ли отложение примесей проблему для тепловыделяющих элементов Дрезденского реактора и увеличивается ли отложение в местах объемного кипения?

С. НЕЙМАРК (США): На внутренней поверхности циркалоевой оболочки наружным диаметром до 14,22 мм тепловыделяющих элементов Дрезденского или Вальеситосского кипящего реактора, облученного при тепловых потоках до $1\,356\,000$ ккал/м²·ч, мы всегда наблюдали следы химической коррозии, обусловленной действием иода или какими-либо другими причинами.

В некоторых опытах с топливом в виде таблеток в оболочке из циркалоя, проводимых по программе разработки двуокиси урана с высокими характеристиками в петле с водой под давлением экспериментального реактора фирмы «Дженерал электрик» при удельном тепловыделении $\int kd \Theta$ около 200 вт/см, на внутренней стороне оболочки или вблизи поверхности раздела с таблетками наблюдалась химическая коррозия, которую можно приписать действию радиоактивного иода. Удельное тепловыделение в этом опыте было примерно в три раза выше удельного тепловыделения, существующего в современных конструкциях тепловыделяющих элементов. Подробные исследования причин и путей устранения коррозии продолжаются. Путь к преодолению этих трудностей, по-видимому, заключается в использовании уплотняемого порошкообразного топлива, в котором отсутствуют большие зазоры между сердечником и оболочкой, какие существуют в тепловыделяющих элементах с топливом в виде таблеток.

Отложение примесей не представляет проблемы при эксплуатации тепловыделяющих элементов Дрезденского реактора в воде, паре или в смеси пара с водой.

Мы считаем, что изгиб объясняется снятием напряжений в трубках, работающих продолжительное время при температуре реактора, поскольку опыты вне реактора с такими трубками в автоклавах показали аналогичный изгиб. После изготовления трубки не подвергали снятию напряжения. Повреждения имели форму локальных круглых участков, характеризующихся интенсивной коррозией и довольно массивным выделением гидридов, что, по-видимому, объясняется касанием трубок стенок каналов и отсутствием соответствующего охлаждения. Повреждения располагались по оси и между дистанционирующими элементами.

Б. Дж. ХЕЙЗЛЕМ (Соединенное Королевство)*: Каким конструктивным изменениям подвергались сборки тепловыделяющих элементов кипящего реактора, для того чтобы предупредить дальнейшее повреждение, вызываемое из-

гибом топливных стержней, и как долго может продолжаться эксплуатация кипящего энергетического реактора с естественно образовавшимися дефектами топлива?

С. НЕЙМАРК (США): Увеличено число дистанционирующих элементов между стержнями, их стало больше на единицу длины топливного стержня. Кроме того, трубки после изготовления подвергались обработке для снятия остаточных напряжений, являющихся причиной, зависящей от времени, ползучести и изгиба при длительной эксплуатации в реакторе.

Дефектное топливо испытывалось в кипящем реакторе в течение более года после обнаружения дефектов, и это не представляло проблемы для эксплуатации и не оказывало никаких последствий в системе после удаления дефектного стержня.

Доклад P/240 (представил Т. Дж. Пэшос) ДИСКУССИЯ

Р. ДЕЛЬМА (Франция): В некоторых проектах активной зоны реактора увеличение удельной мощности тепловыделяющих элементов из двуокиси урана приходится ограничивать из-за давления газообразных продуктов, выделяющихся из горячих участков топлива.

В частности, в элементе EL-4 часть топлива из двуокиси урана будет, вероятно, находиться при температуре выше 1800°С. Таким образом, необходимо оценить значение явлений, которые будут происходить при температуре выше этой. Авторы доклада P/240 считают, что в таких условиях выделяется 100% общего количества образовавшегося газа.

Во Франции проводились опыты по изотермическому нагреванию небольших образцов топлива из двуокиси урана в нейтронном потоке. Выделяющиеся газы улавливались и подвергались анализу.

При температурах 1800 и 2000°С из двуокиси урана выделялась лишь часть инертных газов, при 1850°С из спеченной двуокиси урана выделялось около 7% Хе¹³⁵ и Кг^{85m}, при 2000°С из спеченной двуокиси урана выделялось 20—25% Хе¹³⁵ и Кг^{85m}, а из монокристалла двуокиси урана выделялось 4% Хе¹³⁵ и Кг^{85m}.

Т. Дж. ПЭШОС (США): В докладе отмечено, что выделение газообразных продуктов деления из двуокиси урана при температуре 1650—1800°С изменялось от 1 до 100%. При температуре 1800°С выделяются более или менее все газообразные продукты.

Г-н Дельма приводит более низкие величины выделения газа при температурах выше 2000°С, но эти данные относятся к изотермическим условиям. Очевидно, измеренные величины газоделения в цилиндрическом топливном стержне выше, чем в образцах, подвергнутых изотермической обработке, вследствие влияния

* Этот вопрос не был поставлен на заседании.

температурного градиента на выделение газообразных продуктов деления.

Дж. Ф. У. БИШОП (Соединенное Королевство): В разделе доклада, посвященном окисному топливу, авторы утверждают, что при облучении дозой $2,7 \cdot 10^{20}$ делений/см³ длина активной части топлива увеличивается на 13%. Я думаю, что эта величина несколько меньше, однако при таких дозах облучения значительное увеличение длины отмечалось как в топливных стержнях с таблетками, так и в тонких стержнях с порошком, полученных методом ковки. Поскольку в конструкции тонкого стержня топливо заключено между жесткими концевыми пробками, не означает ли это, что оболочка удлиняется, и, если это так, была ли эта осевая деформация подтверждена измерениями?

Т. Дж. ПЭШОС (США): Насколько я помню, увеличение длины топлива, о котором сообщалось в моем докладе, происходит в стопке таблеток внутри оболочки и изменение длины регистрировалось по гамма-излучению облученного образца. Однако я рекомендую обратиться к работам^{29,30}, упомянутым в этом докладе, и там найти фактический ответ на этот вопрос.

Э. ВАНДЕН-БЕМДЕН (Бельгия): Можно ли в настоящее время заключить, что потеря окиси из разрушенных компактных топливных стержней выше, чем потеря из стержней с таблетками?

Т. Дж. ПЭШОС (США): Что касается потерь топлива из дефектного топливного стержня, то опыт по облучению образцов показывает, что нет явного различия в поведении топливных стержней из уплотненного порошка двуокиси урана и стержней с таблетками.

Умышленно поврежденные топливные стержни из компактного порошка с небольшими круговыми отверстиями и длинными разрезами (шириной 0,508 и длиной 12,7 мм) в оболочке облучались в Вальеситосском кипящем реакторе без каких-либо измеримых потерь топлива. Потери двуокиси урана из топливного стержня, представляющего собой уплотненный порошок в оболочке из нержавеющей стали с разрезом длиной 152,4 мм, были незначительными.

По-видимому, при облучении топливного стержня из уплотненного порошка происходит эффективное спекание или сварка частиц порошка друг с другом под действием локального микроскопического нагрева в объеме пика деления.

Б. Р. Т. ФРОСТ (Соединенное Королевство)*: В докладе утверждается, что монокарбид урана, имеющий состав выше или ниже стехиометрического, распухает в большей степени, чем монокарбид урана стехиометрического состава. Можно понять роль свободного урана в ускорении процесса распухания монокарбида

урана, но чем объяснить аналогичный эффект при избытке углерода в монокарбиде? Проведенные нами опыты в Харуэлле показывают более высокую степень распухания в $UC + U$, чем в $UC + UC_2$, и эти наблюдения подтверждаются исследованием в электронном микроскопе образования газовых пузырьков в UC , UC_2 и U .

Т. Дж. ПЭШОС (США): Я полагаю, что относительно деталей методов определения распухания карбидов, состав которых отличается от стехиометрического, Вам лучше обратиться к работам^{38, 39, 41}, указанным в докладе. Данные по изменению объема, представленные в докладе, представляют собой результаты действительных физических измерений облученных тепловыделяющих элементов. Возможно, что некоторое увеличение объема тепловыделяющих элементов, содержащих монокарбид урана с составом выше стехиометрического, вызывается растрескиванием топливного материала при высокой температуре.

Доклад P/338 (представил В. М. Голянов)

ДИСКУССИЯ

Л. Э. Дж. РОБЕРТС (Канада): Общая природа рассмотренного Вами явления, по-видимому, аналогична природе явления, которое мы наблюдали в электронном микроскопе на просвет и которое описано в докладе P/155. Не находите ли Вы, что «светлые дефекты» диаметром 10Å, которые Вы наблюдали при отжиге, в действительности представляют собой небольшие пузырьки газообразных продуктов деления, которые мы наблюдали, правда, при довольно больших размерах?

В. М. ГОЛЯНОВ (СССР): «Светлые дефекты» слишком многочисленны, чтобы их считать пузырьками газообразных продуктов деления. Кроме того, их количество соответствовало числу делений (см. предпоследний параграф раздела, озаглавленный «Обсуждение результатов»).

Доклад P/17 (представил Дж. А. Л. Робертсон)

ДИСКУССИЯ

Дж. Ф. У. БИШОП (Соединенное Королевство): В Вашем докладе Вы утверждаете, что сформулировали новый метод предсказания выделения газа из двуокиси урана. Каким путем Вы учитываете изменения в топливе, вызванные облучением? Учитывает ли эта модель интегральную дозу облучения и насколько аномальны те 15 результатов, которые не согласуются с расчетами?

У. Б. ЛЬЮИС (Канада): Если я могу ответить от имени всех авторов, то я бы сказал, что после написания доклада было найдено возможным улучшить эмпирическое соотношение. Соотношение предопределяет среднее выделение

* Этот вопрос не был поставлен на заседании.

газа из окисного топлива при известной начальной плотности, при известном тепловыделении ($\int_{\text{поверх}}^{\text{макс}} \lambda d\theta$), а также при известном времени облучения или конечном выгорании. Соотношение может применяться к окисному топливу плотностью выше 10 г/см^3 в виде круглых стержней в металлической оболочке, охлаждаемой водой. Выделение газа, наблюдаемое во всех без исключения 83 случаях, не превышало рассчитанных средних величин более чем на 5% общего количества выделяющихся газообразных продуктов деления. К этим случаям относятся опыты по облучению до выгорания $8000 \text{ Мвт} \cdot \text{сутки/г}$ урана с выделением до 40% газа при $\int_{400^\circ\text{C}} \lambda d\theta = 87 \text{ вт/см}$. Следует отметить, что по расчетам доля выделившегося газа увеличивается с увеличением выгорания после первоначальной задержки, обусловленной временным захватом атомов газа пустотами и комплексами вакансий (обсуждается в докладе P/19).

Дж. М. ЛЕБЛАН (Бельгия)*: Поскольку UO_2 и $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ при довольно низких температурах становятся пластичными, как Вы оцениваете напряжения, возникающие в оболочке под действием теплового расширения топлива?

Дж. А. Л. РОБЕРТСОН (Канада): Мы рассчитываем напряжения в оболочке во время облучения по степени ее деформации, измеренной после облучения. Так, например, если оболочка обнаруживает измеримую деформацию, но не разрушена, то мы делаем вывод, что напряжения превышали предел текучести при соответствующей температуре, но были ниже предела прочности. Такое приближение не учитывает влияния облучения на прочность оболочки, но в большинстве опытов деформация наблюдалась на ранней стадии облучения, до того как заметное повреждение накапливалось.

П. МЕРРЕЙ (Соединенное Королевство): При проведении опыта в реакторе с двуокисью урана стехиометрического состава в сравнении с двуокисью урана, имеющей состав ниже стехиометрического, не ожидали ли Вы из лабораторных испытаний, что разница в теплопроводности выявится сразу же, а не после 10^{19} делений/см³, как сообщается в докладе?

Дж. А. Л. РОБЕРТСОН (Канада): Температура в центре стержня из UO_{2-x} была ниже, чем в случае топлива из UO_{2+x} (примерно на 50° при 900°C) даже в начале облучения. Однако разница повышалась с увеличением длительности облучения и к концу опыта, продолжавшегося месяц, составила 150° при 1100°C . Мы не можем полностью объяснить эти результаты, но полагаем, что будут уместны следующие соображения.

В период первоначального пуска и во время остановок реактора все образцы будут облучаться при температурах ниже обычных рабочих температур. Из работ ¹⁶, ¹⁷, ¹⁹ и из доклада P/155 мы знаем, что теплопроводность UO_{2+x} ухудшается под действием облучения.

Дополнительными измерениями электрических свойств установлено, что в окиси UO_{2+x} после ее изготовления некоторый избыток урана остается в виде твердого раствора в решетке UO_2 . Отжиг при температурах ниже 1500°C вне реактора, вероятно, вызывает выделение избыточного количества урана в виде включений. Однако в реакторе этот уран может раствориться, гомогенизируя структуру таким образом, как это наблюдалось в уран-молибденовых сплавах.

В середине опыта по облучению температура теплоносителя увеличилась примерно на 100°C , что привело и к повышению температуры топлива.

Учитывая эти факты, я не ожидаю точного согласия с любыми результатами по облучению, полученными ранее, и, конечно, с результатами лабораторных опытов.

Доклад P/19 (представил У. Б. Льюис)

ДИСКУССИЯ

С. НЕЙМАРК (США)*: В эксперименте Рейнольдса ²⁹ давление, измеренное под оболочкой топлива, увеличивается совершенно линейно с увеличением выгорания. Если существует какая-нибудь заметная сорбция ксенона двуокисью урана, будет ли давление газообразных продуктов деления оставаться на одном уровне или уменьшаться?

У. Б. ЛЬЮИС (Канада): Величина вызванного облучением поглощения ксенона двуокисью урана, установленная в экспериментах, описанных в нашем докладе, не так велика, чтобы она могла быть выявлена в эксперименте Рейнольдса. Достигнутое им давление не превышает примерно 15 ат , причем это было начальное газовое накопление.

На рис. 6 и в табл. 2 нашего доклада большое влияние плотности окиси (или площади экспонированной поверхности) и времени облучения не позволяет с какой-либо точностью предсказать, каким образом газообразные продукты деления в эксперименте Рейнольдса будут снова улавливаться. Однако в описанных условиях вторичное поглощение не изменит давления газа на 10% и потому не может быть определено.

Другой эксперимент, подобный эксперименту над топливным стержнем Mk-IX с таблетками, о котором рассказывается в предпоследнем разделе нашего доклада, в настоящее время не окончен. Давление первоначального накопления естественного ксенона увеличивается с увеличе-

* Этот вопрос не был поставлен на заседании.

* Этот вопрос не был поставлен на заседании.

нием мощности реактора приблизительно до 150 ат, но затем уменьшается на 20%. Это уменьшение частично объясняется расширением оболочки под действием термического распухания окиси и частично абсорбцией газа. Утечка не наблюдалась.

Я бы хотел сам поставить следующий вопрос. В этом докладе мы объясняем, что поведение газообразных продуктов деления носит сложный характер, но ничего неизвестно, насколько вредным оно может быть. Может ли кто-нибудь рассказать о деталях разрушения топлива Дрезденского реактора (UO_2 в оболочке из циркалоя), которое в докладе P/205* объясняется недостатком свободного пространства, оставленного для заполнения газообразными продуктами деления? По моему мнению, любое подобное разрушение топлива несовместимо с установленным поведением газообразных продуктов деления.

С. НЕЙМАРК (США): Два из общего количества 50 000 топливных сегментов подверглись повреждению в процессе работы, которое можно приписать действию избыточного давления, вызванного выделением газообразных продуктов деления. В некоторых топливных сегментах Дрезденского реактора первой загрузки не было предусмотрено свободного пространства для накопления газообразных продуктов деления. Характер этих двух разрушений показывает возможность разрушения оболочки под действием внутреннего давления. Однако точно установить причину невозможно.

* Настоящее издание, т. 5, заседание 1.2.

Следует отметить, что, как я подчеркивал, измерения Рейнольдсом внутреннего давления в тепловыделяющем элементе, облучаемом в реакторе, показывают линейное увеличение давления в зависимости от выгорания. Это, по-видимому, указывает на то, что существуют такие рабочие условия, при которых не происходит сорбции ксенона двуокисью урана или во всяком случае она очень мала. Эти данные могут вызвать некоторые сомнения в отношении универсальности заявления д-ра Льюиса по этому вопросу. Интересно также отметить, что практически во всех конструкциях тепловыделяющих элементов во всех странах в настоящее время предусматривается свободное пространство, предназначенное для заполнения газообразными продуктами деления.

У. Б. ЛЬЮИС (Канада): В ответе г-на Неймарка упомянуты некоторые моменты, отмеченные в вопросе. В случае круглых топливных стержней из двуокиси урана в оболочке из циркалоя, охлаждаемых водой в условиях кипения или без него и облучаемых без плавления в центре до выгорания менее 30 000 *Мвт · сутки/т* урана, наблюдаемое выделение газообразных продуктов деления не приведет к разрушению прочной трубки из циркалоя, даже если и нет свободного пространства, предназначенного для заполнения газом. Более вероятно, по-видимому, то, что разрушение оболочки объясняется расширением или деформацией окисного топлива. Я не буду приписывать разрушение действию газообразных продуктов деления до тех пор, пока не будет установлено, что трубка расширяется под действием равномерного гидростатического давления.

Acta de la Sesión 2.2

Combustibles cerámicos

Presidente: M. Salesse (Francia)

Documento P/543

DISCUSIÓN

R. W. DAYTON (Estados Unidos de América): El Sr. Smith dice que el recubrimiento de partículas combustibles con BeO en fase de vapor « parece impracticable por razones económicas y por la dificultad de producir un recubrimiento grueso impermeable de grano fino ». Quisiera decir que la experiencia de Estados Unidos sólo concuerda en parte con la conclusión del Sr. Smith.

Por lo que se refiere al aspecto económico, es cierto que el coste del recubrimiento es elevado

en la actualidad. Este elevado coste se debe principalmente al hecho de que la producción se desarrolla aún en pequeña escala, pero las previsiones basadas en un desarrollo razonable de los procesos de recubrimiento indican que el costo de las partículas recubiertas con BeO será poco mayor que el costo del material.

Se ha solucionado el problema de la impermeabilización de los recubrimientos de BeO . Hoy es posible preparar estos recubrimientos de tal forma que sean impermeables a los gases de fisión xenón y criptón, hasta el límite de medida de las determinaciones.

La cuestión del tamaño de grano de las capas de BeO requiere una contestación más amplia. El tamaño de grano es un factor importante debido a su influencia sobre la resistencia mecánica y sobre la resistencia al deterioro producido por la radiación, propiedades que ayudan a determinar si los recubrimientos se agrietarán en una irradiación prolongada. Las propiedades de las partículas recubiertas también influyen sobre el agrietamiento de las partículas, como ha sido expuesto concretamente para el aluminio y para las partículas recubiertas con carbono pirolítico (véase el documento P/235).

Empleando partículas recubiertas con BeO, con el diseño óptimo fue posible alcanzar un grado de quemado del 3% a 900 °C sin fallo del recubrimiento. Sin embargo, aparecieron grietas en el enfriamiento después de la irradiación, lo que se supone fuera debido al deterioro por la irradiación que se manifestaba como tensiones térmicas y fragilidad del recubrimiento de granos de gran tamaño.

El elevado tamaño de grano parece ser, por lo tanto, el mayor problema de los revestimientos con BeO y se han investigado procedimientos para obtener un tamaño de grano fino. En un programa de varios meses de duración nos fue imposible encontrar adiciones adecuadas para que se obtenga un refinado del grano. No obstante, no tenemos la impresión de que nuestros esfuerzos hayan agotado las posibilidades de este método de ataque.

Documento P/832 (presentado por B. Liebmann)

DISCUSIÓN

P. MURRAY (Reino Unido): ¿Qué tipo de moldes fríos han dado agrietamiento en los ensayos de « fusión en cuenco » del carburo? En Harwell se ha producido material sin grietas incluso en forma de barras de UC - 15% de PuC de pequeño diámetro (1/4 in) empleando moldes fríos de grafito de pared delgada. Nosotros encontramos este tipo de material más difícil de emplear que el UC, especialmente para diámetros pequeños. También hemos obtenido UC sin grietas en moldes fríos para diámetros comprendidos entre 1/4 - 1 in, como informamos en el documento P/154.

B. LIEBMANN (República Federal de Alemania): No hemos tenido problemas graves con el agrietamiento en el intervalo de diámetros comprendidos entre 1/4 - 1 in, pero las grietas vuelven a constituir un problema para diámetros de más de 1 in. Hemos colado en moldes fríos de paredes delgadas y en moldes precalentados, como describimos en la memoria, pero no estoy seguro de si el problema de las grietas en diámetros grandes puede solucionarse recurriendo exclusivamente a un proyecto adecuado de la lingotera y a un precalentamiento.

Para contenidos de carbono de 4,6 a 4,7 % en peso, encontramos menor tendencia al agrietamiento que para 4,8 % en peso en adelante. Además, parecen tener influencia en el agrietamiento algunas impurezas

no definidas todavía. Actualmente estamos estudiando este problema.

La mayoría de las grietas no son perceptibles después de colar. Solamente después del rectificado completo de la superficie, operación obligada por las especificaciones, se hacen visibles todas las grietas. No sé, y probablemente nadie lo sabe, qué perjuicio representan estas grietas para el funcionamiento de los elementos de UC en el reactor. De acuerdo con las especificaciones presentes, se rechazaron incluso las coladas que presentaban pequeñas grietas. El cambio de las especificaciones puede ser una solución al problema.

H. PEARLMAN (Estados Unidos de América): La fusión en arco y colada es el principal método empleado en los Estados Unidos para preparar lingotes de monocarburo de uranio, pero como puede verse en la figura 2 del documento P/234, el procedimiento difiere en algunos detalles del descrito en esta memoria. El contenido de carbono, según se especifica, es de 4,4 a 4,8 % en peso y se controla mediante un plan de muestreo estadístico. Alrededor del 84 % de todas las hornadas han cumplido esta especificación.

¿Cuál es el material del electrodo en su proceso de fusión de carburo de uranio?

B. LIEBMANN (República Federal de Alemania): Empleamos un electrodo de grafito. Con atmósfera de argón y control adecuado del arco por una bobina magnética, se han usado electrodos hasta 50 operaciones de fusión antes que fuera necesario su reemplazo. En vacío, los electrodos hubieron de ser reemplazados después de 10 a 20 operaciones.

D. O. PICKMAN (Reino Unido): Se puede emplear UO₂ fundido y molido o UO₂ sinterizado y molido como material de alimentación para la vibro-compactación. Vd. señala que una ventaja del UO₂ fundido es un reciclado menor del material molido. ¿Puede Vd. decirme si existen otras ventajas y cuáles son los costos comparativos?

B. LIEBMANN (República Federal de Alemania): Estamos desarrollando métodos para la fabricación de los dos tipos de material de alimentación para el vibro-compactado, el fundido y molido y el sinterizado y molido, pero es muy pronto para establecer comparaciones entre los costos.

Documento P/634 (presentado por M. E. A. Hermans)

DISCUSIÓN

D. E. FERGUSON (Estados Unidos de América): El Sr. Hermans ha descrito un proceso sol-gel para preparar pequeñas partículas esféricas de mezclas de óxidos de torio y uranio. Mi comentario pretende confirmar su afirmación de que tal procedimiento puede ser empleado para partículas mayores y que esto puede trasladarse al plano industrial para la fabricación a distancia de muchas formas de combustibles cerámicos.

En nuestra labor hemos llegado a preparar microsferas tanto de óxido como de carburo para luego llenar tubos de metal por compactado vibratorio y hemos aplicado el proceso a la plutonia y a la mezcla de toria-plutonia.

La aplicación más avanzada en nuestro programa de desarrollo es la preparación de óxidos de Th-²³³U mezclados para cargar tubos combustibles por compactado vibratorio. Una tonelada de este combustible se ha preparado y cargado en tubos de Zircaloy de 40 in por 1/2 in, en la Kilorod Facility del Oak Ridge National Laboratory. Estas instalaciones incluyen equipos de soldadura y operación a distancia para la preparación de ThO₂-UO₂ por procesos de sol-gel, preparación del polvo por molienda y clasificación, carga de los tubos de Zircaloy por compactado vibratorio y soldadura e inspección del elemento terminado. Después de corregir dificultades mecánicas iniciales, se consiguió establecer una fabricación normal, al 90 % de la capacidad de la instalación y menos del 3 % de los elementos eran rechazados para ser reciclados a causa de defectos en la densidad.

Nosotros preparamos microsferas mayores (50 - 2 000 μ) por dispersión del sol en un disolvente orgánico tal como el 2-etil-hexanol, en el cual el agua es moderadamente soluble. El sol, aun en forma de gotas esféricas, es transformado en gel sólido por extracción del agua de la fase disolvente. Introduciendo partículas pequeñas de carbón en el óxido sol, se puede preparar una mezcla de gel de óxido-carbón. Después de un secado, estos geles pueden reaccionar en argón a unos 1 750 °C para dar carburo de alta pureza. Mezclas de dicarburo de torio-uranio se han preparado de esta manera con una densidad de 8,9 g/cm³ y suficiente pureza para ser empleado en el reactor.

En conclusión, debido a su flexibilidad y facilidad de adaptación, creemos que el proceso sol-gel promete llegar a ser un método casi universal de preparación de materiales cerámicos para combustibles de reactores nucleares.

Documento P/703 (presentado por V. Pravdic)

DISCUSIÓN

M. Y. FARAH (República Árabe Unida): ¿Considera Vd. que los procesos de preparación en húmedo de dióxido de uranio en medios alcalino y ácido, empleando hidracina, un metal reductor o un proceso electrolítico, puedan llegar a ser competitivos con los métodos por vía seca para preparar UO₂, particularmente teniendo presente la pureza nuclear, especificaciones y propiedades?

V. PRAVDIC (Yugoslavia): Hay que tener presente que las características de los precipitados (especialmente el UO₂) obtenidos por vía húmeda son diferentes de las características de los polvos obtenidos por vía seca. La diferencia más acusada es que la superficie específica del polvo obtenido por vía húmeda puede ser un orden de magnitud mayor que

la de los polvos obtenidos por métodos clásicos en seco. La competencia de los métodos en húmedo puede ser evaluada al considerar el ciclo completo de producción, basado sobre las especiales características del material requerido. No existen problemas graves en controlar la pureza de las soluciones acuosas.

Como ya informé*, los resultados de los experimentos de sinterización fueron prometedores. El polvo, seco, era pirofórico. Sin embargo, el carácter pirofórico se inactiva por absorción de carbonato amónico y el producto puede ser introducido fácilmente en el proceso si se toman ciertas precauciones.

Documento P/155 (presentado por L. E. J. Roberts)

DISCUSIÓN

E. A. EVANS (Estados Unidos de América)**: ¿Es posible que algunas de las diferencias entre los valores publicados de la conductividad térmica del UO₂ a alta temperatura sean debidas a cambios en estequiometría del óxido que se produzcan en muestras irradiadas en vainas tales como zirconio y que no se produzcan en sus muestras irradiadas en acero inoxidable o níquel?

L. E. J. ROBERTS (Reino Unido): En experimentos realizados hasta hoy no hemos encontrado que una reducción por debajo de la composición estequiométrica origine ninguna diferencia significativa en la conductividad térmica del UO₂ policristalino no irradiado. Por lo tanto, no estamos en situación de comentar sobre la posibilidad mencionada por el Dr. Evans, si bien estamos de acuerdo en que la composición de las barras de UO₂ irradiado en vaina de zirconio puede bien diferir del UO₂ irradiado en acero inoxidable, particularmente en las regiones de temperatura elevada.

Documento P/233 (presentado por S. Naymark)

DISCUSIÓN

P. MURRAY (Reino Unido): Aun después de tener en cuenta los considerables datos presentados, parece existir alguna duda en la elección del material de vaina para los elementos combustibles del BWR, debido al agrietamiento del acero inoxidable cuando se emplea en vaina delgada. Se ha introducido un nuevo aspecto con el empleo de Incoloy en lámina delgada en lugar de Zircaloy, que parece ser interesante como elección posible frente al acero inoxidable. Los tres puntos específicos de interés son: agrietamiento del acero inoxidable en lámina delgada, posible fragilización del Incoloy por irradiación, y ataque interno (atribuible al yodo) que da lugar en ciertas condiciones a defectos del tipo « picadura de alfiler » en el Zircaloy.

¿Puede Vd. decir si se ha hecho o es posible hacer algún intento en este sentido?

* *New Nuclear Materials Including Non-Metallic Fuels*, OIEA, Vol. I, pp. 55-63, Viena (1963).

** Esta pregunta no se hizo durante la sesión.

S. NAYMARK (Estados Unidos de América): En el proyecto de combustible para los reactores de agua hirviente que se construirán dentro de pocos años, se considera en un primer término como material de vaina el Zircaloy-2. Esta selección se basa en la información actual sobre la operación y el desarrollo, que indica que (para barras de 0,5 in de diámetro aproximadamente) con flujos térmicos de 500 000 Btu/ft² h, y para una vida del reactor de unos 3 años, la capa del óxido producido por corrosión no será mayor de 1×10^{-3} in aproximadamente (véase la sección de la memoria relativa a la corrosión); el hidrógeno recogido en una capa de un espesor de 0,030 in de Zircaloy-2 es del orden de 100 ppm, y las propiedades físicas a la temperatura de operación son las adecuadas (véanse las secciones sobre la estabilidad). Además, para la $\int kd\theta$ correspondiente a este nivel de operación, los ensayos a largo plazo no han permitido hallar indicios de ataque por yodo de fisión en el interior de las vainas.

Como un apoyo al empleo del Zircaloy, los ensayos sobre el Incoloy se han suspendido, así como las aplicaciones a combustibles sobrecalentados. Por lo menos las barras de Incoloy delgadas y sujetas han dado un resultado de operación satisfactorio para flujos térmicos de 500 000 Btu/ft² h tanto en agua sobrecalentada (temperatura de vaina 1 100 - 1 300 °F) y agua hirviente (temperatura de vaina de 600-650 °F) aplicadas a combustibles con un quemado de unos 3 500 MWd/t. Se continúan los ensayos.

Se espera que el trabajo de desarrollo posterior sobre Zircaloy e Incoloy conduzcan a un mejor comportamiento térmico y mayor duración.

H. MOGARD (Suecia): ¿Se reducirá el coste de fabricación en el futuro gracias al empleo de elementos combustibles tubulares no segmentados de grandes diámetros (por ejemplo, con diámetro exterior = 4 in, diámetro interior = 3 in)?

S. NAYMARK (Estados Unidos de América): Los combustibles de diámetros elevados, bien sean barras o anillos, permiten reducir los costes de fabricación expresados en dólares por libra de uranio. No obstante, los costes de fabricación son sólo parte de los costes del ciclo de combustible, dejando aparte los costes de instalación, que son el componente principal del costo de potencia total.

Una razón básica para adoptar los reactores de agua ligera es reducir el coste de la potencia mediante el empleo de núcleos de alta densidad de potencia (kW/litro). En consecuencia, se procura que exista la mayor superficie posible de elementos en el núcleo. El proyecto final es por consiguiente un compromiso entre el combustible de pequeño diámetro para elevada densidad de potencia (elevados costes de fabricación, pero más bajo coste de inversión) y el combustible de diámetro elevado (bajos costes de fabricación, pero gran tamaño del núcleo, tamaño de la vasija de presión, etc.). Para reactores de agua ligera hirviente, los mejores resultados económicos se obtienen actualmente con barras combustibles de 0,4 in y

0,6 in de diámetro exterior. Para reactores de agua a presión, el diámetro óptimo es ligeramente menor. Se han estudiado los elementos tubulares, pero no presentan ventajas comparados con las barras combustibles para reactores de agua ligera.

D. O. PICKMAN (Reino Unido)*: ¿Cuál fue la causa del arqueamiento mecánico que se presentó como la razón de algunos fallos en los elementos combustibles en Dresden? ¿Querria conocer qué forma presentó esta rotura (por ejemplo si eran grietas longitudinales) y ¿en qué posición respecto al eje ocurrió la avería?

¿Querria Vd. indicarme también si se observó ataque por yodo en el interior de la superficie de las vainas de Zircaloy-2? Sería interesante saber si las vainas de aleación de zirconio constituyen una trampa real para el yodo.

Finalmente ¿puede Vd. decirme si el depósito de sustancias extrañas ha sido un problema en los elementos combustibles de Dresden y si este depósito es mayor en la región de franca ebullición?

S. NAYMARK (Estados Unidos de América): No hemos apreciado ataque químico alguno en la superficie interna de la vaina de los combustibles de Dresden ni del VBWR que sea achacable al yodo o a cualquier otra causa a pesar de estar sometidos a flujos térmicos superiores a 500 000 Btu/ft² h y tener diámetros exteriores mayores que 0,56 in.

En algunos de los elementos formados de pastillas envainadas en Zircaloy, estudiados en el programa en gran escala del UO₂ en circuito a presión del GETR, a la potencia térmica $\int kd\theta$ de cerca de 200 W/cm, se ha comprobado un ataque químico en el interior de la vaina, junto a la superficie de contacto con la pastilla. Este ataque puede ser debido al yodo radiactivo. La potencia térmica de esta prueba fue aproximadamente tres veces superior a la que se hace hoy día en el diseño de combustibles. Actualmente se llevan a cabo investigaciones detalladas sobre las causas de este ataque y modos de corregirlo. El empleo de combustibles de polvos capaces de ser compactados, con pequeños huecos entre la vaina y el combustible, tal como ocurre cuando se emplea pastillas, parece ser el medio de superar esta dificultad.

El depósito de materias extrañas no ha sido problema para los elementos combustibles de Dresden, pues no lo hubo en las zonas del agua, del vapor, ni del agua-vapor.

Dedujimos que la deformación fue debida a la relajación de las tensiones del tubo que trabaja a la temperatura del reactor durante largos períodos, puesto que experimentos semejantes fuera del reactor, en un autoclave, dieron una deformación similar. No se habían eliminado las tensiones internas en el tubo después de su fabricación. Los fallos tenían la forma de superficies circulares locales muy corroídas y con gran cantidad de hidruros que creíamos que

* Estas preguntas no se hicieron durante la sesión.

se debían al contacto del tubo con la pared del canal y a una refrigeración insuficiente. La rotura estaba situada entre los separadores axiales.

R. J. HASLAM (Reino Unido)*: ¿Qué cambios se han hecho en el proyecto del elemento combustible para evitarle las roturas debidas a la curvatura de la barra del combustible y por cuánto tiempo podría continuar trabajando normalmente el reactor de potencia BWR con el combustible defectuoso?

S. NAYMARK (Estados Unidos de América): Se ha incrementado el número de separadores entre las barras de tal forma que haya un número mayor de ellas por unidad de longitud de la barra y se han eliminado tensiones del tubo después de su fabricación, que eran causa de fluencia de deformación con el tiempo.

El combustible defectuoso se ha empleado en el reactor BWR algo más de un año después de notarse los primeros defectos, sin que se haya presentado ningún problema en la operación ni tampoco hayan aparecido efectos posteriores en el sistema al quitar la barra defectuosa.

Documento P/240 (presentado por T. J. Pashos)

DISCUSIÓN

R. DELMAS (Francia): En algunos proyectos de núcleos de reactores, el incremento de la potencia específica de los elementos combustibles de UO_2 está limitado por la presión de los gases de fisión desprendidos en las partes calientes del combustible.

Particularmente en el EL-4, parte del UO_2 estará probablemente por encima de $1\ 800\ ^\circ\text{C}$, por lo que resulta necesario evaluar la importancia del fenómeno por encima de esa temperatura. Los autores del documento P/240 dicen que el 100 % de la cantidad formada se desprende bajo estas condiciones.

En Francia, hemos llevado a cabo pruebas en las cuales se sometía a calentamiento isotérmico pequeñas muestras de UO_2 en un flujo de neutrones y los gases desprendidos eran recogidos y analizados.

A temperaturas de $1\ 850$ y $2\ 000\ ^\circ\text{C}$, hemos observado que solamente parte de los gases nobles se desprende del UO_2 ; a $1\ 850\ ^\circ\text{C}$, cerca del 7 % del ^{135}Xe y del $^{85}\text{Kr}^m$ con UO_2 sinterizado; a $2\ 000\ ^\circ\text{C}$, 20-25 % del ^{135}Xe y del $^{85}\text{Kr}^m$ con UO_2 sinterizado; y aproximadamente 4 % del ^{135}Xe y del $^{85}\text{Kr}^m$ con UO_2 en monocristales.

T. J. PASHOS (Estados Unidos de América): Se dijo en la memoria que las medidas de los gases de fisión desprendidos del UO_2 entre $1\ 650$ y $1\ 800\ ^\circ\text{C}$ variaban de 1 a 100 %. Por encima de $1\ 800\ ^\circ\text{C}$, se desprendía más o menos la totalidad de los gases de fisión.

El Sr. Delmas nos informa acerca de valores más bajos del gas desprendido a temperaturas de $2\ 000\ ^\circ\text{C}$, pero estos valores se refieren a condiciones isotérmicas. Parece probable que los valores medidos

en una verdadera barra de combustible cilíndrica sean más altos que en unas muestras tratadas isotérmicamente a causa de los efectos del gradiente de temperatura sobre el desprendimiento de los gases de fisión.

J. F. W. BISHOP (Reino Unido): En la sección de su memoria relativa al combustible de $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$, los autores establecen que se produce un incremento del 13 % en la longitud del combustible activo en una muestra tomada a $2,7 \times 10^{20}$ fisiones/cm³. Creo que ya se han descrito alargamientos algo más pequeños, aunque muy significativos, en combustibles a base de pastillas o de polvo compactado por forjado rotatorio en esta serie de irradiaciones. Puesto que el proyecto de combustibles en barras de poco diámetro mantiene el combustible entre topes rígidos ¿significa esto que las vainas se alargaron? y si ocurrió así ¿se confirmó esta tensión axial midiéndola?

T. J. PASHOS (Estados Unidos de América): Recuerdo que el incremento de la longitud del combustible mencionado en mi memoria ocurría en la columna de pastillas dentro de la vaina y que la variación se detectaba por medio de una exploración gamma en muestras irradiadas. Sin embargo, le recomiendo que consulte las referencias [29] y [30] del trabajo original para obtener contestación exacta a su pregunta.

E. VANDEN BEMDEN (Bélgica): ¿Se puede deducir ahora que la pérdida de óxido procedente de reventar una barra de polvo compactado es mayor que la procedente de una barra con pastillas?

T. J. PASHOS (Estados Unidos de América): Las experiencias de irradiación demuestran que no hay diferencias aparentes, con relación a las pérdidas de material combustible procedente de una barra de combustible defectuosa, entre barras con polvo compactado de UO_2 y barras con pastillas de UO_2 .

Unas barras de polvo compactado con defectos hechos a drede, consistentes en pequeños agujeros y ranuras largas en la vaina (0,020 in de anchas por 0,500 in de largas), fueron irradiadas en el VBWR, resultando que las pérdidas de material no fueron detectables. Una barra de combustible de polvo compactado, con vaina de acero inoxidable que tenía una larga hendedura de 6 in de larga, se vio que había perdido una cantidad de UO_2 despreciable.

Parece que cuando una barra combustible con polvo compactado se somete a irradiación hay una *sinterización* verdadera o ligazón de las partículas del polvo entre sí como resultado del calentamiento microscópico en las espigas producido por la fisión.

B. R. T. FROST (Reino Unido)*: Se establece en la memoria que el UC tanto hipo como hiperestequiométrico se hincha más que el UC estequiométrico. Se comprende el papel del uranio libre acelerando el hinchamiento de UC, pero ¿cuál es la causa del efecto similar cuando el UC contiene

* Esta pregunta no se hizo durante la sesión.

* Esta pregunta no se hizo durante la sesión.

exceso de carbono? Nuestros experimentos en Harwell tienden a demostrar mayor hinchamiento en UC + U que en UC + UC₂, y estas observaciones se llevan a cabo mediante estudios con el microscopio electrónico de la formación de burbuja en UC, UC₂ y U.

T. J. PASHOS (Estados Unidos de América): Le sugiero que consulte las referencias [38, 39 y 41] de la memoria para ampliar los detalles del método empleado para determinar el comportamiento del hinchado de los carburos hipo e hiperestequiométrico. Los cambios de volumen descritos en la memoria se derivan de medidas físicas directas de elementos combustibles irradiados. Es posible que algunos de los incrementos de volumen medidos para elementos combustibles que contengan UC con estequiometría elevada sean debidos a un cracking del material combustible a temperaturas altas.

Documento P/338 (presentado por V. M. Golyanov)

DISCUSIÓN

L. E. J. ROBERTS (Reino Unido): La naturaleza general del fenómeno observado por Vd. parece similar a la que observamos nosotros con el microscopio electrónico por transmisión y de la cual informamos en el documento P/155. ¿Cree Vd. que los defectos luminosos, de 10 Å de diámetro, que Vd. observó en el recocido, son en efecto pequeñas burbujas de gases de fisión, como nosotros observamos en tamaños algo mayores?

V. M. GOLYANOV (URSS): Los defectos luminosos fueron demasiado numerosos para ser burbujas de gases de fisión; además su número correspondía al de fisiones (véase el penúltimo párrafo de la sección titulada Resultados).

Documento P/17 (presentado por J. A. L. Robertson)

DISCUSIÓN

J. F. W. BISHOP (Reino Unido): Vd. establece en la memoria que ha formulado un nuevo método para predecir el gas desprendido del UO₂. ¿De qué modo tiene Vd. en cuenta las variaciones de irradiación para el combustible; tiene en cuenta el modelo, la exposición total y hasta qué punto son anómalos los 15 resultados que no están de acuerdo con las predicciones?

W. B. LEWIS (Canadá): Si se me permite que responda a esto en nombre de los autores diré que ha sido posible mejorar la correlación empírica desde que se escribió la memoria. La correlación predice un desprendimiento medio de gas a partir de los datos de la densidad del óxido inicial, de la potencia térmica $\left(\int_{\text{superficie}}^{\text{máximo}} \lambda d\theta \right)$ y del tiempo de irradiación o el grado de quemado final, y se aplica al combustible en forma de barras de óxido de densidad superior a 10 g/cm³, con vaina metálica y refrigerado por agua. Sin ninguna excepción, el desprendimiento de gas observado en 83 casos no sobrepasó la media

prevista en más del 5% del total de los gases de fisión producidos. Las observaciones incluyen un número de irradiaciones de aproximadamente 8 000 MWd/t U y escapes hasta 40% a $\int_{400^\circ\text{C}} \lambda d\theta = 87 \text{ W/cm}$.

Nótese que la predicción muestra que la fracción de gas desprendido crece con el consumo del combustible, como era de esperar, teniendo en cuenta el retraso inicial debido al gas atrapado temporalmente en los vacíos y agrupaciones de vacantes (discutido en el documento P/19).

J. M. LEBLANC (Bélgica)*: Puesto que el UO₂ y el UO₂-PuO₂ se hacen plásticos a temperatura bastante baja, ¿cómo calcula Vd. la tensión producida en la vaina por la expansión térmica del combustible?

J. A. L. ROBERTSON (Canadá): Nosotros estimamos la tensión en la vaina durante la irradiación, midiendo la deformación después de la irradiación. Así por ejemplo, si la vaina muestra deformación apreciable, pero no se ha roto, deducimos que la tensión ha excedido el límite de fluencia a la temperatura apropiada, pero ha sido inferior a la carga de ruptura. Esta aproximación excluye el efecto de la irradiación sobre la resistencia de la vaina, pero en la mayor parte de los experimentos la deformación ocurre al comienzo de la irradiación, antes de que se acumule un deterioro apreciable.

P. MURRAY (Reino Unido): En la prueba comparativa dentro del reactor con UO₂ estequiométrico y UO₂ hipoestequiométrico ¿no esperaría Vd. de las pruebas del laboratorio que la diferencia en conductividad térmica se manifestara inmediatamente más bien que después de 10¹⁹ fisiones/cm³ como Vd. ha informado?

J. A. L. ROBERTSON (Canadá): La temperatura central del UO_{2-x} fue inferior a la del UO_{2+x} (en unos 50 °C operando a 900 °C) incluso al comienzo de la irradiación. Sin embargo, la diferencia creció con la exposición hasta que fue de 150 °C a 1 100 °C al final de un ensayo de un mes. Todavía no podemos ofrecer una explicación detallada de estos resultados, pero nos parece que los siguientes puntos son significativos.

Durante la puesta en marcha y las paradas a lo largo de la prueba, todos los combustibles fueron irradiados a temperaturas inferiores a la temperatura normal de operación. Sabemos, de acuerdo con las referencias [16, 17 y 19] y con el documento P/155 del Reino Unido, que la conductividad del UO_{2+x} habría sufrido algún deterioro por irradiación.

A partir de algunas medidas complementarias de propiedades eléctricas, se deduce que en el UO_{2-x}, según se fabrica, un exceso de uranio queda « templado » en la red del UO₂. Si se recuece a temperaturas inferiores a 1 500 °C fuera del reactor, probablemente precipita el exceso de uranio sobrante.

* Esta pregunta no se hizo durante la sesión.

Sin embargo, dentro del reactor el uranio puede disolverse y homogeneizarse la estructura, de la misma manera que se ha visto que ocurre en las aleaciones de uranio-molibdeno.

La temperatura de refrigeración se elevó unos 100 °C aproximadamente hacia la mitad del periodo de irradiación y en consecuencia la temperatura del combustible se elevó también.

Si consideramos estos hechos, yo no esperaría una concordancia exacta con cualquier resultado de irradiación previo, y desde luego con ensayos de laboratorio.

Documento P/19 (presentado por W. B. Lewis)

DISCUSIÓN

S. NAYMARK (Estados Unidos de América)*: En los experimentos hechos por Reynolds**, la presión medida dentro de la vaina del combustible creció linealmente con el grado de quemado del combustible. Si hubiera cualquier absorción apreciable de xenón por el UO_2 ¿se estabilizaría la presión del gas de fisión o bien disminuiría?

W. B. LEWIS (Canadá): La magnitud de la absorción del xenón por UO_2 , producida por la irradiación, que hacemos constar en los experimentos descritos en nuestra memoria no es tan grande como la descrita en el experimento de Reynold. Las presiones que alcanzó no sobrepasaron las 15 atmósferas aproximadamente y hubo un relleno inicial de gas.

En los experimentos a que se refieren la figura 6 y la tabla 2 de nuestra memoria, la influencia de la densidad del óxido (o área de la superficie expuesta) y el tiempo de irradiación hacían imposible predecir con cualquier seguridad qué cantidad de gas de fisión hubiera quedado atrapado en el experimento de Reynold. Sin embargo, bajo las condiciones descritas, la reabsorción no hubiese cambiado la presión del gas en más del 10 % y en consecuencia no se habría detectado.

Otro experimento, semejante al Pellet Rod Mk IX discutido en la penúltima sección de nuestro documento, se encuentra ahora en marcha. La presión del xenón natural con el que inicialmente se había relleno el elemento alcanzó dentro del reactor 150 atm aproximadamente, pero después disminuyó en un 20 %. El decrecimiento se atribuye en parte a la distensión de la vaina por el hinchado térmico del óxido y en parte a la absorción de gas. No se observaron fugas.

* Esta pregunta no se hizo durante la sesión.

** Referencia [29] del documento.

Me gustaría añadir algo por mi cuenta: Nosotros explicamos en esta memoria que el comportamiento del gas de fisión es complejo, pero existen unos límites con respecto al perjuicio que puede ocasionar. ¿Puede alguien dar detalles sobre la rotura del combustible de Dresden (UO_2 envainado en Zircaloy) que se atribuyó en el documento P/205* a un espacio insuficiente para albergar los gases de fisión, cuando yo encuentro tal rotura incompatible con el comportamiento observado de los gases de fisión?

S. NAYMARK (Estados Unidos de América): De un total de 50 000, dos de los segmentos combustibles tuvieron fracturas debidas probablemente al exceso de presión causado por el desprendimiento del gas de fisión. En alguno de los segmentos de Dresden construidos para la primera carga, no se reservó espacio para la acumulación de gas de fisión. La naturaleza de las dos fracturas indicaba la posibilidad de que la rotura de la vaina podía haber sido causada por la presión interna. Sin embargo, no se pudo determinar la causa con certeza.

Debe observarse, como señalé, que las medidas, hechas en el reactor por Reynold, de la presión interna generada en un elemento combustible mostraban un incremento lineal de la presión en función del grado de quemado del combustible. Esto parece indicar la existencia de ciertas condiciones de trabajo, en las cuales no se produce la absorción de xenón por la estructura del UO_2 , o caso de producirse, es muy pequeña. Este hallazgo podría disipar algunas dudas en cuanto a la *universalidad* de la manifestación hecha por el Dr. Lewis en su pregunta. También es interesante indicar que, prácticamente, en la actualidad, todos los proyectos de combustible llevados a cabo por los diferentes países reservan espacio para los gases de fisión.

W. B. LEWIS (Canadá): El Sr. Naymark no ha contestado a algunos de los puntos. Para barras de óxido, envainado en Zircaloy, refrigeradas por agua hirviendo o sin hervir e irradiadas a menos de 30 000 MWd/t sin que se alcance la fusión en el centro, la cantidad de gas desprendido que se observa no produce la rotura de un tubo de Zircaloy que se encuentre en buenas condiciones, incluso si no existe espacio para alojar el gas de fisión. Parece más lógico que la rotura se deba a la dilatación o a la deformación del óxido. Yo no atribuyo la fractura al gas de fisión a menos que el tubo muestre claramente haberse dilatado por una presión hidrostática uniforme.

* Estas actas, Vol. 5, sesión 1.2.

List of Volumes

PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY

Proceedings of the Third International Conference held at Geneva, 31 August-9 September 1964

The full list of the sixteen volumes comprising the multilingual edition of the Proceedings is given below. The sessional titles are included to show the main subjects dealt with in each individual volume.

Volume 1

Progress in Atomic Energy

Programme of the Conference

A Opening of the Conference

B New Economic Data. Energy Needs in Coming Years and the Role of Nuclear Power in Meeting these Needs

1.6 Technical and Economic Aspects of the Use of Nuclear Power

C International Collaboration in Nuclear Reactor Projects, including Developments of Major Co-operative Installations

H Closing of the Conference

Evening Lecture

Scientific Exhibition

Volume 2

Reactor Physics

3.1 New Developments in Reactor Physics

Volume 3

Reactor Studies and Performance

3.2 Lattice Studies and Critical Experiments

3.3 Reactor Performance

Volume 4

Reactor Control

3.4 Reactor Kinetics

3.5 Reactor Control and Shielding

Volume 5

Nuclear Reactors — I. Gas-cooled and Water-cooled Reactors

1.1 Gas-cooled and Graphite-moderated Reactors

1.2 Light-water Reactors

1.3 Heavy-water and Organic Reactors

Volume 6

Nuclear Reactors — II. Fast Reactors and Advanced Concepts

1.4 Fast Reactor Physics and Breeders

1.5 Superheating and Advanced Concepts

1.7 Reactors of Special Applications. Future Developments

Volume 7

Research and Testing Reactors

D Research Reactors

1.9 High Flux Reactors for Material Testing

1.8 Very High Flux Reactors, Construction and Uses

Volume 8

Reactor Engineering and Equipment

- 1.10 Heat Transfer
- 1.11 Hydraulic Problems of Reactor Engineering
- 3.7 Reactor Plant Equipment

Volume 9

Reactor Materials

- 2.8 Structural Materials
- 2.9 Structural and Control Materials and Moderators
- 2.4 Corrosion Studies. Non-destructive Testing

Volume 10

Nuclear Fuels — I. Fabrication and Reprocessing

- 2.3 Fuel Element Fabrication and Experience
- 2.6 Fuel Reprocessing, Part I
- 2.7 Fuel Reprocessing, Part II

Volume 11

Nuclear Fuels — II. Types and Economics

- 2.5 Economics of the Fuel Cycle
- 2.1 Metallic and Various Fuels
- 2.2 Ceramic Fuels

Volume 12

Nuclear Fuels — III. Raw Materials

- 2.11 Resources and Requirements
- 2.12 Prospecting Techniques and Recovery from Ores
- 2.10 Isotope Separation

Volume 13

Nuclear Safety

- 3.9 Nuclear Safety Research
- 3.8 Chemical Processing Plant Safety; Fuel Transport
- 3.6 Reactor Safety; Location and Containment; Reactor Tests

Volume 14

Environmental Aspects of Atomic Energy and Waste Management

- 3.10 Safety Aspects of Large-scale Use of Atomic Energy. Measurement and Limitation of Exposure in Radiation Emergencies
- 3.11 Radioactive Waste Management

Volume 15

Special Aspects of Nuclear Energy and Isotope Applications

- E Controlled Nuclear Fusion
 - 4.1 Direct Conversion of Heat to Electricity
- F Applications of Isotopes and Radiation Sources in the Physical Sciences
- G Applications of Isotopes and Radiation Sources in the Life Sciences
- 4.2 Miscellaneous Applications of Atomic Energy

Volume 16

List of Papers and Indexes

- List of Papers
- Author Index
- Country Index
- Sessional Index