

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

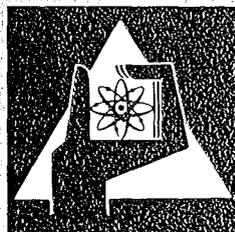
Juni 1976

KFK 2240

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik  
Projekt Schneller Brüter

**Verdampfungskinetik von oxidischen Kernbrennstoffen  
und ihr Einfluß auf die Spaltstoffentmischung in  
Reaktorbrandstäben und auf den Brennstoffdampfdruck  
unter Störfallbedingungen**

W. Breitung



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2240

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik

Projekt Schneller Brüter

Verdampfungskinetik von oxidischen Kernbrennstoffen und ihr Einfluß  
auf die Spaltstoffentmischung in Reaktorbrandstäben und auf den Brennstoffdampfdruck unter Störfallbedingungen

von

W. Breitung

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

---

Zum Druck eingereicht am 2.6.76



## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Verdampfungskinetik von Uranoxid und Uran-Plutonium-Mischoxid. Da diese Oxide inkongruent verdampfen, ändert sich im allgemeinen die Zusammensetzung einer Oxidprobe während der Verdampfung. Es wurden mathematische Modelle für die freie Verdampfung sowie für die Verdampfung in abgeschlossenen Hohlräumen entwickelt, die die Berechnung der orts- und zeitabhängigen Entmischungen in verdampfenden Proben ermöglichen. Die Modelle sind übertragbar auf andere inkongruent verdampfende Mehrstoffsysteme.

Es wurden zwei Verdampfungsprozesse untersucht, die eng mit der Sicherheit schneller Reaktoren verknüpft sind:

- die Verdampfung von (U, Pu)-Mischoxid in Brennstoffporen, die dadurch zur Brennstabmitte wandern und zur radialen (U, Pu)-Entmischung beitragen und
- die Verdampfung von oxidischen Brennstoffen unter Reaktorstörfallbedingungen.

Die für Störfallbedingungen durchgeführten Rechnungen haben ergeben, daß rapide Oberflächenveränderungen auftreten, wenn der Brennstoff frei oder in größere Hohlräume verdampft. Diese Oberflächenveränderungen haben einen veränderten Dampfdruck über dem Oxid zur Folge. So ist der berechnete Totdruck bei der freien Verdampfung von  $(U, Pu)O_2$  um einen Faktor 2 - 7 niedriger (je nach Verdampfungstemperatur) als der von  $(U, Pu)O_2$  mit unveränderter Zusammensetzung. Die Oberflächenveränderungen haben weitere wichtige Konsequenzen für theoretische und experimentelle Untersuchungen, die sich mit der Hochtemperaturverdampfung von Brennstoffoxiden befassen.

Die Rechnungen zur Porenwanderung haben gezeigt, daß eine Pore die durch Verdampfung und Kondensation von (U, Pu)Mischoxid wandert, Plutonium (oder Uran) zur Brennstabmitte transportiert. Aus diesem Einzeleffekt wurde dann der Gesamtentmischungseffekt bestimmt, den wandernde Poren in einem Brennstab hervorrufen. In einem out-of-pile-Experiment konnte gezeigt werden, daß die Wanderung von Hohlräumen im Temperaturgradient ein wirksamer Mechanismus für die (U, Pu)-Entmischung ist. Dies konnte auch durch Nachbestrahlungsuntersuchungen eines FR2-Bestrahlungsexperiments bestätigt werden. Die Überlagerung des Entmischungseffekts der Porenwanderung mit dem der Thermodiffusion ergab eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten radialen (U, Pu)-Verteilungen für drei Brennstäbe mit den Ausgangsstöchiometrien 1.90, 1.95 und 2.003.

# Evaporation Kinetics of Oxide Fuels and Their Consequences on Actinide Redistribution in Reactor Fuel Pins and on Fuel Vapor Pressures under Conditions of Core Disruptive Accidents

## Abstract

This work deals with the evaporation kinetics of uranium oxide and uranium-plutonium mixed oxide. Since these oxides evaporate incongruently, the composition of an oxide specimen is generally subjected to changes during evaporation. Mathematical models were developed for free evaporation and for evaporation in closed cavities, which allow to calculate location and time dependent redistribution in evaporating specimens. The models are applicable to any multi-component system, showing incongruent evaporation.

The following two evaporation processes were studied:

- evaporation of (U, Pu) mixed oxide in fuel pores, which migrate towards the center of the fuel pin and contribute to radial (U, Pu) redistribution; and
- evaporation of liquid oxide fuels under core disruptive accident conditions in hypothetical prompt critical excursions.

The calculations made with respect to core accident conditions have shown that the fuel surface composition changes rapidly in open-evaporation, when the fuel evaporates freely or into major cavities. The changes of surface composition result in a change of the vapor pressure over the oxide. So, the calculated total vapor pressure during free evaporation of (U, Pu)O<sub>2</sub> is lower by the factor 2-7 (depending on the evaporation temperature) than the equation-of-state pressure of (U, Pu)O<sub>2</sub> with unchanged composition. The changes in surface composition also entail other significant consequences for theoretical and experimental investigations dealing with the high-temperature evaporation of oxide fuels.

Calculations on pore migration have shown that a pore migrating as a result of evaporation and condensation of (U, Pu) mixed oxide will transport plutonium (or uranium) to the center of the fuel pin. Starting from this single effect it was calculated the total redistribution effect caused in a fuel pin by migrating pores. It was shown in an out-of-pile experiment that the migration of pores in the temperature gradient is an effective mechanism for (U, Pu) redistribution. This was also confirmed by post-irradiation investigations of pins of an FR2 irradiation experiment. Superposition of the redistribution effect of pore migration on that of thermodiffusion yielded good agreement between measured and calculated radial (U, Pu) distributions for three fuel pins having initial stoichiometries of 1.90, 1.95 and 2.003, respectively.

# I n h a l t

	Seite
1. Einleitung	1
2. Verdampfungsprozesse bei oxidischen Kernbrennstoffen	
2.1. Gleichgewichtsdampfdruck in einem abgeschlossenen System	4
2.2. Gasförmige und kondensierte Phase in einem abgeschlossenen System.	8
2.3. Gasförmige und kondensierte Phase in einem offenen System.	10
3. Mathematische Modelle für die Berechnung der Verdampfungsprozesse	
3.1. Freie Verdampfung	13
3.2. Verdampfung in abgeschlossenen Hohlräumen	23
4. Anwendung der mathematischen Modelle	
4.1. Entmischung bei der Verdampfung von oxidischen Brennstoffen unter Reaktorstörfallbedingungen	38
4.1.1. Ergebnisse für Uranoxid	41
4.1.2. Ergebnisse für Uran-Plutoniummischoxid	46
4.1.3. Folgerungen für die Störfallverdampfung von Brennstoffoxiden	55
4.2. Radiale Uran-Plutonium-Entmischung in Brennstäben durch Ver- dampfung in wandernden Poren	
4.2.1. Diskussion bestehender Modelle	58
4.2.2. Berechnung des Gesamt-Entmischungseffekts in einem bestrahl- ten Brennstab	66
4.2.3. Folgerungen aus dem theoretischen Modell	92
5. Vergleich mit experimentellen Ergebnissen	
5.1. Out-of-pile-Experiment zur Porenwanderung	94
5.2. Ergebnisse eines Bestrahlungsexperiments im Karlsruher Forschungs- reaktor FR 2.	100
5.3. Vergleich der gemessenen und berechneten radialen U-Pu-Entmischung	115
5.4. Folgerungen	122
6. Zusammenfassung	124
Anhang	131

## 1. Einleitung

In modernen Leistungsreaktoren wird als Kernbrennstoff Uranoxid und Uran-Plutonium-Mischoxid verwendet. Diese Brennstoffoxide besitzen ein kompliziertes Verdampfungsverhalten, das mit Entmischungsvorgängen in dem verdampfenden Material verbunden ist. Die Entmischungsvorgänge beruhen darauf, daß

- Brennstoffoxide im allgemeinen inkongruent verdampfen (d.h., daß die Zusammensetzung der verdampfenden Probe und der entstehenden Dampfphase unterschiedlich sind) und
- daß die Komponenten innerhalb des verdampfenden Oxids durch Platzwechselvorgänge beweglich sind, z.B. Sauerstoff in Uranoxid.

Diese Änderungen der chemischen Zusammensetzung während der Verdampfung haben wiederum Auswirkungen auf eine Reihe von physikalischen Eigenschaften der Kernbrennstoffe, die für das Brennstoffverhalten im Reaktor von Bedeutung sind. In der vorliegenden Arbeit wird daher quantitativ untersucht, wie sich Dampfphase und Festkörper während des Verdampfungsvorgangs verändern und welche Folgen dies für das Brennstoffverhalten im Reaktor hat.

In diesem Zusammenhang interessieren vor allem zwei Verdampfungsprozesse:

- Die Verdampfung von Brennstoff innerhalb von Brennstoffporen, wodurch während der Bestrahlung Poren zur Brennstabmitte wandern und
- die Verdampfung von Brennstoff unter Reaktorstörfallbedingungen.

Der erstgenannte Prozeß trägt zur radialen Uran-Plutonium-Entmischung in bestrahlten Brennstäben bei. Ihre Bedeutung für das Brennstabverhalten besteht darin, daß eine Plutoniumanreicherung am Zentralkanal eine Erhöhung der Zentraltemperatur /1/ und eine Erniedrigung des Mischoxidschmelzpunktes /2/ bewirkt. Diese Effekte können die maximale Stab-

leistung, die ohne Brennstoffschmelzen möglich ist, um bis zu 80 W/cm reduzieren /3/. Da man einerseits bestrebt ist, Brennstoffschmelzen wegen der damit verbundenen unkontrollierten Spaltstoffbewegung zu vermeiden, aber andererseits aus wirtschaftlichen Erwägungen hohe Stabileistungen anstrebt, ist die Kenntnis der zu erwartenden Uran-Plutonium-Entmischung für einen optimal sicheren und kostengünstigen Reaktorbetrieb nötig. Die bisherigen theoretischen und experimentellen Untersuchungen haben ergeben, daß die Thermoeffusion ein wirksamer Mechanismus für die radiale U-Pu-Entmischung in bestrahlten Reaktorbrandstäben ist. Für den Entmischungsbeitrag der Thermoeffusion besteht ein fundiertes theoretisches Modell, während der Entmischungseffekt wandernder Poren bisher nur in phänomenologischen Modellen beschrieben wurde. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit zunächst untersucht, welcher Entmischungseffekt durch einen Hohlraum entsteht, der durch den Verdampfungs-Kondensations-Transport von (U, Pu)-Mischoxid im Temperaturgradienten des Brennstabes zur Stabmitte wandert. Mit diesem Einzeleffekt wird dann der Gesamtentmischungseffekt berechnet, den die Gesamtheit der wandernden Hohlräume in einem Brennstab hervorruft.

Der zweite hier untersuchte Verdampfungsprozeß ist die Verdampfung von Brennstoff unter Reaktorstörfallbedingungen. Die Verdampfung des Brennstoffs ist für die Sicherheitsanalysen an schnellen Reaktoren von Bedeutung, weil bei einem (hypothetischen) prompt kritischen Störfall, vor allem bei Kühlmitteldurchsatz-Störfällen, die Dauer der nuklearen Exkursion - und damit der Unfallablauf - vom Totaldampfdruck des Brennstoffs beeinflußt wird /4/. Der Totaldampfdruck über dem Brennstoffoxid verändert sich aber während der Verdampfung wegen der gleichzeitig ablaufenden Entmischungsvorgänge in der verdampfenden Probe. In dieser Arbeit wird daher zunächst der zeitliche Ablauf und das Ausmaß der bei der Verdampfung auftretenden Entmischung und dann deren Auswirkung auf den Totaldampfdruck untersucht.

Der folgende Abschnitt gibt eine einleitende Schilderung der Verdampfungsphänomene bei oxidischen Kernbrennstoffen und eine qualitative Darstellung der damit verbundenen Entmischungsvorgänge in verdampfenden Brennstoffoxiden.

## 2. Verdampfungsprozesse bei oxidischen Kernbrennstoffen

In diesem Kapitel wird die Verdampfung von Brennstoffoxiden erläutert. Dazu ist es nötig, auf die Dampfdrücke von Brennstoffoxiden und einige damit zusammenhängende Begriffe einzugehen.

### 2.1 Gleichgewichts-Dampfdruck in einem abgeschlossenen System

#### a) Uranoxid

Brennstoffoxide zeigen ein kompliziertes Verdampfungsverhalten, weil es in der Gasphase mehrere stabile Verbindungen zwischen einem Metallatom und Sauerstoff gibt. Bei der Verdampfung von Uranoxid, z. B., enthält die Gasphase sechs verschiedene Teilchenarten. Dies ist in Abb. 1 angedeutet. Abb. 1 stellt ein abgeschlossenes isothermes System dar, das zum Teil mit festem oder flüssigem  $\text{UO}_2$  gefüllt ist. Das System soll sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Dies bedeutet, daß sich die Konzentrationen aller Teilchenarten an einem gegebenen Ort im System im zeitlichen Mittel nicht mehr ändern. Die Partialdrücke der einzelnen Gas-komponenten, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht einstellen, hängen von der Temperatur des Systems ab.

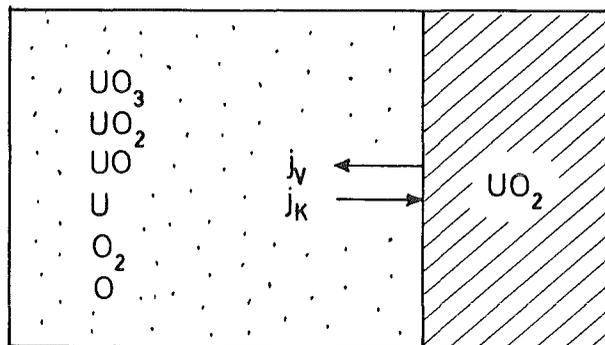


Abb. 1 Abgeschlossenes System, das kondensiertes  $\text{UO}_2$  enthält. Die Gasphase besteht aus sechs Teilchenarten. Nach Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts ist der Verdampfungsstrom  $j_v$  gleich dem Kondensationsstrom  $j_k$ .

Abb. 2 zeigt dies am Beispiel von  $\text{UO}_2$ . Nach den Rechenergebnissen überwiegt die Komponente  $\text{UO}_2(\text{g})$  im gesamten Temperaturbereich von

2000 bis 5000 K <sup>+)</sup> . Den geringsten Partialdruck hat U(g), er liegt um mehr als vier Zehnerpotenzen unter dem von UO<sub>2</sub>(g).

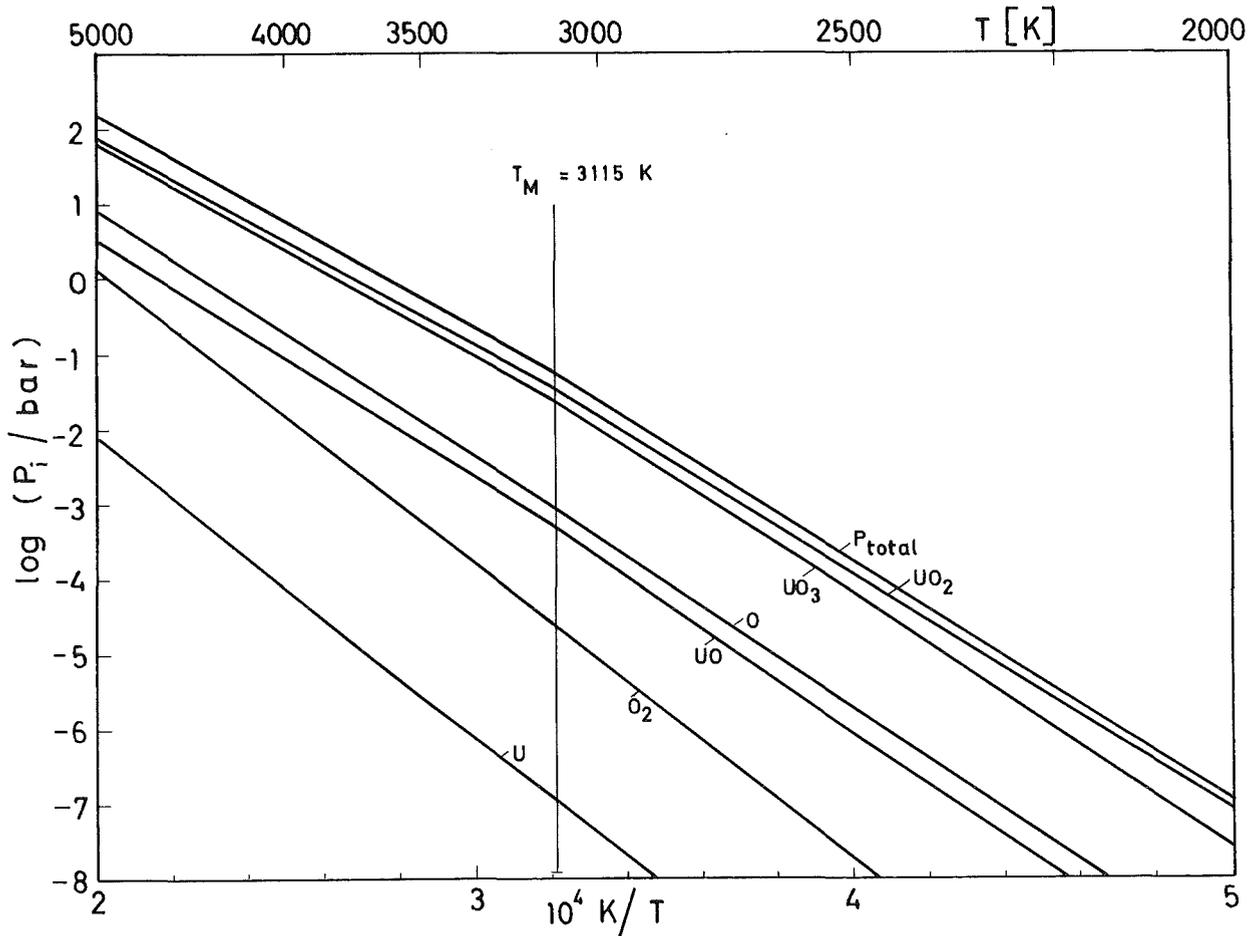


Abb. 2 Berechnete Gleichgewichtspartialdrücke über UO<sub>2</sub> als Funktion der Temperatur

Die Gesamtzusammensetzung der Gasphase wird durch das O/U-Verhältnis bestimmt, das die Zahl der Sauerstoffatome pro Uranatom angibt. Das O/U-Verhältnis in der Gleichgewichtsdampfphase über kondensiertem UO<sub>2</sub> ist wegen des hohen Partialdrucks von UO<sub>3</sub>(g) größer als 2, also größer als das O/U-Verhältnis der kondensierten Phase. Nach den ge-

<sup>+)</sup>  Alle in dieser Arbeit angeführten Dampfdrücke wurden nach der Methode von Rand und Markin / 5 / aus dem Massenwirkungsgesetz und entsprechenden thermodynamischen Daten berechnet. Die Methode, die verwendeten Daten und die Rechenergebnisse wurden in / 6 / zusammengestellt.

zeigten Rechenergebnissen steigt  $(O/U)_{\text{gas}}$  von 2.25 bei 2000 K auf 2.45 bei 5000 K, bei einem konstanten  $O/U$ -Verhältnis in der kondensierten Phase von  $(O/U)_{\text{kond}} = 2.00$ .

#### b) Uran-Plutonium-Mischoxid

Die Gasphase über (U, Pu)-Mischoxid enthält neben den bisher genannten Teilchenarten noch die drei plutoniumhaltigen Gase  $\text{Pu}(g)$ ,  $\text{PuO}(g)$  und  $\text{PuO}_2(g)$ . Auch für (U, Pu)-Mischoxid lassen sich die Gleichgewichts-Partialdrücke nach der Methode von Rand und Markin berechnen / 5 /. Die Übereinstimmung zwischen derart berechneten Dampfdrücken und gemessenen Dampfdrücken ist als gut zu bezeichnen / 6 /. Abb. 3 zeigt die berechneten Gleichgewichts-Dampfdrücke über  $(U_{.80} \text{ Pu}_{.20}) \text{O}_{2.000}$  als Funktion der Temperatur.

Die Gesamtzusammensetzung der Dampfphase über dem Dreistoffsystem U-Pu-O wird üblicherweise durch das  $O/(U+Pu)$ - und das  $\text{Pu}/(U+Pu)$ -Verhältnis angegeben. Bei  $(U_{.80} \text{ Pu}_{.20}) \text{O}_2$  z.B., ist das  $O/(U+Pu)$ -Verhältnis der Gleichgewichtsdampfphase wegen des hohen  $\text{UO}_3$ -Partialdrucks größer als 2, während ihr  $\text{Pu}/(U+Pu)$ -Verhältnis kleiner als 0.20 ist. Die Gleichgewichtsdampfphase enthält somit anteilmäßig mehr Sauerstoff und weniger Plutonium als die zugehörige kondensierte Phase  $(U_{.80} \text{ Pu}_{.20}) \text{O}_2$ .

Abb. 2 und 3 zeigen die Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke über den stöchiometrischen Oxiden  $\text{UO}_2$  bzw.  $(U_{.80} \text{ Pu}_{.20}) \text{O}_2$ . Die Dampfdrücke von Oxiden mit abweichendem Sauerstoffgehalt können sich von diesen beträchtlich unterscheiden. Abb. 4 zeigt als Beispiel die Stöchiometrieabhängigkeit der Gleichgewichts-Partialdrücke über  $(U_{.80} \text{ Pu}_{.20}) \text{O}_{2+x}$  bei einer festen Temperatur von 2500 K. Ausgehend von einem  $O/(U+Pu)$ -Verhältnis von 2 wird mit abnehmendem  $O/(U+Pu)$  in der kondensierten Phase die Bildung von sauerstoffarmen Gaskomponenten begünstigt und die von sauerstoffreichen gehemmt. Bei überstöchiometrischen Mischoxiden mit  $O/(U+Pu) > 2$  besteht die entgegengesetzte Tendenz. Der Totaldruck hängt stark von der Stöchiometrie des verdampfenden (U, Pu)-Mischoxids ab.

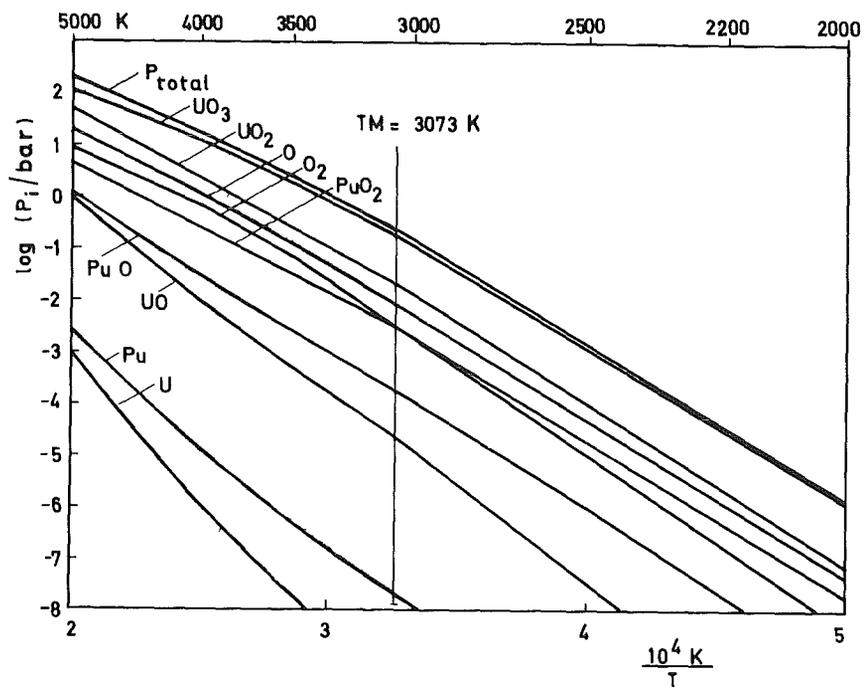


Abb. 3 Berechnete Gleichgewichtspartialdrücke über  $(\text{U}_{.80}\text{Pu}_{.20})\text{O}_2$  als Funktion der Temperatur

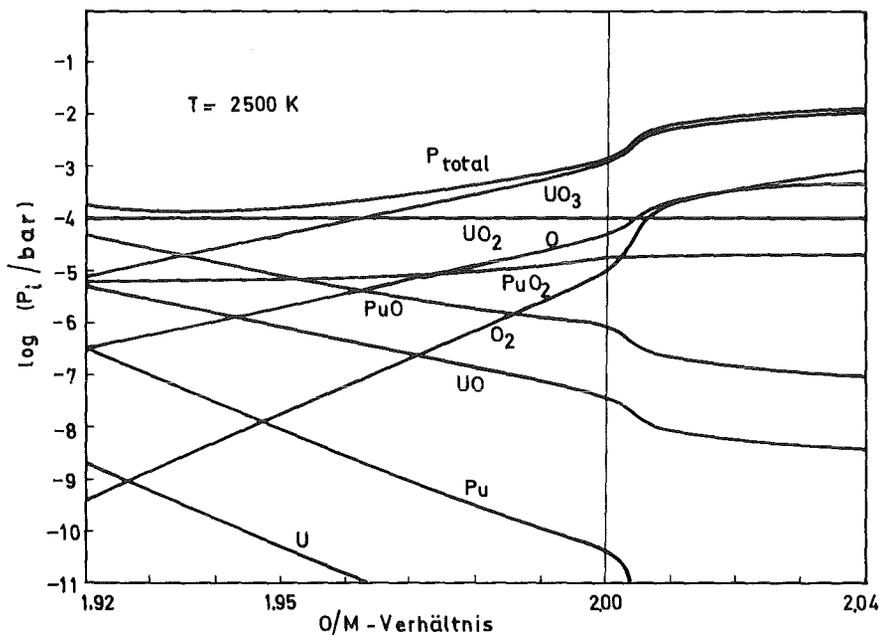
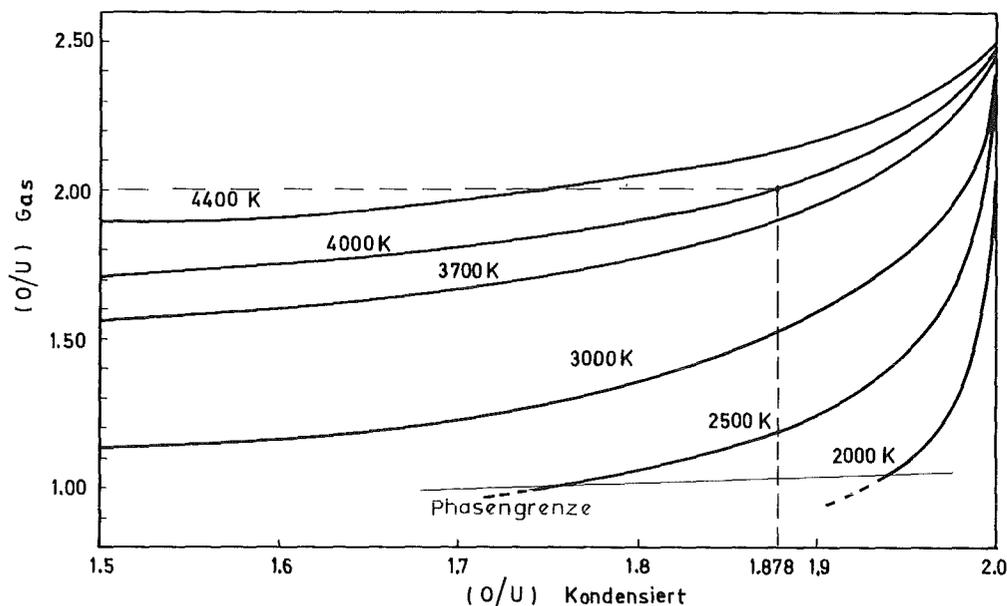


Abb. 4 Berechnete Gleichgewichtspartialdrücke über  $(\text{U}_{.80}\text{Pu}_{.20})\text{O}_{2+x}$  als Funktion der Stöchiometrie bei 2500 K

In dem gezeigten O/(U+Pu)-Bereich von 1.92 bis 2.04 variiert der Sauerstoffgehalt um 6 %, während sich der Totaldruck um nahezu zwei Zehnerpotenzen verändert. Für den Totaldruck und die Zusammensetzung der Dampfphase ist also, neben der Temperatur, die Stöchiometrie des verdampfenden Brennstoffs von großer Bedeutung.

## 2.2 Zusammensetzung von gasförmiger und kondensierter Phase in einem abgeschlossenen System

Bei der komplizierten Abhängigkeit aller Partialdrücke von der Temperatur und der Stöchiometrie des verdampfenden Brennstoffoxids, ist es verständlich, daß die O/(U+Pu)- und Pu/(Pu+U)-Verhältnisse der gasförmigen und der verdampfenden Phase i. a. voneinander verschieden sind. Abb. 5 zeigt als Beispiel den berechneten Zusammenhang zwischen dem O/U-Verhältnis eines verdampfenden Uranoxids und dem O/U-Verhältnis der zugehörigen Gleichgewichtsatmosphäre für verschiedene Verdampfungstemperaturen.



**Abb. 5** Berechneter Zusammenhang zwischen dem O/U-Verhältnis von verdampfendem Uranoxid und dem O/U-Verhältnis der zugehörigen Gleichgewichtsdampfphase. Kurvenparameter ist die Verdampfungstemperatur.

Beispiel: Bei einer Temperatur von 4000 K hat die Gleichgewichtsdampfphase über  $\text{UO}_{1.878}$  ein O/U-Verhältnis von 2.00. Der relative Sauerstoffgehalt der Dampfphase ist um den Faktor  $\beta = 2.00/1.878 = 1.065$  größer als der der kondensierten Phase.

Bei einer Verdampfungstemperatur von 2000 K ergibt sich daraus der in Abb. 6 dargestellte O/U-Verlauf in dem abgeschlossenen System aus Abb. 1. Der Sprung im O/U-Verhältnis an der Phasengrenze wird durch die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts (TDG) zwischen den beiden Phasen bewirkt.

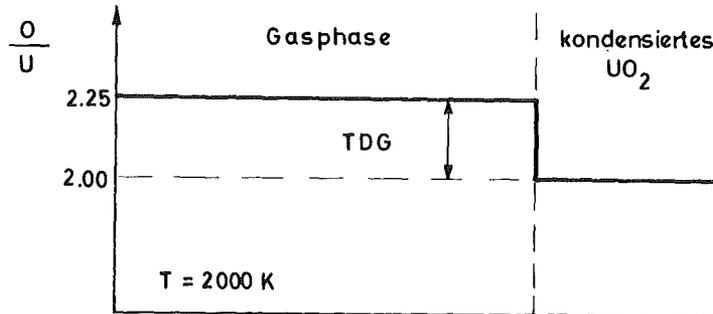


Abb. 6 O/U-Verhältnis im abgeschlossenen System von Abb. 1

Dieser Sprung tritt auch bei der Verdampfung von (U, Pu) O<sub>2</sub> auf, nur ist er hier noch ausgeprägter, weil das sauerstoffreiche UO<sub>3</sub>-Gas die überwiegende Komponente in der Dampfphase ist (vergl. Abb. 3). In Abb. 7 ist der O/(U+Pu)-Verlauf in einem abgeschlossenen System dargestellt, das teilweise mit (U<sub>.80</sub> Pu<sub>.20</sub>) O<sub>2</sub> gefüllt ist und eine Temperatur von 2000 K hat. Aus den berechneten Partialdrücken ergibt sich ein O/(U+Pu)-Verhältnis in der Gasphase von 2.97. Die Gasphase über (U, Pu) O<sub>2</sub> unterscheidet sich auch in ihrem Plutoniumgehalt von der kondensierten Phase. Wegen des hohen Partialdruckes von UO<sub>3</sub>(g) ist das Pu/(U+Pu)-Verhältnis in der Gasphase geringer als in der kondensierten Phase. So enthält die berechnete Gleichgewichtsatmosphäre über (U<sub>.80</sub> Pu<sub>.20</sub>) O<sub>2</sub> bei 2000 K nur 1,3 % Plutonium. Dies ist in Abb. 7 dargestellt.

Die in Abb. 6 und 7 gezeigten O/M- und Pu/M-Verteilungen (M = Metall) beziehen sich auf ein abgeschlossenes System, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. In diesem Zustand ist der Kondensationsstrom an der Phasengrenze genauso groß wie der Verdampfungsstrom, d.h. es findet keine Netto-Verdampfung an der Phasengrenze statt. Diese tritt erst in einem offenen System auf, bei dem Gasmoleküle aus dem System entweichen können. Im nächsten Abschnitt soll qualitativ gezeigt

werden, welche Folgen das Einsetzen einer Nettoverdampfung auf die O/M- und Pu/M-Verteilungen im System hat.

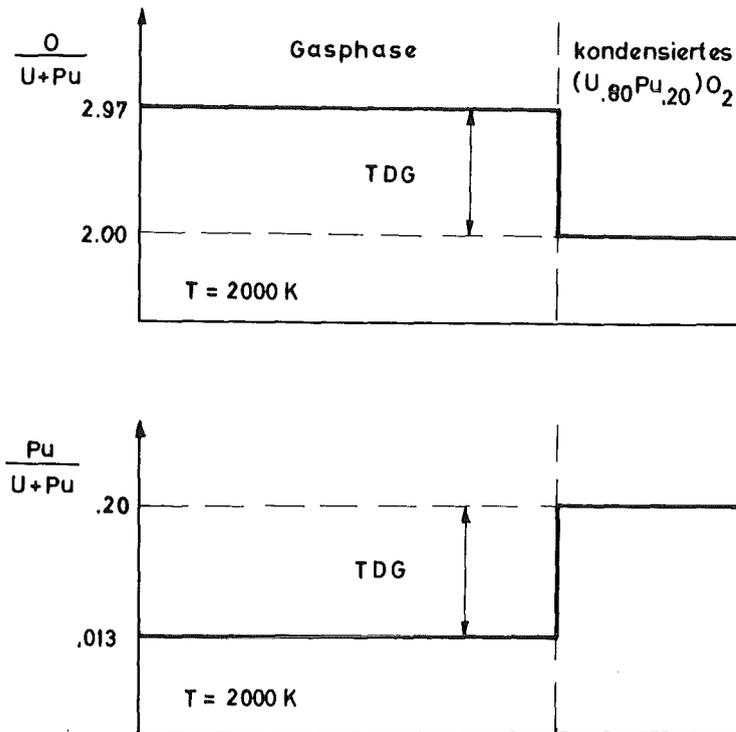


Abb. 7 O/(U+Pu)- und Pu/(Pu+U)-Verteilung in einem abgeschlossenen System, das  $(U_{.80}Pu_{.20})O_2$  enthält

### 2.3 Zusammensetzung von gasförmiger und kondensierter Phase in einem offenen System

Abb. 8a stellt ein offenes System dar, das zum Teil mit kondensiertem  $UO_2$  angefüllt ist. Sofort nach der Öffnung des Systems sinken die Partialdrücke in der Dampfphase unter den thermodynamischen Gleichgewichtsdampfdruck, weil Gasmoleküle das System verlassen. Wegen der verringerten Teilchendichten in der Gasphase sinkt der Kondensationsstrom an der Phasengrenze, so daß nun der Verdampfungsstrom den Kondensationsstrom überwiegt. Dies ist gleichbedeutend mit einer Nettoverdampfung von Material, was in Abb. 8a durch die unterschiedlich langen Pfeile angedeutet werden soll. Mit dieser Nettoverdampfung sind physikalische Vorgänge in der verdampfenden Probe verbunden, die sich folgendermaßen darstellen lassen.

Sobald Moleküle aus der Gleichgewichtsatmosphäre des Oxids entfernt werden, versucht das Oxid, den Gleichgewichtsdampfdruck durch Verdampfung der obersten Moleküllage wiederherzustellen. Deren O/U-Verhältnis ist gleich 2. Das thermodynamische Gleichgewicht fordert aber in der Gasphase ein O/U-Verhältnis größer als 2. Daher nehmen die Uranatome der obersten Lage bei ihrer Verdampfung zusätzliche Sauerstoffatome aus der darunterliegenden mit. In der neuen Oberflächenebene besteht daher eine höhere Konzentration an Sauerstoffleerstellen als in der tiefer gelegenen, so daß Sauerstoffatome aus tieferliegenden Netzebenen in die Oberflächenebene springen. Dabei hinterlassen sie selbst Lücken im Sauerstoff-Untergitter, in die wiederum Sauerstoffatome aus noch tieferliegenden Netzebenen überwechseln können. Durch diesen Prozeß breiten sich die Sauerstoff-Fehlstellen von der verdampfenden Oberfläche in das Innere des Oxids aus, oder anders betrachtet, es wandern Sauerstoffatome zur verdampfenden Oberfläche.

Dieser Transport durch Platzwechselforgänge wird vom 1. Fick'schen Gesetz beschrieben:

$$j_{\text{ox}}^{\text{diff}} = - D_{\text{ox}} \cdot \nabla c_{\text{ox}}$$

$j_{\text{ox}}^{\text{diff}}$  = Diffusionsstrom v. Sauerstoff  
 $D_{\text{ox}}$  = Sauerstoff-Diffusionskoeffizient  
 $c_{\text{ox}}$  = Sauerstoffkonzentration

Danach ist der Diffusionsstrom von Sauerstoff  $j_{\text{ox}}^{\text{diff}}$  an einem gegebenen Ort im verdampfenden Oxid proportional zum Konzentrationsgradienten  $\nabla c_{\text{ox}}$  von Sauerstoff an diesem Ort. Die Proportionalitätskonstante  $D_{\text{ox}}$ , der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff im Oxid, hängt i. a. auch von der Sauerstoffkonzentration ab.

Abbildung 8b zeigt qualitativ den O/U-Verlauf in dem offenen System von Abbildung 8a nach Einsetzen der Verdampfung. Im Inneren des Oxids, weit von der verdampfenden Oberfläche entfernt, ist die Sauerstoffkonzentration ungestört. An der Oberfläche ist die Sauerstoffverarmung am stärksten. Sie klingt mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche ab.

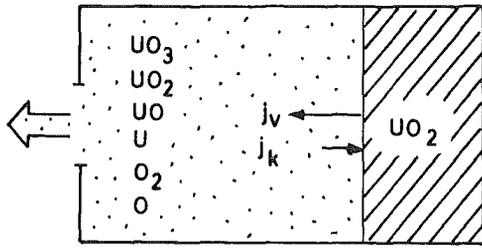


Abb. 8a

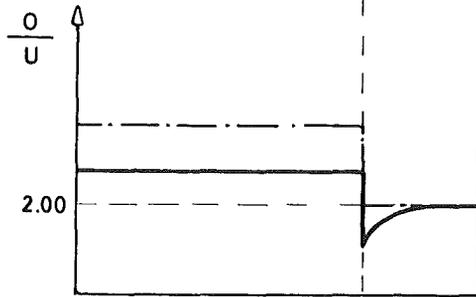


Abb. 8b

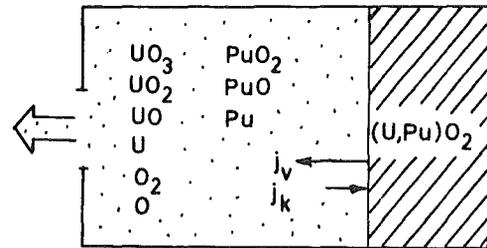


Abb. 9a

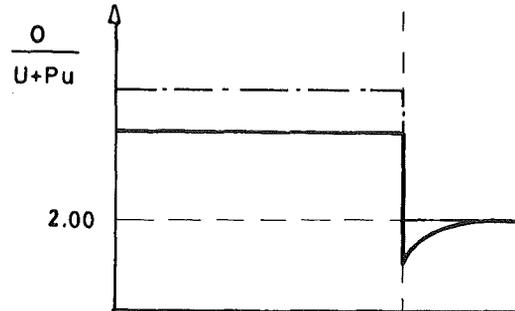


Abb. 9b

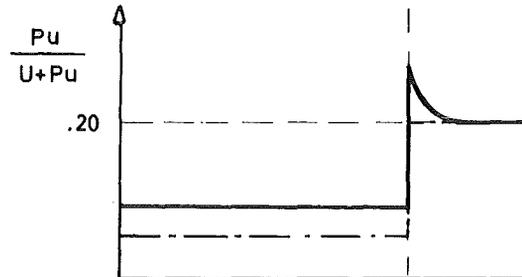


Abb. 9c

--- vor  
 — nach  
 Einsetzen der Verdampfung

Abb. 8a und 9a: Verdampfung von  $\text{UO}_2$  bzw.  $(\text{U, Pu})\text{O}_2$  aus einem offenen System. Die Dampfphase enthält 6 bzw. 9 Teilchenarten.

Abb. 8b und 9b: Qualitativer O/M-Verlauf im offenen System vor (---) und nach (—) Einsetzen der Verdampfung. Die Dampfphase enthält anteilmäßig mehr Sauerstoff als die kondensierte Phase. Dadurch wird dem Oxid während der Verdampfung Sauerstoff entzogen.

Abb. 9c: Qualitativer Verlauf des  $\text{Pu}/(\text{U+Pu})$ -Verhältnisses im offenen System. Die Dampfphase enthält anteilmäßig weniger Plutonium als die kondensierte Phase. Dadurch reichert sich das Mischoxid während der Verdampfung mit Plutonium an.

Da sich das O/U-Verhältnis an der Oberfläche verringert hat, ist auch das O/U-Verhältnis in der Gasphase gesunken (vergl. Abb. 5).

Bei der Verdampfung von (U, Pu) O<sub>2</sub> tritt neben der Sauerstoffverarmung (Abb. 9b) eine Plutoniumanreicherung an der verdampfenden Oberfläche ein, weil der Pu-Anteil in der Dampfphase kleiner ist als der in der festen Phase (Abb. 9c). Die Plutoniumatome diffundieren von der Oberfläche, wo sie durch den Verdampfungsprozeß angereichert werden, in das Innere des Oxids. Wegen der Plutoniumanreicherung in der verdampfenden Oberfläche wächst der Plutoniumgehalt in der Gasphase mit zunehmender Verdampfungszeit.

Das in Abschnitt 2. geschilderte Entmischungsprinzip läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

Die bei der Verdampfung von Brennstoffoxiden auftretenden Entmischungen in der verdampfenden Probe haben ihre physikalische Ursache darin, daß

1. Brennstoffoxide i. a. inkongruent verdampfen, d. h. die entstehende Dampfphase eine andere Zusammensetzung als das verdampfende Oxid aufweist, und
2. daß die Brennstoffkomponenten U, O bzw. U, Pu, O in der verdampfenden Probe beweglich sind. Dadurch hat die inkongruente Verdampfung an der Oberfläche Auswirkungen auf tiefer gelegene Schichten des verdampfenden Oxids.

Die Zusammensetzung eines verdampfenden Brennstoffoxids, insbesondere die der verdampfenden Oberfläche, ist zeitabhängig. Damit werden auch die Zusammensetzung und der Totaldruck der Dampfphase über dem Oxid zeitabhängig.

Der in diesem Abschnitt qualitativ dargestellte Ablauf der Entmischungsvorgänge wird im folgenden Abschnitt quantitativ bestimmt.

### 3. Mathematische Modelle für die Berechnung der Verdampfungsprozesse

#### 3.1 Freie Verdampfung

In diesem Abschnitt werden die Entmischungsvorgänge, die bei der freien, ungehinderten Verdampfung eines Zweistoffsystems auftreten, quantitativ berechnet. Die Formulierung des mathematischen Modells wird am Beispiel des Uranoxids  $\text{UO}_{2.00}$  vorgenommen. Ziel ist es, den zeitlichen Verlauf und das Ausmaß der Sauerstoffverarmung im verdampfenden Uranoxid und insbesondere an der verdampfenden Oberfläche zu berechnen, da deren Zusammensetzung den Verdampfungsprozeß bestimmt.

##### a) Beschreibung des Problems

Abb. 10 zeigt die Teilchenströme an der Oberfläche einer verdampfenden Uranoxidprobe. Die Oberfläche bewege sich mit einer konstanten Abdampfgeschwindigkeit  $v$  nach rechts, wobei  $v$  vom Nettostrom der Uranionen bestimmt wird, der von der festen Phase in die Gasphase fließt:

$$v = j_{\text{u}}^{\text{gas}} / c_{\text{u}}$$

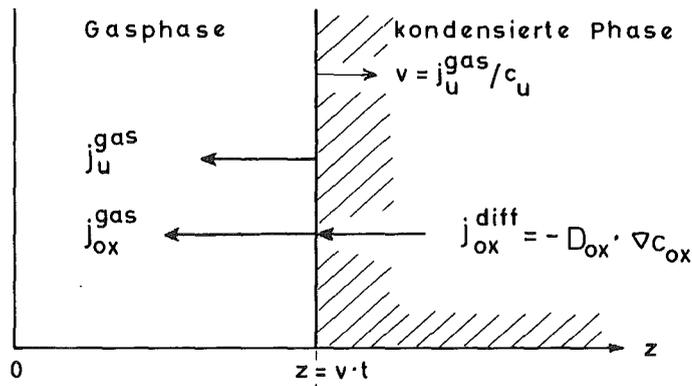


Abb. 10 Teilchenströme an der Oberfläche einer verdampfenden  $\text{UO}_2$ -Probe

$$\begin{aligned}
 v &= \text{Abdampfgeschwindigkeit in } \frac{\text{cm}}{\text{s}} \\
 j_{\text{u}}^{\text{gas}} &= \text{Uranstrom in der Gasphase } \frac{\text{U-Atome}}{\text{s cm}^2} \\
 c_{\text{u}} &= \text{Teilchendichte der U-Atome im Uranoxid } \frac{\text{U-Atome}}{\text{cm}^3} \\
 c_{\text{ox}} &= \text{Teilchendichte der O-Atome im Uranoxid } \frac{\text{O-Atome}}{\text{cm}^3} \\
 j_{\text{ox}}^{\text{gas}} &= \text{Teilchenstrom der O-Atome in der Gasphase } \frac{\text{O-Atome}}{\text{s cm}^2}
 \end{aligned}$$

$$j_{\text{ox}}^{\text{diff}} = \text{Teilchenstrom der O-Atome in der Uranoxidprobe } \frac{\text{O-Atome}}{\text{s cm}^2}$$

$$D_{\text{ox}} = \text{Diffusionskoeffizient der O-Atome in der Uranoxidprobe } \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

Die Uranatome verlassen die Oberfläche in Form von gasförmigem U, UO, UO<sub>2</sub> oder UO<sub>3</sub>, so daß mit dem Gesamtstrom an U-Atomen in der Gasphase  $j_{\text{u}}^{\text{gas}}$ , ein Gesamtstrom von Sauerstoff in der Gasphase  $j_{\text{ox}}^{\text{gas}}$  verbunden ist. Die beiden Ströme  $j_{\text{ox}}^{\text{gas}}$  und  $j_{\text{u}}^{\text{gas}}$  stehen in einem definierten Verhältnis zueinander, wenn thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der kondensierten Phase besteht, weil dann der abströmende Dampf die Zusammensetzung der zur Oxidoberfläche gehörenden Gleichgewichtsgasphase hat. Unter der Voraussetzung, daß thermodynamisches Gleichgewicht besteht, ist  $j_{\text{ox}}^{\text{gas}} / j_{\text{u}}^{\text{gas}}$  gleich dem O/U Verhältnis der Gleichgewichtsgasphase, das im folgenden mit  $(\text{O/U})_{\text{gas}}$  gekennzeichnet wird. Dieses wiederum hängt von dem (O/U)-Verhältnis der verdampfenden Uranoxidoberfläche ab, wie in Abb. 5 dargestellt ist. Abb. 5 zeigt den berechneten Zusammenhang zwischen dem  $(\frac{\text{O}}{\text{U}})$ -Verhältnis der kondensierten Phase  $(\frac{\text{O}}{\text{U}})_{\text{kond}}$  und dem der dazugehörigen Gleichgewichtsatmosphäre,  $(\frac{\text{O}}{\text{U}})_{\text{gas}}$ , für verschiedene Temperaturen. Bei einer festen Verdampfungstemperatur und einem festen (O/U)-Verhältnis in der kondensierten Phase kann somit das Verhältnis der beiden Gasströme  $j_{\text{ox}}^{\text{gas}}$  und  $j_{\text{u}}^{\text{gas}}$  berechnet werden:

$$j_{\text{ox}}^{\text{gas}} / j_{\text{u}}^{\text{gas}} = (\text{O/U})_{\text{gas}} = \beta (\text{O/U})_{\text{kond}} \quad (1)$$

Wenn die Größe  $\beta$ , die identisch mit dem Verhältnis  $(\text{O/U})_{\text{gas}} / (\text{O/U})_{\text{kond}}$  ist, kleiner als 1 ist, enthält die Gleichgewichtsdampfphase weniger Sauerstoff als die kondensierte Phase, d. h. Sauerstoff verdampft unterproportional. Wenn  $\beta > 1$  ist, wie es bei der hier untersuchten Verdampfung von UO<sub>2.00</sub> zutrifft, verdampft Sauerstoff überproportional.

Die überproportionale Verdampfung von Sauerstoff an der Oberfläche bewirkt einen Sauerstoff-Diffusionsstrom  $j_{\text{ox}}^{\text{diff}}$  aus dem Inneren der Probe

zur Oberfläche hin (Abb. 10). Die Bewegung der Sauerstoffionen innerhalb der verdampfenden Probe wird vom 2. Fick'schen Gesetz beschrieben:

$$\frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial t} = D_{\text{ox}} \cdot \frac{\partial^2 c_{\text{ox}}}{\partial z^2} \quad (2)$$

Hierzu muß die Randbedingung an der verdampfenden Oberfläche formuliert werden.

#### b) Herleitung der Randbedingung

Der Uranstrom  $j_{\text{u}}^{\text{gas}}$  ist mit dem Sauerstoffstrom  $j_{\text{ox}}^{\text{gas}}$  über die Bedingung  $(\text{O/U})_{\text{gas}} = \beta (\text{O/U})_{\text{kond}}$  gekoppelt.

In dem hier dargestellten Modell zur Berechnung der Entmischungsvorgänge wird zunächst angenommen, daß  $\beta$  unabhängig von  $(\frac{\text{O}}{\text{U}})_{\text{kond}}$  ist, was nur bei sehr hohen Temperaturen annähernd erfüllt ist. Die Auswirkung eines variablen  $\beta$  auf den Entmischungsablauf ist später leicht zu übersehen. Gleichung (1) läßt sich umformen in:

$$\frac{j_{\text{ox}}^{\text{gas}}}{j_{\text{u}}^{\text{gas}}} = \beta \cdot \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{u}}} \Big|_{z=vt}$$

Die Konzentration der Uranatome im verdampfenden Uranoxid,  $c_{\text{u}}$ , ist ortsunabhängig. Damit ergibt sich für den Sauerstoffstrom in der Gasphase:

$$j_{\text{ox}}^{\text{gas}} = \beta \cdot \frac{j_{\text{u}}^{\text{gas}}}{c_{\text{u}}} \cdot c_{\text{ox}} \Big|_{z=vt} = -\beta v c_{\text{ox}} \Big|_{z=vt} \quad (3)$$

Durch die Sauerstoffverarmung an der Oberfläche wird ein Konzentrationsgradient gegenüber dem Oxidinneren geschaffen, der einen Diffusionsstrom von Sauerstoffatomen zur Oberfläche bewirkt. Für ihn gilt

an der Oberfläche:

$$j_{\text{ox}}^{\text{diff}} \Big|_{z=vt} = - D_{\text{ox}} \cdot \frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial z} \Big|_{z=vt} \quad (4)$$

Die Massenbilanz für die Sauerstoffatome lautet an der verdampfenden Oberfläche:

$$j_{\text{ox}}^{\text{gas}} = - v c_{\text{ox}} \Big|_{z=vt} + j_{\text{ox}}^{\text{diff}} \Big|_{z=vt} \quad (5)$$

(Das Minuszeichen im ersten Term tritt auf, weil  $v$  entgegengesetzt zu  $j_{\text{ox}}^{\text{gas}}$  und  $j_{\text{ox}}^{\text{diff}}$  orientiert ist.)

Gleichung (3) und (4) in (5) eingesetzt, ergibt die Randbedingung zur Differentialgleichung (2):

$$- D_{\text{ox}} \frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial z} \Big|_{z=vt} = - (\beta - 1) v c_{\text{ox}} \Big|_{z=vt} \quad (6)$$

Diese Randbedingung besagt, daß der Sauerstoff-Diffusionsstrom, der aus dem Inneren der verdampfenden Probe zur Oberfläche fließt (li. Seite von Gl. (6)), gerade die Differenz zwischen dem über die Gasphase entfernten Sauerstoff ( $\beta v c_{\text{ox}} \Big|_{vt}$ ) und dem Sauerstoff, der in der verdampfenden Oberflächenschicht selbst enthalten ist, ( $v c_{\text{ox}} \Big|_{vt}$ ), decken muß.

### c) Randwertproblem

Die orts- und zeitabhängige Sauerstoff-Konzentration  $c_{\text{ox}}(z, t)$  in der verdampfenden Probe wird durch das aus Gleichung (2) und (6) bestehende Randwertproblem beschrieben. Die komplizierte Randbedingung (6), die sich auf einen bewegten Rand bezieht, macht eine direkte Lösung des Diffusionsproblems schwierig. Daher wurde es in das mitbewegte Koordinatensystem  $x = z - vt$  transformiert, in dem der Rand die feste Koordinate  $x = 0$  hat. \*

---

\* Herrn Dr. C. Günther vom Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik, Kernforschungszentrum Karlsruhe, danke ich für seine Hilfe bei der Durchführung dieser Transformation.

In diesem System gehen Gleichung (2) und (6) über in:

$$\frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial t} = D_{\text{ox}} \frac{\partial^2 c_{\text{ox}}}{\partial x^2} + v \frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial x} \quad (7)$$

$$-D_{\text{ox}} \frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial x} \Big|_{x=0} = -(\beta - 1) v c_{\text{ox}} \Big|_{x=0} \quad (8)$$

Dieses Randwertproblem wurde durch Laplace-Transformation gelöst.

d) Lösungsfunktion

Die analytische Lösung des aus Gleichung (7) und (8) bestehenden Diffusionsproblems lautet im mitbewegten Koordinatensystem  $x$  :

$$c_{\text{ox}}(x, t) = c_{\text{ox}}^{\infty} - c_{\text{ox}}^{\infty} \left\{ \frac{\beta - 1}{2\beta} \exp\left(-\frac{v}{D_{\text{ox}}} x\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x - vt}{2\sqrt{D_{\text{ox}}t}}\right) + \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x + vt}{2\sqrt{D_{\text{ox}}t}}\right) - \frac{2\beta - 1}{2\beta} \exp\left[\frac{v}{D_{\text{ox}}}(\beta - 1)x + \frac{v^2\beta}{D_{\text{ox}}}(\beta - 1)t\right] \operatorname{erfc}\left(\frac{x + v(2\beta - 1)t}{2\sqrt{D_{\text{ox}}t}}\right) \right\} \quad (9)$$

$c_{\text{ox}}^{\infty}$  ist die Ausgangskonzentration des Sauerstoffs in der verdampfenden Probe. Die spezielle Funktion  $\operatorname{erfc}(x)$  ist definiert als  $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \int_0^x \exp(-u^2) du$ .

Gleichung (9) beschreibt die orts- und zeitabhängige Sauerstoffkonzentration in einer Uranoxidprobe bei freier Verdampfung. Abbildung 11 zeigt als Beispiel die analytische Lösungsfunktion (9) für den Fall einer bei 4000 K frei verdampfenden Uranoxidprobe. Der Wert für  $\beta$  wurde aus Abb. 5 entnommen, die Werte für  $v$  und  $D_{\text{ox}}$  werden ausführlich in Abschnitt 4.1 begründet.

e) Folgerungen aus der Lösungsfunktion

Wie Abb. 11 zeigt, konvergiert die zeitabhängige Lösungsfunktion (9) mit wachsender Verdampfungszeit gegen eine stationäre Sauerstoffverteilung. Das Diffusionsprofil kann nach einer Verdampfungszeit von einigen  $D_{\text{ox}}/v^2$  als stationär betrachtet werden.

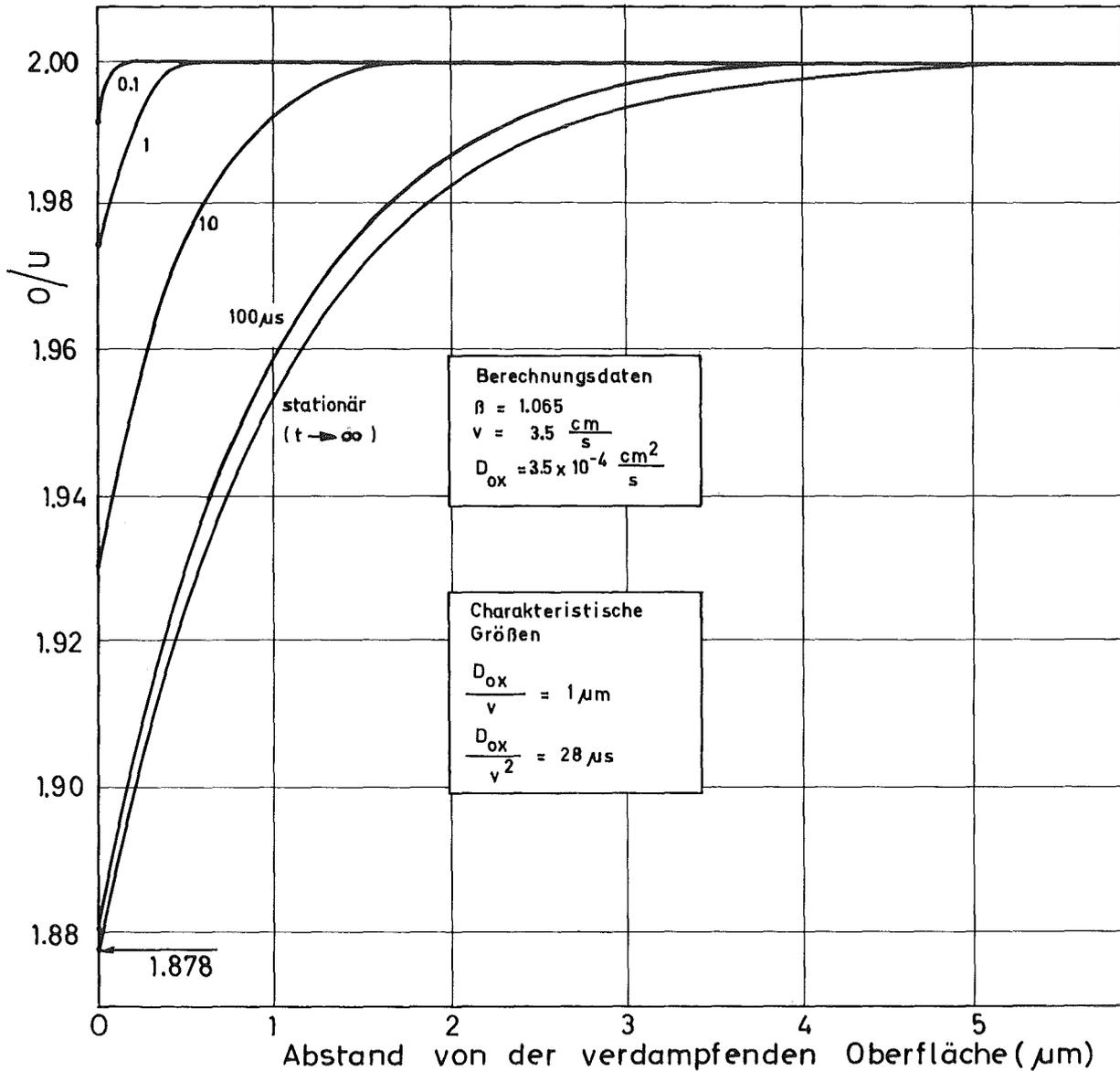


Abb. 11 Beispiel für die analytische Lösungsfunktion in Gleichung (9): Sauerstoffverteilung in einer bei 4000 K frei verdampfenden Uranoxidprobe. Kurvenparameter ist die Verdampfungszeit.

Die stationäre Lösungsfunktion, die sich aus Gleichung (9) durch den Grenzübergang  $t \rightarrow \infty$  ergibt, lautet:

$$c_{\text{ox}}^{\text{stat}}(x) = c_{\text{ox}}^{\infty} \left[ 1 - \frac{\beta-1}{\beta} \exp\left(\frac{-v}{D_{\text{ox}}} \cdot x\right) \right] \rightarrow c_{\text{ox}}^{\text{stat}}(x=0) = \frac{c_{\text{ox}}^{\infty}}{\beta} \quad (10)$$

Hieraus ergibt sich, daß die Sauerstoffkonzentration an der verdampfenden

Oberfläche am geringsten ist. Mit wachsendem Abstand von der Oberfläche nähert sie sich exponentiell der Ausgangskonzentration  $c_{\text{ox}}^*$ . Das stationäre Sauerstoff-Diffusionsprofil reicht einige  $D_{\text{ox}}/v$  in das verdampfende Oxid hinein. Die stationäre Oberflächenkonzentration hängt allein von  $\beta$ , dem Verhältnis  $(\text{O/U})_{\text{gas}} / (\text{O/U})_{\text{kond}}$  ab, und ist unabhängig vom Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{ox}}$  und der Verdampfungsgeschwindigkeit  $v$ .

Nach Einstellung der stationären Sauerstoffverteilung im verdampfenden Uranoxid bewirkt die weitere Verdampfung lediglich eine Verschiebung der an Sauerstoff verarmten Randzone. Aus Bilanzgründen muß daher die Dampfphase von diesem Zeitpunkt an dieselbe Zusammensetzung aufweisen wie das verdampfende Oxid außerhalb der an Sauerstoff verarmten Randzone. (Diese Zusammensetzung ist identisch mit der Ausgangszusammensetzung des Festkörpers.) Bei der Verdampfung von  $\text{UO}_{2.00}$  muß das O/U-Verhältnis in der abströmenden Dampfphase nach Einstellung des stationären Sauerstoffprofils den Wert 2.00 aufweisen. Dies ergibt sich auch mit der mathematischen Lösungsfunktion (10):

$$\left(\frac{\text{O}}{\text{U}}\right)_{\text{gas}} = \frac{j_{\text{ox}}^{\text{gas}}}{j_{\text{u}}^{\text{gas}}} \quad (\text{Gl. 3}) = \frac{-\beta v c_{\text{ox}}^{\text{stat}} \Big|_{x=0}}{-v \cdot c_{\text{u}}} \quad (\text{Gl. 10}) = \frac{\beta v \frac{c_{\text{ox}}^{\infty}}{\beta}}{v c_{\text{u}}} = \frac{c_{\text{ox}}^{\infty}}{c_{\text{u}}} = 2$$

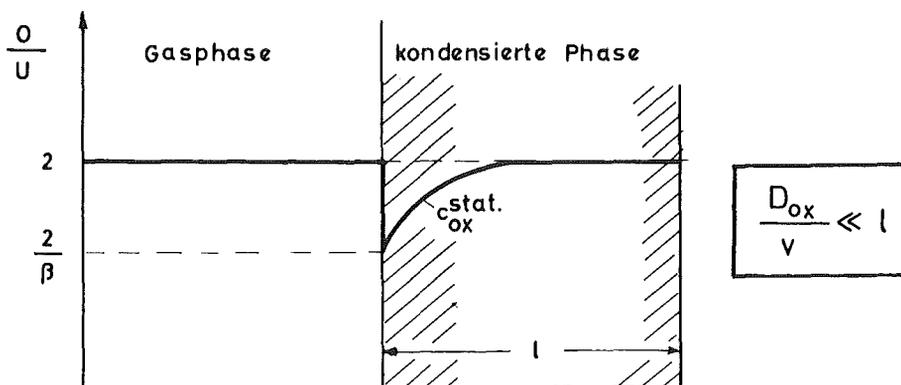
In Abb. 12 ist der O/U-Verlauf in der gasförmigen und der festen Phase qualitativ dargestellt.

Nach Einstellung des stationären Diffusionsprofils stimmt die Zusammensetzung der abströmenden Dampfphase mit der Ausgangszusammensetzung des verdampfenden Oxids überein. Dieser Verdampfungszustand wird im folgenden als "erzwungen kongruente Verdampfung" bezeichnet.

---

\*) An Gleichung (10) wird nochmals deutlich, daß die Entmischungsvorgänge auf der inkongruenten Verdampfung des Oxids und auf der Beweglichkeit der Sauerstoff-Ionen in der verdampfenden Oxidprobe beruhen. Bei kongruenter Verdampfung ( $\beta = 1$ ) oder bei unbeweglichen Komponenten ( $D_{\text{ox}} = 0$ ) tritt keine Entmischung in einer verdampfenden Oxidprobe auf.

Voraussetzung für das Auftreten der erzwungen kongruenten Verdampfung ist, daß das stationäre Diffusionsprofil sich nur über einen Teil der verdampfenden Probe ausbreitet. Oder genauer gesagt, die Ausdehnung der Diffusionszone (einige  $D_{\text{ox}}/v$ ) muß kleiner sein als die Ausdehnung  $l$  der Probe senkrecht zur wandernden Oberfläche. Das Kriterium für erzwungen kongruente Verdampfung lautet  $D_{\text{ox}}/v \ll l$ .



**Abb. 12** O/U-Verhältnis in einer frei verdampfenden  $\text{UO}_2$ -Probe nach Einstellung der stationären Sauerstoffverteilung. Die Einstellung eines stationären Diffusionsprofils in der verdampfenden Probe erzwingt eine kongruente Verdampfung der Probe:  $(\text{O/U})_{\text{gas}} = 2.00$

Die bisherigen Überlegungen zeigen, daß die Größe des Quotienten  $D/v$ , relativ zur Probenausdehnung  $l$ , einen entscheidenden Einfluß auf den Verdampfungsprozeß hat. Dies legt die Frage nahe, welche Verdampfungsform bei anderen Werten für  $D/v$  auftritt. Zur Klärung dieser Frage wird zunächst untersucht, welche Werte der Quotient  $D/v$  überhaupt annehmen kann.

Der Diffusionskoeffizient  $D_{\text{ox}}$  ist eine Materialkonstante, die nur von den Zustandsgrößen des verdampfenden Oxids, z. B. seiner Temperatur und seiner Stöchiometrie, abhängt. Die Verdampfungsgeschwindigkeit  $v$  hingegen wird auch von den experimentellen Gegebenheiten mitbestimmt. Die maximal mögliche Abdampfgeschwindigkeit  $v_{\text{max}}$  eines Oxids mit gegebenen Zustandsgrößen liegt dann vor, wenn keines der verdampfenden Moleküle zur verdampfenden Oberfläche zurückkehrt. In diesem Fall ist

der Kondensationsstrom gleich Null. Die Abdampfgeschwindigkeit  $v$  kann aber auch jeden Wert kleiner als  $v_{\max}$  annehmen, je nachdem welcher Bruchteil der verdampfenden Moleküle zurückgestreut wird und wieder auf der verdampfenden Oberfläche kondensiert. Da die Verdampfungsgeschwindigkeit  $v$  von den äußeren Versuchsbedingungen abhängt, sind bei einem Material mit gleichen Zustandsgrößen unterschiedliche Werte für  $D/v$  und somit unterschiedliche Verdampfungsprozesse möglich.

Als Beispiel sei die Verdampfung von Material mittels einer Knudsen-Zelle erwähnt. Hierbei ist die verdampfende Probe in einer geheizten Zelle eingeschlossen, aus der die Dampfmoleküle nur durch eine kleine Öffnung entweichen können. Die Verdampfungsgeschwindigkeit  $v$  der Probe hängt bei dieser experimentellen Anordnung nicht nur von den Zustandsgrößen der Probe sondern i. a. auch von der Größe der Austrittsöffnung ab. Mit abnehmendem Lochdurchmesser  $d$  verringert sich  $v$  zunächst, und erst wenn  $d$  sehr viel kleiner ist als die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der verdampfenden Moleküle, wird  $v$  unabhängig von der Lochgröße. Diese Bedingung,  $d \ll \lambda$ , wird bei den sogenannten Knudsen-Verdampfungen eingehalten. Wegen der kleinen Austrittsöffnungen ergeben sich bei Knudsen-Verdampfungen sehr kleine Verdampfungsgeschwindigkeiten, und dadurch nimmt der Quotient  $D/v$  bei Knudsen-Verdampfungen große Werte an.

Die Auswirkungen, die sehr kleine Verdampfungsgeschwindigkeiten auf den Verdampfungsprozeß haben, lassen sich gut am Beispiel der  $\text{UO}_2$ -Verdampfung darstellen: Durch die überproportionale Verdampfung des Sauerstoffs verarmt die Randzone der verdampfenden Uranoxidprobe an Sauerstoff. Bei sehr kleinen Verdampfungsgeschwindigkeiten kann sich die Sauerstoff-Verarmungszone über die gesamte Probe ausdehnen, weil das Sauerstoffprofil schneller in die Probe eindringt, als die verdampfende Oberfläche nachrückt. Der Sauerstoffverlust durch die überproportionale Verdampfung an der Oberfläche bleibt also nicht auf eine schmale Randzone des Oxids beschränkt, sondern die gesamte Uranoxidprobe wird mit

wachsender Verdampfungszeit zunehmend sauerstoffärmer. Eine solche Abnahme der Sauerstoffkonzentration in der gesamten Uranoxidprobe tritt dann auf, wenn  $D_{\text{Ox}}/v$  etwa so groß wie die Ausdehnung  $l$  der verdampfenden Probe ist. Im Grenzfall  $D_{\text{Ox}}/v \gg l$  bestehen trotz einer inkongruenten Verdampfung an der Oberfläche keine nennenswerten Konzentrationsgradienten im Inneren des verdampfenden Materials. Die abströmende Dampfatmosfera ist in diesem Fall nicht nur die Gleichgewichtsatmosfera der verdampfenden Oberfläche, sondern auch die der gesamten Probe. Ein Verdampfungsprozeß, bei dem keine Konzentrationsgradienten in der verdampfenden Substanz auftreten, wird als Gleichgewichtsverdampfung bezeichnet. Das Kriterium für eine Gleichgewichtsverdampfung ist  $D_{\text{Ox}}/v \gg l$ .

Abb. 13 verdeutlicht die Vorgänge bei der Gleichgewichtsverdampfung einer  $\text{UO}_2$ -Probe. Obwohl die überproportionale Verdampfung des Sauerstoffs nur an der Oberfläche abläuft, entsteht praktisch kein Sauerstoffkonzentrationsgradient innerhalb der verdampfenden Probe. Das O/U-Verhältnis der Probe sinkt mit zunehmender Verdampfungszeit ab. Die abströmende Gasphase ist zu jedem Zeitpunkt die Gleichgewichtsdampfphase des verdampfenden Uranoxids.

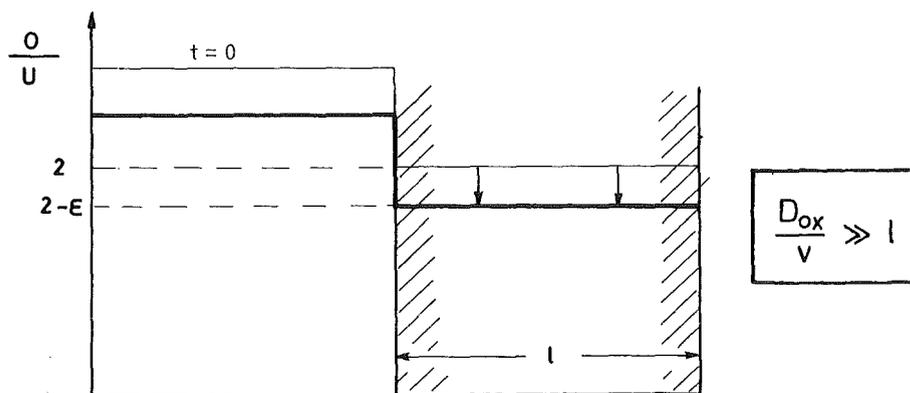


Abb. 13 O/U-Verhältnis bei Gleichgewichtsverdampfung von  $\text{UO}_2$ . Das O/U-Verhältnis im verdampfenden Uranoxid sinkt mit wachsender Verdampfungszeit in der gesamten Probe gleichmäßig ab. Die Gasphase ist die Gleichgewichtsatmosfera des verdampfenden  $\text{UO}_{2-\epsilon}$ .

#### f) Numerische Rechnungen

Der Zweck des vorgeführten mathematischen Modells ist es, einen prinzipiellen Einblick in die physikalischen Vorgänge zu geben, die bei der Verdampfung eines Zweistoff-Systems ablaufen. Das Modell behandelt  $\beta$  und  $D$  als konstante Größen, was bei der praktischen Berechnung von Entmischungsvorgängen in Brennstoffoxiden nur in Sonderfällen zutrifft. Daher wurde ein numerisches Programm geschrieben, das eine Variation von  $\beta$  und  $D$  erlaubt.

Bei der Entwicklung des numerischen Rechenprogramms wurde zunächst das aus Gleichung (2) und (6) bestehende Randwertproblem (konstantes  $\beta$  und  $D$ ) behandelt. Die darin enthaltenen Differentiale wurden nach der Methode von Crank-Nicolson / 8 / diskretisiert, bei der zeitabhängige Differentiale um eine Ordnung besser angenähert werden als bei den üblichen Differenzenverfahren. Damit konnten die am Verdampfungsbeginn auftretenden, starken zeitlichen Änderungen der Sauerstoff-Konzentration mit der benötigten Genauigkeit berechnet werden. Die Abweichungen zwischen der exakten analytischen Lösung (9) und den numerisch berechneten Sauerstoff-Konzentrationen betragen für alle Orts- und Zeitkoordinaten weniger als 0,1 %.

Mit dem derart getesteten Programm war es möglich, die Größen  $\beta$  und  $D$  als Variable zu behandeln. In Abschnitt 4.1.1 und 4.1.2 werden numerisch berechnete Beispiele für die Hochtemperaturverdampfung von  $UO_2$  bzw.  $(U, Pu)O_2$  dargestellt.

### 3.2 Verdampfung in abgeschlossenen Hohlräumen

In der Einleitung wurde auf die Bedeutung der radialen Uran-Plutonium-Entmischung für das Verhalten von Reaktorbrennstäben hingewiesen. Ein wichtiger Mechanismus, der eine Entmischung von Uran und Plutonium hervorruft, ist die Verdampfung von Brennstoff in Hohlräumen,

die durch den Verdampfungs-Kondensations-Transport von Brennstoff wandern.

Durch den radialen Temperaturgradienten im Brennstab verdampft der Brennstoff auf der heißen Seite eines Hohlraumes, diffundiert über die Gasphase zur kalten Seite und kondensiert dort. Durch den Materialtransport innerhalb des Hohlraumes wandert dieser in Richtung höherer Temperaturen. Der Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus, der für die Wanderung von Poren mit Durchmessern größer als einige  $\mu\text{m}$  verantwortlich ist, ist mit einer Entmischung zwischen Uran und Plutonium verbunden, weil der Brennstoffdampf, der auf der kalten Hohlraumseite kondensiert, ein anderes Pu/(U+Pu)-Verhältnis aufweist als das an der heißen Seite verdampfende Mischoxid.

In diesem Abschnitt wird ein mathematisches Modell zur quantitativen Berechnung des Entmischungseffekts entwickelt.

a) Beschreibung des Problems:

Gesucht ist die Plutonium-Verteilung vor und hinter einer Pore, die durch den Verdampfungs-Kondensations-Transport von (U, Pu)-Mischoxid wandert. Diese beiden Plutonium-Verteilungen sind miteinander über die Brennstoff-Dampfströme gekoppelt, die von der heißen zur kalten Seite des Hohlraumes fließen. Die erste Aufgabe besteht deshalb darin, die Dampfströme zu berechnen, die zwischen zwei Mischoxidoberflächen mit gegebener Temperatur, Stöchiometrie und Plutoniumkonzentration fließen. Wenn die Dampfströme bestimmt sind, kann das Diffusionsproblem in den Brennstoffbereichen vor und hinter der wandernden Pore formuliert werden.

Die Vorgänge an einer Pore, die durch den Verdampfungs-Kondensations-Transport von Brennstoff wandert, werden im folgenden mit einem einfachen Modell beschrieben, in dem die Pore durch einen Spalt ersetzt wird, dessen Breite gleich dem Porendurchmesser ist und der in den

Raumrichtungen senkrecht zum Temperaturgradient unendlich ausgedehnt sein soll. Später, nach Einführung aller benötigten Größen, wird auf die Bedingung eingegangen, unter der dieses eindimensionale Modell für die Beschreibung des mehrdimensionalen Problems einer wandernden Pore herangezogen werden darf. Weiterhin wird dann gezeigt, daß die Sauerstoff-Konzentrationen in der Umgebung der Pore nicht vom Verdampfungs-Kondensations-Transport des Brennstoffs innerhalb der Pore verändert wird. Daher genügt es, die Ströme von Uran und Plutonium alleine zu untersuchen.

Abb. 14 zeigt die Ausgangsverteilung des Plutoniums in dem Gebiet vor und hinter einer Pore in dem eindimensionalen Modell.

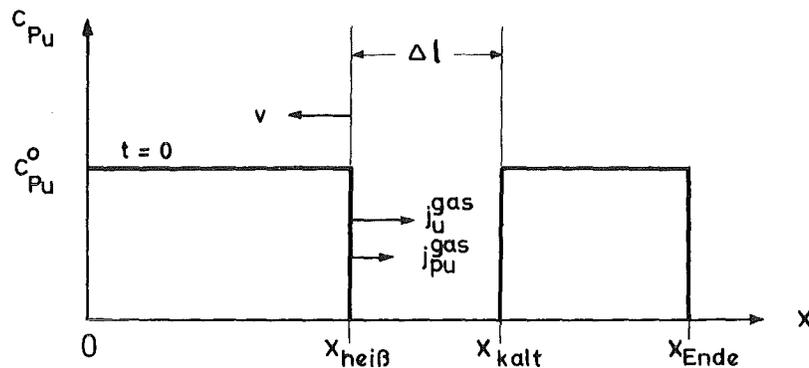


Abb. 14 Ausgangsverteilung des Plutoniums vor und hinter einer Pore in (U, Pu) Mischoxid

$c_{Pu}^0$  = Plutoniumkonzentration vor Beginn der Hohlraumwanderung

$x$  = Ortskoordinaten ( cm )

$\Delta l$  = Hohlraumbreite ( cm )

$j_U^{gas}, j_{Pu}^{gas}$  = Gesamtteilchenströme von Uran bzw. Plutonium über den Hohlraum ( Atome/s cm<sup>2</sup> )

$v$  = Wanderungsgeschwindigkeit des Hohlraumes

Die Verdampfung von (U, Pu)-Mischoxid innerhalb des Hohlraumes setzt sofort nach Aufbau des Temperaturgradienten ein. Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Mischoxids an der heißen Hohlraumseite wird von den Gesamtströmen  $j_U^{gas}$  und  $j_{Pu}^{gas}$  bestimmt, die über die Gasphase des Hohlraumes zur kalten Seite fließen:

$$v = \frac{j_U^{\text{gas}} + j_{\text{Pu}}^{\text{gas}}}{c_{\text{U+Pu}}} \quad (11)$$

$$c_{\text{U+Pu}} = \text{Teilchendichte der Metallatome im verdampfenden Oxid} \quad \left( \frac{\text{U- + Pu-Atome}}{\text{cm}^3} \right)$$

Die Gesamtströme  $j_U^{\text{gas}}$  bzw.  $j_{\text{Pu}}^{\text{gas}}$  setzen sich aus den Gasdiffusionsströmen der uran- bzw. plutoniumhaltigen Dampfkomponenten zusammen:

$$j_U^{\text{gas}} = j_U + j_{\text{UO}} + j_{\text{UO}_2} + j_{\text{UO}_3}$$

$$j_{\text{Pu}}^{\text{gas}} = j_{\text{Pu}} + j_{\text{PuO}} + j_{\text{PuO}_2}$$

Der Diffusionsstrom  $j_i$  einer Brennstoff-Dampfkomponente  $i$  über die Gasphase des Hohlraumes kann nach Schumacher / 7 / auf folgende Weise berechnet werden:

$$\begin{aligned} j_i &= - D_{i,\text{gas}} \nabla n_i \\ &= - \frac{D_{i,\text{gas}}}{k} \cdot \nabla \left( \frac{P_i}{T} \right) \end{aligned}$$

$$D_{i,\text{gas}} = \text{Gasdiffusionskoeffizient der Brennstoff-Dampfkomponente } i \text{ in der Gasphase des Hohlraumes} \quad \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$$

$$n_i = \text{Teilchendichte der Dampfkomponente } i \text{ in der Gasphase des Hohlraumes} \quad \left( \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3} \right)$$

$$P_i = \text{Partialdruck der Komponente } i \text{ in der Gasphase des Hohlraumes}$$

$$T = \text{Temperatur ( K )}$$

$$k = \text{Boltzmann-Konstante ( J/K )}$$

$$\Delta \ell = \text{Hohlraumdurchmesser ( cm )}$$

Der  $P_i/T$ -Gradient kann wegen der kleinen Druck- und Temperaturunterschiede innerhalb eines wandernden Hohlraumes in guter Näherung durch den Differenzenquotienten ersetzt werden:

$$j_i = - \frac{D_{i,\text{gas}}}{k \Delta \ell} \left[ \left( \frac{P_i}{T} \right)_{\text{kalt}} - \left( \frac{P_i}{T} \right)_{\text{heiß}} \right] \quad (12)$$

Der Gasdiffusionskoeffizient  $D_{i, \text{gas}}$  beschreibt die molekulare Diffusion der Brennstoffdampfkomponente  $i$  innerhalb der Pore, die vom Herstellungsprozeß der Brennstoffoxide her, mit Sintergas von etwa 1 atm Druck bei 2000 K gefüllt ist. Im folgenden wird angenommen, daß die hieraus resultierende Teilchendichte der Porenatmosphäre während der Porenwanderung erhalten bleibt.

Für den Gasdiffusionskoeffizient  $D_{i, \text{gas}}$  gilt nach der kinetischen Gastheorie / 9 / :

$$D_{i, \text{gas}} = \frac{(8 RT)^{1/2}}{3 (\pi M_G)^{1/2} \cdot n_G \left[ \frac{1}{2} (d_G + d_i) \right]^2 \left[ 1 + \frac{M_i}{M_G} \right]^{1/2}} \quad (13)$$

$R$  = Universelle Gaskonstante ( 1,987 cal/K mol )

$M_i$  = Molekulargewicht der Brennstoff-Dampfkomponente  $i$

$M_G$  = Molekulargewicht des Sintergases

$n_G$  = Teilchendichte des Sintergases ( Atome/cm<sup>3</sup> ) =  $\frac{P}{kT}$

$d_i, d_G$  = effektive Durchmesser der betreffenden Moleküle für Stoßwechselwirkung miteinander

In Gleichung (13) wurde vorausgesetzt, daß die Teilchendichte der diffundierenden Dampfkomponente  $i$  sehr viel kleiner ist als die Teilchendichte des Sintergases, was in dem hier betrachteten Temperaturbereich von 2000 bis 3000 K gut erfüllt ist. Bei der Berechnung des Gasdiffusionskoeffizienten wurde für den effektiven Durchmesser der Sintergasmoleküle  $d_G$  ein mittlerer Wert für Stickstoff von  $3,7 \cdot 10^{-8}$  cm / 9 / benutzt. Da keine effektiven Durchmesser für die gasförmigen Uran- und Plutoniumoxide bekannt sind, wurde hierfür ein mittlerer Wert für CO<sub>2</sub> von  $3,8 \cdot 10^{-8}$  cm eingesetzt / 9 /.

Die zur Auswertung von Gleichung (12) benötigten Partialdrücke  $P_i$  der Brennstoff-Dampfkomponenten können mit der Methode von Rand und Markin / 5 / aus dem Massenwirkungsgesetz und thermodynamischen

Daten berechnet werden. Wegen der kleinen freien Weglängen der verdampfenden Brennstoffmoleküle in der Sintergasatmosphäre (etwa  $10^{-5}$  cm) ist die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts-Dampfdrucks über der heißen und kalten Hohlraumoberfläche gewährleistet. Die Berechnung der hier benutzten Partialdrücke  $P_i$  wurde schon ausführlich in /6/ beschrieben. Zusammenfassend soll hier nur gesagt werden, daß die Partialdrücke  $P_i$  über einer verdampfenden Mischoxidoberfläche von dessen Plutoniumkonzentration  $c_{Pu}$ , der Temperatur  $T$  und dem O/M-Verhältnis abhängen:

$$P_i = f(c_{Pu}, T, O/M) \quad (14)$$

Mit den Gleichungen (13) und (14) läßt sich der jeweilige Teilchenstrom  $j_i$  einer Dampfkomponente  $i$  aus Gleichung (12) berechnen. Die Summe aller plutonium- bzw. uranhaltigen Teilchenströme ergibt den Gesamtstrom  $j_{Pu}^{gas}$  bzw.  $j_U^{gas}$ .

Nach der Berechnung der Dampfströme können nun deren Auswirkungen auf die Plutoniumkonzentration in den Brennstoffbereichen vor und hinter der wandernden Pore untersucht werden.

Das Pu/(U+Pu)-Verhältnis des Brennstoffs, der über die Gasphase zur kalten Seite des Hohlraums transportiert wird und dort kondensiert, ist gegeben durch den Quotienten der Dampfströme  $j_{Pu}^{gas} / (j_U^{gas} + j_{Pu}^{gas})$ . Zu Beginn der Verdampfung ist es wegen der unterproportionalen Verdampfung des Plutoniums kleiner als das der kalten Seite. Dadurch entsteht in dem Brennstoff hinter der kalten Hohlraumwand ein Konzentrationsgradient in Plutonium, der einen Festkörperdiffusionsstrom zur kalten Oberfläche hervorruft. Dieser Diffusionsstrom hebt das Pu/(U+Pu)-Verhältnis der kalten Oberfläche an.

Die Plutoniumkonzentration der heißen Oberfläche wächst wegen der unterproportionalen Verdampfung des Plutoniums mit zunehmender Verdampfungszeit. Da die Plutoniumionen im Mischoxid beweglich sind, breiten sie sich

von der heißen Hohlraumwand in den davor liegenden Brennstoffbereich aus. Die Plutoniumkonzentration an der heißen, und auch an der kalten, Hohlraumwand wird somit von der Festkörperdiffusion der Plutoniumionen in den Brennstoffbereichen vor und hinter der Pore beeinflusst. Dies hat wegen Gleichung (14) wiederum Auswirkungen auf die Dampfströme in der Gasphase  $j_U^{\text{gas}}$  und  $j_{\text{Pu}}^{\text{gas}}$ .

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Plutoniumkonzentration vor und hinter einer wandernden Pore durch zwei Diffusionsgleichungen beschrieben wird, die über die Gasströme  $j_U^{\text{gas}}$  und  $j_{\text{Pu}}^{\text{gas}}$  gekoppelt sind.

Die Diffusion der Plutoniumionen im Metallgitter des (U, Pu)-Mischoxids wird vom Interdiffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  beschrieben.  $\tilde{D}$  berücksichtigt, daß die Bewegung der Pu-Ionen, die sich die Gitterplätze mit den U-Ionen teilen, auch von der Bewegung der U-Ionen mitbestimmt wird. Im allgemeinen muß man davon ausgehen, daß der Interdiffusionskoeffizient  $\tilde{D}$  vom Plutoniumgehalt des Mischoxids abhängt. Der Interdiffusionskoeffizient  $\tilde{D}$  läßt sich nämlich durch den Molenbruch von Plutonium und Uran sowie durch die chemischen Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{Pu}}$  und  $D_U$  ausdrücken /10/:

$$\tilde{D} = x_{\text{Pu}} \cdot D_U + x_U \cdot D_{\text{Pu}} \quad (15)$$

$x_{\text{Pu}}, x_U$  = Molenbruch von Pu bzw. U im Mischoxid,  $x_{\text{Pu}} + x_U = 1$

$D_U$  = chem. Diffusionskoeffizient von Uran in Plutoniumoxid

$D_{\text{Pu}}$  = chem. Diffusionskoeffizient von Plutonium in Uranoxid.

In-pile-Experimente von Butler und Meyer /11/ an  $\text{UO}_2$ -(U, Pu) $\text{O}_2$ -Diffusionspaaren haben jedoch ergeben, daß  $\tilde{D}$  in leicht unterstöchiometrischen Mischoxiden mit Plutoniumanteilen bis zu mindestens 20 % unabhängig vom Plutoniumgehalt ist. Dies deutet darauf hin, daß sich  $D_U$  und

$D_{\text{Pu}}$  in stöchiometrischen und leicht unterstöchiometrischen Mischoxiden nicht stark unterscheiden, was wegen der chemischen Ähnlichkeit von Uran und Plutonium auch verständlich ist. Für gleich große  $D_{\text{U}}$  und  $D_{\text{Pu}}$  wird  $\tilde{D}$  identisch mit diesen  $\tilde{D} = D_{\text{Pu}} = D_{\text{U}}$ .

In dem mathematischen Modell zur Berechnung des Entmischungseffekts wird angenommen, daß der Interdiffusionskoeffizient  $\tilde{D}$  unabhängig von der Plutoniumkonzentration  $c_{\text{Pu}}$  ist. Für  $\tilde{D}$  werden die in der Literatur verfügbaren Selbstdiffusionskoeffizienten von Plutonium verwendet.

Bisher wurde allein die Entmischung zwischen Uran und Plutonium behandelt.

Beim Verdampfungs-Kondensations-Transport von (U, Pu)-Mischoxid in einer wandernden Pore kommt es aber nicht nur zu einer Umverteilung der Metallkomponenten, sondern auch zur Verschiebung von Sauerstoff. Da dies Rückwirkungen auf die U-Pu-Entmischung haben kann, muß das Verhalten des Sauerstoffs bei der Porenwanderung geklärt werden.

Von entscheidender Bedeutung ist hierfür die Tatsache, daß die Sauerstoffionen in (U, Pu)-Mischoxid sehr viel beweglicher sind als die Metallionen ( $D_{\text{Ox}}/\tilde{D} \sim 10^4 \dots 10^6$  im Temperaturbereich von 2000 - 3000 K). Dadurch besteht die Möglichkeit, daß der beim Verdampfungs-Kondensations-Transport von Mischoxid in der Pore überproportional verdampfende Sauerstoff in merklichem Maße um die Pore herum zurückdiffundiert. Die Rückdiffusion des Sauerstoffs über das feste Oxid wurde an Hand von Abb. 15 abgeschätzt.

Abb. 15 zeigt eine kugelförmige Pore, die in  $(\text{U Pu})\text{O}_2$  durch Verdampfung von Brennstoff mit einer Geschwindigkeit  $v$  wandert. Mit den Metallströmen in der Gasphase  $j_{\text{U}}^{\text{gas}}$  und  $j_{\text{Pu}}^{\text{gas}}$  ist ein Sauerstoffstrom  $j_{\text{Ox}}^{\text{gas}}$  gekoppelt. Da Sauerstoff überproportional verdampft, entsteht ein O/M-Gradient zwischen der heißen und der kalten Seite, der einen Diffusionsstrom  $j_{\text{Ox}}^{\text{sol}}$  im festen Oxid zur Folge hat. Nach einer Anlaufphase stellt sich ein dynamisches

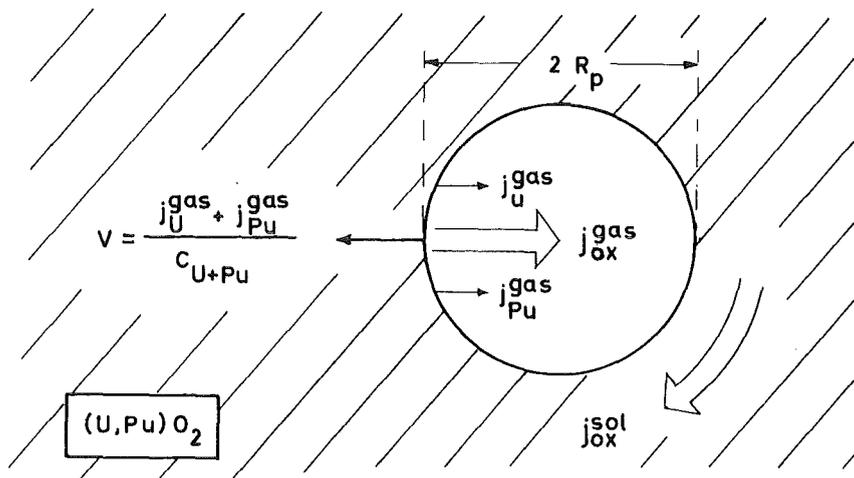


Abb. 15 Sauerstoffströme an einer Pore, die durch Verdampfung und Kondensation von  $(U, Pu)O_2$  wandert.

Gleichgewicht zwischen den Strömen  $j_{Ox}^{gas}$  und  $j_{Ox}^{sol}$  ein, bei dem der überproportional verdampfende Sauerstoff gerade durch den Rückstrom in der festen Phase kompensiert wird. Aus diesem Gleichgewicht wurde die (O/M)-Differenz abgeschätzt, die sich im stationären Zustand zwischen der heißen und der kalten Seite der Pore einstellt. Das Ergebnis lautet:

$$\left(\frac{O}{M}\right)_{kalt} - \left(\frac{O}{M}\right)_{heiß} \approx \frac{R_p}{D_{Ox}/v}$$

$v$  = Wanderungsgeschwindigkeit

$R_p$  = Porenradius

$D_{Ox}$  = Sauerstoff-Diffusionskoeffizient in  $(U, Pu)O_2$

Mit typischen Werten für  $R_p$  und  $D_{Ox}/v$  ergeben sich (O/M)-Differenzen kleiner als  $10^{-3}$ . Derart kleine O/M-Gradienten können bei der Dampfdruckberechnung in Gleichung (14) vernachlässigt werden.

Es muß noch erwähnt werden, daß der O/M-Gradient an der wandernden Pore durch einen weiteren Effekt sogar noch kleiner gehalten wird, nämlich durch den Rücktransport von Sauerstoff über die Gasphase der Pore mittels der Trägergase  $CO/CO_2$  und  $H_2/H_2O$ .

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die inkongruente Sauerstoffverdampfung in der wandernden Pore wegen der hohen Sauerstoffbeweglichkeit im festen Brennstoffoxid und wegen des Rücktransports von Sauerstoff durch die Trägergase  $\text{CO} / \text{CO}_2$  und  $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$  keinen nennenswerten O/M-Gradienten an der Pore erzeugt.

Aus dem gleichen Grund wird die Sauerstoffverteilung in unter- oder überstöchiometrischen (U, Pu)-Mischoxiden im wesentlichen von der Thermodiffusion des Sauerstoffs bestimmt.

Eine analoge Betrachtung für Plutonium zeigt, daß die Rückdiffusion der Metallionen um die Pore herum wegen des kleinen Interdiffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  vernachlässigt werden kann. In diesem Fall ist nämlich der Porenradius  $R_p$  größer als der Quotient  $\tilde{D}/v$ , der die Ausdehnung des Plutoniumdiffusionsprofils vor der wandernden Oberfläche kennzeichnet. Deshalb sind die Plutoniumkonzentrationen an der heißen und der kalten Seite einer wandernden Pore nicht über die feste Phase gekoppelt, so daß eine Pore für die Berechnung der U-Pu-Entmischung in guter Näherung durch einen senkrecht zum Temperaturgradienten orientierten Spalt dargestellt werden kann.

b) Mathematische Formulierung

Das geschilderte Porenwanderungsproblem wird in einem eindimensionalen mathematischen Modell behandelt. Die ablaufenden Diffusionsvorgänge in den Oxidbereichen vor und hinter der wandernden Pore können durch zwei eindimensionale Randwertprobleme beschrieben werden: Sie bestehen jeweils aus der Diffusionsgleichung (DGL) und den Randbedingungen am linken bzw. rechten Rand (RL bzw. RR). Mit der Orientierung der Größen entsprechend Abb. 14 ergeben sich die folgenden Randwertprobleme:

DGL

RL

RR

Diffusionsgebiet vor der Pore:

(16)

$$\frac{\partial c_{\text{Pu}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \tilde{D} \frac{\partial c_{\text{Pu}}}{\partial x} \right)$$

$$c_{\text{Pu}} \Big|_{x=0} = c_{\text{Pu}}^o$$

$$\tilde{D} \frac{\partial c_{\text{Pu}}}{\partial x} \Big|_{x_{\text{heiß}}} = v c_{\text{Pu}} \Big|_{x_{\text{heiß}}} - j_{\text{Pu}}^{\text{gas}}$$

DGL

RL

RR

Diffusionsgebiet hinter der Pore:

$$\begin{array}{|c|} \hline \frac{\partial c_{\text{Pu}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \tilde{D} \frac{\partial c_{\text{Pu}}}{\partial x} \right) \\ \hline \end{array}
 \quad
 \begin{array}{|c|} \hline c_{\text{Pu}} \Big|_{x_{\text{kalt}}} = \frac{j_{\text{Pu}}^{\text{gas}}}{j_{\text{Pu}}^{\text{gas}} + j_{\text{U}}^{\text{gas}}} \cdot c_{\text{U+Pu}} \\ \hline \end{array}
 \quad
 \begin{array}{|c|} \hline c_{\text{Pu}} \Big|_{x_{\text{Ende}}} = c_{\text{Pu}}^{\text{o}} \\ \hline \end{array}
 \tag{17}$$

Bei diesem System aus zwei gekoppelten Randwertproblemen sind folgende Punkte von Bedeutung:

- Der Interdiffusionskoeffizient  $\tilde{D}$  ist wegen seiner Abhängigkeit von der Temperatur und der Stöchiometrie des Mischoxids eine Funktion des Orts.
- Die Randbedingungen an den Hohlraumwänden beziehen sich wegen der Wanderung des Hohlraums auf zeitabhängige Ortskoordinaten.
- Die Randbedingung an der heißen Wand stellt eine Massenbilanz bezüglich der Plutoniumionen dar: Die Wanderung der heißen Hohlraumseite ergibt einen Plutoniumstrom in die Gasphase von der Größe  $v c_{\text{Pu}} \Big|_{x_{\text{heiß}}}$ . Von diesem Strom wird über die Gasphase aber nur der Anteil  $\frac{j_{\text{Pu}}^{\text{gas}}}{j_{\text{Pu}}^{\text{gas}} + j_{\text{U}}^{\text{gas}}}$  entfernt. Die Differenz muß von einem Festkörperdiffusionsstrom in das Oxid vor der heißen Seite transportiert werden. (Da dieser Diffusionsstrom nach links, also negativ orientiert ist, erscheint auf der linken Seite der Randbedingung kein Minuszeichen.)

Die beiden gekoppelten Randwertprobleme wurden numerisch gelöst. Die Diskretisierung in Ort und Zeit erfolgte nach dem Crank-Nicolson-Verfahren / 8 /. Dabei wurden die bei der Hohlraumwanderung gleichzeitig ablaufenden Vorgänge der Plutonium-Diffusion und der Wandverschiebung für jeden Zeitschritt nacheinander behandelt. Da die für das Ende eines Zeitintervalls berechneten Plutoniumkonzentrationen von der Verdampfungsgeschwindigkeit  $v$  abhängen, diese aber auch von den berechneten Plutoniumkonzentrationen an den Hohlraumwänden, mußte  $v$  iterativ bestimmt

werden. <sup>+)</sup> Weitere Einzelheiten des numerischen Rechenprogramms sind dem Flußdiagramm im Anhang zu entnehmen.

### c) Ergebnisse

Die zeitliche Entwicklung der Plutonium-Verteilung vor und hinter einer wandernden Pore ist in Abb. 16 an einem Beispiel dargestellt. In der Rechnung wurde ein momentaner Aufbau des Temperaturgradienten im Brennstab angenommen.

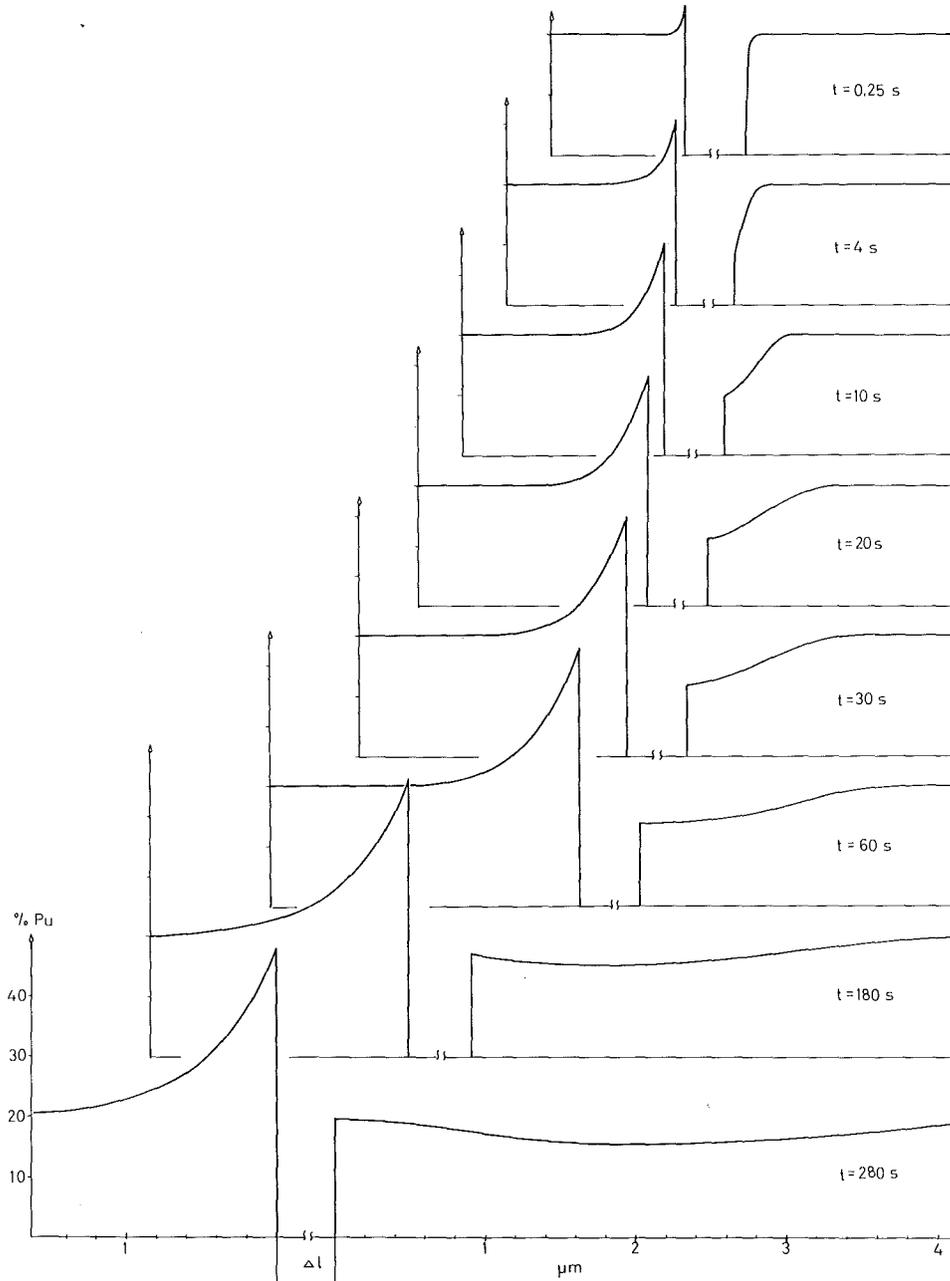
Nach einer Verdampfungszeit von 0,25 s ist der Plutoniumgehalt an der heißen Seite wegen der unterproportionalen Verdampfung des Plutoniums von 20 auf etwa 25 % gestiegen. Das Brennstoffkondensat auf der kalten Seite des Hohlraums enthält nur 3 % Plutonium. Da diese Plutoniumkonzentrationen an den Hohlraumwänden von der Pu-Konzentration des umgebenden Oxids verschieden sind, hat ein Diffusionstransport im festen Oxid eingesetzt. Die Diffusionszonen haben nach 0,25 s eine Tiefe von etwa  $10^{-5}$  cm erreicht.

Mit fortschreitender Verdampfungszeit wächst die Pu-Anreicherung an der heißen Seite. Dadurch erhöht sich auch der Plutoniumgehalt im kondensierenden Brennstoff an der kalten Seite. Weiterhin sorgt der Festkörperdiffusionsstrom aus dem Brennstoffbereich hinter der Pore für eine Anhebung der Plutoniumkonzentration an der kalten Hohlraumwand. Die Diffusionszonen breiten sich von den Hohlraumwänden her in das Oxid aus.

Die Plutonium-Rampe vor der heißen Seite des wandernden Hohlraums nähert sich mit zunehmender Verdampfungszeit einem stationären Verlauf, während gleichzeitig das Kondensat auf der kalten Seite den Plutoniumgehalt des Ausgangsoxids von 20 % annimmt. Die Zeit bis zur Einstellung des stationären Zustands ist einige  $\sqrt{\tilde{D}/v^2}$ . In dieser Zeit hat die wandernde Pore eine Strecke von einigen  $\tilde{D}/v$  zurückgelegt. Die stationäre Plutonium-

---

<sup>+)</sup> Herrn Dr. W. Höbel vom Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik, Kernforschungszentrum Karlsruhe, danke ich für den Entwurf eines numerischen Lösungsverfahrens und für seine freundliche Unterstützung bei vielen numerischen Problemen.



**Abb. 16** Berechnete Plutonium-Konzentration vor und hinter einer Pore, die im Temperaturgradienten durch Verdampfung und Kondensation von (U, Pu)-Mischoxid wandert, für verschiedene Zeiten nach Beginn der Wanderung. (Die Ortskoordinaten geben den Abstand von der heißen bzw. kalten Hohlraumwand an.)

**Berechnungsdaten:**

Ausgangszusammensetzung des Brennstoffs	(U. 80 Pu. 20) O <sub>2</sub> . 00
Temperatur der heißen Seite	2387 K
Temperatur der kalten Seite	2332 K
Hohlraumbreite	10 <sup>-3</sup> cm

Vor der heißen Seite der Pore stellt sich eine stationäre Plutoniumrampe ein, die von der wandernden Pore zu höheren Temperaturen transportiert wird.

Überhöhung  $\Delta c_{\text{Pu}}$  vor der wandernden Pore zeigt einen exponentiellen Abfall, der vom Verhältnis  $v/D$  bestimmt wird:

$$\overset{\text{stationär}}{\Delta c_{\text{Pu}}} = \Delta c_{\text{Pu}} \cdot \exp\left(-\frac{v}{D} \cdot y\right) \quad (18)$$

$\Delta c_{\text{Pu}}$  = stationäre Pu-Überhöhung an der heißen Hohlraumwand

$y$  = Abstand von der heißen Wand

Nach der Einstellung des stationären Pu-Profiles bewirkt die weitere Hohlraumwanderung lediglich eine Verschiebung der stationären Plutonium-Rampe. Der über den Hohlraum diffundierende Brennstoffdampf muß daher aus Bilanzgründen dasselbe Pu/(U+Pu)-Verhältnis haben wie das Mischoxid vor der Plutonium-Rampe. Deshalb verdampft das (U, Pu)-Mischoxid nach der Einstellung des stationären Plutoniumprofils vor der wandernden Pore kongruent bezüglich Uran und Plutonium. \*)

Das von einer wandernden Oberfläche insgesamt aufgenommene Plutonium ergibt sich aus dem Integral über die stationäre Plutoniumverteilung aus Gleichung (18). Die Zahl der pro  $\text{cm}^2$  Porenoberfläche transportierten Plutonium-Atome  $K$  ist:

$$K = \int_{y=0}^{\infty} \Delta c_{\text{Pu}} \cdot \exp\left(-\frac{v}{D} \cdot y\right) dy = \Delta c_{\text{Pu}} \cdot \frac{D}{v} \left[ \frac{\text{transp. Pu-Atome}}{\text{cm}^2 \text{ Porenoberfläche}} \right] \quad (19)$$

Das Transportvermögen  $K$  einer Pore, die in einem Brennstab zur heißen Brennstabmitte wandert, ändert sich längs ihres Weges, weil die Größen  $\Delta c_{\text{Pu}}$ ,  $\overset{\sim}{D}$  und  $v$  in einem Brennstab mit gegebenem radialen Temperatur- und O/M-Profil ortsabhängig sind. Die Plutoniumanreicherung an der heißen Seite,  $\Delta c_{\text{Pu}}$ , nimmt zum Stabzentrum hin ab, weil der

---

\*) Die Entmischungsvorgänge, die mit dem Verdampfungs-Kondensations-Transport von (U, Pu)-Mischoxid in wandernden Hohlräumen verbunden sind, und insbesondere die Einstellung einer kongruenten Verdampfung hat erstmals G. Schumacher qualitativ beschrieben / 7 /.

Temperaturgradient und damit die Temperaturdifferenz zwischen den Hohlraumwänden kleiner wird. Der Quotient  $\tilde{D}/v$  wird zur Brennstabmitte hin ebenfalls kleiner, weil  $\tilde{D}$  langsamer mit der Temperatur wächst als  $v$ . Die Transportkapazität  $K$  einer wandernden Pore nimmt daher auf ihrem Weg zum Stabzentrum kontinuierlich ab (in stöchiometrischem und leicht unterstöchiometrischem Brennstoff).

Eine Pore, die bei tiefer Temperatur gestartet ist und dort innerhalb der Anlaufphase eine bestimmte Plutoniummenge vor der heißen Seite angesammelt hat, verliert somit wieder einen Teil davon auf ihrem Weg zum heißen Stabzentrum. Die Weglängen, die eine Pore bis zur Einstellung der stationären Pu-Verteilung vor ihrer heißen Seite zurücklegen muß, sind sehr viel kleiner (einige  $\tilde{D}/v$ ) als der Gesamtweg bis zum Zentralkanal. Daher darf bei der Anwendung der Rechenergebnisse in Abschnitt 4.2.2 angenommen werden, daß sich das Transportvermögen  $K$  einer wandernden Pore immer auf den am jeweiligen Ort geltenden Wert von  $K$  einzustellen vermag.

Zusammenfassend ergibt sich für eine Pore, die durch den Verdampfungs-Kondensations-Transport von (U, Pu)-Mischoxid wandert, der folgende Entmischungseffekt:

Am Startort sammelt die Pore auf einer Wegstrecke von einigen  $\tilde{D}/v$  Plutonium vor ihrer heißen Seite an. Die aufgenommene Plutoniummenge ergibt sich aus dem Transportvermögen  $K = \Delta c_{\text{Pu}} \cdot \tilde{D}/v$  [transp. Pu-Atome / cm<sup>2</sup> Porenoberfläche].  $K$  ist in einem Brennstab mit gegebenem radialen Temperatur- und O/M-Profil ortsabhängig und nimmt i. a. zur Brennstabmitte hin ab. In diesem Fall lagert die Pore einen Teil des am Startort aufgenommenen Plutoniums längs ihres Weges wieder ab. Am Startort verbleibt eine Zone mit verringertem Plutoniumgehalt (Abb. 16).

#### 4. Anwendung der mathematischen Modelle

##### 4.1 Entmischung bei freier Verdampfung von oxidischen Brennstoffen unter Reaktorstörfallbedingungen

Bei einem (hypothetischen) prompt kritischen Störfall in einem schnellen Reaktor kann es während der Core-Disassembly-Phase, vor allem bei Kühlmitteldurchsatz-Störfällen, zur freien Verdampfung von Brennstoff kommen. Die Störfallbedingungen, unter denen der Brennstoff verdampft, sind gekennzeichnet durch

- Temperaturen zwischen 4000 und 5000 K,
- Verdampfungszeiten im Millisekundenbereich und
- Abdampfgeschwindigkeiten zwischen etwa 1 und 100 cm/s

Zur Berechnung der Entmischungen, die unter diesen Bedingungen in einem frei verdampfenden Brennstoffoxid ablaufen, benötigt man die Größe  $\beta = (O/M)_{\text{gas}} / (O/M)_{\text{flüssig}}$ , die Abdampfgeschwindigkeit  $v$  und den Sauerstoffdiffusionskoeffizienten  $D_{\text{OX}}$  im genannten Temperaturbereich.

Die Größe  $\beta$  wurde aus den in /6/ berechneten Gleichgewichtsdampfdrücken der Brennstoffoxide gewonnen. Für Uranoxid z. B. sind die Werte aus Abb. 5 zu entnehmen.

Für die Verdampfungsgeschwindigkeit  $v$  wurden die in Abb. 17 dargestellten Werte benutzt. Die Gerade bei tiefen Temperaturen errechnet sich aus der Langmuir-Gleichung, die den Totaldruck  $P_t$  einer verdampfenden Substanz mit dem Verdampfungsstrom  $G$  ins Vakuum, verknüpft:

$$G = P_t \left( \frac{M}{2 \pi R T} \right)^{1/2}$$

- $G$  = Massenstrom ins Vakuum
- $P_t$  = totaler Dampfdruck des verdampf. Materials
- $M$  = Molekulargewicht des verdampf. Materials
- $R$  = Universelle Gaskonstante
- $T$  = Temperatur des verdampf. Materials ( K )
- $\rho$  = Dichte des verdampf. Materials

Daraus ergibt sich die Verdampfungsgeschwindigkeit  $v$  :

$$v = G / \rho$$

Abb. 17 enthält weiterhin von Bober et al. /58/ an  $\text{UO}_2$  gemessene Verdampfungsgeschwindigkeiten ins Vakuum. Diese experimentellen Werte liegen mit wachsender Verdampfungstemperatur in zunehmendem Maß unter den aus der Langmuir-Formel berechneten Werten. Diese Minderung der Verdampfungsgeschwindigkeit beruht darauf, daß die gasdynamische Abströmung des Dampfes mit wachsendem Totaldruck des Oxids zunehmend behindert wird.

Der Sauerstoffdiffusionskoeffizient  $D_{\text{Ox}}$  in flüssigen Brennstoffoxiden ist nicht bekannt. Die Extrapolation der bei tieferen Temperaturen gemessenen Daten (800-1800 K, /61/) bis zum Schmelzpunkt ergibt die in Abb. 17 eingezeichnete Gerade. Für den Sauerstoffdiffusionskoeffizienten in der Oxidschmelze läßt sich mit Hilfe der kinetischen Gastheorie eine obere Abschätzung machen: In einem idealen Gas gilt für den Diffusionskoeffizienten  $D = \frac{1}{3} \bar{\lambda} \bar{v}$ , wobei  $\bar{\lambda}$  die mittlere freie Weglänge und  $\bar{v}$  die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle ist. In Abb. 17 sind die derart berechneten Gasdiffusionskoeffizienten für die Schmelztemperatur 3073 K und für 5000 K eingetragen. Da die Temperatur 5000 K in der Nähe des kritischen Temperaturbereichs von Brennstoffoxiden liegt (der bei 7000 K erwartet wird), kann man vermuten, daß der wahre Sauerstoff-Diffusionskoeffizient in der Oxidschmelze bei einer Temperatur von 5000 K, nahe bei dem gaskinetisch berechneten Wert liegt. Dagegen ist der gaskinetische Wert bei 3073 K sicher zu groß. Für die Berechnung der Entmischungsabläufe bei der Hochtemperaturverdampfung von oxidischen Brennstoffen wurde daher die in Abb. 17 durchgezogen dargestellte Temperaturabhängigkeit von  $D_{\text{Ox}}$  verwendet.

Abb. 17 zeigt weiterhin die Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Tiefe des Sauerstoffdiffusionsprofils im stationären Verdampfungszustand,  $D_{\text{Ox}}/v$ , und der charakteristischen Zeit bis zur Einstellung der

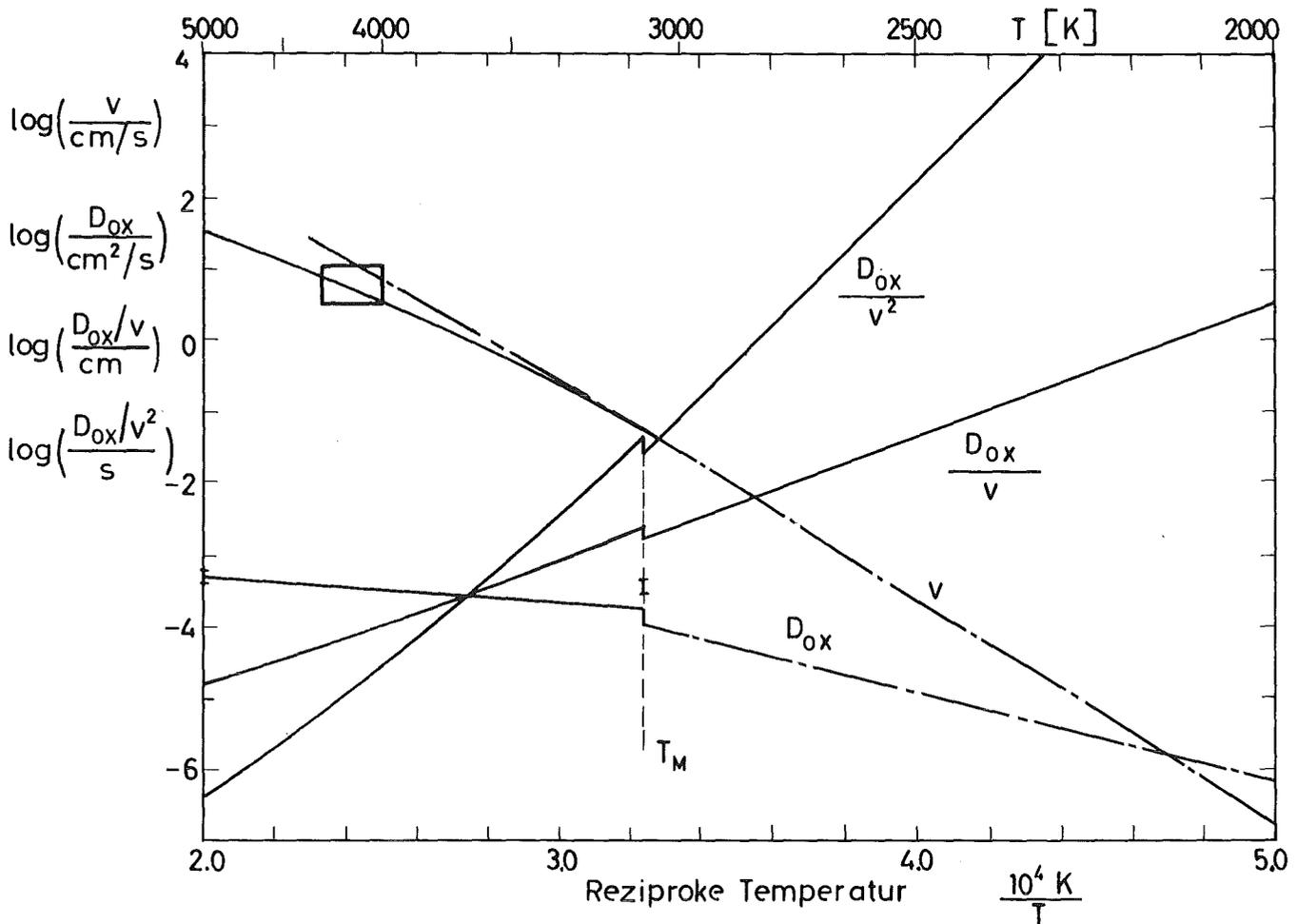


Abb. 17 Verdampfungsgeschwindigkeit  $v$  und Sauerstoffdiffusionskoeffizient  $D_{Ox}$  in Brennstoffoxiden als Funktion der Temperatur. Der Quotient  $D_{Ox}/v$  ist die charakteristische Tiefe des stationären Sauerstoff-Diffusionsprofils in der frei verdampfenden Oxidprobe.  $D_{Ox}/v^2$  ist die charakteristische Zeit für die Einstellung des stationären Diffusionsprofils.

Verdampfungsgeschwindigkeit  $v$ :

- - - berechnet mit Langmuir-Formel (freie Abdampfung ins Vakuum)
- gemessene Werte von Bober et al. /58/ für Laserverdampfung von  $UO_2$
- in den Rechnungen benutzte Verdampfungsgeschwindigkeit

Sauerstoff-Diffusionskoeffizient  $D_{Ox}$ :

- - - Extrapolation gemessener Werte (800-1800 K) nach /61/
- I Diffusionskoeffizienten nach der kinetischen Gastheorie
- in den Rechnungen verwendete Diffusionskoeffizienten

stationären Sauerstoffverteilung in der verdampfenden Probe  $D_{\text{Ox}}/v^2$ , wie sie sich aus den benutzten Werten für  $D_{\text{Ox}}$  und  $v$  ergeben.

#### 4.1.1 Ergebnisse für Uranoxid

Abb. 18a und 18b zeigen die berechnete Sauerstoffverteilung in einer bei 3700 K bzw. 4000 K frei verdampfenden  $\text{UO}_2$ -Probe. Das O/U-Verhältnis der verdampfenden Oberfläche sinkt während der Verdampfung von dem Ausgangswert 2.00 auf den Wert 1.92 bzw. 1.878 im stationären Verdampfungszustand. Bei dieser Oberflächenzusammensetzung verdampft die  $\text{UO}_2$ -Probe kongruent, d.h. die zu  $\text{UO}_{1.878}$  gehörige Gleichgewichtsdampfphase hat ein O/U-Verhältnis von 2.00 ( $T = 4000 \text{ K}$ ). Die Sauerstoffverarmung der verdampfenden Oberfläche verläuft zu Beginn der Verdampfung sehr schnell. Sie beträgt bei der Verdampfungstemperatur von 4000 K nach  $1 \mu\text{s}$  schon 50 % der Gesamt- abnahme, die sich im stationären Verdampfungszustand nach etwa  $100 \mu\text{s}$  eingestellt hat. Diese zeitliche Abnahme der Oberflächenstöchiometrie ist mit einer Änderung des Totaldrucks über dem verdampfenden Uranoxid verbunden, weil der Totaldruck von  $\text{UO}_{2-x}$  vom O/U-Verhältnis  $(2-x)$  abhängt.

Abb. 19 zeigt den berechneten Totaldruck von  $\text{UO}_{2-x}$  als Funktion des O/U-Verhältnisses bei zwei verschiedenen Temperaturen. Der Totaldruck verringert sich zunächst mit abnehmendem O/U-Verhältnis, erreicht ein Minimum und steigt dann wieder an. Das Dampfdruckminimum ist aus der Überlagerung zweier thermodynamischer Effekte zu erklären: Der Totaldruck über einem Oxid hängt von seinem Sauerstoffpotential  $\Delta G_{\text{O}_2}$  und von seiner thermodynamischen Stabilität ( $\Delta G_{\text{f}}^{\circ}$ ) ab. Der Totaldruck verringert sich mit abnehmendem  $\Delta G_{\text{O}_2}$  und wächst mit abnehmender Stabilität. Bei  $\text{UO}_{2-x}$  nehmen beide Größen mit wachsendem Sauerstoffdefizit  $x$  ab, so daß die beiden Effekte einander entgegenwirken. Der Einfluß des Sauerstoffpotentials überwiegt bei kleinen  $x$ , so daß der Totaldruck zunächst mit wachsendem  $x$  abnimmt. Mit

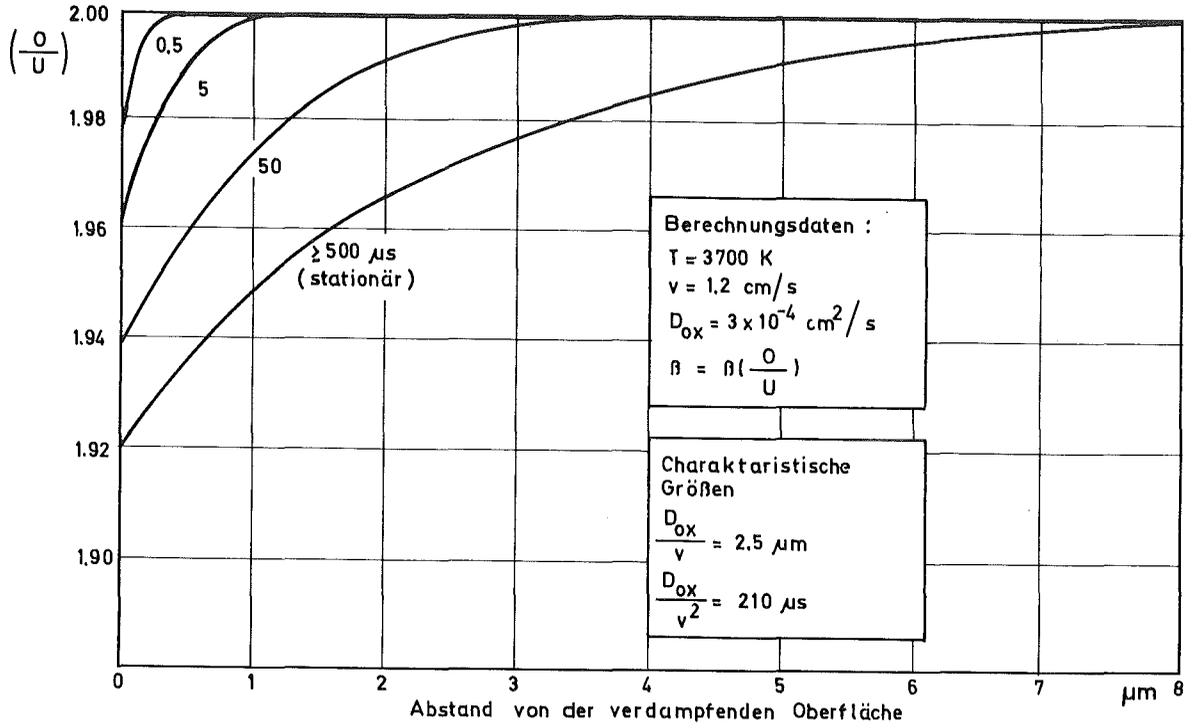


Abb. 18a Berechnete Sauerstoffverteilung in einer frei verdampfenden Uranoxidprobe für verschiedene Verdampfungszeiten. Verdampfungstemperatur 3700 K

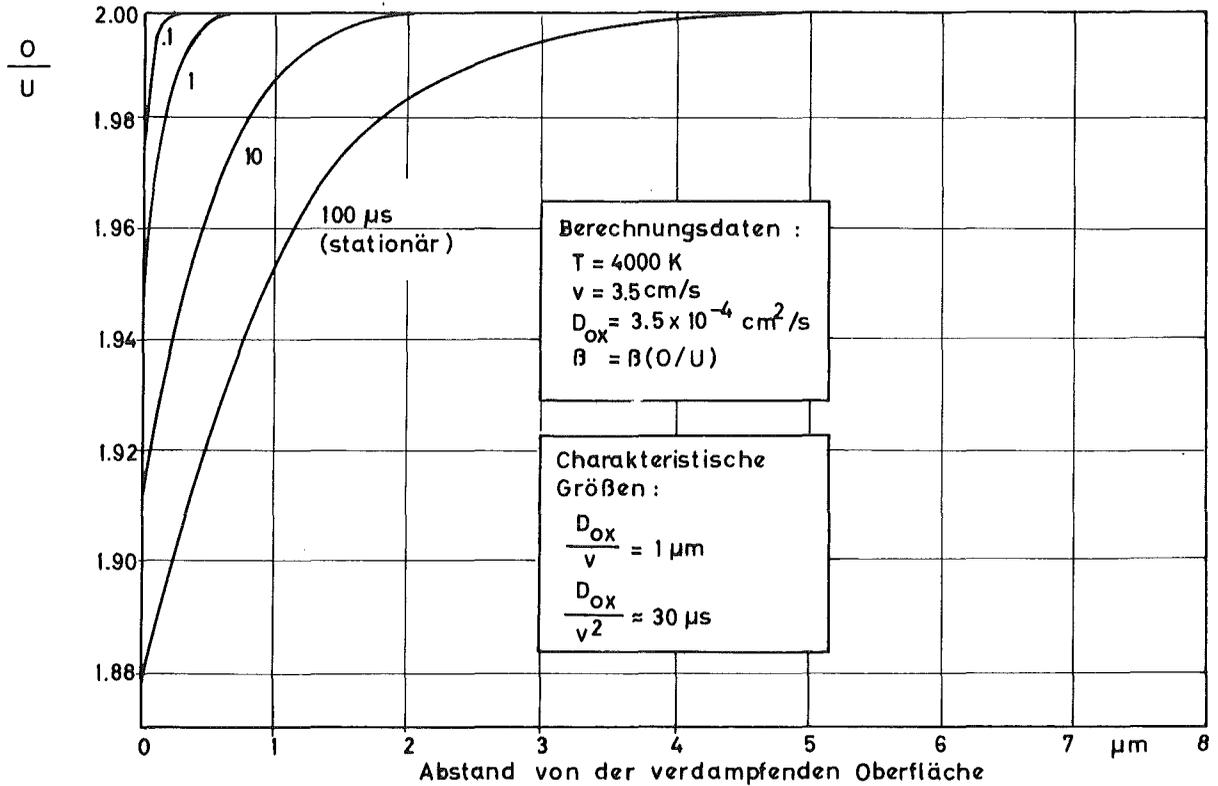


Abb. 18b Berechnete Sauerstoffverteilung in einer frei verdampfenden Uranoxidprobe für verschiedene Verdampfungszeiten. Verdampfungstemperatur 4000 K

zunehmendem Sauerstoffdefizit wird das verdampfende Uranoxid ständig instabiler, während sich  $\Delta G_{O_2}$  nur noch wenig ändert, so daß der Totaldruck über stark unterstöchiometrischem Uranoxid wieder wächst.

In Abb. 19 ist weiterhin das O/U-Verhältnis der verdampfenden Oberfläche im stationären Verdampfungszustand eingezeichnet. Dieses O/U-Verhältnis für den kongruenten Verdampfungszustand sinkt mit wachsender Verdampfungstemperatur.

Aus der zeitlichen Abnahme des O/U-Verhältnis der verdampfenden Oberfläche (Abb. 18) und aus den O/U-abhängigen Totaldrücken aus Abb. 19 ergibt sich der in Abb. 20 dargestellte zeitliche Verlauf des Totaldrucks bei freier Verdampfung von Uranoxid. Die Ordinate in Abb. 20 ist auf den Totaldruck von  $UO_{2,00}$  normiert. Zum Beginn der Verdampfung herrscht über dem verdampfenden Oxid der Gleichgewichtsdampfdruck von  $UO_2$ . Der Totaldruck fällt ausgehend von diesem Wert sehr schnell ab, durchläuft ein Dampfdruckminimum und nähert sich dann langsam dem Totaldruck der erzwungen kongruenten Verdampfung. Bei der freien Verdampfung von  $UO_{2,00}$  bei Temperaturen um 4000 K geht der zeitabhängige Totaldruck innerhalb von 100 Mikrosekunden vom Gleichgewichtsdampfdruck des  $UO_{2,00}$  in den Dampfdruck der erzwungen kongruenten Verdampfung über.

Die charakteristische Zeit für die Einstellung der erzwungen kongruenten Verdampfung,  $D_{OX}/v^2$ , wächst schnell mit abnehmender Verdampfungstemperatur (Abb. 17). Mit den in Abb. 17 dargestellten Werten für  $D_{OX}$  und  $v$  wird  $D_{OX}/v^2$  bei 4000 K etwa 30  $\mu s$  und bei 3700 K schon 200  $\mu s$ . Der Unterschied zwischen dem Gleichgewichtsdampfdruck des Ausgangs-oxids  $UO_{2,00}$  und dem Totaldruck bei erzwungen kongruenter Verdampfung hängt von der Verdampfungstemperatur ab.

Abb. 21 zeigt den berechneten Gleichgewichtsdampfdruck von  $UO_{2,00}$  und den berechneten Dampfdruck nach Einstellung der erzwungen kongruenten

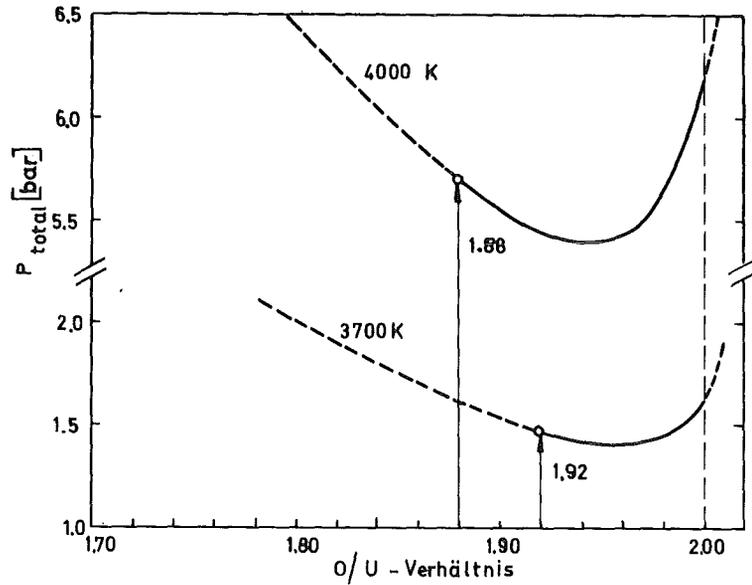


Abb. 19 Berechneter Totaldruck über  $UO_{2+x}$  als Funktion der Stöchiometrie bei einer Verdampfungstemperatur von 3700 K bzw. 4000 K

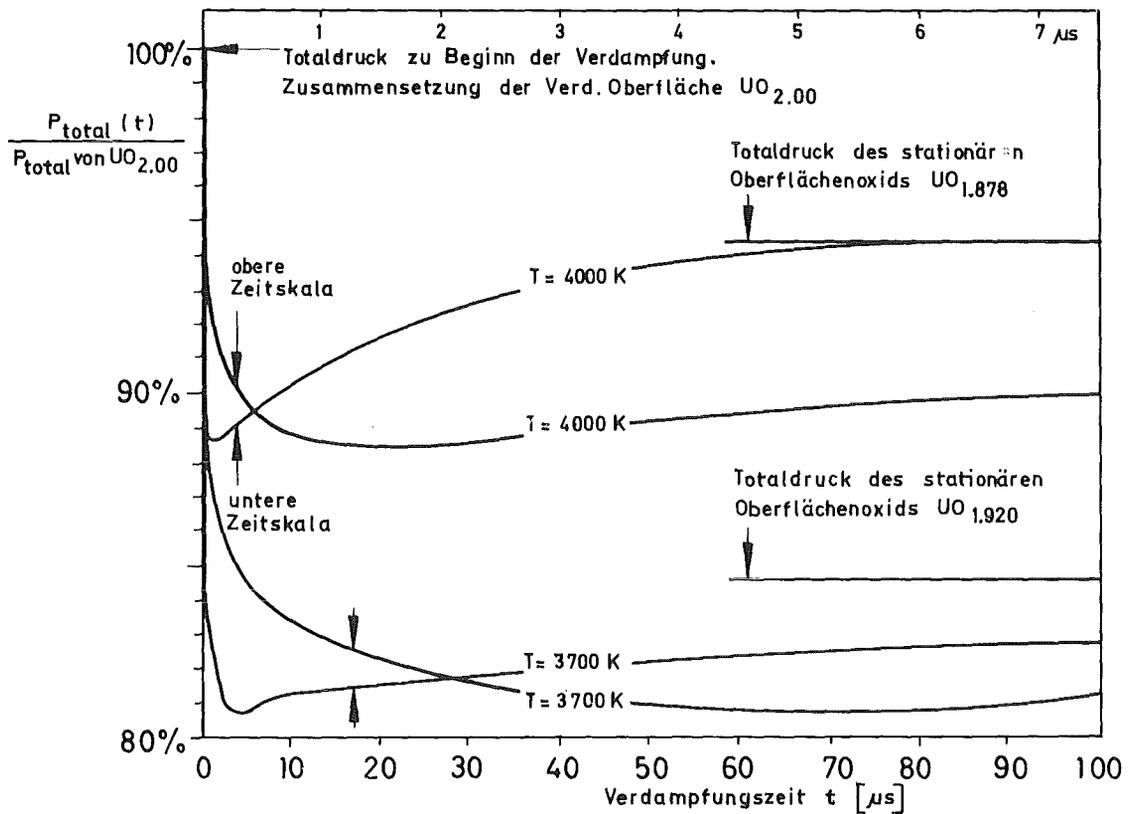


Abb. 20 Berechneter Totaldruck als Funktion der Verdampfungszeit bei freier Verdampfung von  $UO_2$ . Verdampfungstemperatur 3700 K und 4000 K. Der zeitabhängige Totaldruck ist auf den Dampfdruck von  $UO_{2.00}$  normiert.

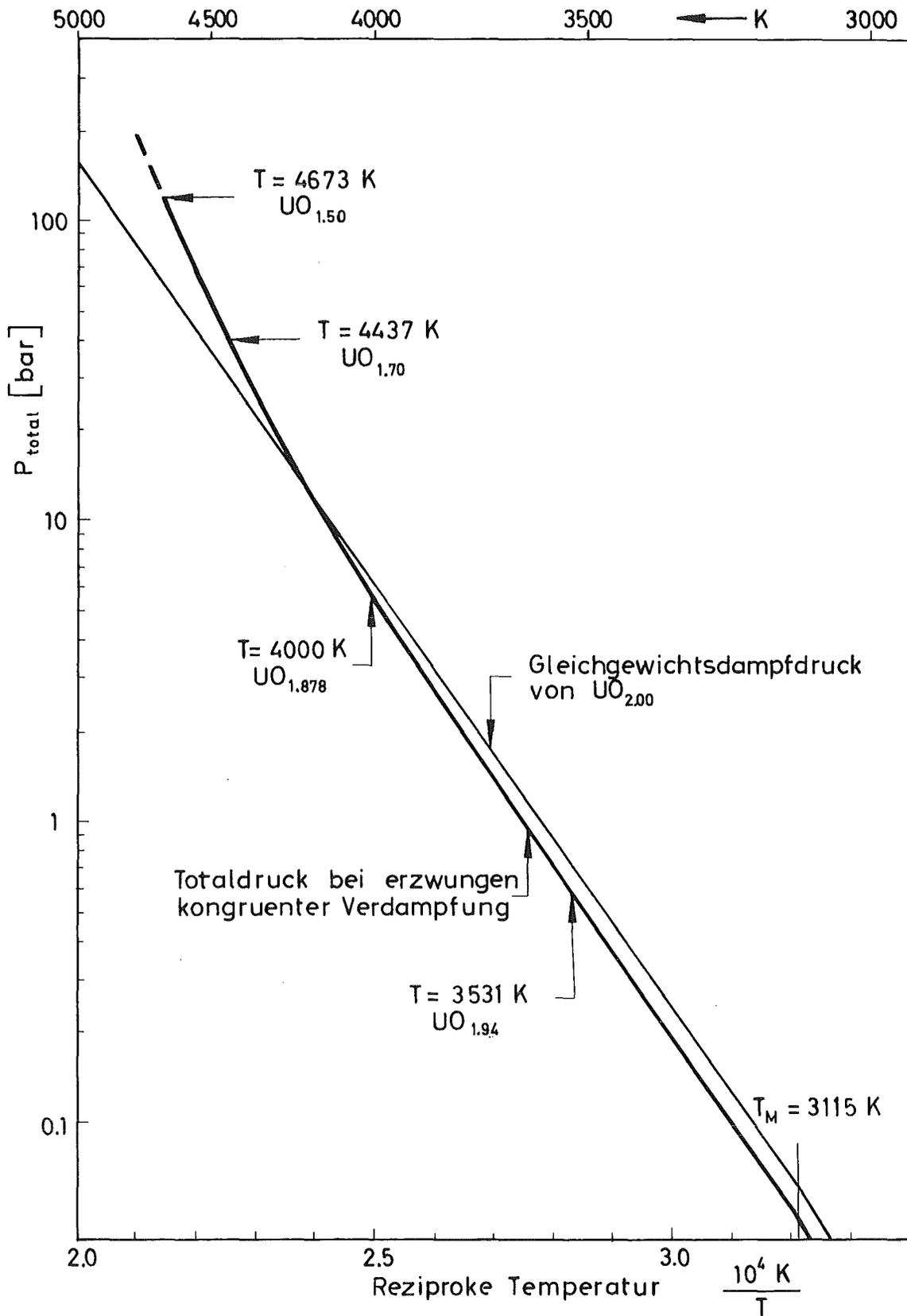


Abb. 21 Berechnete Gleichgewichtsdampfdrücke von  $\text{UO}_{2.00}$  und Dampfdruck bei erzwungen kongruenter Verdampfung als Funktion der Temperatur. Die berechnete Zusammensetzung der verdampfenden Oberfläche nach Einstellung der kongruenten Verdampfung ist für einige Temperaturen eingetragen.

Verdampfung als Funktion der Temperatur. Die berechneten Totaldrücke bei Gleichgewichtsverdampfung ergeben eine Gerade in der  $\log p - \frac{1}{T}$  - Darstellung, deren Steigung einer Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_{\text{vap}}$  von 128.4 Kcal/Mol entspricht. Bei der Gleichgewichtsverdampfung hat die verdampfende Oberfläche bei allen Temperaturen die Zusammensetzung  $\text{UO}_2, 00$ . Bei der erzwungen kongruenten Verdampfung hingegen wird die verdampfende Oberfläche mit wachsender Temperatur zunehmend unterstöchiometrischer. Diese Änderung in der Zusammensetzung bewirkt, daß der Totaldruck schneller mit T wächst, als dies bei der Gleichgewichtsverdampfung der Fall ist, weil sich mit abnehmendem O/U-Verhältnis die Bindungskräfte im Uranoxid verringern. Dies führt zu geringeren Verdampfungsenthalpien und damit zu höheren Dampfdrücken. Es ist zu beachten, daß die Steigung der Dampfdruckkurve für erzwungen kongruente Verdampfung nicht der Verdampfungsenthalpie  $\Delta H$  des verdampfenden Oxids entspricht, weil sich längs dieser Kurve, neben der Temperatur, als zweite Variable auch das O/M-Verhältnis der verdampfenden Oberfläche verändert.

Die Rechenergebnisse aus Abb. 21 lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Der Gleichgewichtsdampfdruck von  $\text{UO}_2$  und der Dampfdruck bei erzwungen kongruenter Verdampfung unterscheiden sich nach den Rechenergebnissen aus Abb. 21 bis zu Verdampfungstemperaturen von 4400 K um nicht mehr als 30 %. Der Unterschied nimmt mit wachsender Temperatur schnell zu. Bei 4700 K z. B. ist der berechnete Totaldruck für die kongruente Verdampfung doppelt so hoch wie der Gleichgewichtsdampfdruck von  $\text{UO}_2, 00$ .

#### 4.1.2 Ergebnisse für Uran-Plutonium-Mischoxid

Bei der Verdampfung von (U, Pu)-Mischoxid kommt es zur Entmischung zwischen allen drei Komponenten U, Pu und O. Bei (U, Pu)  $\text{O}_2$  z. B.

verdampft Sauerstoff noch bevorzugter als dies schon bei  $\text{UO}_2$  der Fall ist, weil die Gasphase über  $(\text{U}, \text{Pu}) \text{O}_2$  zum überwiegenden Teil aus der sauerstoffreichsten Dampfkomponente  $\text{UO}_3$  besteht. Plutonium verdampft dagegen schlechter als Uran, so daß eine verdampfende (nahestöchiometrische) Mischoxidoberfläche in Sauerstoff ab- und in Plutonium angereichert wird.

Die Entmischung zwischen Uran und Plutonium verläuft analog zur bisher behandelten O-U-Entmischung bei Uranoxid. Sie wird ebenfalls von dem in Abschnitt 3.1 dargestellten mathematischen Modell beschrieben, nur daß für die Plutoniumwanderung in der verdampfenden Mischoxidprobe der für die Kationenbewegung maßgebliche Interdiffusionskoeffizient  $\hat{D}$  und für die unterproportionale Verdampfung von Plutonium entsprechende  $\beta$ -Werte ( $< 1$ ) eingesetzt werden müssen.

Die bei der Verdampfung von  $(\text{U}, \text{Pu})$ -Mischoxid ablaufende U-Pu- und O-Metall-Entmischung beeinflussen sich gegenseitig, so daß genau genommen eine iterative Berechnung der miteinander gekoppelten Entmischungsvorgänge nötig ist. Die beiden Entmischungen können allerdings zeitlich voneinander getrennt werden, wenn die eine viel schneller abläuft als die andere. Die charakteristische Zeit für die Einstellung des stationären Verdampfungszustands ist  $D/v^2$ , so daß der Entmischungsvorgang für die weniger bewegliche Komponente (kleineres  $D$ ) schneller abläuft.

Die Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff- und Metallionen in flüssigem Mischoxid sind nicht bekannt, aber der zu erwartende Unterschied läßt sich folgendermaßen eingrenzen:

Ein Vergleich gemessener Diffusionskoeffizienten von O- und Pu-Ionen in festem  $(\text{U}, \text{Pu})$ -Mischoxid zeigt, daß der Diffusionskoeffizient von Plutonium um 4 bis 6 Größenordnungen kleiner ist als der von Sauerstoff. Im gedachten ideal gasförmigen Zustand dagegen unterscheiden sich die Diffusionskoeffizienten nach der kinetischen Gastheorie nur aufgrund

der unterschiedlichen Massen der diffundierenden Atome. Dies ergibt einen 4-mal kleineren Diffusionskoeffizienten für Plutonium als für Sauerstoff. Man kann daher vermuten, daß der Diffusionskoeffizient von Plutonium in flüssigen Brennstoffoxiden mindestens 4mal kleiner ist als der Sauerstoffdiffusionskoeffizient. Mit dieser Annahme verläuft die U-Pu-Entmischung mindestens 4mal so schnell wie die zwischen den Sauerstoff- und Metallatomen.

Daher wurde bei der Berechnung der Entmischungsabläufe in einer verdampfenden Mischoxidprobe zuerst die U-Pu-Entmischung bei festgehaltenem Ausgangs-O/M-Verhältnis bestimmt. Mit dem sich ergebenden stationären Pu-Gehalt in der verdampfenden Oberfläche wurde dann die sich langsamer einstellende Sauerstoffverarmung in der verdampfenden Probe berechnet. Dabei wurde der Plutoniumgehalt der verdampfenden Oberfläche immer auf der zum jeweiligen O/M gehörigen stationären Pu-Konzentration gehalten. (Das ist der Pu-Gehalt, bei dem die Gasphase dasselbe Pu/(U+Pu) Verhältnis aufweist wie das Ausgangsoxid). Bei diesem Verfahren wird wieder die Annahme benutzt, daß die U-Pu-Entmischung viel schneller als die O-Verarmung abläuft und sich die Pu-Konzentration in der verdampfenden Oberfläche immer auf den zum momentanen O/M-Verhältnis gehörigen Wert einstellen kann.

Das geschilderte Berechnungsverfahren beschreibt die tatsächlich ablaufenden Entmischungsvorgänge um so besser, je kleiner das Verhältnis  $\tilde{D} / D_{\text{Ox}}$  der beiden Diffusionskoeffizienten ist. Eine genauere Untersuchung hat gezeigt, daß das geschilderte Berechnungsverfahren bei einem Verhältnis von  $1/4$ , das als obere Grenze für  $\tilde{D} / D_{\text{Ox}}$  angesehen werden kann, eine befriedigend genaue Berechnung der beiden gekoppelten Entmischungen gestattet.

Abbildung 22 und 23 zeigen die derart berechneten Sauerstoffprofile in einem bei 3700 bzw. 4000 K frei verdampfenden Mischoxid mit der Ausgangszusammensetzung  $(U_{,80} Pu_{,20}) O_{1,95}$ . Der Vergleich von

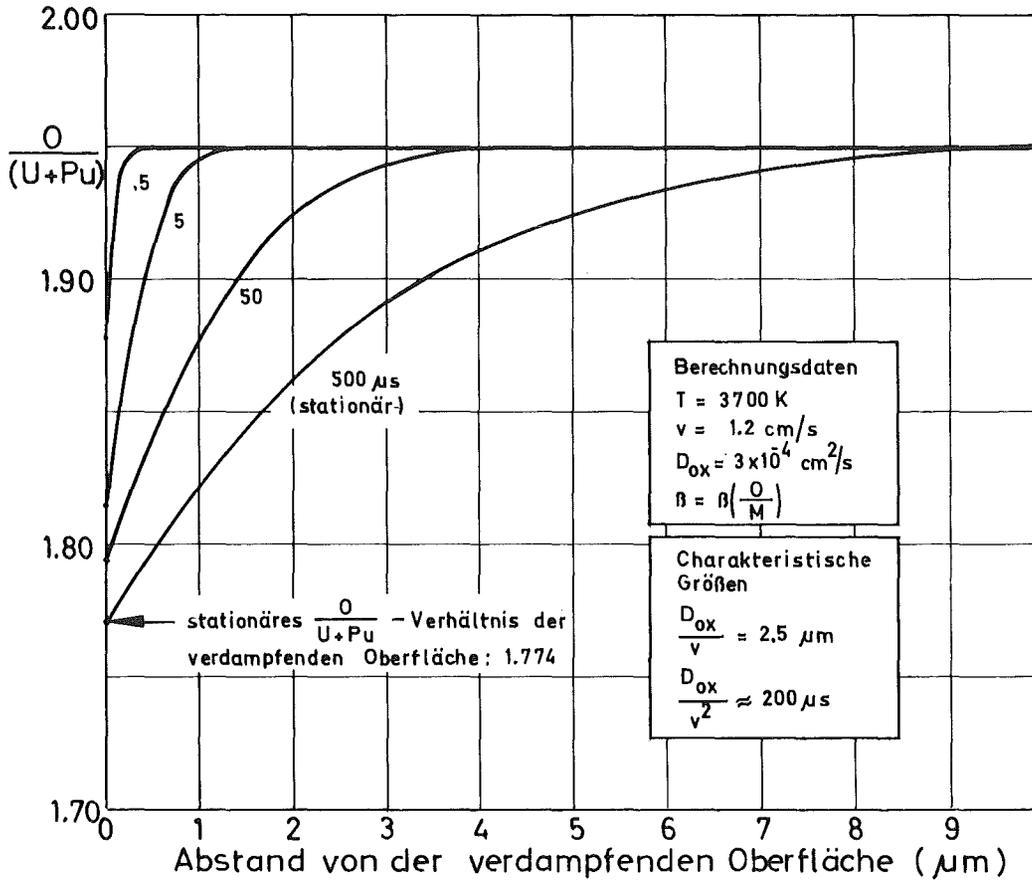


Abb. 22 Berechnete Sauerstoffverteilung in einer bei 3700 K frei verdampfenden (U, 80 Pu, 20) O<sub>1.95</sub>-Probe für verschiedene Verdampfungszeiten.

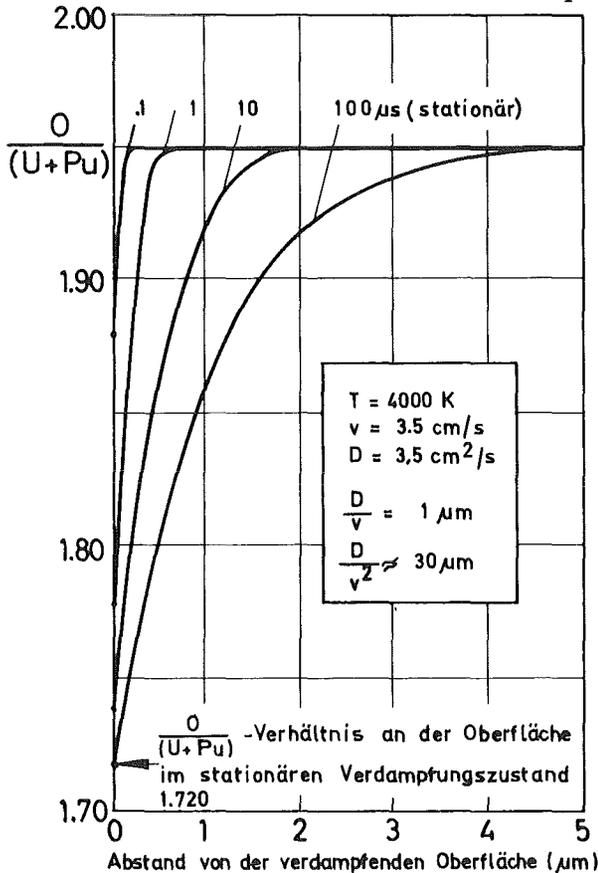


Abb. 23 Berechnete Sauerstoffverteilung in einer bei 4000 K frei verdampfenden (U, 80 Pu, 20) O<sub>1.95</sub>-Probe für verschiedene Verdampfungszeiten.

Abb. 22 und 23 macht den Einfluß der Verdampfungstemperatur deutlich. Mit steigender Temperatur verringert sich die Tiefe des stationären Sauerstoffprofils (einige  $D_{\text{Ox}}/v$ ) und die Verdampfungszeit, die bis zur Einstellung des stationären Verdampfungszustands vergeht (einige  $D_{\text{Ox}}/v^2$ ).

Aus dem zeitabhängigen O/M-Verhältnis der verdampfenden Oberfläche (Abb. 22, 23) folgt mit Hilfe von Abb. 24, die berechnete Totaldrücke als Funktion des O/M-Verhältnis wiedergibt, der zeitabhängige Totaldruck  $P_{\text{total}}(t)$  über dem verdampfenden Mischoxid. Die obere Kurve in Abb. 24 zeigt den berechneten Totaldruck von (U, Pu)-Mischoxid mit einem festen Pu-Anteil von 20 Molprozent als Funktion der Stöchiometrie. Die untere Kurve gibt den Totaldruck an, der nach Einstellung der stationären Plutoniumkonzentration in der verdampfenden Oberfläche über dem Mischoxid herrscht. Dieser Totaldruck liegt tiefer, weil sich die verdampfende Oberfläche in Plutonium anreichert und dieses schlechter verdampft als Uran.

Die bei der Verdampfung von  $(\text{U}_{.80} \text{Pu}_{.20}) \text{O}_{1.95}$  auftretenden Totaldrücke lassen sich gut mit Hilfe von Abb. 24 erläutern. Zu Verdampfungsbeginn entsteht der Totaldruck von  $(\text{U}_{.80} \text{Pu}_{.20}) \text{O}_{1.95}$  (Punkt ① in Abb. 24). Wegen der rasch abgeschlossenen U-Pu-Entmischung fällt der Druck von dort schnell auf die untere Kurve. Im Zuge der dann erst deutlich einsetzenden Sauerstoff-Metall-Entmischung folgt der Totaldruck dieser Kurve, bis sich auch eine stationäre Sauerstoffverteilung in der verdampfenden Probe eingestellt hat (Punkt ② in Abb. 24).

Bei der freien Verdampfung von  $(\text{U}_{.80} \text{Pu}_{.20}) \text{O}_{2.00}$  startet man bei Punkt ③, einem doppelt so hohen Ausgangsdruck wie bei  $\text{O}/\text{M} = 1.95$ , und erreicht im stationären Verdampfungszustand Punkt ④. Der Totaldruck der erzwungen kongruenten Verdampfung ist für die industriell üblichen O/M-Werte praktisch unabhängig von der Ausgangsstöchiometrie des verdampfenden Mischoxids.

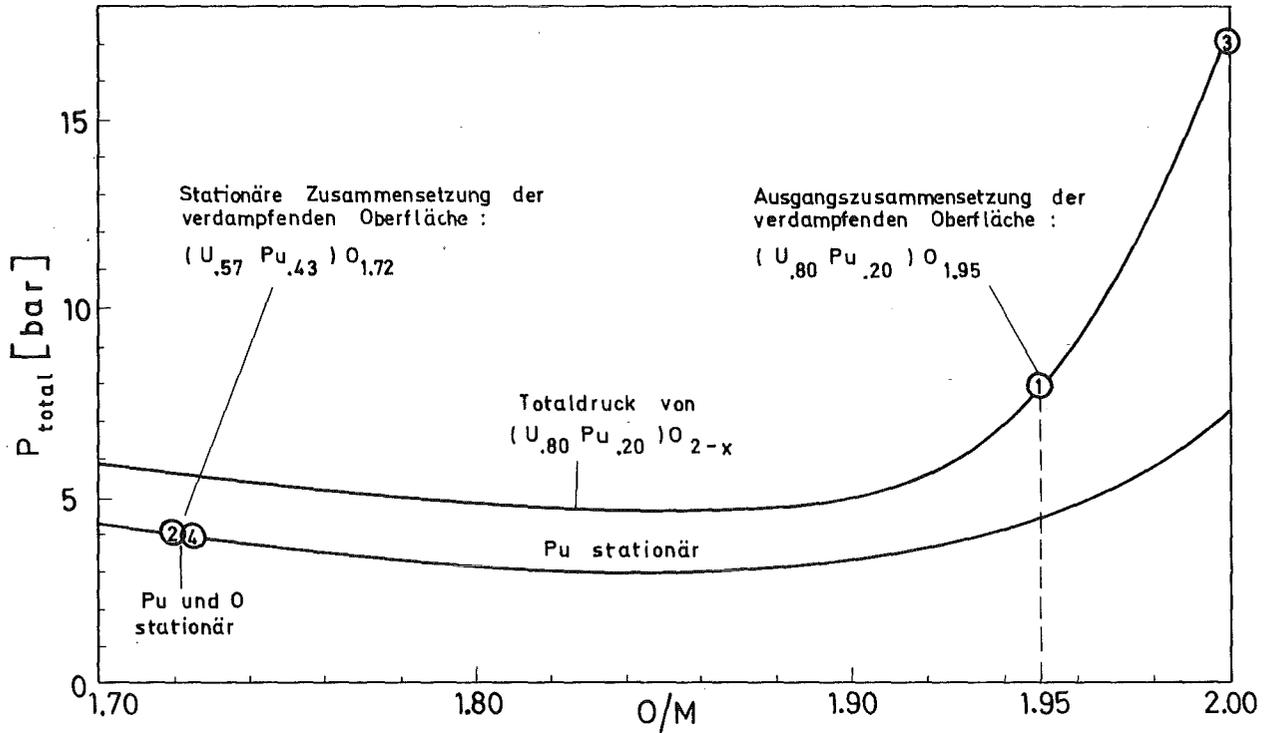


Abb. 24 Berechnete Totaldrücke von (U, Pu) O<sub>2-x</sub> als Funktion des O/M-Verhältnisses bei 4000 K.

Verdampfung von (U, 80 Pu, 20) O<sub>1,95</sub>:

- ① Totaldruck bei der Ausgangszusammensetzung der verdampfenden Oberfläche (U, 80 Pu, 20) O<sub>1,95</sub>
- ② Totaldruck nach Einstellung der stationären Oberflächenzusammensetzung (U, 57 Pu, 43) O<sub>1,720</sub>

Verdampfung von (U, 80 Pu, 20) O<sub>2,00</sub>:

- ③ Totaldruck von (U, 80 Pu, 20) O<sub>2,00</sub>
- ④ Totaldruck nach Einstellung der stationären Oberflächenzusammensetzung (U, 56 Pu, 44) O<sub>1,726</sub>

Abb. 25 zeigt den berechneten zeitlichen Verlauf des Totaldrucks bei freier Verdampfung von  $(U_{.80} Pu_{.20}) O_{1.95}$  für 3700 K und 4000 K. Die Ordinate ist auf den jeweiligen Totaldruck von  $(U_{.80} Pu_{.20}) O_{1.95}$  normiert. Der Totaldruck fällt zunächst innerhalb von Mikrosekunden auf 40 % des Ausgangswertes und nähert sich dann mit zunehmender Verdampfungszeit dem Totaldruck bei kongruenter Verdampfung. Im kongruenten Verdampfungszustand hat die Oberfläche, den thermodynamischen Rechnungen zufolge, bei 4000 K die Zusammensetzung  $(U_{.57} Pu_{.43}) O_{1.72}$ . Der Totaldruck dieses stationären Oberflächenoxids beträgt nur etwa 50 % von dem des Ausgangsoxids  $(U_{.80} Pu_{.20}) O_{1.95}$ .

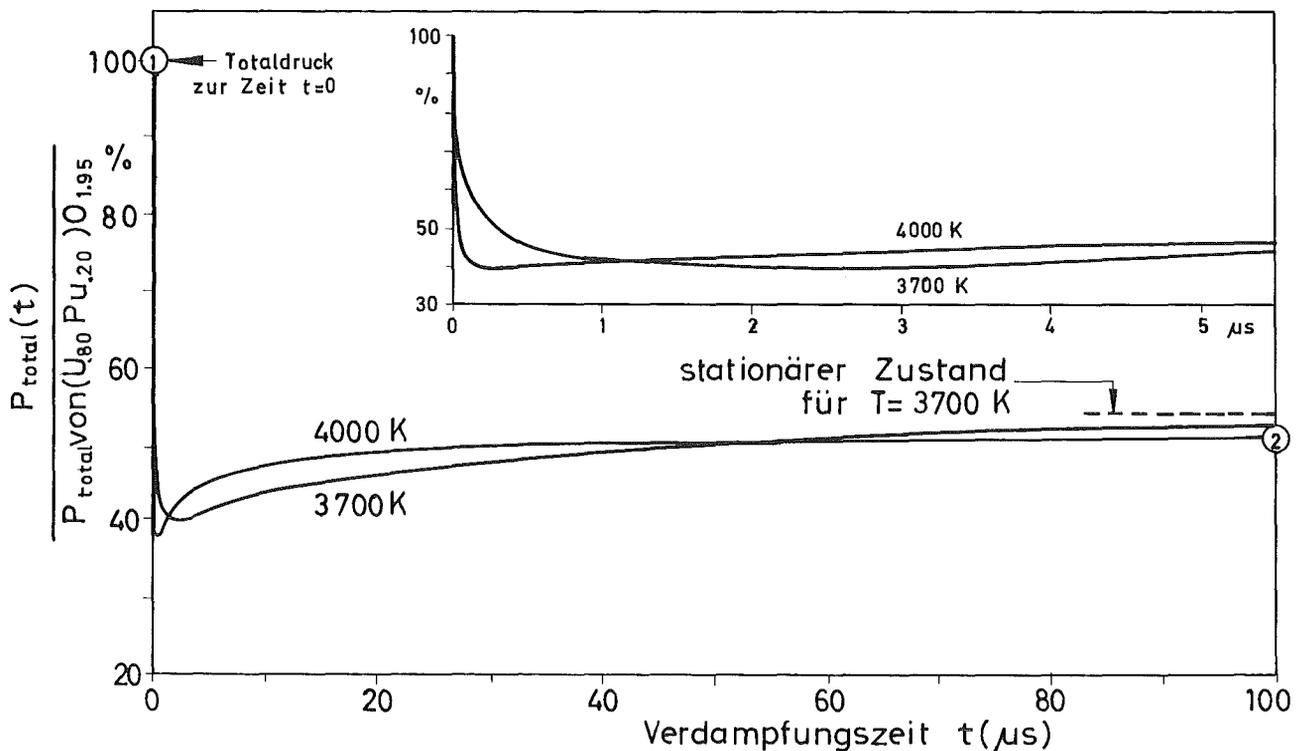


Abb. 25 Berechneter Totaldruck bei der Verdampfung von  $(U_{.80} Pu_{.20}) O_{1.95}$  als Funktion der Verdampfungszeit bei 3700 und 4000 K.

Der Unterschied zwischen dem Gleichgewichtsdampfdruck und dem Dampfdruck bei erzwungen kongruenter Verdampfung hängt von der Temperatur ab. Dies ist in Abb. 26 für  $(U, Pu)$ -Mischoxid mit 20 Molprozent Plutonium und einer Stöchiometrie von 1.95 bzw. 2.00 als

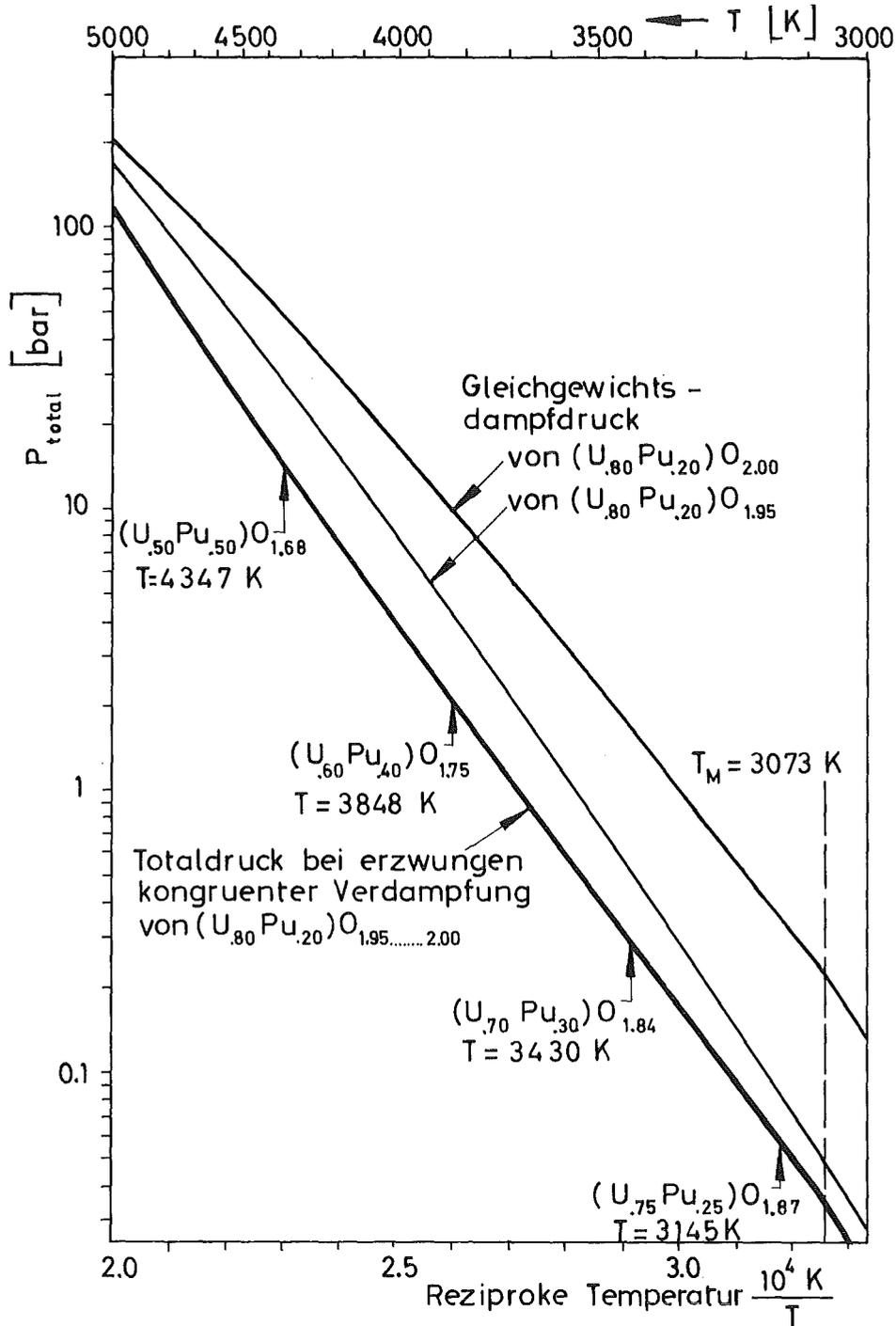


Abb. 26 Berechneter Gleichgewichtsdampfdruck von  $(U_{.80} Pu_{.20}) O_{2.00}$  bzw.  $(U_{.80} Pu_{.20}) O_{1.95}$  und Totaldruck bei erzwungen kongruenter Verdampfung als Funktion der Verdampfungstemperatur.

Die berechnete stationäre Zusammensetzung der verdampfenden Oberfläche ist für einige feste Temperaturen eingetragen (Anfängliches O/M-Verhältnis des verdampfenden Mischoxids: 2.00).

Fitfunktionen für  $3073 < T < 5000$  K:

Gleichgewichtsdampfdruck von  $(U_{.80} Pu_{.20}) O_{2.00}$  :

$$\log p_{\text{total}} = 7.76 - 2.58 \cdot 10^4 / T - 4.08 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(1.32 \cdot 10^{-3} \cdot T)$$

Gleichgewichtsdampfdruck von  $(U_{.80} Pu_{.20}) O_{1.95}$  :

$$\log p_{\text{total}} = 8.28 - 2.94 \cdot 10^4 / T - 9.31 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(1.97 \cdot 10^{-3} \cdot T)$$

Erzwungen kongruente Verdampfung von  $(U_{.80} Pu_{.20}) O_{1.95 \dots 2.00}$  :

$$\log p_{\text{total}} = 6.62 - 2.54 \cdot 10^4 / T + 2 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$$

Funktion der Temperatur dargestellt. Während sich die Gleichgewichtsdrücke der beiden Oxide deutlich voneinander unterscheiden, fallen die beiden entsprechenden Kurven für den Totaldruck der kongruenten Verdampfung innerhalb der Strichstärke zusammen (Vergleiche Punkt ② und ④ in Abb. 24). Im Gegensatz zum Uranoxid unterscheiden sich hier der Gleichgewichtsdampfdruck und der Dampfdruck bei erzwungen kongruenter Verdampfung im gesamten Temperaturbereich von 3000 bis 5000 K beträchtlich.

Der Grund liegt darin, daß der Sauerstoffpartialdruck von Uran-Plutonium-Mischoxid bei einem gegebenen O/M-Verhältnis mehrere Zehnerpotenzen größer ist als der von Uranoxid. Dadurch ist die Sauerstoffverarmung einer verdampfenden Mischoxidoberfläche mit einer wesentlich größeren absoluten Abnahme des Sauerstoffpotentials verbunden, was wiederum eine starke Abnahme des Totaldrucks verursacht.

Bei der freien Verdampfung von stöchiometrischem Mischoxid, wie  $(U_{.80}Pu_{.20})O_{2.00}$ , verringert sich der zeitabhängige Totaldruck um einen Faktor 2-7, je nach Verdampfungstemperatur (Abb. 26). Der Unterschied zwischen dem anfangs wirkenden Gleichgewichtsdampfdruck und dem sich einstellenden Totaldruck der erzwungen kongruenten Verdampfung wird kleiner mit abnehmendem Ausgangs-O/M des verdampfenden (U, Pu)-Mischoxids. Bei der Verdampfung von  $(U, Pu)O_{1.95}$  z. B., einem für die Praxis schon recht stark reduzierten Oxid, können die Entmischungsvorgänge in der verdampfenden Oberfläche den Totaldruck immer noch um einen Faktor 2 verringern.

Der Totaldruck bei erzwungen kongruenter Verdampfung steigt, wie beim Uranoxid, schneller mit wachsender Temperatur als der Gleichgewichtsdampfdruck, weil die Stöchiometrie des stationären Oberflächenoxids mit wachsender Verdampfungstemperatur abnimmt und diese damit thermodynamisch instabiler wird. Die Dampfdruckkurve für die erzwungen kongruente Verdampfung wird im Temperaturbereich von 3100 bis 5000 K

durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\log (p_{\text{total}} / \text{bar}) = 6.62 - 2.54 \cdot 10^4 / T + 2 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$$

Die Steigung dieser Kurve entspricht nicht der Verdampfungsenthalpie  $\Delta H$  des Oxids, weil sich längs der Kurve drei Zustandsvariable der verdampfenden Oberfläche verändern: die Temperatur, das O/(U+Pu)- und das Pu/(U+Pu)-Verhältnis. Die berechnete stationäre Oberflächenzusammensetzung, bei der ein Mischoxid der Ausgangszusammensetzung (U<sub>0.80</sub> Pu<sub>0.20</sub>) O<sub>2.00</sub> kongruent verdampft, ist in Abb. 26 für einige feste Temperaturen eingetragen, um das Ausmaß der Oberflächenveränderungen, abhängig von der Verdampfungstemperatur, deutlich zu machen. Bei der jeweiligen Temperatur hat die Dampfphase über der Oxidoberfläche dieselbe Zusammensetzung wie das verdampfende Mischoxid außerhalb der diffusionskontrollierten Randzone, nämlich U : Pu : O = 0.80 : 0.20 : 2.00.

Zum Abschluß ist noch auf folgendes hinzuweisen:

Die Ergebnisse und Aussagen aus den beiden vorangegangenen Abschnitten bleiben im Prinzip unberührt von möglichen Unsicherheiten in den zugrunde gelegten thermodynamischen Daten. Eine Variation der kinetischen Daten ( $D_{\text{ox}}$  und  $v$ ) verändert nur den Zeitmaßstab des transienten Dampfdruckbereichs.

#### 4.1.3 Folgerungen für die Störfallverdampfung von Brennstoffoxiden

Die Störfallanalysen zum SNR-Core haben ergeben, daß die Kenntnis des Dampfdrucks des oxidischen Brennstoffs bis zu Temperaturen um 5000 K für die Beschreibung des Unfallablaufs erforderlich ist. Zur Ermittlung des Brennstoffdampfdrucks im Störfall wurden bisher extrapolierte Zustandsgleichungskurven verwendet, die auf der Annahme beruhen, daß thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der Dampfphase und der

Brennstoffschmelze besteht und daß der verdampfende Brennstoff seine Zusammensetzung während der Verdampfung beibehält.

Dieser Dampfdruck der Zustandsgleichung ist aber für alle Störfalltypen nicht relevant, bei denen Brennstoffdampf in größere Volumina abströmen kann, wie z. B. bei Kühlmittelverlust-Unfällen, weil bei derartigen "offenen" Verdampfungen Entmischungsvorgänge in der verdampfenden Oberfläche ablaufen, die die Zusammensetzung der Brennstoffoberfläche und damit auch den Dampfdruck zeitlich stark verändern.

Diese Veränderungen der verdampfenden Oberfläche kommen nach Einstellung der stationären Konzentrationsprofile in der verdampfenden Probe zum Stillstand. Im stationären Verdampfungszustand nimmt die Oberfläche diejenige Zusammensetzung an, bei der das Oxid kongruent verdampft, und der Dampfdruck über dem Oxid ist von diesem Zeitpunkt an nicht der des Ausgangsoxids, sondern der des stationären Oberflächenoxids. Die Ergebnisse aus Abschnitt 4.1.1 und 4.1.2 zeigen, daß sich der anfangs herrschende Gleichgewichtsdampfdruck der Zustandsgleichung und der Dampfdruck, der sich bei erzwungen kongruenter Verdampfung einstellt, beträchtlich unterscheiden können und daß die Einstellzeit für den Dampfdruck der erzwungen kongruenten Verdampfung bei Temperaturen oberhalb von 4000 K im Mikrosekundenbereich liegt, während für die Verdampfungszeiten bei einem prompt kritischen Reaktorstörfall Millisekunden erwartet werden.

Diese Tatsachen haben folgenden Konsequenzen für theoretische und experimentelle Untersuchungen, die sich mit der Hochtemperaturverdampfung von Brennstoffoxiden befassen:

- Bei der Analyse hypothetischer Reaktorstörfälle muß in den Fällen, bei denen mit freier Verdampfung oder mit Verdampfung in größere Hohlräume gerechnet wird, statt des Gleichgewichtsdampfdrucks der Dampfdruck der erzwungen kongruenten Verdampfung verwendet werden (Abb. 21 und 26).

- Bei den übrigen Störfalltypen muß geprüft werden, welche Veränderungen der Brennstoff während der Verdampfung erfährt und inwieweit sich der auftretende Dampfdruck vom Druck der Zustandsgleichung unterscheidet.
- Bei den Dampfdruckmessungen an Brennstoffoxiden mittels Laser- aufheizung, die für Reaktorsicherheits-Untersuchungen durchgeführt werden / 45, 46, 47 / müssen die Verdampfungsbedingungen, vor allem die Verdampfungszeit, dem betrachteten Störfall angepaßt sein, um die relevanten Dampfdrücke zu messen.

Für die Meßmethode der Laserverdampfung als solche ergeben sich folgende neue Gesichtspunkte:

- Wegen der zeitabhängigen transienten Dampfdrücke sind interpretierbare Dampfdruckmessungen an Oxidbrennstoffen im Hochtemperaturbereich nur unter der Bedingung möglich, daß die erzwungen kongruente Verdampfungsform den größten Teil der Meßzeit gegeben ist.
- Die Gleichgewichtsdampfdrücke von Oxidbrennstoffen, wie sie die Zustandsgleichung beschreibt, sind oberhalb von 3000 K wegen der rapiden Oberflächenveränderungen nicht meßbar.

#### 4.2 Radiale Uran-Plutonium-Entmischung in Brennstäben durch Verdampfung in wandernden Poren

Bei der Bestrahlung von Brennstäben wird durch die Spaltung von Brennstoffkernen Wärme im gesamten Brennstabvolumen erzeugt. Da diese Wärme aber nur außen an der Brennstabhülle abgeführt wird, entsteht im Stab ein parabelförmiges radiales Temperaturprofil. Die auftretenden starken Temperaturgradienten von mehreren tausend Grad pro Zentimeter haben eine radiale Umverteilung der Brennstoffkomponenten Uran und Plutonium zur Folge.

Für die radiale U-Pu-Entmischung kommen folgende Transport-

mechanismen in Frage:

- Thermodiffusion,
- Diffusion von Brennstoffdampf in Rissen und miteinander verbundenen Hohlräumen in Richtung der Dampfdruckgradienten,
- Transport durch wandernde Hohlräume.

Diese drei Transportmechanismen und die darauf beruhenden theoretischen Rechenmodelle zur Beschreibung der radialen Uran-Plutonium-Entmischung werden in Abschnitt 4.2.1 kurz erläutert. Die verschiedenen Berechnungsmodelle werden weiterhin einer kritischen Analyse unterzogen. In Abschnitt 4.2.2 wird dann untersucht, welchen Beitrag der Verdampfungs-Kondensations-Transport von (U, Pu)-Mischoxid in wandernden Hohlräumen zur radialen U-Pu-Entmischung in einem Reaktorbrennstab liefert.

#### 4.2.1 Diskussion bestehender Modelle

##### a) Thermodiffusion

Auf die Thermodiffusion von Uran und Plutonium in (U, Pu)-Mischoxiden haben erstmals Beisswenger, Bober und Schumacher hingewiesen / 12 /. Sie konnten in out-of-pile-Experimenten mit (U, Pu)-Mischoxid nachweisen, daß Plutonium im Temperaturgradienten zu höheren Temperaturen und Uran zu niedrigeren Temperaturen wandert / 13 /.

Für diese Wanderung der Uran- bzw. Plutoniumionen ist die Thermodiffusionskraft verantwortlich, die ihre Ursache darin hat, daß bei der Verschiebung von Uran- bzw. Plutoniumionen im Kristallgitter Energie transportiert wird. Diese sogenannte Überführungswärme  $q^*$  ist nach dem kinetischen Modell von K. Wirtz / 14 / die Differenz zwischen der Energie, die ein Ion aufnehmen muß, um einen Platzwechsel ausführen zu können und der Energie, die an seinem neuen Platz für die Deformation des umgebenden Gitters benötigt wird. Die Überführungswärme  $q^*$  kann positiv oder negativ sein, allerdings fließt

der Thermodiffusionsstrom einer Teilchensorte immer so, daß der mit ihm durch  $q^*$  verbundene Energiestrom die gleiche Richtung hat wie der vom äußeren Temperaturgradienten hervorgerufene Wärmestrom / 14 /.

Die von der Thermodiffusion bewirkten zeitabhängigen Konzentrationsprofile in (U, Pu)-Mischoxiden konnten von Bober und Schumacher mit Hilfe der Thermodynamik irreversibler Prozesse berechnet werden / 15 /. Die dazu benötigte, effektive Überführungswärme  $Q_{U\text{Pu}}^*$ , die im wesentlichen aus der Differenz der Überführungswärmen von Pu und U besteht, wurde von Bober und Schumacher in out-of-pile-Experimenten zu -35 Kcal/Mol bestimmt / 13 /.

Die mit dieser Überführungswärme berechneten radialen Plutoniumprofile in Reaktorbrandstäben zeigen eine gute Übereinstimmung mit den an bestrahlten Brandstäben gemessenen Pu-Verteilungen, wenn die Ausgangs-Plutoniumvalenz des Mischoxids bei etwa 3.6 lag / 16 /. (Die Plutoniumvalenz kennzeichnet den mittleren Oxidationszustand der Plutoniumionen im Mischoxid). Bei höheren Ausgangs-Plutoniumvalenzen findet man nach der Bestrahlung allerdings mehr Plutonium in den inneren Brennstoffbereichen, als durch Thermodiffusion allein zu erklären ist / 16 /. Bei Brennstoffen mit sehr niedrigen Plutoniumvalenzen (etwa 3.0) wurde dagegen eine Inversion des Entmischungseffekts beobachtet, indem nicht Plutonium, sondern Uran zum Zentralkanal wanderte / 37 /. Diese U-Pu-Entmischung könnte im Prinzip zwar durch eine positive Überführungswärme  $Q_{U\text{Pu}}^*$  gedeutet werden, aber die beobachtete Abhängigkeit des Entmischungseffekts von der Plutoniumvalenz deutet eher darauf hin, daß neben der Thermodiffusion ein Verdampfungs-Kondensations-Transport von Brennstoff als weiterer Transportmechanismus wirksam ist.

#### b) Reißmodelle

Diese Vermutung, daß ein Verdampfungs-Kondensations-Transport wirksam ist, liegt nahe, weil stöchiometrisches oder leicht unterstöchiometrisches Mischoxid sich bei der Verdampfung mit Plutonium

anreichert, während stark unterstöchiometrische (U, Pu)-Mischoxide bei der Verdampfung in Plutonium verarmen. Eine radiale Uran-Plutonium-Entmischung in einem Reaktorbrandstab ist somit in der Art denkbar, daß Brennstoff in den heißen inneren Brennstabbereichen verdampft und wegen des bestehenden radialen Dampfdruckgradienten in Rissen oder untereinander verbundenen Hohlräumen über die Gasphase in äußere kalte Brennstabzonen diffundiert und dort kondensiert.

Mehrere Autoren haben daher theoretische Modelle zur Berechnung der radialen Uran-Plutoniumentmischung entwickelt, die auf diesem Dampftransport von Brennstoff längs Rissen beruhen / 17, 18, 19 /. In diesen Rechenmodellen wird ein Brennstababschnitt in konzentrische Zylinderschalen aufgeteilt. In jeder dieser Brennstabzonen werden die Gleichgewichts-Partialdrücke der verschiedenen Mischoxid-Dampfkomponenten aus der gegebenen Temperatur und den gegebenen Konzentrationen von Uran, Plutonium und Sauerstoff berechnet. Aus den radialen Dampfdruckgradienten, den Gasdiffusionskoeffizienten der Brennstoffdämpfe und den Transportquerschnitten zwischen benachbarten Zonen können die Teilchenflüsse bestimmt werden, die zwischen den Zonen zu Beginn eines Zeitintervalls fließen. Am Ende des Zeitintervalls ergeben sich somit veränderte Konzentrationen für die Brennstoffkomponenten U, Pu und O in den Brennstabzonen. Aus den neuen Konzentrationen werden dann, unter Neuberechnung des radialen Temperaturprofils, die Diffusionsströme der Dampfkomponenten für das nächste Zeitintervall berechnet. Auf diese Weise ergeben sich zeitabhängige, radiale Plutoniumverteilungen für einen Brennstab mit gegebenen Spezifikationsparametern.

Die Rechenergebnisse dieser Rißmodelle hängen entscheidend davon ab, welcher Transportquerschnitt zwischen benachbarten Zonen für die Gasdiffusion der Brennstoffdämpfe zugrunde gelegt wird. Wenn man für den Transportquerschnitt einen festen Bruchteil der offenen Brennstoffporosität annimmt, wächst die berechnete Pu-Anreicherung der inneren Brennstoffzonen (bei nahe-stöchiometrischen Mischoxiden) kontinuierlich mit der Zeit. Der Plutoniumanteil der innersten Brennstoffzone, die den Zentral-

kanal umschließt, steigt bis auf 100 %. Da dies nicht mit den experimentell gefundenen Plutoniumanreicherungen übereinstimmt, die selten mehr als 50 % der Ausgangskonzentration betragen, enthalten alle Modelle einen Prozeß, der die kontinuierliche Pu-Anreicherung nach einer gewissen Zeit zum Stillstand bringt.

Boyle und Meyer / 17 / kontrollieren die Plutoniumanreicherung dadurch, daß der Transportquerschnitt für die Gasdiffusion der Brennstoffdämpfe durch einen zeitabhängigen Nachsinterprozeß verringert wird / 20 /. In dem Modell von Blackburn und Johnson / 18 / wird der Transportquerschnitt mit der Verdichtung des Brennstoffs aufgrund auswandernder Hohlräume gekoppelt (Adamson und Aitken / 19, 21 / beabsichtigten, die Pu-Anreicherung durch Rückdiffusion von Plutonium über den Festkörper zu begrenzen, haben aber die Arbeit an ihrem Modell eingestellt.). Mit Hilfe dieser Prozesse kann eine qualitative Übereinstimmung der Rechenergebnisse mit einigen experimentellen Befunden erreicht werden.

Diese Übereinstimmung hat aber ihre Ursache nicht in dem eigentlichen Transportmechanismus, der Diffusion von Brennstoffdämpfen längs Rissen, sondern nur in der zeitabhängigen Verringerung der Transportquerschnitte. Weiterhin muß festgestellt werden, daß in keinem der Rißmodelle konkrete Aussagen über die Art und die Ausdehnung der Gastransportwege gemacht werden. Daher wird im folgenden kurz untersucht, inwieweit ein Netz von gasgefüllten Transportwegen in oxidischen Brennstoffen existieren kann.

Die durch Sintern von Oxidpulvern hergestellten Brennstoffpellets enthalten üblicherweise 5 - 20 % Leervolumen. Dieses Leervolumen besteht zum großen Teil aus abgeschlossenen Poren und der Rest aus miteinander verbundenen Rissen und Hohlräumen. Diese sogenannte offene Porösität steht für Dampftransporte zur Verfügung. Die Frage ist nun, wie sich solch ein Netz von Transportwegen unter den im Reaktor herrschenden Bedingungen verhält.

Die Temperatur des Brennstoffoxids liegt während der Bestrahlung zwischen rund 1000 und 3000 K. In den äußeren Brennstabzonen, in denen die Temperatur unter etwa 1500 K liegt, kann die offene Herstellungsporosität des Brennstoffoxids für längere Zeit erhalten bleiben, wie Porositätsmessungen an bestrahlten Brennstäben ergeben haben / 22 /. Erst bei höheren Abbränden muß mit einer Verdichtung durch strahlungsinduziertes Nachsintern oder durch Kriechen des Brennstoffs gerechnet werden. Weitere Transportwege für eine Gasdiffusion entstehen in den Außenzonen des Brennstabs durch Spannungsrisse im Brennstoff, die durch Änderungen der Reaktorleistung verursacht werden. Diese Risse bleiben allerdings nur in Brennstoffregionen erhalten, deren Temperatur unter etwa 2000 K liegt. Bei höheren Brennstofftemperaturen lösen sich Risse in einzelne Poren auf, die dann vorwiegend durch Verdampfungs-Kondensations-Transport von Brennstoff zum Zentralkanal wandern / 22 /. Rißauflösungen wurden auch in out-of-pile-Versuchen mit oxidischen Brennstoffen beobachtet (Abschnitt 5.1 dieser Arbeit und / 7 /, / 23 /). Diese Experimente haben gezeigt, daß die Rißauflösungen bei Temperaturen über 2500 K in weniger als 1 Stunde ablaufen, was sehr kurz ist, im Vergleich mit den Restrukturierungs- und Bestrahlungszeiten des Brennstoffs. Diese schnelle Rißausheilung wird vor allem durch Verdampfungs-Kondensations-Vorgänge des Brennstoffs bewirkt, die wegen des beträchtlichen Dampfdrucks von (U, Pu)-Mischoxid (einige Torr oberhalb von 2500 K) mit einem deutlichen Massentransport verbunden sind. Beispiele für diesen Verdampfungs-Kondensations-Transport sind die Abbildungen 27 und 28.

Abb. 27 zeigt die Rißausheilung in einer Probe aus (U, Pu) O<sub>1.98</sub>, die eine Stunde in einem radialen Temperaturgradienten von 1800 - 3000 K geheizt wurde / 24 /. Die beiden schon aufgelösten Risse in der Bildmitte entstanden beim Aufheizen des Mischoxids, während die frischen Risse erst beim Abkühlen auftraten. Wie die Richtung der Porenwanderung zeigt, waren die beiden aufgelösten Risse senkrecht zum Temperaturgradienten orientiert. Abb. 28 / 24 / zeigt dagegen einen Riß, der parallel zum

Abb. 27

Beispiel einer Rißausheilung in (U, Pu)-Mischoxid / 24 /. Die Probe wurde 1 Stunde im Temperaturgradienten gegliht (1800 bis 3000 K). Die zwei schon deutlich in einzelne Poren aufgelösten Risse entstanden während des Aufheizens. Sie waren senkrecht zum Temperaturgradienten orientiert.

Die frischen Risse links oben und rechts unten entstanden während des Abkühlens.

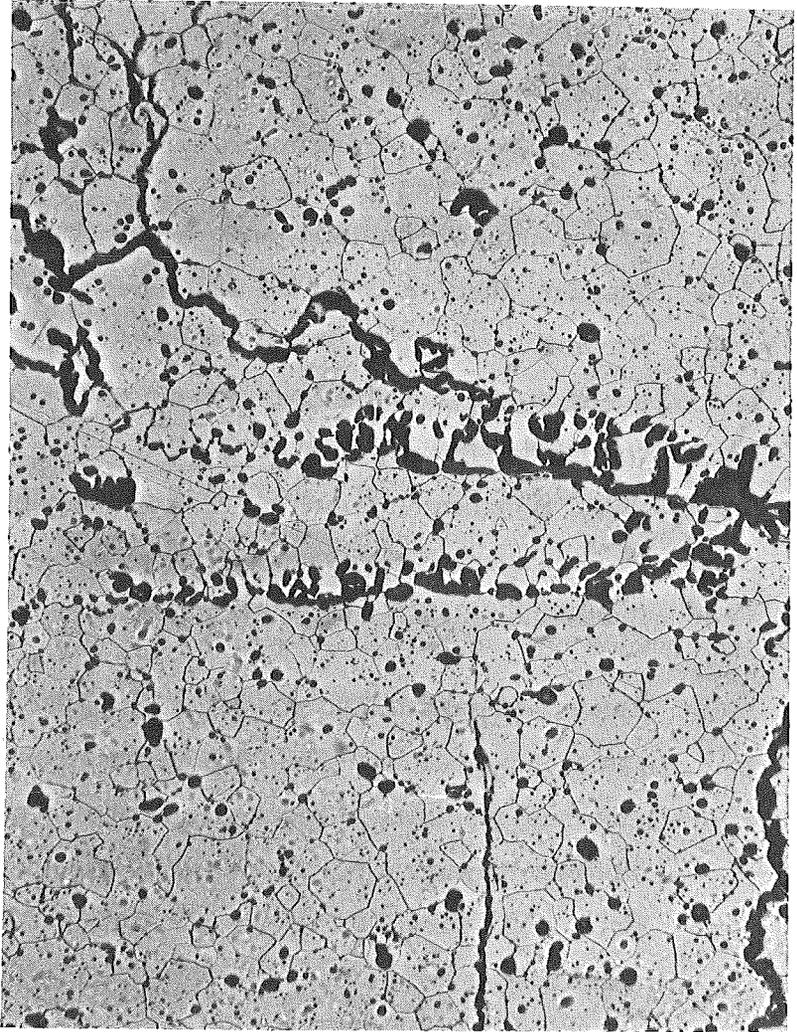


Abb. 28

Riß in (U, Pu)-Mischoxid parallel zum Temperaturgradienten. Auch bei dieser Orientierung besteht die Tendenz, den Riß durch Verdampfungs-Kondensations-Vorgänge in einzelne Hohlräume zu zerlegen.

Temperaturgradienten verläuft. Man sieht, daß auch bei dieser Orientierung die Tendenz besteht, den Riß durch Verdampfung und Kondensation von Brennstoff in einzelne Hohlräume zu zerlegen.

Dieser experimentelle Befund wird von theoretischen Untersuchungen gestützt. Olander / 25 / hat den Materialtransport in Rissen anhand der 2-dimensionalen Diffusionsgleichung berechnet und gefunden, daß selbst in einem weiten Spalt mit einem Breiten - zu Längenverhältnis von 1:5 der Brennstoffdampf auf den ersten 20 % der Spaltlänge kondensiert. Dies deutet darauf hin, daß Brennstoffrisse nahe an ihrem heißen Ende zudampfen und sie keinen weitreichenden Transportweg für die Gasdiffusion von Uran oder Plutonium darstellen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß offene Herstellungsporositt und auch Spannungsrisse in den heißen inneren Brennstoffzonen ( $T > 2000$  K) innerhalb von Stunden zudampfen. Dagegen muß in den kälteren Brennstoffbereichen erst bei höheren Abbränden mit einer Verdichtung des Brennstoffs gerechnet werden. Deshalb erscheint eine radiale U-Pu-Entmischung über Risse oder offene Porosität nur in den äußeren Brennstoffbereichen möglich. Dies steht im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen, die gerade in den Randbereichen eine unveränderte Plutoniumkonzentration und in den heißen inneren Zonen eine U-Pu-Entmischung zeigen.

Die physikalische Grundlage der Rißmodelle zur Berechnung der radialen Uran-Plutonium-Entmischung, nämlich das dauerhafte Bestehen eines Netzes von gasgefüllten Transportwegen mit hinreichend großen Querschnitten im (U, Pu)-Mischoxid, ist somit nicht gegeben.

#### c) Porenmodelle

Ein weiterer Versuch, die radiale U-Pu-Entmischung durch einen Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus zu beschreiben, stellt das Porenwanderungs-Modell von Lackey, Homan und Olson dar / 26 /. Die Grundlage dieses Modells ist die Wanderung von Poren im Temperaturgradienten

des Brennstabs durch Verdampfung von Brennstoff auf der heißen und Kondensation auf der kalten Seite der Pore.

Zur Berechnung der radialen U-Pu-Entmischung wird der Brennstabquerschnitt in 30 Ringzonen aufgeteilt. Aus dem bekannten radialen Temperatur- und Sauerstoffprofil im Brennstab wird die Porenwanderungsgeschwindigkeit in jeder Zone berechnet. Daraus ergibt sich für jede Zone die Zahl der in einem Zeitintervall  $\Delta t$  ein- und ausgewanderten Poren. Die damit verbundene Porositätsänderung ist einer Massenänderung äquivalent. Aus der Massenänderung einer Zone berechnen Lackey et al. dann eine Änderung im Pu/(U+Pu)-Verhältnis des Mischoxids in dieser Zone, indem sie dem während der Zeit  $\Delta t$  zugefügten (oder entfernten) festen Mischoxid das Pu/(U+Pu)-Verhältnis der Gasphase zuordnen. Da dieses sich von dem der festen Phase unterscheidet, ist die Massenverschiebung mit einer Änderung des Plutonium-Gehalts in der Zone verbunden. Die Pu-Konzentration einer jeden Zone erreicht einen stationären Wert, wenn die Porenverteilung abgeschlossen ist. Das mit diesem Modell berechnete stationäre Plutoniumprofil in stöchiometrischem Mischoxid zeigt in den äußeren Brennstabzonen den Verlauf der experimentell gefundenen Profile, allerdings ergeben sich in der Nähe des Zentralkanals unrealistisch hohe Plutoniumkonzentrationen nahe bei 100 %.

Der Grund hierfür liegt darin, daß in dem Modell ein aus einer Zone ausgewandelter Hohlraum durch eine Brennstoffmenge gleichen Volumens ersetzt wird, dessen Pu/(U+Pu)-Verhältnis mit dem der Gasphase in dieser Zone identisch ist. Dies ist nur dann zutreffend, wenn das Kondensat, das sich während der Porenwanderung an der kalten Seite niederschlägt, stets die Zusammensetzung der Gleichgewichtsdampfphase des Ausgangsmischoxids hat. Wie die Rechnungen in Abschnitt 3.2 aber gezeigt haben, ist das nicht der Fall, weil die heiße Seite der durch Verdampfung und Kondensation von Brennstoff wandernden Pore diejenige Zusammensetzung annimmt, bei der das Mischoxid kongruent verdampft. Deshalb überschätzt das benutzte Verfahren den Entmischungsbeitrag einer Pore, die aus einer

Zone auswandert. Dieser Beitrag wird durch den ebenfalls zu großen Beitrag der einwandernden Poren teilweise kompensiert, so daß das Ergebnis in den äußeren Brennstoffbereichen in die richtige Größenordnung kommt. In den inneren Brennstoffzonen dagegen, wo wegen des abnehmenden Temperaturgradienten wesentlich mehr Poren ein- als auslaufen, entstehen unrealistisch hohe Plutoniumkonzentrationen.

Insgesamt ist zu sagen, daß das geschilderte Rechenmodell von Lackey et al. / 26 / wegen der unberücksichtigten Veränderungen der verdampfenden Porenoberfläche nur eine phänomenologische Beschreibung der radialen Uran-Plutonium-Entmischung gestattet. Dies gilt auch für die übrigen Modelle zur radialen U-Pu-Entmischung / 17, 18, 19 /, bei denen die Konzentrationsänderungen an der verdampfenden Oberfläche ebenfalls nicht beachtet werden.

Auf diese Änderungen der Oberflächenzusammensetzung während des Verdampfungsprozesses und auf den damit verbundenen Entmischungseffekt beim Verdampfungs-Kondensations-Transport eines Hohlraums hat zuerst G. Schumacher hingewiesen / 7 /. Schumacher hat weiterhin eine qualitative Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Plutonium-Konzentration vor und hinter einer wandernden Pore gegeben und insbesondere die Einstellung eines stationären Plutonium-Profiles vor der Pore aufgezeigt. Olander / 25 / hat, mit einer Reihe von Vereinfachungen, die Form des stationären Plutonium-Profiles vor der wandernden Pore berechnet.

Im folgenden Abschnitt dieser Arbeit wird mit dem unter 3.2 berechneten Entmischungseffekt der Gesamteffekt in einem Brennstab berechnet, der durch den Verdampfungs-Kondensations-Transport von (U, Pu)-Mischoxid in wandernden Hohlräumen verursacht wird.

#### 4.2.2 Berechnung des Gesamtentmischungseffekts in einem bestrahlten Brennstab

In diesem Abschnitt soll der Entmischungseffekt berechnet werden, der von der Gesamtheit der in einem Brennstab wandernden Poren hervorgerufen wird. Die Wanderung der Poren im radialen Temperaturgradienten

des Brennstabs ist mit einer Vielzahl von orts- und zeitabhängigen Prozessen verbunden, die sich außerdem gegenseitig beeinflussen. Deshalb ist man bei der Berechnung des Gesamtentmischungseffekts wandernder Poren gezwungen, vereinfachende Annahmen zu treffen, um zu praktischen Ergebnissen zu kommen. Um die später dargelegten Annahmen plausibel machen zu können, ist es zunächst nötig, die Vorgänge zu schildern, die bei der Umstrukturierung des Brennstoffs ablaufen und von Interesse für das hier behandelte Problem sind.

a) Vorgänge im Brennstab während der Bestrahlung

Oxidische Kernbrennstoffe werden üblicherweise mit 5 - 20 % Leervolumen hergestellt, um eine Speicherung von Spaltgas zu ermöglichen. Dieses Leervolumen, das vor allem aus Hohlräumen und etwas offener Porosität besteht, ist zu Beginn der Bestrahlung gleichmäßig im Brennstoff verteilt. Die Herstellungsporen, die in erster Näherung als kugelförmig betrachtet werden können, haben Radien zwischen etwa 0.05 und 10  $\mu\text{m}$ . Dabei sind kleinere Poren häufiger als große. Abb. 29 zeigt als Beispiel eine von Treibs / 34 / anhand von Schlibfbildern gemessene Porengrößenverteilung in unbestrahltem Uran-Plutonium-Mischoxid.

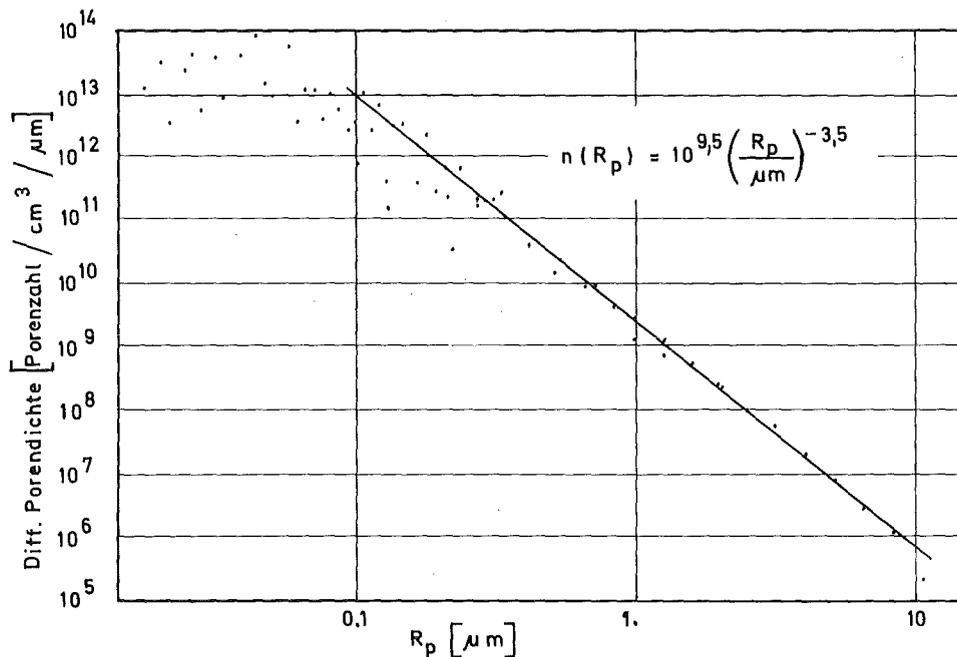


Abb. 29 Gemessene Porengrößenverteilung in unbestrahltem (U, Pu)-Mischoxid / 34 / .

Bei der Auswertung der Schlifffbilder wurde für die Poren Kugelform angenommen.

Neben der Herstellungsporösität des Brennstoffs ist im Brennstab als weiteres Leervolumen der Ringspalt zwischen Brennstoff und Hülle enthalten. Seine Breite beträgt um die  $100 \mu\text{m}$ , was einer Brennstoffporösität von einigen Prozent äquivalent ist.

Während der Bestrahlung werden Teile des insgesamt im Brennstab enthaltenen Leervolumen durch verschiedene Prozesse zur Stabmitte verlagert. Schon beim ersten Aufheizen und bei allen folgenden größeren Änderungen der Reaktorleistung entstehen Spannungsrisse im Brennstoff. Wie schon im vorhergehenden Abschnitt erläutert wurde, heilen diese Risse bei Temperaturen oberhalb von etwa  $2000 \text{ K}$  dadurch aus, daß sie sich in einzelne Hohlräume auflösen, die dann im Temperaturgradienten zur heißen Stabmitte wandern / 22 /. Durch diesen Vorgang wird ein Teil des Ringspaltvolumens zur Stabmitte verlagert, was zur Entstehung eines Zentralkanals beiträgt / 29 /.

Einen weiteren Beitrag zur Bildung eines Zentralkanals liefert die im Brennstoff selbst enthaltenen Hohlräume. Während die aus Rissen entstandenen, relativ großen Poren überwiegend durch den Verdampfungs-Kondensations-Transport von Brennstoff wandern, kommt bei den kleineren Herstellungsporen auch die Wanderung durch Oberflächendiffusion in Betracht. Welcher der beiden Transportmechanismen dominiert, hängt von der Temperatur, dem Temperaturgradienten und vor allem von der Porengröße ab. Als grober Richtwert kann gelten, daß der Verdampfungs-Kondensations-Transport die Oberflächendiffusion bei Poren überwiegt, deren Radius größer als etwa  $2,5 \mu\text{m}$  ist / 15 /. Dieser Richtwert ergibt sich unter der Annahme, daß die unbekannte Transportwärme für die Oberflächendiffusion  $Q_s^*$ , die kleiner oder gleich der Aktivierungsenergie für Oberflächendiffusion  $Q$  sein kann / 14 /, den maximal möglichen Wert  $Q$  aufweist. Ist  $Q_s^*$  kleiner als  $Q$ , dann dominiert der Verdampfungs-Kondensations-Transport auch bei kleineren Porenradien.

Unabhängig davon, welcher Transportmechanismus überwiegt, wandern die Herstellungsporen im Temperaturgradienten in Richtung zur Stabmitte. Ihre Wanderungsgeschwindigkeit ist wegen des ortsabhängigen Temperaturgradienten eine Funktion des Orts. Dadurch wird auch die Zahl der im Brennstoff enthaltenen Poren während der Bestrahlung eine Funktion von Ort und Zeit.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß der für die Wanderung wirksame Temperaturgradient innerhalb der Pore wegen der kleineren Wärmeleitfähigkeit in der gasgefüllten Pore größer ist als der Temperaturgradient in der dichten Brennstoffmatrix. Das Verhältnis von Poren- zu Matrixtemperaturgradient hängt von der Porenform ab. Berechnungen ergaben für kugelförmige Poren einen Faktor nahe 1,5 / 33, 36 / und für linsenförmige (große Achse senkrecht zum Temperaturgradienten orientiert) sogar einen Faktor 4 / 33 /. Die Berechnung der Porenwanderung wird weiterhin dadurch kompliziert, daß Poren ihre Form während der Wanderung verändern können.

Abgesehen von den in erster Näherung kugelförmigen Sinterporen entstehen linsenförmige Poren, deren mittleres Verhältnis der Durchmesser parallel und senkrecht zum Temperaturgradienten bei etwa 1 : 2 liegt / 22 / und die während der Wanderung formstabil sind. Weiterhin beobachtet man längliche, in Richtung des Temperaturgradienten orientierte Poren mit einem mittleren Achsenverhältnis von 2 : 1 / 22 /. Wesentlich länger geformte Hohlräume sind instabil und lösen sich während ihrer Wanderung in kleinere Poren auf, wie aus den Schliffbildern kurzzeitig bestrahlter Brennstäbe hervorgeht / 48 /.

Während der Wanderung ändert sich auch die Größenverteilung der Poren. Wie Untersuchungen an kurzzeitig bestrahlten  $\text{UO}_2$ -Proben gezeigt haben, werden Sinterporen bis zu  $0,5 \mu\text{m}$  Durchmesser schon nach weniger als 0,1 Atomprozent Abbrand aufgelöst / 27, 28 /. Man vermutet, daß hierfür

Spaltbruchstücke verantwortlich sind, die längs ihres Abbremsweges liegende Leervolumina in Form von Gitterdefekten oder Leerstellen in der Matrix verteilen. Dieses dispergierte Leervolumen kann von später durchlaufenden größeren Poren wieder aufgenommen werden. Die Porengrößenverteilung wird weiterhin dadurch verändert, daß kleine Poren bei ihrer Wanderung an Korngrenzen oder Versetzungen haften bleiben können. Sie vereinigen sich dort mit anderen Poren, bis eine kritische Größe erreicht ist, bei der die vom Temperaturgradienten erzeugte treibende Kraft größer ist als die Rückhaltekraft der Korngrenze oder Versetzung. Dieser kritische Radius liegt nach Berechnungen für  $UO_2$  bei etwa  $0,4 \mu\text{m} / 30 /$ , bei einer Temperatur von 2000 K und einem Temperaturgradienten von 1000 K/cm. Experimentelle Untersuchungen ergaben dagegen (für etwa dieselben Temperaturverhältnisse) wesentlich größere Werte für den kritischen Radius von 2 bis  $5 \mu\text{m} / 31 /$ . Diese Werte werden von dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Porenwanderungsexperiment und dem in / 48 / geschilderten Bestrahlungsversuch gestützt, bei denen die Auswertung der Schlifffbilder gezeigt hat, daß nur sehr wenige der wandernden Poren Radien unter  $3 \mu\text{m}$  aufweisen.

Die kontinuierliche Bewegung der Poren zum Zentralkanal hat eine Verdichtung des Brennstoffs und damit eine Verbesserung seiner Wärmeleitfähigkeit zur Folge. Dadurch ist die Bildung des Zentralkanals mit einer Temperaturabnahme im Brennstoff verbunden, was wiederum die geschilderten Porenwanderungsvorgänge verlangsamt und die anfangs schnell ablaufende Umstrukturierung zu einem immer langsamer fortschreitenden Prozeß macht. Die Umstrukturierung führt schließlich zu einem Zentralkanal im Brennstab, an den sich nach außen eine stark verdichtete Zone mit säulenförmigen, radial orientierten Kristallen anschließt. Es folgt eine Region ungerichteten Kornwachstums und eine Randzone, in der die Ausgangsporosität wegen der dort herrschenden tiefen Temperaturen nahezu erhalten bleibt. Abb. 30 zeigt als Beispiel eine gemessene radiale Porositätsverteilung nach etwa 4 % Abbrand / 22 /. Die Zunahme der Porosität in der Säulenkristallzone wird dadurch hervorgerufen, daß der

Temperaturgradient und damit auch die Porenwanderungsgeschwindigkeit am Zentralkanal auf den Wert Null absinken.

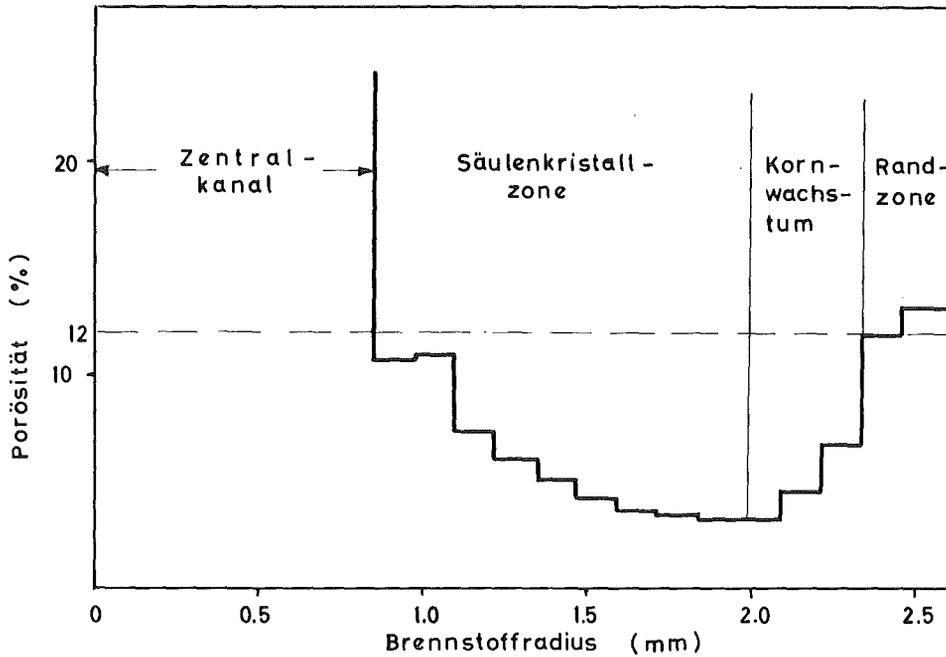


Abb. 30 Gemessene Porositätsverteilung in einem bestrahlten Brennstab (Stababschnitt MOL-7A-1-5 / 22 /)

Ausgangsporosität des Brennstoffs	12 %
Stableistung	440 W/cm
Abbrand	ca. 4 Atom %

Das am Ende der Bestrahlung vorhandene Zentralkanalvolumen ist in erster Näherung gleich dem Gesamtvolumen aller Hohlräume, die zur Stabmitte gewandert sind. Für eine genauere Leervolumenbilanz muß allerdings der axiale Transport von Brennstoff im Zentralkanal und das Spaltgasswellen des Brennstoffs berücksichtigt werden.

Der axiale Brennstofftransport beruht auf dem axialen Temperaturgradienten, der in Reaktorbrennstäben in der Größenordnung von 10 K/cm liegt. Durch einen Verdampfungs-Kondensations-Prozeß kann Brennstoff von heißen mittleren Stababschnitten zu den kälteren Enden der Brennstoffsäule verlagert werden, was mit einer Temperaturabnahme in der Mitte und einer Temperaturerhöhung an den Enden des Brennstabs verbunden ist. Wenn sich die Zentralkanaloberfläche längs einer Isothermen ausgebildet

hat, kommt dieser Prozeß weitgehend zum Stillstand. Aus experimentellen Untersuchungen zur Leervolumenbilanz in bestrahlten (U, Pu)-Mischoxid-Brennstäben / 22, Fig. 35 / ist allerdings zu schließen, daß das Zentralkanalvolumen bei den üblichen Stableistungen zwischen 400 und 500 W/cm durch den axialen Transport um nicht mehr als 10 - 15 % verändert wird.

Der zweite Prozeß, der das Zentralkanalvolumen beeinflußt, ist das Schwellen des Brennstoffs (vor allem in der dichten Säulenkristallzone) durch die Einlagerung von festen Spaltprodukten. Das Brennstoffschwellen, durch das eine Verkleinerung des Zentralkanalvolumens eintritt, nimmt mit dem Abbrand zu. Für die Schwellrate  $\Delta V/V$  werden Werte um 0,8 % / 41 / pro % Abbrand angegeben.

Die geschilderten Veränderungen im Brennstab während der Bestrahlung haben zur Folge, daß die von wandernden Poren bewirkte Plutonium-Entmischung im Brennstab eine komplizierte Funktion von Ort und Zeit ist. Die umfassende Berechnung dieses Vorgangs erfordert einen großen numerischen Rechenaufwand, der über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen würde. Das Ziel dieser Arbeit ist zunächst, mit Hilfe des in Abschnitt 3.2 berechneten Entmischungseffekts eines einzelnen wandernden Hohlraums abzuschätzen, welche radiale U-Pu-Entmischung von der Gesamtheit aller Poren, die während der Umstrukturierung zur Stabmitte gewandert sind, hervorgerufen wird.

#### b) Abschätzung des Gesamtentmischungseffekts wandernder Poren

Auf Grund der geschilderten Vorgänge während der Bestrahlung wird die Abschätzung des Gesamtentmischungseffekts, der sich am Ende der Umstrukturierung durch die ausgewanderten Poren ergeben hat, mit den folgenden Annahmen durchgeführt:

##### 1. Zeitabhängigkeit des Temperaturprofils

Die Bildung des Zentralkanals bewirkt eine Änderung der Temperatur, vor allem in den inneren Brennstoffzonen. Dadurch ändert sich das

Transportvermögen der wandernden Poren während der Bestrahlung vor allem in den inneren Brennstoffregionen. Wie aber die folgenden Beispiele zeigen, bringen die zuerst in der Stabmitte einlaufenden Poren aus den inneren Brennstabzonen nur einen geringen Entmischungseffekt. Der Hauptbeitrag wird von den langsameren, außen startenden Hohlräumen, die gegen Ende der Umstrukturierung am Zentralkanal eintreffen, geleistet. Daher wird für die Abschätzung des Gesamteffekts die Temperaturverteilung benutzt, die gegen Ende der Umstrukturierung vorliegt und in Abb. 34 dargestellt ist. (Durch diese Näherung wird der Gesamtentmischungseffekt leicht überschätzt.)

2. Porengröße

Es wird angenommen, daß die wandernden Poren Radien zwischen  $1 \mu\text{m}$  ( $R_p^{\min}$ ) und  $10 \mu\text{m}$  ( $R_p^{\max}$ ) haben und ihre Größenverteilung Abb. 29 entspricht.

3. Porenform

Alle Poren sind kugelförmig; ein Viertel ihrer Oberfläche ( $\pi R_p^2$ ) ist für den Plutoniumtransport wirksam.

4. Transportmechanismus

Die Poren wandern durch den Verdampfungs-Kondensations-Transport von Brennstoff. Diese Annahme ist weitgehend erfüllt, weil, wie vorne dargelegt wurde, der größte Teil der wandernden Poren Radien über  $3 \mu\text{m}$  aufweist / 48 /.

5. Transportvermögen einer Pore

Das Transportvermögen  $K$  einer wandernden Pore ist gegeben durch  $K = \Delta c_{Pu} \cdot D/v$  (Abschnitt 3.2). Es kann sich längs des Weges der Pore auf den am jeweiligen Ort  $r$  geltenden Wert von  $K(r)$  einstellen.

6. Temperaturgradient in der Pore

Für den Temperaturgradient innerhalb der Pore wurde das Doppelte des Matrixtemperaturgradienten angenommen, um den Beitrag linsenförmiger Poren überschlagsmäßig zu berücksichtigen. (Diese Annahme ist für den berechneten Entmischungseffekt unkritisch, denn das

Transportvermögen  $K = \Delta c_{Pu} \cdot D/v$  ist unabhängig von der Überhöhung des Temperaturgradienten, weil  $\Delta c_{Pu}$  und  $v$  proportional zum Temperaturgradienten in der Pore sind.)

7. Gesamtvolumen der zur Stabmitte gewanderten Poren

Das gesamte Leervolumen aller ausgewanderten Poren ( $V_{1\text{leer}}$ ) ist gleich dem Volumen des nach der Bestrahlung vorhandenen Zentralkanals, vermehrt um das Schwellvolumen der Säulenkristallzone von 0,8 % pro % Abbrand. (Axiale Massentransporte werden vernachlässigt)

8. Herkunft der ausgewanderten Poren

Der Beitrag jeder ringförmigen Brennstoffzone mit Radius  $r$  und mit der Dicke  $dr$  (Abb. 31) zu dem Gesamtleervolumen  $V_{1\text{leer}}$  ist proportional zur Verdichtung  $p$ , die diese Zone während der Bestrahlung erfahren hat. Die Verdichtung  $p$  ist ortsabhängig, wie am Beispiel von Abb. 30 zu sehen ist. Für die Rechnung wurden die  $p(r)$ -Werte benutzt, die sich anhand von Abb. 30 aus der Differenz der Ausgangsporosität und der am Ende der Bestrahlung gemessenen Porosität ergeben (Abb. 32) (Durch diese Annahme wird der Entmischungseffekt etwas unterschätzt, weil die aus Rissen entstandenen Poren vorwiegend in den äußeren Brennstoffzonen starten, wo das Transportvermögen größer ist als in den inneren Zonen.)

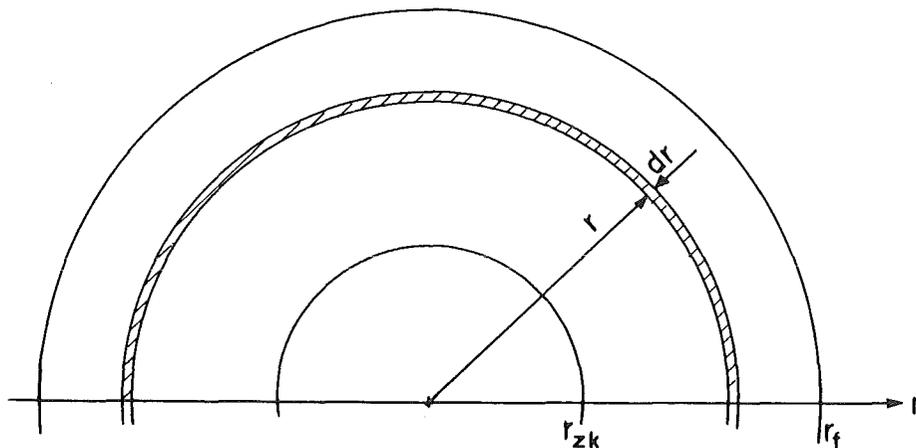


Abb. 31 Volumenelement im Stab

$r_{zk}$  = Zentralkanalradius  
 $r_f$  = Brennstoffradius

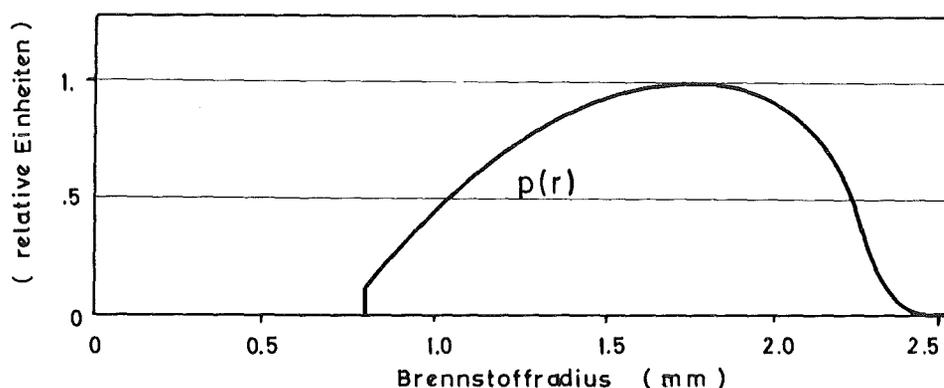


Abb. 32 Für die Rechnung benutzte ortsabhängige Verdichtung des Brennstoffs am Ende der Bestrahlung (entnommen aus Abb. 30)

Die Zahl der Plutonium-Atome, die sich am Ende der Umstrukturierung in einem zylindersymmetrischen Volumenelement  $2\pi r dr$  befinden, setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

1. den Plutonium-Atomen, die auf Grund der homogenen Ausgangs-Plutoniumverteilung zu Beginn der Bestrahlung im Volumenelement enthalten sind,
2. den Plutonium-Atomen, die von Poren mitgeführt wurden, die im betrachteten Volumenelement gestartet sind und es verlassen haben, (dieser Beitrag ist negativ) und
3. den Plutonium-Atomen, die von der Gesamtheit aller durchlaufenden Poren im betrachteten Volumenelement abgelagert wurden. Dieser Beitrag ist positiv, wenn das Transportvermögen der Poren beim Eintritt in das Volumenelement größer ist als beim Austritt.

Die mathematische Formulierung dieser drei Beiträge wird mit Hilfe der Größen  $c_{\text{Pu}}^0$ ,  $K_0$  und  $n_{\text{aus}}$  vorgenommen, die folgende Bedeutung haben:

- $c_{\text{Pu}}^0$  ist die Pu-Konzentration im frischen Brennstoff.  $[\text{Pu-Atome/cm}^3]$

- $K_0$  ist die Zahl der Pu-Atome, die von einer Pore mit dem Radius  $R_p = 1 \mu\text{m}$  pro  $\mu\text{m}^2$  Porenoberfläche transportiert wird.

Die Angabe des Porenradius  $R_p$  ist erforderlich, weil das Transportvermögen  $K = \Delta c_{\text{Pu}} \cdot D/v$  einer Pore proportional zum Porenradius  $R_p$  ist. Wie in Abschnitt 3.2 gezeigt wurde, hängt das Transportvermögen einer wandernden Pore in einem Brennstab von der Temperaturdifferenz in der Pore und deshalb auch vom Brennstoffradius  $r$  ab. Die beiden Variablen  $r$  und  $R_p$  können separiert werden:

$$K(r, R_p) = \Delta c_{\text{Pu}}(r, R_p) \cdot D(r)/v(r) = R_p \cdot K_0(r)$$

$K_0(r)$  hat die Dimension: transportierte Pu-Atome/ $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}$ . Es kann mit dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen numerischen Programm aus dem radialen Profil der Temperatur und der Plutoniumvalenz berechnet werden.

- $n_{\text{aus}}$  Mit  $n_{\text{aus}}$  wird die Zahl der Poren bezeichnet, die während der Bestrahlung aus  $1 \text{ cm}^3$  Brennstoff ausgewandert ist. Diese Zahl ist wegen der ortsabhängigen Verdichtung  $p(r)$  des Brennstoffs eine Funktion von  $r$ . Da das Transportvermögen  $K$  einer wandernden Pore vom Porenradius abhängt, muß auch die Größe der auswandernden Poren berücksichtigt werden. Mit der Porengrößenverteilung aus Abb. 29 und mit den  $p$ -Werten aus Abb. 32 erhält man für  $n_{\text{aus}}$  die folgende Abhängigkeit von den Variablen  $r$  und  $R_p$ :

$$n_{\text{aus}}(r, R_p) = A \cdot p(r) \cdot R_p^{-3,5}$$

Der Normierungsfaktor  $A$  ergibt sich aus der Forderung, daß die Summe der Volumina, aller aus dem Brennstoff ausgewanderten Poren, gleich dem Gesamtleervolumen  $V_{\text{leer}}$  sein muß:

$$V_{\text{leer}} = \int_{r_{zk}}^{r_f} \int_{R_p^{\min}}^{R_p^{\max}} A \cdot p(r) \cdot R_p^{-3,5} \cdot \frac{4}{3} \pi R_p^3 \cdot dR_p \cdot 2\pi r dr$$

Dies läßt sich auch in die folgende, später noch benötigte Form bringen:

$$V_{\text{leer}} = \pi \cdot A \int_{R_p^{\min}}^{R_p^{\max}} R_p^{-\frac{1}{2}} dR_p \cdot \frac{8\pi}{3} \int_{r_{zk}}^{r_f} p(r) r dr \quad (20)$$

Die Dimension von  $n_{\text{aus}}$  lautet: ausgewanderte Poren/cm<sup>3</sup>/μm

Mit diesen Größen werden die drei oben genannten Beiträge zur Zahl der Plutonium-Atome in einem ringförmigen Volumenelement formuliert.

Damit ergibt sich für die Zahl der Plutoniumatome  $dN_{\text{Pu}}$  in einem Volumenelement der Höhe 1 cm :

$\frac{\text{Pu-Atome}}{\text{cm Stab}}$	$\frac{\text{Pu-At.}}{\text{cm}^3}$	$\frac{\text{cm}^3}{\text{cm Stab}}$	$\frac{\text{transportierte Pu-Atome}}{\text{Fläche}}$	·	$\frac{\text{Fläche}}{\text{Pore}}$	·	$\frac{\text{ausgewanderte Poren}}{\text{cm}^3 \text{ Brennstoff}}$	$\frac{\text{cm}^3}{\text{cm Stab}}$
$dN_{\text{Pu}}(r)$	$= c_{\text{Pu}}^0$	$\cdot 2\pi r dr$	$- K_o(r) \int_{R_p^{\min}}^{R_p^{\max}} R_p$		$\cdot R_p^2 \pi$		$\cdot A p(r) R_p^{-3,5} dR_p$	$\cdot 2\pi r dr$
			$+ \left[ K_o\left(r + \frac{dr}{2}\right) - K_o\left(r - \frac{dr}{2}\right) \right]$		$\int_{R_p^{\min}}^{R_p^{\max}} R_p \cdot \pi R_p^2$		$\int_r^{r_f} A p(r) R_p^{-3,5} \cdot 2\pi r dr dR_p$	
			$\uparrow$ $K_o$ beim Eintritt				$\uparrow$ $K_o$ beim Austritt	
			von einer durchlaufenden Pore im Volumenelement abgeladene				Gesamtzahl aller Poren, die in äußeren Volumenelementen gestartet sind und das Volumenelement bei r durchquert haben	
			$\frac{\text{Pu-Atome}}{\text{Fläche}}$		$\frac{\text{Fläche}}{\text{Pore}}$		$\frac{\text{Poren}}{\text{cm Stab}}$	

Die Plutoniumkonzentration am Ort  $r$  ist dann:

$$\begin{aligned}
 c_{\text{Pu}}(r) &= \frac{dN_{\text{Pu}}(r)}{2\pi r dr} = c_{\text{Pu}}^o - K_o(r) \int_{R_p^{\text{min}}}^{R_p^{\text{max}}} \pi \cdot R_p^{-\frac{1}{2}} dR_p \cdot A p(r) \\
 &\quad + \frac{dK_o(r)}{dr} \cdot \frac{1}{r} \cdot \int_{R_p^{\text{min}}}^{R_p^{\text{max}}} \pi R_p^{-\frac{1}{2}} dR_p \cdot A \int_r^{r_f} p(r) r dr \\
 &= c_{\text{Pu}}^o - \pi \cdot A \cdot \int_{R_p^{\text{min}}}^{R_p^{\text{max}}} R_p^{-\frac{1}{2}} dR_p \cdot \left[ K_o(r)p(r) - \frac{dK_o}{dr} \cdot \frac{1}{r} \int_r^{r_f} p(r) r dr \right]
 \end{aligned}$$

Wenn man den Ausdruck vor der eckigen Klammer mittels Gleichung (20) eliminiert, ergibt sich für die Plutoniumkonzentration am Ort  $r$ :

$$c_{\text{Pu}}(r) = c_{\text{Pu}}^o - \frac{3 V_{\text{leer}} \left[ K_o(r)p(r) - \frac{dK_o}{dr} \cdot \frac{1}{r} \cdot \int_r^{r_f} p(r) r dr \right]}{8\pi \int_{r_{zk}}^{r_f} p(r) r dr} \quad (21)$$

Gleichung (21) zeigt, daß der mit den genannten Annahmen berechnete Gesamtentmischungseffekt wandernder Poren

- proportional zum Gesamtleervolumen  $V_{\text{leer}}$  aller ausgewanderten Poren und
- unabhängig von der Größe der ausgewanderten Poren ist.

Die letztere, zunächst überraschende Tatsache wird durch folgende Überlegung verständlich:

Der Einfachheit halber werde einmal angenommen, daß alle auswandernden Poren den Radius  $R_p$  haben. Dann ist die Zahl der Poren, die das Gesamt-

volumen  $V_{\text{leer}}$  bilden  $n = V_{\text{leer}} / \frac{4}{3}\pi R_p^3$  proportional zu  $R_p^{-3}$ . Die für den Plutoniumtransport wirksame Oberfläche  $f$  einer Pore ist proportional zu  $R_p^2$ , und das Transportvermögen  $K$  einer durch Verdampfungs-Kondensation wandernden Pore ist nach Abschnitt 3.2 proportional zu  $R_p$ . Die Menge des von allen Poren transportierten Plutoniums, die sich aus dem Produkt  $n \cdot f \cdot K$  ergibt, ist dann unabhängig vom Porenradius  $R_p$ .

Daher ist die Porengrößenverteilung der wandernden Poren in dem geschilderten Rechenmodell ohne Einfluß auf den berechneten Gesamtemischungseffekt. Die wesentliche Voraussetzung ist nur, daß alle Poren durch den Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus wandern. Diese Voraussetzung wird von dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Experiment zur Porenwanderung gestützt, das gezeigt hat, daß die Porenwanderungsgeschwindigkeit in etwa unabhängig vom Porenradius ist. Bei der Oberflächendiffusion ist die Porenwanderungsgeschwindigkeit dagegen umgekehrt proportional zum Porenradius. Für einen Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus der Porenwanderung spricht weiterhin die Tatsache, daß der größte Teil der wandernden Poren Radien über  $3 \mu\text{m}$  aufweist, wie die Auswertung der Schlifffbilder aus dem erwähnten Porenwanderungsexperiment und aus kurzzeitig bestrahlten Brennstäben / 22, 48 / ergeben hat.

Mit Gleichung (21) wurde die radiale Uran-Plutonium-Entmischung berechnet, die unter den genannten Annahmen durch den Verdampfungs-Kondensations-Transport von (U, Pu)-Mischoxid innerhalb von wandernden Hohlräumen in einem Brennstab bewirkt wird.

c) Rechenergebnisse für drei Brennstäbe mit unterschiedlichen Ausgangsstöchiometrien

Gleichung (21) wurde für drei Stäbe ausgewertet, deren radiale Uran-Plutonium-Verteilung in Nachbestrahlungsuntersuchungen gemessen wurde und deren Spezifikationen sich nur in der Ausgangsstöchiometrie des Brennstoffs wesentlich unterscheiden. Es handelt sich um die Stabquerschnitte:

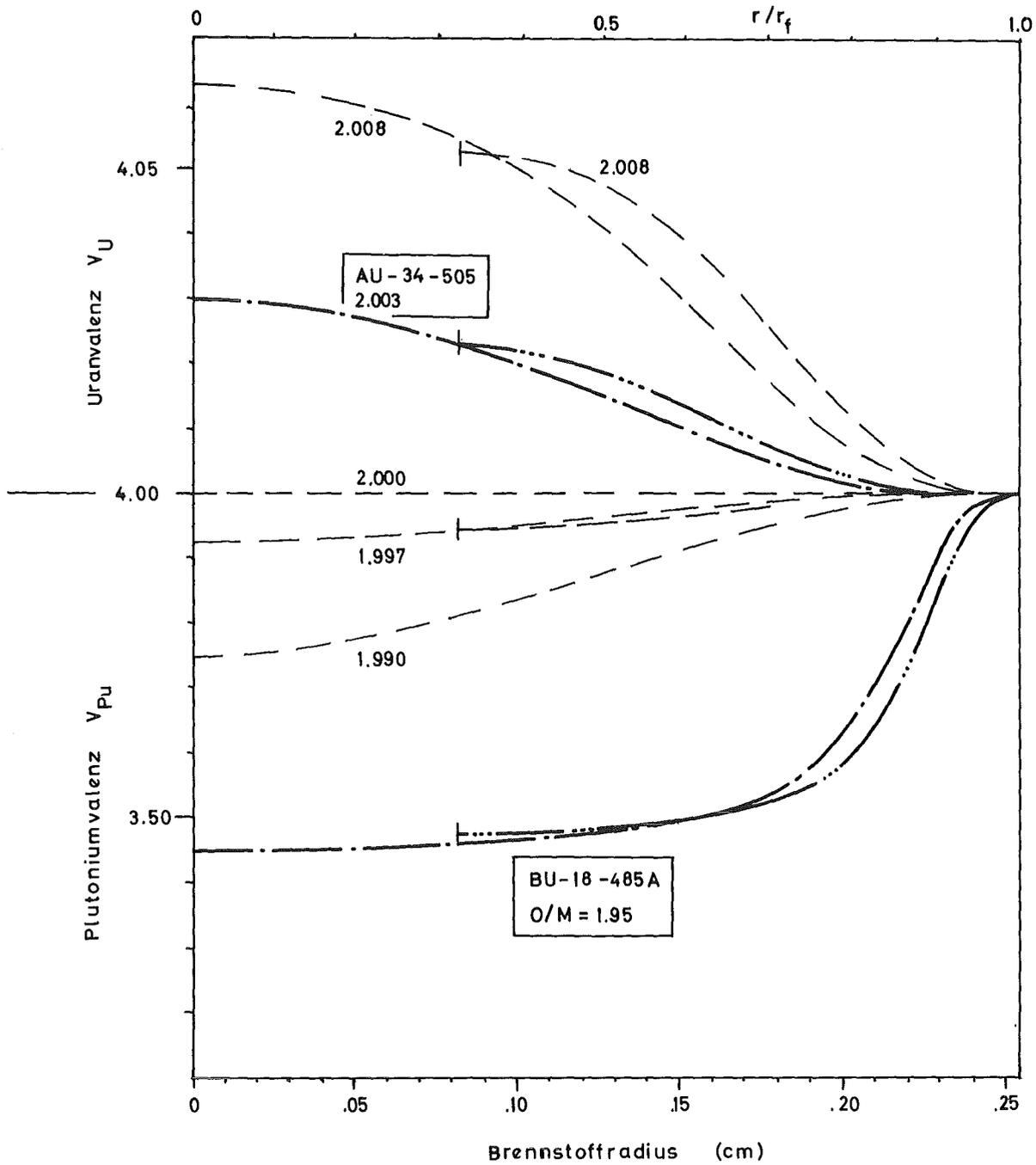
- AU-34-505 des Rapsodie I Bestrahlungsexperiments

- BU-18-485A des Rapsodie I Bestrahlungsexperiments
- S-24 einer Bestrahlung im EL-3 Reaktor

Die Stäbe des Rapsodie I-Bestrahlungsexperiments sind für diese Untersuchung besonders geeignet, weil für sie eine Analyse des U-Pu-Entmischungseffekts durch Thermodiffusion vorliegt / 16 /. Der Stab S-24 weist mit seiner Ausgangsstöchiometrie von 1.90 die niedrigste Stöchiometrie aller bisher bestrahlten und hinterher auf Uran-Plutonium-Entmischung untersuchten Brennstäbe auf. Die Spezifikationsparameter und die Bestrahlungsbedingungen der drei Stäbe sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Aus diesen Daten wurden die radialen Temperatur- und Sauerstoffverteilungen in den Brennstäben zu Beginn und am Ende der Bestrahlung mit numerischen Programmen von Bober und Schumacher berechnet, die in / 38 / beschrieben sind. Dabei wird die radiale Sauerstoffverteilung auf Thermodiffusion zurückgeführt.

Abb. 33 zeigt die berechneten Sauerstoffverteilungen in den Stabquerschnitten AU-34-505 und BU-18-485A. Für die Rechnungen wurden die mittleren O/M-Verhältnisse benutzt, die die Kontrollmessungen von CEA ergeben haben. Diese erneute, genauere O/M-Bestimmung fand statt, weil bei der Interpretation der Nachbestrahlungsuntersuchungen Widersprüche zu den vom Hersteller angegebenen O/M-Werten auftraten / 43 /. Um den Einfluß des mittleren O/M-Verhältnisses des Brennstoffs auf die später berechnete Transportkapazität wandernder Poren deutlich machen zu können, wurde die Anfangsstöchiometrie des Stabes AU-34 zwischen 1.990 und 2.008 variiert.

Mit der radialen Temperatur- und Sauerstoffverteilung aus Abb. 34 bzw. 33 wurde dann das ortsabhängige Transportvermögen einer im Stab AU-34 wandernden Pore nach dem in Abschnitt 3.2 geschilderten Verfahren numerisch berechnet. Abb. 35 zeigt die berechneten Transportvermögen einer Pore mit Radius 1  $\mu\text{m}$  für den Bestrahlungsbeginn und das Ende der Umstrukturierung als Funktion des Brennstoffradius. Das Transportvermögen wurde außer mit dem von Mühling / 43 / empfohlenen mittleren O/M-Verhältnis



**Abb. 33** Berechnete radiale Sauerstoffverteilung durch Thermodiffusion zu Beginn (— . — . —) und am Ende der Umstrukturierung (—...—) in den Stabquerschnitten AU-34-505 und BU-18-485A. Das mittlere O/M-Verhältnis des Stabquerschnitts AU-34-505 wurde zwischen 1.990 und 2.008 variiert, um den Einfluß auf das Transportvermögen zu testen (— — —).

Tabelle 1 Spezifikationsparameter und Bestrahlungsdaten der  
untersuchten Brennstabquerschnitte / 16, 37 /

Stab	AU-34-505	BU-18-485A	S-24
Pu / (U+Pu)-Verhältnis	.28	.28	.20
O / (U+Pu)-Verhältnis zu Beginn der Bestrahlung			
Herstellerangabe	1.99 $\pm$ 0.01	1.965 $\pm$ 0.01	1.90
Kontrollmessung von CEA	2.003 $\pm$ 0.005	1.950 $\pm$ 0.005	
Pellet-Dichte ( % Theor. Dichte)	85	85	82
Pellet-Durchmesser ( mm )	5.08	5.08	5.25
Abbrand ( Atom % )	6.8	6.9	0.66
maximale Stableistung ( W/cm )	456	460	
mittlere Stableistung ( W/cm )	439	443	450
Zentralkanalradius nach Bestrahlung ( mm )	0.816	0.82	0.95

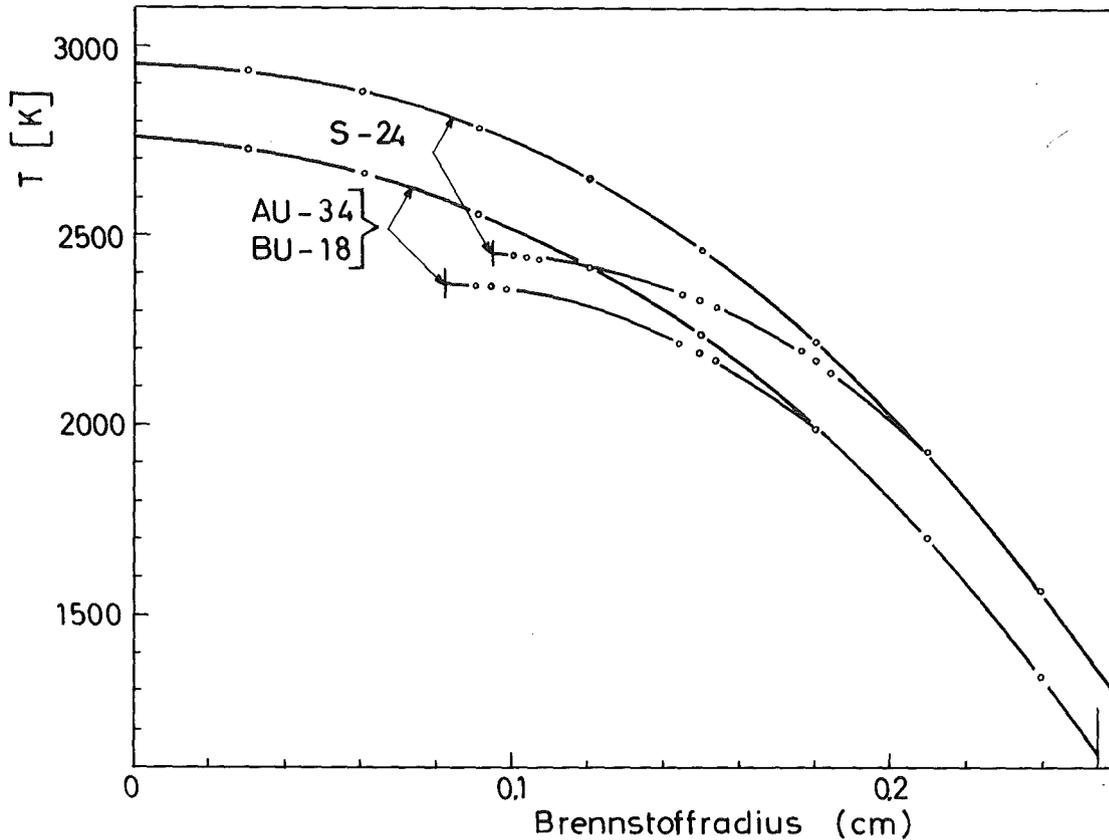


Abb. 34 Berechnete radiale Temperaturprofile in den drei Brennstäben AU-34, BU-18 und S-24 zu Beginn (— · — · —) und am Ende der Umstrukturierung (— · · · —).

von 2.003 auch mit anderen mittleren Stöchiometrien berechnet, um den Einfluß der Brennstoffstöchiometrie auf das Transportvermögen der wandernden Poren deutlich zu machen.

Nach diesen Rechenergebnissen bewirkt die Verringerung des mittleren O/M-Wertes von 2.003 auf 1.990 in den heißen inneren Brennstabzonen eine um den Faktor 10 geringere Transportkapazität. Diese Stöchiometrieabhängigkeit des Transportvermögens verringert sich mit wachsendem Brennstoffradius. Bei gegebenem O/M-Verhältnis nimmt das Transportvermögen einer wandernden Pore auf ihrem Weg zum Zentralkanal (in nahe-stöchiometrischen Mischoxiden) kontinuierlich ab. Das bedeutet, daß die in äußeren Brennstoffzonen startenden langsamen Poren relativ viel Plutonium an ihrem Startort aufnehmen, dieses aber längs ihres Weges

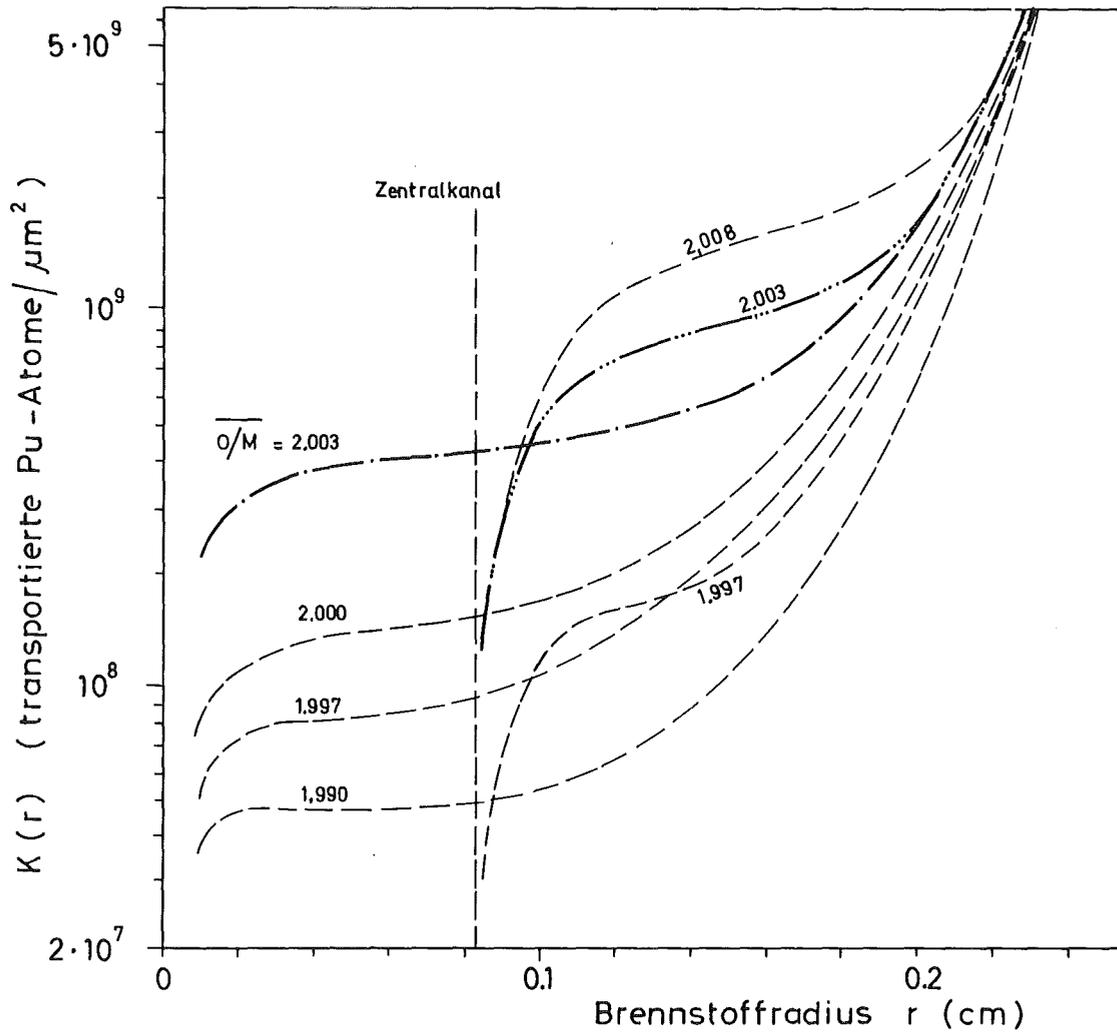


Abb. 35 Berechnetes Transportvermögen  $K$  einer Pore mit Radius  $R_p = 1 \mu\text{m}$  im Stabquerschnitt AU-34-505 als Funktion des Brennstoffradius zu Beginn (— · —) und am Ende der Umstrukturierung (— ... —). Die Ausgangsstöchiometrie des Brennstoffs war laut Kontrollmessung bei C. E. A. 2.003 / 43 /. Um den Einfluß der Brennstoffstöchiometrie auf das berechnete Transportvermögen  $K_0$  zu testen, wurde dieses auch für einige andere mittlere O/M-Verhältnisse berechnet (— — —).

wieder zum großen Teil ablagern. Da die Poren aus den äußeren Brennstabbereichen den Hauptbeitrag zum Gesamteffekt aller Poren liefern und diese aber erst relativ spät am Zentralkanal eintreffen, wurde für die Abschätzung des Gesamteffekts das Transportvermögen benutzt, das gegen Ende der Umstrukturierung im Brennstab besteht.

Die Auswertung von Gleichung (21) mit diesem Transportvermögen ergab die in Abb. 36 dargestellte radiale Plutonium-Verteilung.

Die für den Stabquerschnitt AU-34-505 berechnete Plutoniumanreicherung am Zentralkanal beträgt etwa 6 %. An die relativ schmale Anreicherungszone schließt sich eine um etwa 0,7 % abgereicherte Brennstoffregion an.

Das tiefere Minimum in den Außenbereichen des Brennstabs beruht darauf, daß dort nur relativ wenige Poren durchgewandert sind und längs ihres Weges Plutonium abgelagert haben.

Für die Berechnung des Entmischungseffekts im Stabquerschnitt BU-18-485A wurden die in Abb. 33 und 34 dargestellten Profile der Plutoniumvalenz bzw. der Temperatur für das Ende der Umstrukturierung herangezogen. Bemerkenswert ist, daß bei diesem Stab mit einer Ausgangsstöchiometrie von 1,95 eine Umkehr des Entmischungseffekts in denjenigen inneren Brennstoffzonen auftritt, in denen die Plutoniumvalenz unter etwa 3,5 liegt. Bei Plutoniumvalenzen unter 3,5 verdampft nämlich Plutonium bevorzugt, so daß die heiße Seite einer durch Verdampfung-Kondensations-Transport wandernden Pore an Plutonium verarmt. Poren, die in äußeren Brennstabbereichen starten, reichern also zunächst Plutonium vor ihrer heißen Seite an, geben dies auf ihrem Weg zum Zentralkanal völlig ab, um in den inneren Brennstoffbereichen Uran vor ihrer heißen Seite anzusammeln, das sie dann wegen des am Zentralkanal verschwindenden Temperaturgradienten auch wieder verlieren. Dieser Wechsel der transportierten Substanz hat ein radiales Plutoniumprofil mit mehreren Maxima und Minima zur Folge.

Die Auswertung von Gleichung (21) ergab den in Abb. 37 gezeigten Gesamtentmischungseffekt für wandernde Poren. Man sieht, daß die berechnete

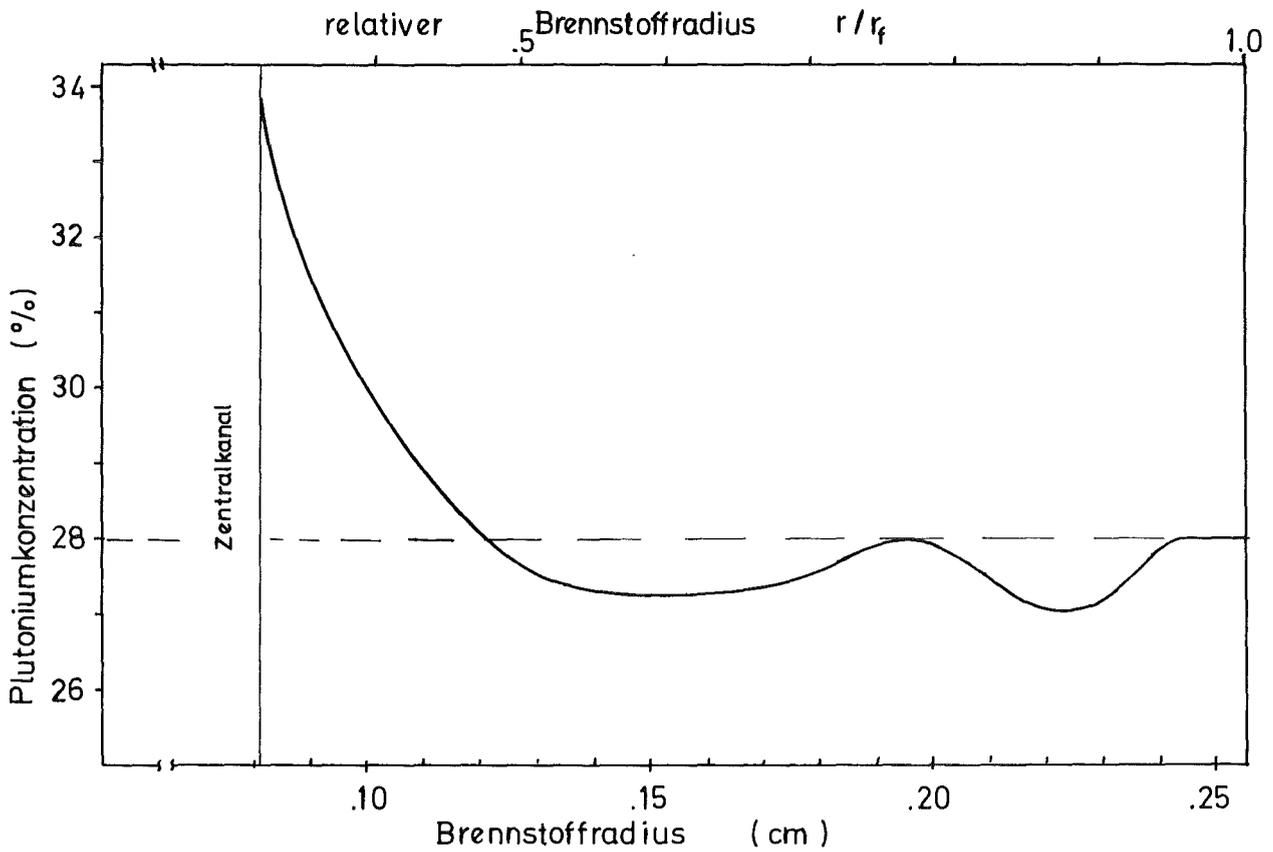


Abb. 36 Berechnete radiale Uran-Plutonium-Entmischung durch wandernde Hohlräume im Stabquerschnitt AU-34-505. Ausgangsstöchiometrie 2, 003.

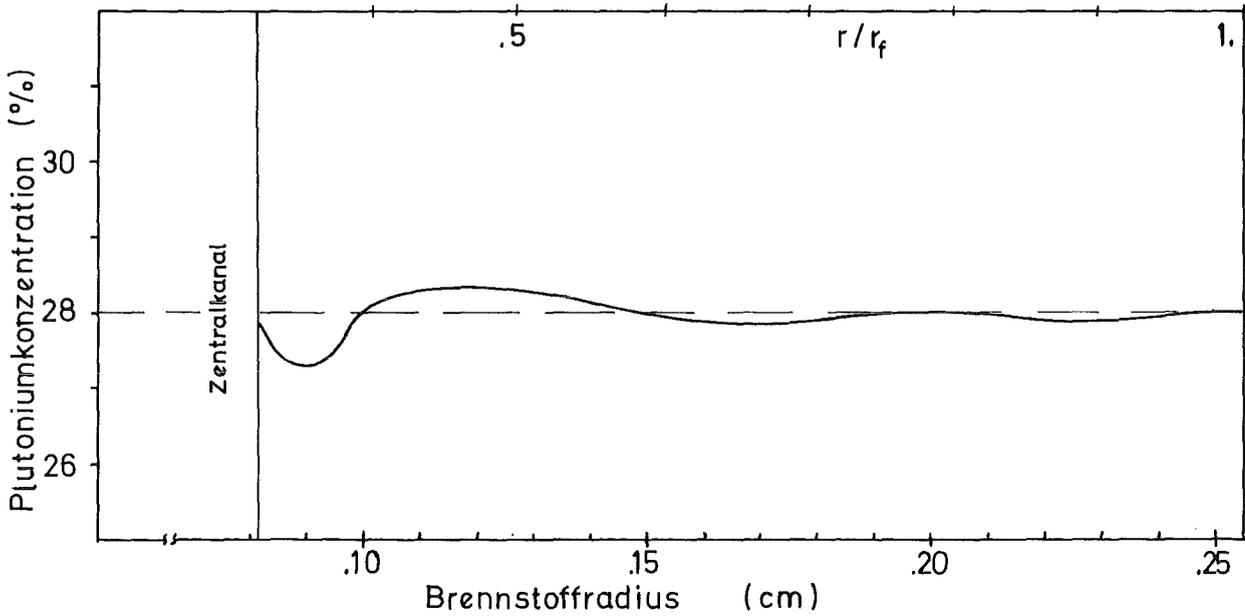


Abb. 37 Berechnete radiale Uran-Plutonium-Entmischung durch wandernde Hohlräume im Stabquerschnitt BU-18-485A. Ausgangsstöchiometrie 1, 95.

Uran-Plutonium-Entmischung im gesamten Stabquerschnitt BU-18-485A kleiner als 0,8 % ist. Somit ist der Gesamtentmischungseffekt, der durch Verdampfung und Kondensation von im Brennstoff wandernden Poren hervorgerufen wird, bei O/M-Verhältnissen des Brennstoffs um 1.95 unbedeutend. Für die Berechnung des Entmischungseffekts im stark unterstöchiometrischen Stab S-24 diente das in Abb. 34 dargestellte Temperaturprofil, das mit einem Vielzonen-Rechenprogramm / 38 / errechnet wurde.

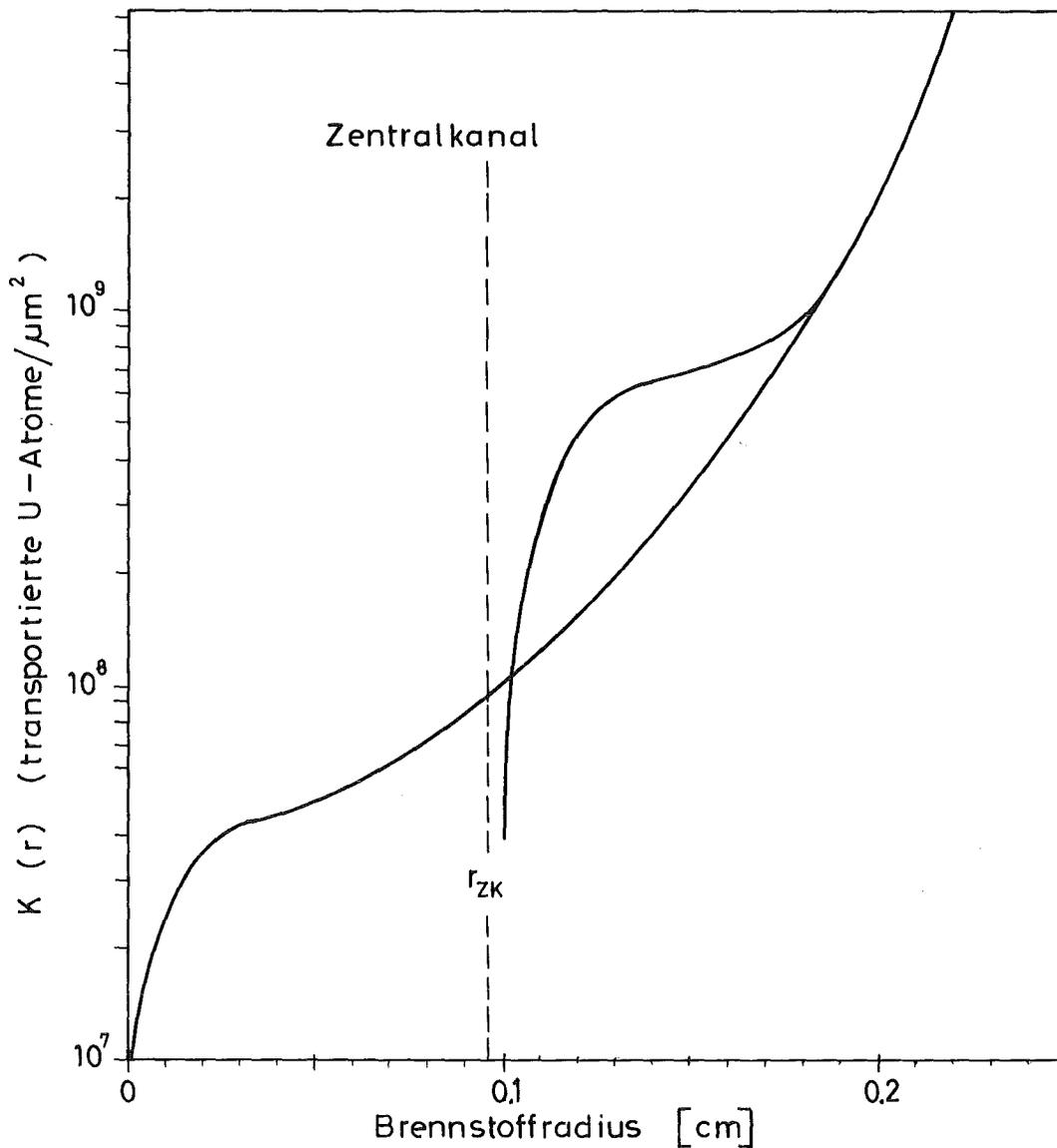


Abb. 38 Berechnetes Transportvermögen  $K$  einer wandernden Pore mit Radius  $R_p = 1 \mu\text{m}$  im Stab S-24 als Funktion des Brennstoffradius zu Beginn und am Ende der Umstrukturierung

Für die Plutoniumvalenz wurde, unabhängig vom Radius, der konstante Wert von 3.00 benutzt, da out-of-pile-Experimente von Sari und Schumacher / 39 / ergeben haben, daß die Überführungswärme des Sauerstoffs für Plutoniumvalenzen kleiner als etwa 3.3 verschwindet, d.h. keine Sauerstoff-Verschiebung durch Thermodiffusion auftritt. Das berechnete Transportvermögen einer im Stab S-24 wandernden Pore ist in Abb. 38 zu Beginn der Bestrahlung und am Ende der Umstrukturierung als Funktion des Orts dargestellt. In dem mit einem mittleren O/M-Verhältnis von 1.90 stark unterstöchiometrischen Stab S-24 transportieren wandernde Hohlräume Uran zum Stabzentrum, weil Plutonium an der heißen Seite des Hohlraums bevorzugt verdampft.

Die Auswertung von Gleichung (21) mit dem Transportvermögen, das für das Ende der Bestrahlung berechnet wurde, ergibt das in Abb. 39 gezeigte radiale Plutoniumprofil.

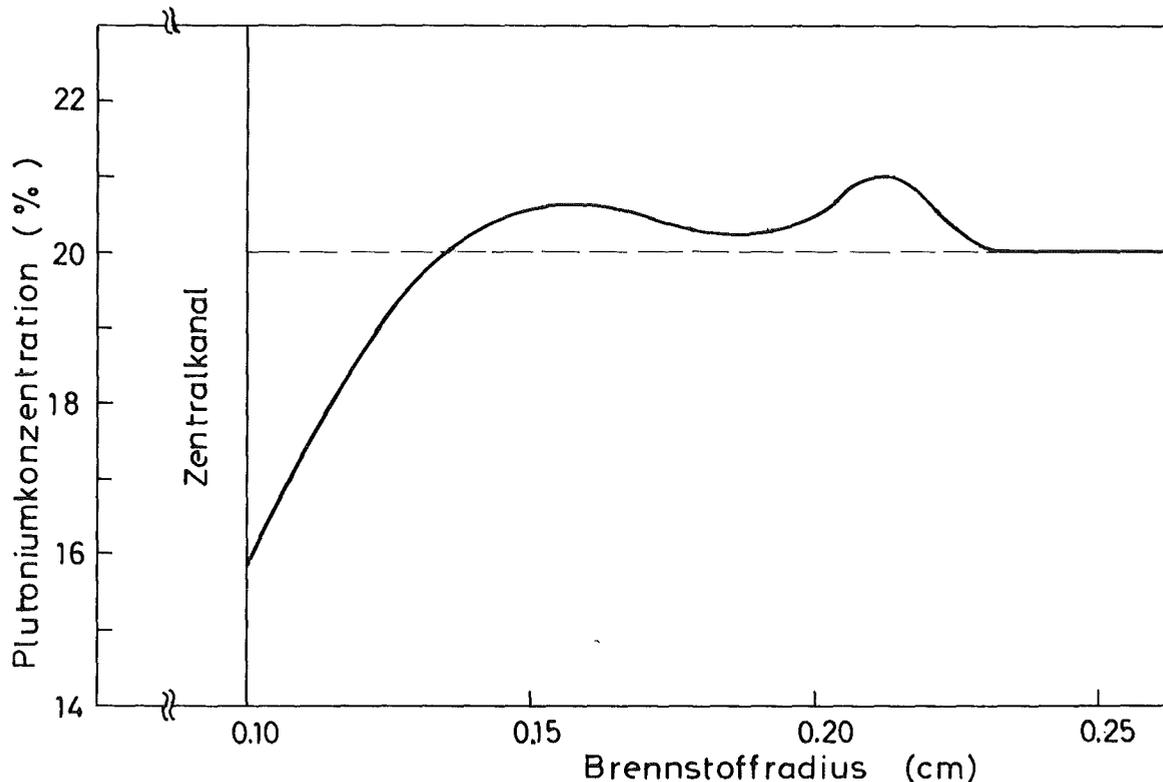


Abb. 39 Berechnete radiale Uran-Plutonium-Entmischung durch wandernde Hohlräume im Stabquerschnitt S-24.

In dem stark unterstöchiometrischen Stab S-24 ( $O/M = 1.90$ ) ruft die Porenwanderung eine Plutoniumabreicherung am Zentralkanal hervor. Nach den Rechenergebnissen verringert der Gesamtporeneffekt die Plutoniumkonzentration am Zentralkanal von 20 % auf etwa 16 %.

d) Diskussion der Rechenergebnisse

Zum Abschluß dieses Kapitels soll kurz darauf eingegangen werden, welchen Einfluß die getroffenen Berechnungsannahmen und die verwendeten Daten auf die in Abb. 36, 37 und 39 dargestellten Rechenergebnisse haben. Aus Abb. 35 geht hervor, daß der berechnete Entmischungseffekt wandernder Poren in nahestöchiometrischen Brennstoffen sehr empfindlich vom O/M-Verhältnis des Brennstoffs abhängt. Die Verringerung des O/M-Verhältnisses von 2.008 auf 1.990 reduziert den berechneten Entmischungseffekt auf etwa ein Zehntel, so daß bei Brennstoffstöchiometrien unter etwa 1.99 nur ein unbedeutender Plutoniumtransport durch wandernde Poren zu erwarten ist. Dies stimmt mit den Rechenergebnissen von Guarro und Olander überein, die den Entmischungseffekt wandernder Poren in einem Brennstab mit der Ausgangstöchiometrie 1.98 während der ersten 24 Minuten Bestrahlungszeit abgeschätzt haben / 56 /. Für die Berechnung des insgesamt zu erwartenden Porenentmischungseffekts in einem nahestöchiometrischen Brennstab muß das O/M-Verhältnis des Brennstoffs genau bekannt sein. Schon Änderungen des O/M-Verhältnisses um 0.001 haben merkbare Auswirkungen auf den berechneten Gesamteffekt.

In den berechneten Porenentmischungseffekt geht weiterhin die Brennstofftemperatur ein. Sie ist wegen des Wärmeübergangs zwischen Brennstoff und Hülle im allgemeinen nicht sehr genau bekannt. Die Variation der Temperaturprofile aus Abb. 34 ergab, daß der berechnete Entmischungseffekt bei einer Temperatursenkung um 100 K um rund 20 % zunimmt. Dies beruht im wesentlichen darauf, daß der Quotient  $D/v$ , der charakteristisch für die Ausdehnung der Anreicherungszone vor der heißen Seite einer wandernden Pore ist, mit abnehmender Temperatur zunimmt. ( $D$  = Kationendiffusionskoeffizient im Mischoxid,  $v$  = Porenwanderungsgeschwindigkeit).

Der Diffusionskoeffizient  $D$  hängt von der Temperatur und der Valenz  $V$  der wandernden Kationen ab. Um die Streubreite der gemessenen Uran- bzw. Plutoniumdiffusionskoeffizienten in Oxidbrennstoffen zu zeigen, sind in Abb. 40 die verschiedenen Meßergebnisse für eine feste Temperatur von 1873 K als Funktion der Kationervalenz dargestellt.

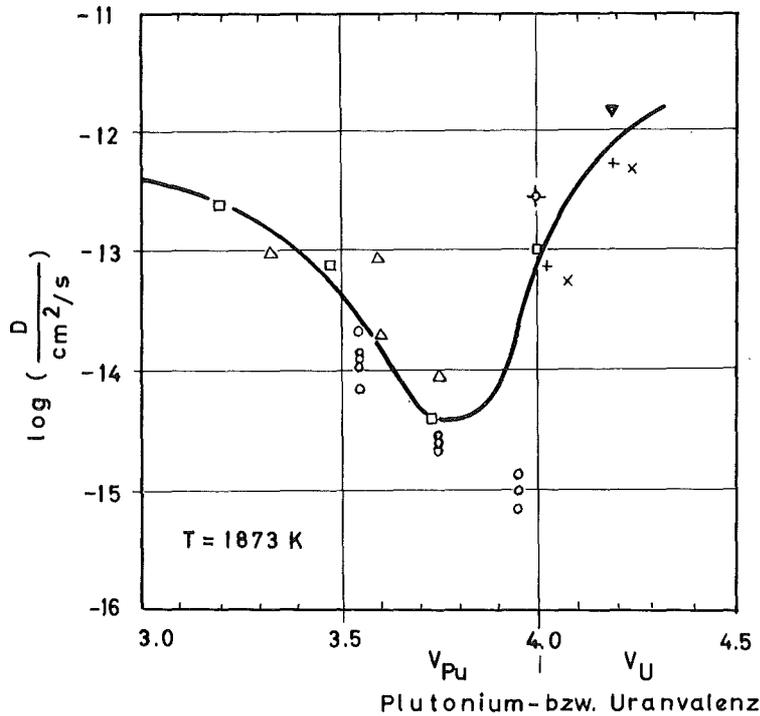


Abb. 40 Gemessene Diffusionskoeffizienten von Uran in  $\text{UO}_{2+x}$  und Plutonium in  $(\text{U, Pu})\text{O}_{2+x}$  als Funktion der Uran- bzw. Plutoniumvalenz bei einer Temperatur von 1873 K /60/. Die eingezeichneten Punkte wurden zum Teil von höheren und tieferen Meßtemperaturen auf 1873 K extrapoliert. Für die Rechnungen diente die durchgezogene dargestellte Valenzabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten.

□	Matzke	$\text{UO}_2$ und $(\text{U, Pu})\text{O}_{2-x}$	/ 49 /
△	Matzke, Lambert	$(\text{U, Pu})\text{O}_{2-x}$	/ 50 /
◇	Schmitz, Lindner	$\text{UO}_2$	/ 51 /
▼	Riemer, Scherff	$(\text{U, Pu})\text{O}_{2+x}$	/ 52 /
+	Hawkins, Alcock	$\text{UO}_{2+x}$	/ 53 /
×	Marin, Contamin	$\text{UO}_{2+x}$	/ 54 /
○	Schmitz, Marajofsky	$(\text{U, Pu})\text{O}_{2-x}$	/ 55 /

Auf das deutliche Minimum des Diffusionskoeffizienten hat erstmals Matzke hingewiesen / 49 /, allerdings ist die genaue Lage und die Tiefe des

Minimums derzeit nicht bekannt. Für die Berechnung des Porenentmischungseffekts diene die eingezeichnete Valenz-Abhängigkeit. Sollte der Diffusionskoeffizient unterhalb von  $V = 4.0$  steiler abfallen, entsprechend den Meßwerten von Schmitz und Marajofsky, dann hätte dies lediglich zur Folge, daß der berechnete Entmischungseffekt bei leicht unterstöchiometrischen Brennstoffen noch schneller mit dem O/M-Verhältnis abnimmt, als eingangs erwähnt wurde. Die Valenzabhängigkeit von  $D$  wurde nach dem von Bober und Schumacher vorgeschlagenen Verfahren / 1 / durch Einführung einer valenzabhängigen Aktivierungsenergie  $Q(V)$  dargestellt:  $D = D_0 \exp(-Q(V)/RT)$ , wobei sich  $Q(V)$  aus dem in Abb. 40 durchgezogen eingezeichneten  $D(V)$  ergibt. Das so bei der Temperatur von 1873 K gewonnene  $Q(V)$  wurde auch bei höheren Temperaturen benutzt, da über die Stöchiometrieabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei höheren Temperaturen keine Informationen vorliegen. Für den Vorfaktor  $D_0$  wurde der konstante Wert von 0,5 verwendet, der für die Diffusion von Uran in  $UO_2$  als gesichert gelten kann / 49 /. Der Diffusionskoeffizient  $D$  geht über den Quotienten  $D/v$  linear in den berechneten Entmischungseffekt ein, solange  $D/v$  kleiner als der Radius des wandernden Hohlräume ist, was bei den hier benutzten Diffusionsdaten erfüllt ist.

Bei der Berechnung der Porenwanderungsgeschwindigkeit  $v$ , die ja in das Rechenergebnis eingeht, muß man berücksichtigen, daß die Wanderungsgeschwindigkeit einer durch den Verdampfungs-Kondensations-Transport von Brennstoff wandernden Pore vom Gasdruck  $p_{\text{Gas}}$  in der Pore abhängt. Wegen Gleichung (13) und (12) ist  $v$  umgekehrt proportional zu  $p_{\text{Gas}}$ . Dieser Binnengasdruck in einer wandernden Pore ist i. a. keine konstante Größe, weil die Pore längs ihres Weges im Kristallgitter gelöstes Helium aufnehmen kann, das aus dem Alpha-Zerfall des Plutoniums stammt. Das in der Pore enthaltene gasförmige Helium kann umgekehrt auch wieder im Mischoxidgitter gelöst werden. Da über diese Austauschprozesse nichts bekannt ist, wurde in dem vorliegenden Modell des Porenentmischungseffekt angenommen, daß das während des Sinterprozesses in den Poren eingeschlossene Sintergas von 1 atm Druck bei 2000 K während der Porenwanderung erhalten bleibt.

Der berechnete Entmischungseffekt wandernder Poren ist proportional zum Füllgasdruck in der Pore, solange der Quotient  $D/v$  kleiner als der Porenradius ist.

#### 4.2.3 Folgerungen aus dem theoretischen Modell

Das in dieser Arbeit dargelegte Modell des Porenentmischungseffekts beruht, im Gegensatz zu den mehr phänomenologischen Modellen / 17, 18, 19, 26 /, auf gesicherten physikalischen Sachverhalten. Dies sind vor allem die inkongruente Verdampfung von Brennstoffoxiden und Diffusionserscheinungen in der festen und der gasförmigen Phase des Brennstoffs. Da diese physikalischen Vorgänge von den Eigenschaften des Brennstoffs abhängen, ist es möglich, den Einfluß der Brennstabparameter auf den zu erwartenden Entmischungseffekt wandernder Poren anzugeben.

Das in Abschnitt 3.2 dargestellte Modell und die in 4.2.2 erhaltenen Rechenergebnisse führen im einzelnen zu folgenden Aussagen:

- Für den Entmischungseffekt wandernder Poren ist die Ausgangsstöchiometrie des Brennstoffs der entscheidende Parameter. Die Brennstoffstöchiometrie bestimmt, welche der beiden Mischoxidkomponenten, Uran oder Plutonium, vor der heißen Seite eines wandernden Hohlraums angereichert wird und wie groß diese Anreicherung im stationären Zustand ist. Zum anderen beeinflusst die Brennstoffstöchiometrie die Ausdehnung der Anreicherungszone vor der heißen Seite des Hohlraums, weil der Diffusionskoeffizient von Uran- und Plutoniumionen stöchiometrieabhängig ist (Abb. 40). Diese Zusammenhänge führen dazu, daß ein nennenswerter Plutoniumtransport durch Porenwanderung nur für O/M-Verhältnisse oberhalb von 1.99 zu erwarten ist. Weiterhin wird in sehr stark unterstöchiometrischen Brennstoffen mit O/M-Verhältnissen nahe 1.90 Uran von wandernden Poren in beträchtlichem Maße zur Stabmitte transportiert.
- Der Entmischungseffekt wandernder Poren ist in erster Näherung proportional zur Brennstoffporösität, weil die Menge des insgesamt

- transportierten Urans bzw. Plutoniums proportional zum Gesamtvolumen aller zur Stabmitte gewanderten Hohlräume ist.
- Der Porenentmischungseffekt verringert sich mit wachsender Stableistung, weil die charakteristische Ausdehnung der Anreicherungszone vor einer wandernden Pore  $D/v$  mit zunehmender Temperatur kleiner wird.
  - Auch bei sehr schnell wandernden Poren, wie z. B. bei linsenförmigen Poren, die in noch nicht gealtertem (U, Pu)-Mischoxid entstehen können, wird der Quotient  $D/v$  klein. Diese Poren tragen deshalb nur wenig zu einer radialen Uran-Plutonium-Entmischung bei.
  - Der Entmischungseffekt wandernder Poren, der direkt mit der Umstrukturierung des Brennstoffs verbunden ist, entsteht innerhalb der ersten Bestrahlungsmonate und wird während der folgenden Bestrahlungszeit vom sich langsamer aufbauenden Entmischungseffekt der Thermodiffusion überlagert.

Diese Folgerungen aus dem theoretischen Modell werden in den nächsten Abschnitten anhand von experimentellen Ergebnissen überprüft.

## 5. Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Das folgende Kapitel beschreibt in-pile- und out-of-pile-Experimente mit Uran-Plutonium-Mischoxid, anhand derer die theoretischen Ergebnisse der Abschnitte 3.2 und 4.2 geprüft werden sollen.

### 5.1 Out-of-pile-Experiment zur Porenwanderung

Zur Unterstützung der theoretischen Ergebnisse wurde ein out-of-pile-Experiment mit Uran-Plutonium-Mischoxid gemacht, dessen Ziel es war, die Wirksamkeit der Porenwanderung für die U-Pu-Entmischung zu überprüfen.

Dafür konnte eine vorhandene Versuchsanordnung benutzt werden, die es gestattet, in zylindrischen Proben Temperaturen und Temperaturgradienten zu erzeugen, die denen in einem bestrahlten Brennstab entsprechen. Diese Apparatur ist von Schumacher im einzelnen beschrieben worden / 7 /; hier soll nur kurz die Probenanordnung erläutert werden. Abb.41 zeigt einen Längsschnitt durch die Versuchsanordnung innerhalb des Rezipienten.

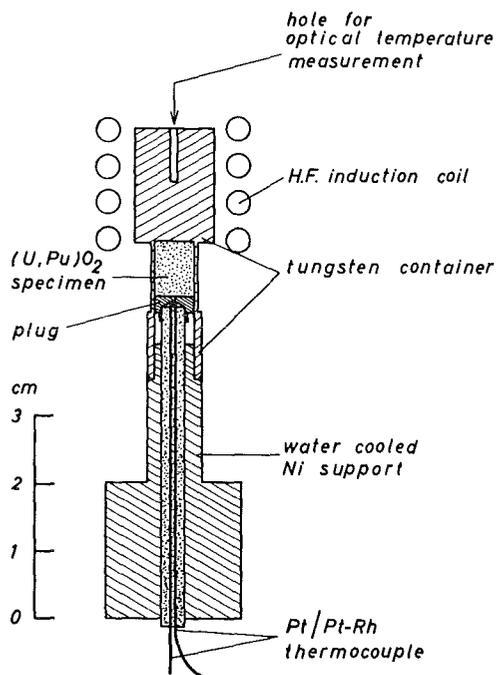


Abb. 41

Querschnitt durch den Versuchsaufbau im Rezipienten

Die (U, Pu)-Mischoxidprobe ist gasdicht in einem Wolframbehälter eingelötet, dessen Kopf induktiv geheizt wird und dessen anderes Ende auf einem wassergekühlten Nickelträger sitzt. Durch diese Anordnung entsteht ein axialer Temperaturgradient in der Probe. Die Kopf-temperatur wird pyrometrisch gemessen, die Bodentemperatur mit einem Thermoelement.

Die theoretischen Untersuchungen haben gezeigt, daß eine wandernde Pore nur einen mikroskopischen Entmischungseffekt bewirkt. Um nachweisbare makroskopische Effekte innerhalb der erreichbaren Versuchszeiten zu erzielen (die kurz sind gegenüber den Umstrukturierungszeiten im Reaktor), ist es notwendig, abgeschlossene Hohlräume an einer definierten Stelle in der Probe zu häufen. Dies kann dadurch erreicht werden, daß man eine zylindrische Probe aus Uran-Plutonium-Mischoxid mit Schnitten senkrecht zur Zylinderachse versieht. Aus diesen Schnitten entstehen zu Beginn der Glühbehandlung geschlossene Hohlräume. Die Gesamtheit dieser Poren wandert dann im Temperaturgradienten zum heißen Ende der Probe und transportiert dabei Plutonium in nachweisbaren Mengen von der ursprünglichen Schnittstelle zu höheren Temperaturen.

Der Entmischungseffekt der künstlich eingebrachten Poren wird noch überlagert von dem der vorhandenen Herstellungsporen. Um diesen "Untergrund" möglichst klein zu halten, wurde eine acht Jahre alte (U, Pu)-Mischoxidprobe für den Versuch verwendet. Durch den Alpha-Zerfall des Plutoniums weisen die Herstellungsporen einen hohen Helium-Binnendruck auf, der die Porenwanderung über den Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus hemmt / 44 /. Der Binnendruck in den künstlich erzeugten Poren ist gering, weil der Probenbehälter vor dem Verlöten evakuiert wurde. Diese Poren sind dadurch beweglicher als die schon vorhandenen Herstellungsporen.

Die Glühdauer der Mischoxid-Probe betrug nur eine Stunde, um den Entmischungsbeitrag der Thermodiffusion klein zu halten. Die weiteren Versuchsdaten und die Probenspezifikationen sind in Abb. 42 zusammengestellt.

Abb. 42 zeigt einen Querschliff der im Temperaturgradienten geglühten Probe, in den die ursprüngliche Lage der beiden Schnitte eingezeichnet ist. Der untere Schnitt, der sich auf einer Temperatur von 2400 K befand, hat sich deutlich in einzelne Hohlräume aufgelöst, die aber nur einige  $10^{-3}$  cm gewandert sind. Die aus dem oberen Schnitt entstandenen Poren, die bei etwa 2600 K gestartet sind, haben dagegen innerhalb von einer Stunde etwa 0,5 mm zurückgelegt und eine verdichtete Zone mit auffallend geringer Porosität zurückgelassen. Die Poren sind links weniger weit gewandert als rechts, wahrscheinlich weil der untere Schnitt dort besser verheilt ist als rechts und dadurch der Temperaturgradient links weniger steil war als in der rechten Probenhälfte. Dies hat seine Ursache wahrscheinlich darin, daß die untere und mittlere Scheibe beim Einbau geringfügig gegeneinander verkantet wurden.

Nach der Herstellung des metallografischen Schliffs wurde dieser mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde auf den Uran- und Plutoniumgehalt hin untersucht. \* Abb. 43 zeigt die rechte obere Ecke der Probe mit der Spur der Mikrosondenmessung, die über die ursprüngliche Lage des oberen Schnitts führt. In Abb. 44 ist die längs dieser Spur simultan gemessene Uran- und Plutoniumkonzentration dargestellt.

Man sieht, daß die Konzentrationskurven von U und Pu unterhalb der Schnittausgangslage parallel zueinander verlaufen, daß dann am Schnitt die Plutoniumkonzentration plötzlich abnimmt und wieder langsam ansteigt. Dieser Anstieg der Plutoniumkonzentration ist mit einer gleichzeitigen Abnahme der Urankonzentration verbunden, und das Pu-Maximum bzw. U-Minimum wird in der Porenzonen erreicht.

Die Plutoniumkonzentration in der Probe wurde auch mittels Alpha-Autoradiografie überprüft. \*\* In Abb. 45 ist die Autoradiografie des in Abb. 43 gezeigten Probenausschnitts dargestellt. Auch hier ist ein Entmischungseffekt

---

\* Für die Mikrosondenuntersuchungen danke ich Herrn Dr. H. Kleykamp vom Institut für Material- u. Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe

\*\* Für die Anfertigung der Alpha-Autoradiografie danke ich Herrn Dr. C. Sari vom Europäischen Institut für Transurane.

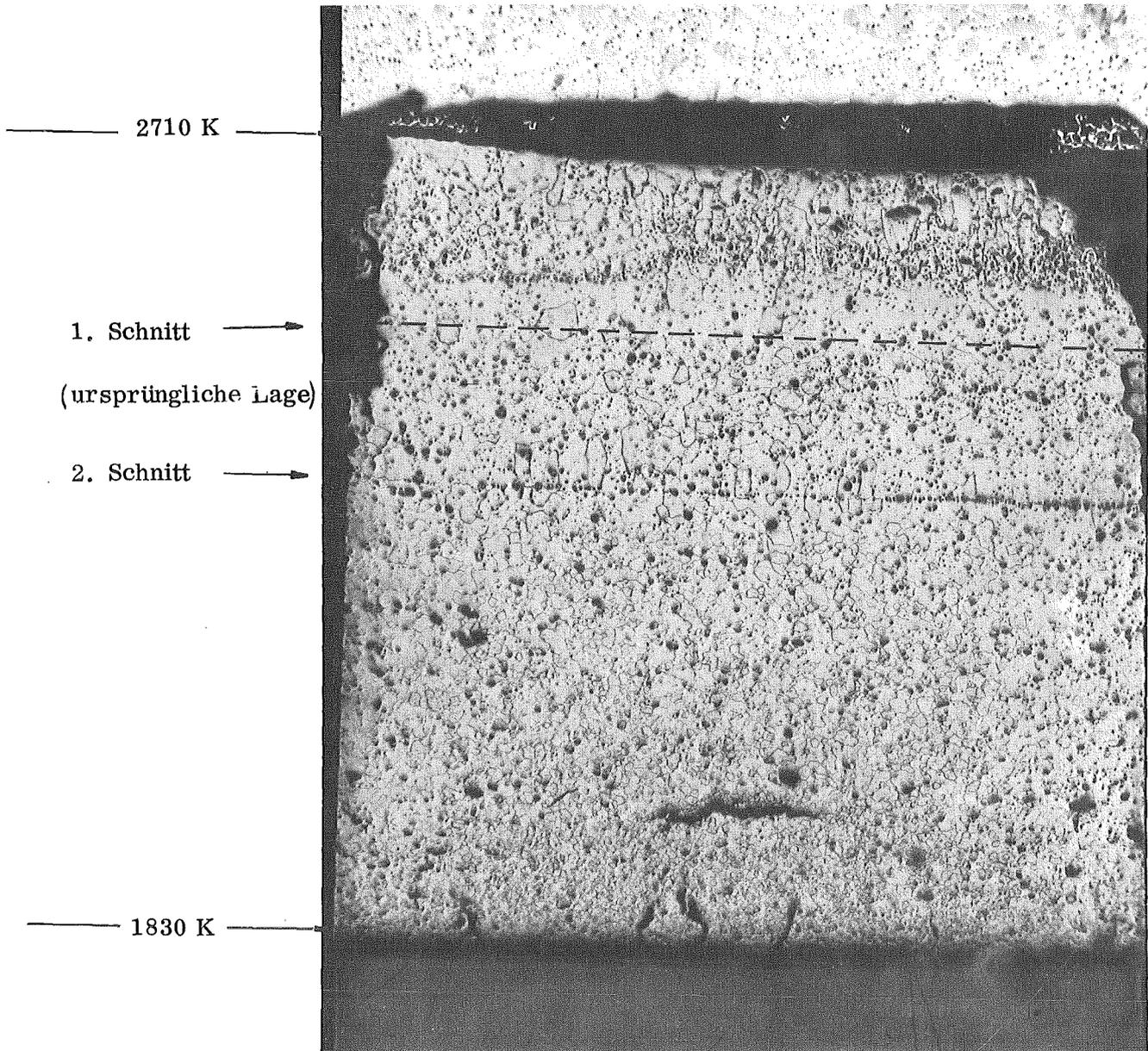


Abb. 42 Schliffbild der (U, Pu)-Mischoxid-Probe nach 1 Stunde Glühzeit (x 20)

Probenspezifikationen

Material  $(U_{.85} Pu_{.15})O_{2.00}$   
Durchmesser 5.92 mm  
Länge 6.00 mm

Versuchsdaten:

$T_{max}$  = 2710 K  
 $T_{min}$  = 1830 K  
Glühzeit = 1 h

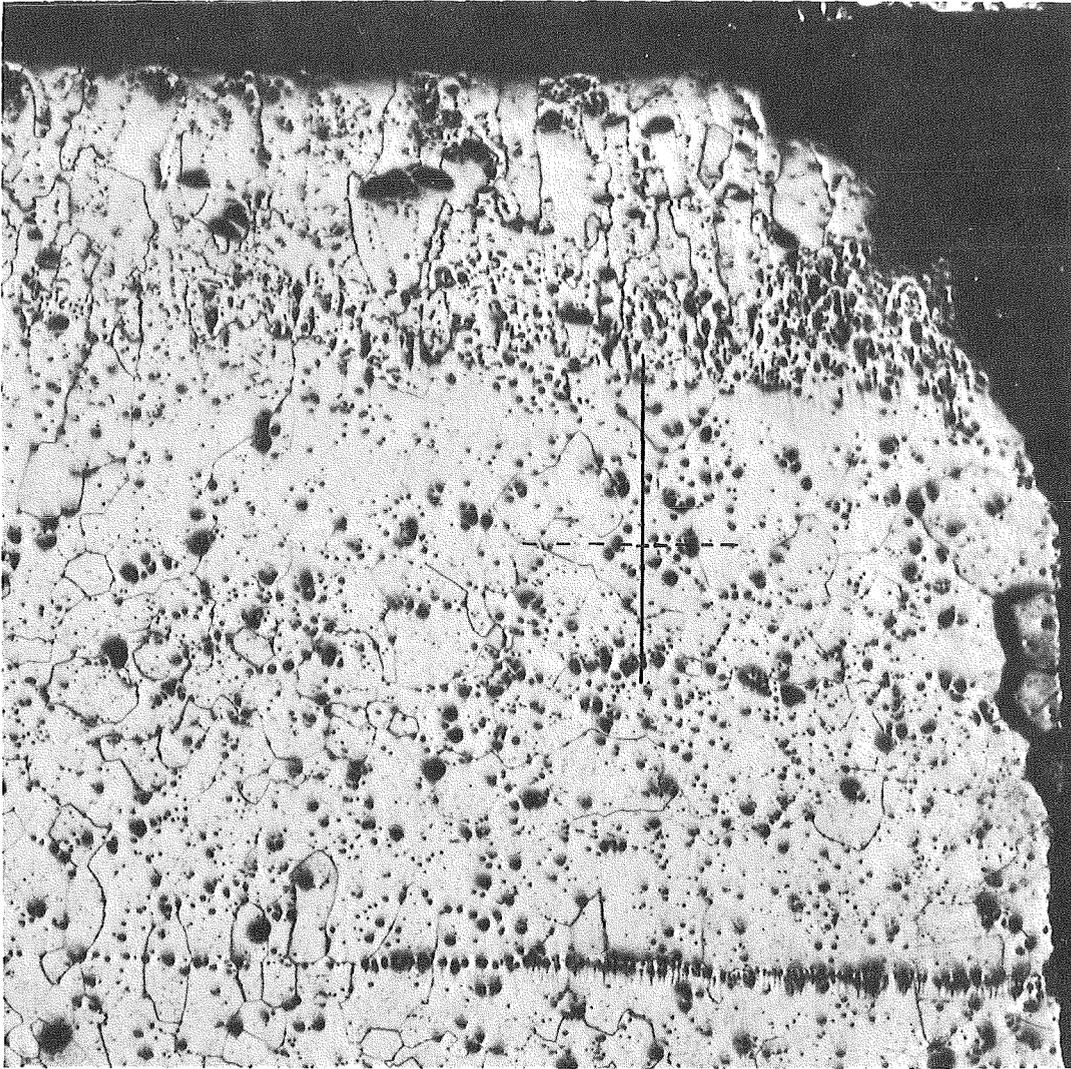


Abb. 43 Schliffbildausschnitt (x 50) mit der Spur der Mikrosondenuntersuchung

in Form eines dunklen Streifens zu erkennen, der auf eine Plutoniumverarmung hinweist. Der Streifen, der sich direkt oberhalb von der ursprünglichen Lage des Schnitts befindet, zeigt, daß die aus dem Schnitt entstandenen Poren zu Beginn ihrer Wanderung Plutonium aufgenommen und dies zu höheren Temperaturen transportiert haben. Die Pu-Anreicherung bei höheren Temperaturen ist mittels Alpha-Autoradiografie nicht mehr nachzuweisen, weil sich die Poren durch die etwas verschiedenen Wandergeschwindigkeiten auf eine breitere Zone der Probe verteilt haben, wie auf dem Schliffbild zu sehen ist.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß der durch wandernde Poren hervor-

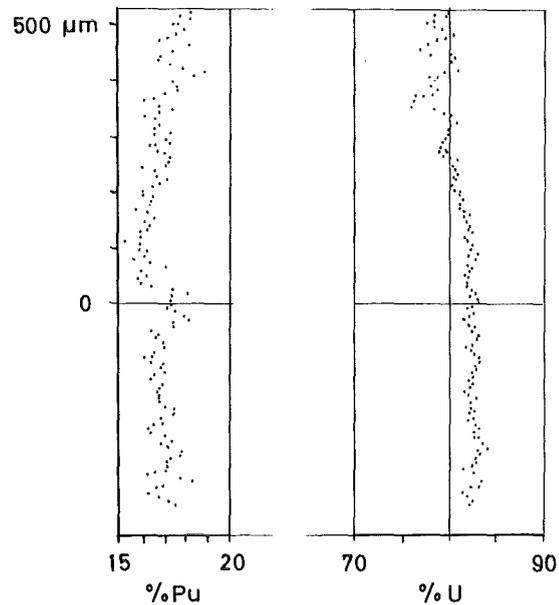


Abb. 44 Mit der Mikrosonde gemessene Uran- und Plutoniumkonzentration längs der Spur aus Abb. 43. Die Absenkung der Plutoniumkonzentration direkt oberhalb der ursprünglichen Schnittlage zeigt, daß die Poren zu Beginn ihrer Wanderung Plutonium aufgenommen und zu höheren Temperaturen transportiert haben. Die Zunahme der Plutoniumkonzentration bei höheren Temperaturen ist mit einer Abnahme der Urankonzentration gekoppelt.

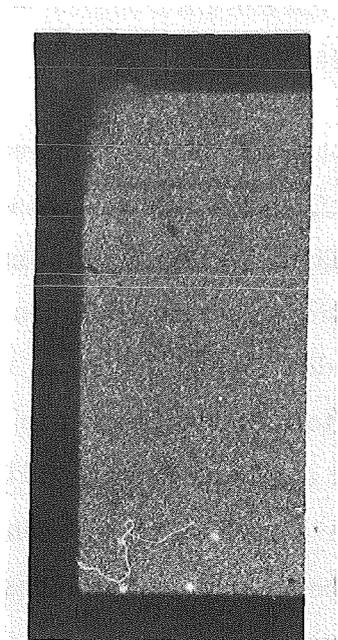


Abb. 45 Alpha-Autoradiografie des Proben-ausschnitts aus Abb. 43 (x 11). Die Alpha-Autoradiografie ist das Spiegelbild des Schliffbilds. Die Plutoniumverarmung oberhalb der ursprünglichen Schnittlage ist als dunkler Streifen zu erkennen.

gerufene Uran-Plutonium-Entmischungseffekt in diesem Experiment zwar nahe an der Auflösungsgrenze der zur Verfügung stehenden Nachweismittel liegt, daß aber sowohl die Mikrosondenuntersuchung als auch die Autoradiografie einen Plutonium-Transport ergeben hat, der mit den theoretischen Erwartungen übereinstimmt. Das Experiment hat somit gezeigt, daß die Wanderung von Hohlräumen im Temperaturgradienten ein wirksamer Mechanismus für die Entmischung zwischen Uran und Plutonium darstellt.

## 5.2 Ergebnisse eines Bestrahlungsexperiments im FR 2

Im Karlsruher Forschungsreaktor FR 2 wurde ein Bestrahlungsexperiment mit (U, Pu)-Mischoxid-Brennstäben unternommen, dessen Ergebnisse für einen Vergleich mit den theoretischen Aussagen zur Uran-Plutonium-Entmischung sehr nützlich sind.

In diesem Experiment, FR-2 Kapsel-Versuchsgruppe 5A, wurden Brennstäbe bestrahlt, die (U, Pu)-Mischoxidpellets von unterschiedlicher Dichte enthielten. Die Pelletdichte betrug 84, 87, 90 bzw. 93 % der theoretischen Dichte von  $11.06 \text{ g/cm}^3$ . Abb. 46 zeigt die Pelletanordnung am Beispiel des Stabes 5A-4. Von den insgesamt neun Brennstäben wurden je drei Stäbe 33 Tage, 91 Tage bzw. 276 Tage im thermischen Fluß des FR 2 bestrahlt. Die Stableistungen lagen meist zwischen 400 und 500 W/cm.

Von den Nachbestrahlungsuntersuchungen der Brennstäbe, die kürzlich von Kummerer und Weimar veröffentlicht wurden / 48 /, interessieren hier vor allem die  $\alpha$ -Autoradiografien, da sie Aufschlüsse über die Plutonium-Umverteilung in den bestrahlten Brennstäben geben. Die  $\alpha$ -Autoradiografien ermöglichen auch quantitative Abschätzungen über den Plutoniumgehalt, weil die Randzonen der Proben in den verschiedenen Autoradiografien in etwa gleich hell erscheinen. Der besondere Wert dieser  $\alpha$ -Autoradiografien für einen Vergleich mit den theoretischen Modellen zur radialen Uran-Plutonium-Entmischung liegt darin, daß die Brennstoffdichte bei der Kapselversuchsgruppe 5A innerhalb eines Stabes variiert wurde. Dadurch können erstmals die

Spaltstoffverschiebungen in Brennstoffpellets mit unterschiedlicher Dichte und mit identischer Bestrahlungsgeschichte verglichen werden. Weiterhin ergeben sich wegen der drei verschiedenen Bestrahlungszeiten Aussagen über den zeitlichen Ablauf der radialen U-Pu-Entmischung in bestrahlten Brennstäben. Insbesondere kann eine zeitliche Abgrenzung der Entmischungseffekte durch wandernde Poren und durch Thermodiffusion vorgenommen werden.

Die Abbildungen 47 bis 50 zeigen die  $\alpha$ -Autoradiografien von Querschliffen des Stabes 5A-4, der 33 Vollasttage bei einer mittleren Stableistung von 448 W/cm bestrahlt wurde. Die axiale Lage der Schliffebenen und die Dichte der Brennstoffpellets sind aus Abb. 46 zu ersehen. Ein Vergleich der Abbildungen 47 bis 50 zeigt, daß der Zentralkanal-Durchmesser und auch die Plutoniumanreicherung am Zentralkanal mit wachsender Brennstoffdichte abnimmt. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß der radiale Plutoniumtransport ebenso wie die Bildung des Zentralkanals auf der Wanderung von Poren zur heißen Stabmitte beruht. Die aus den Abbildungen 47 bis 50 zu ersehende Dichteabhängigkeit des Entmischungseffekts stützt das in Abschnitt 4.2.2 beschriebene theoretische Modell, nach dem die Plutoniumanreicherung in der Nähe des Zentralkanals um so größer wird, je mehr Poren zur heißen Stabmitte wandern.

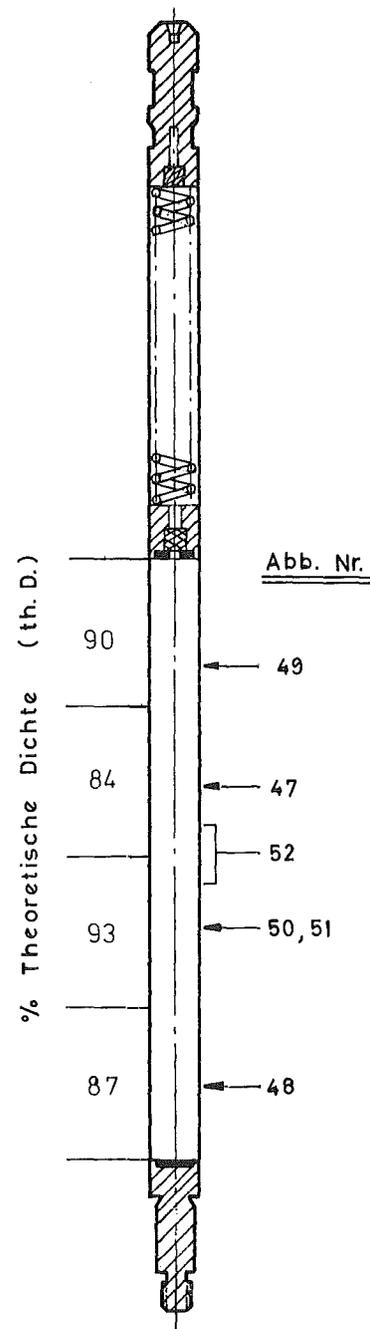


Abb. 46 Aufbau des Stabes 5A-4 und axiale Lage der gezeigten Schliffbilder und  $\alpha$ -Autoradiografien

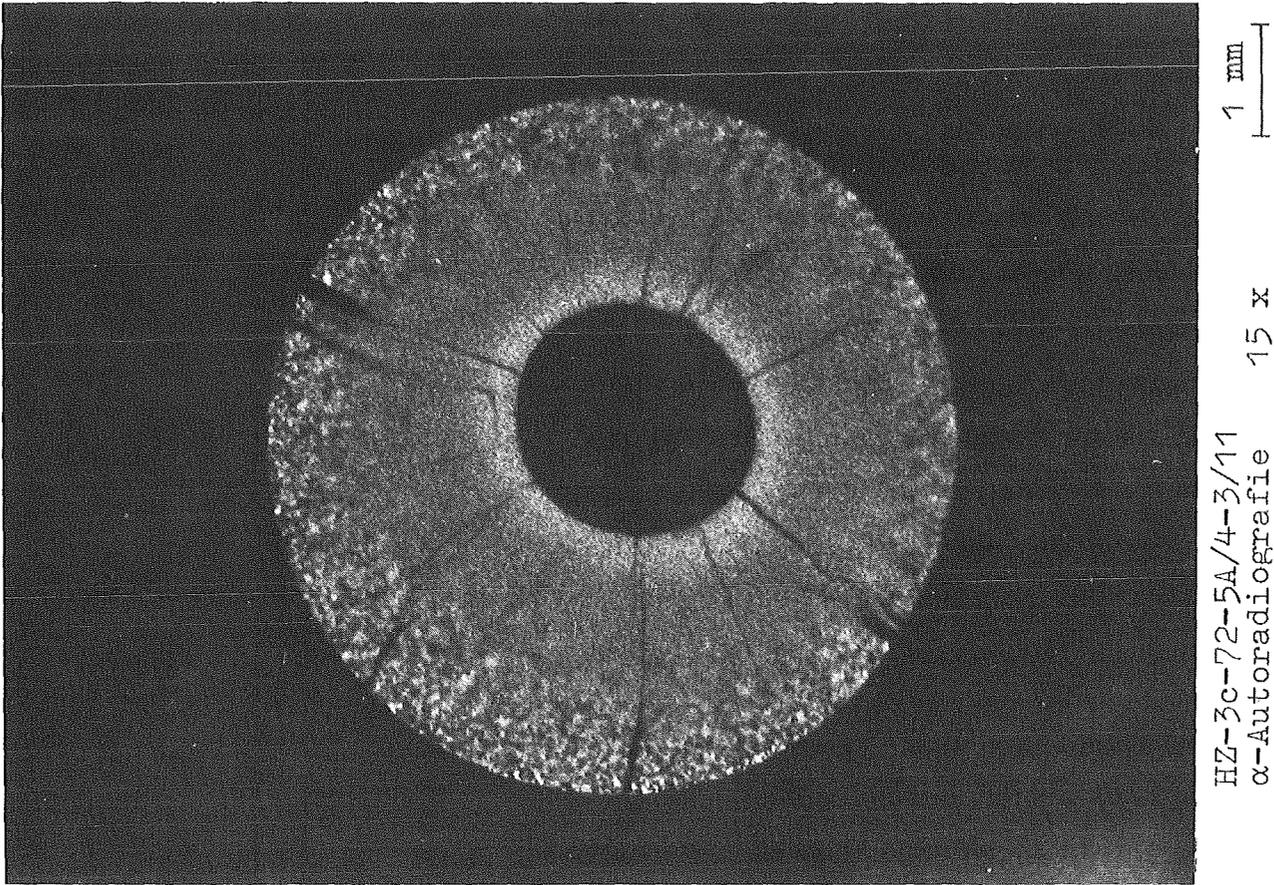


Abb. 47  $\alpha$ -Autoradiografie des 33 Tage bestrahlten Stabes 5A-4. Pelletdichte ca. 84 % der theoretischen Dichte (th. D.)

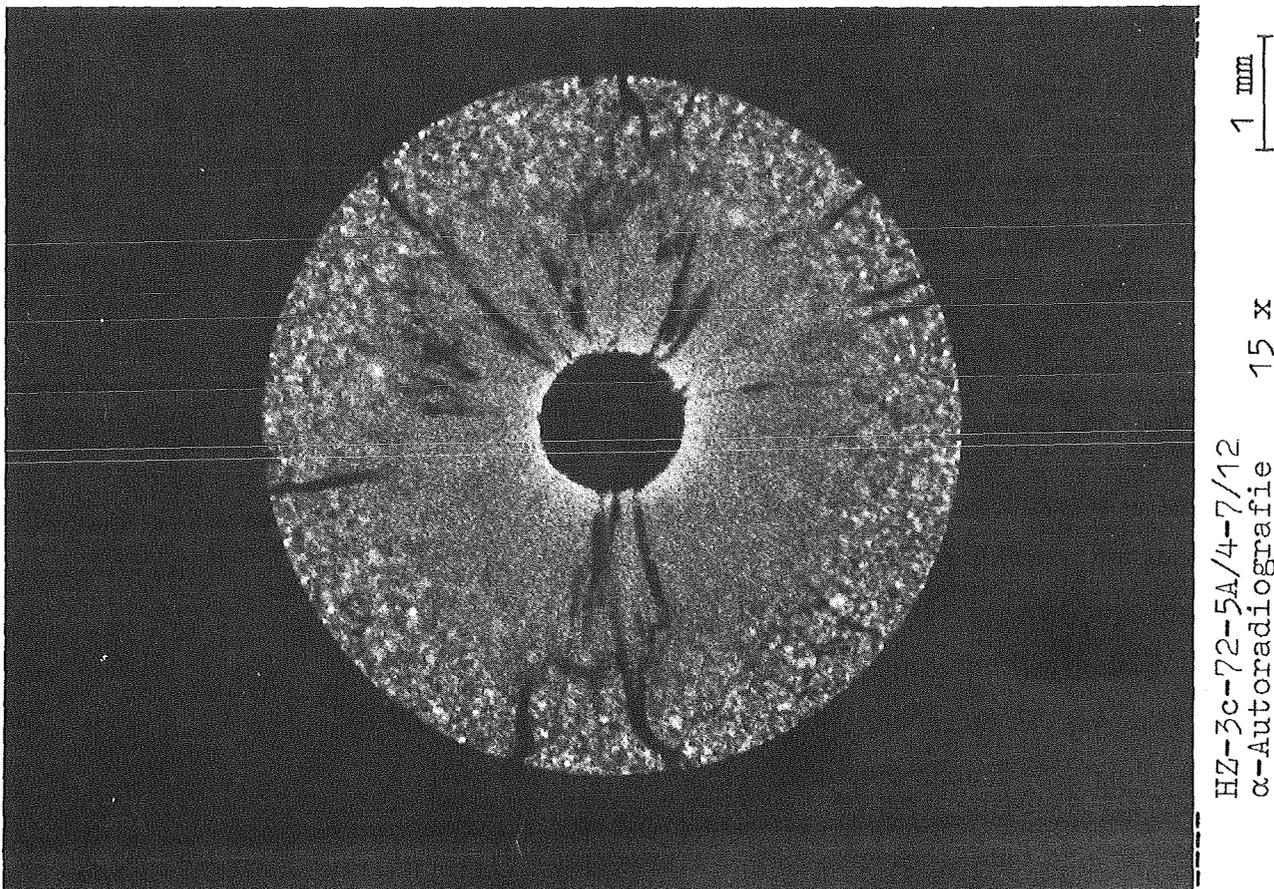


Abb. 48  $\alpha$ -Autoradiografie des Stabes 5A-4. Pelletdichte ca. 87 % th. D.

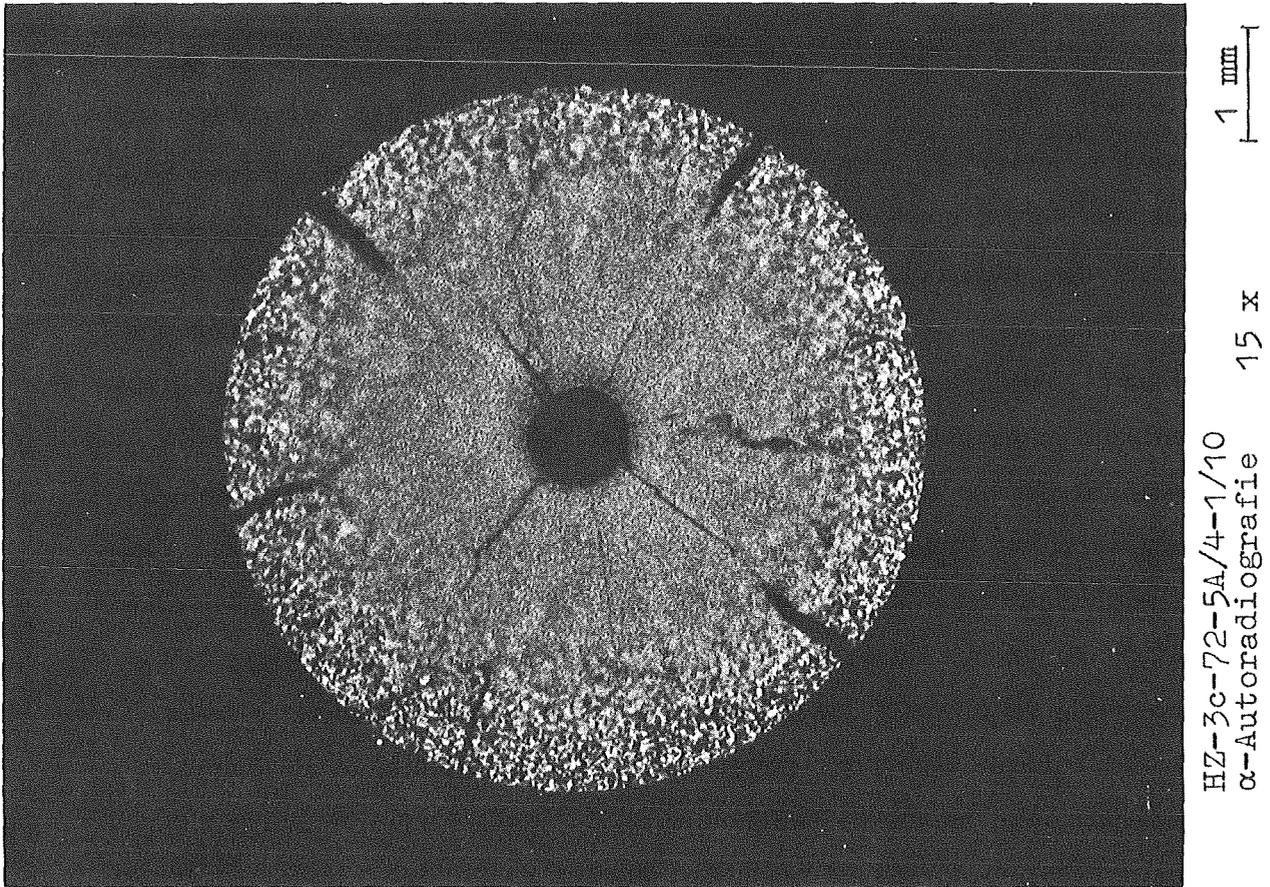


Abb. 49  $\alpha$ -Autoradiografie des Stabes 5A-4. Pelletdichte ca. 90 % th. D.

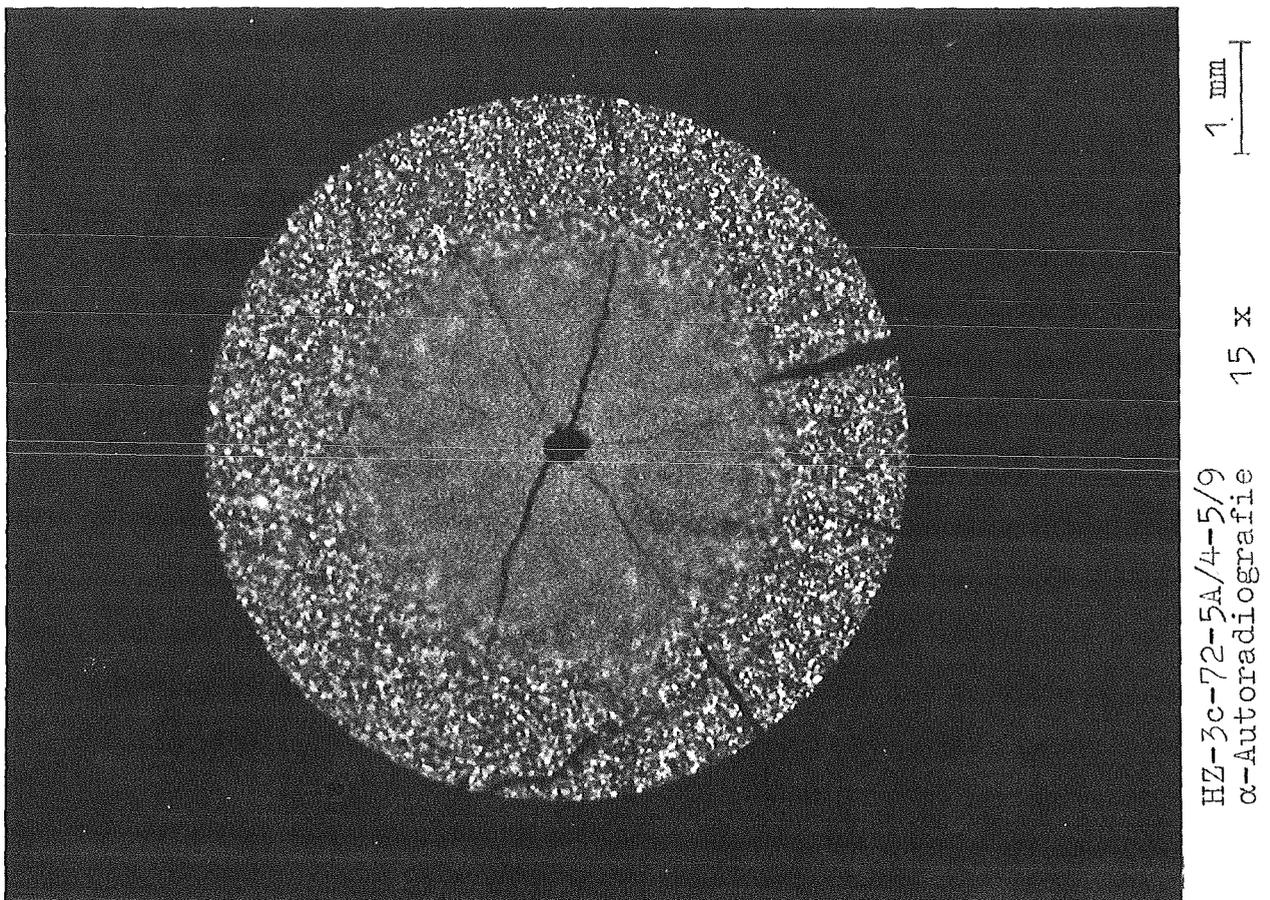
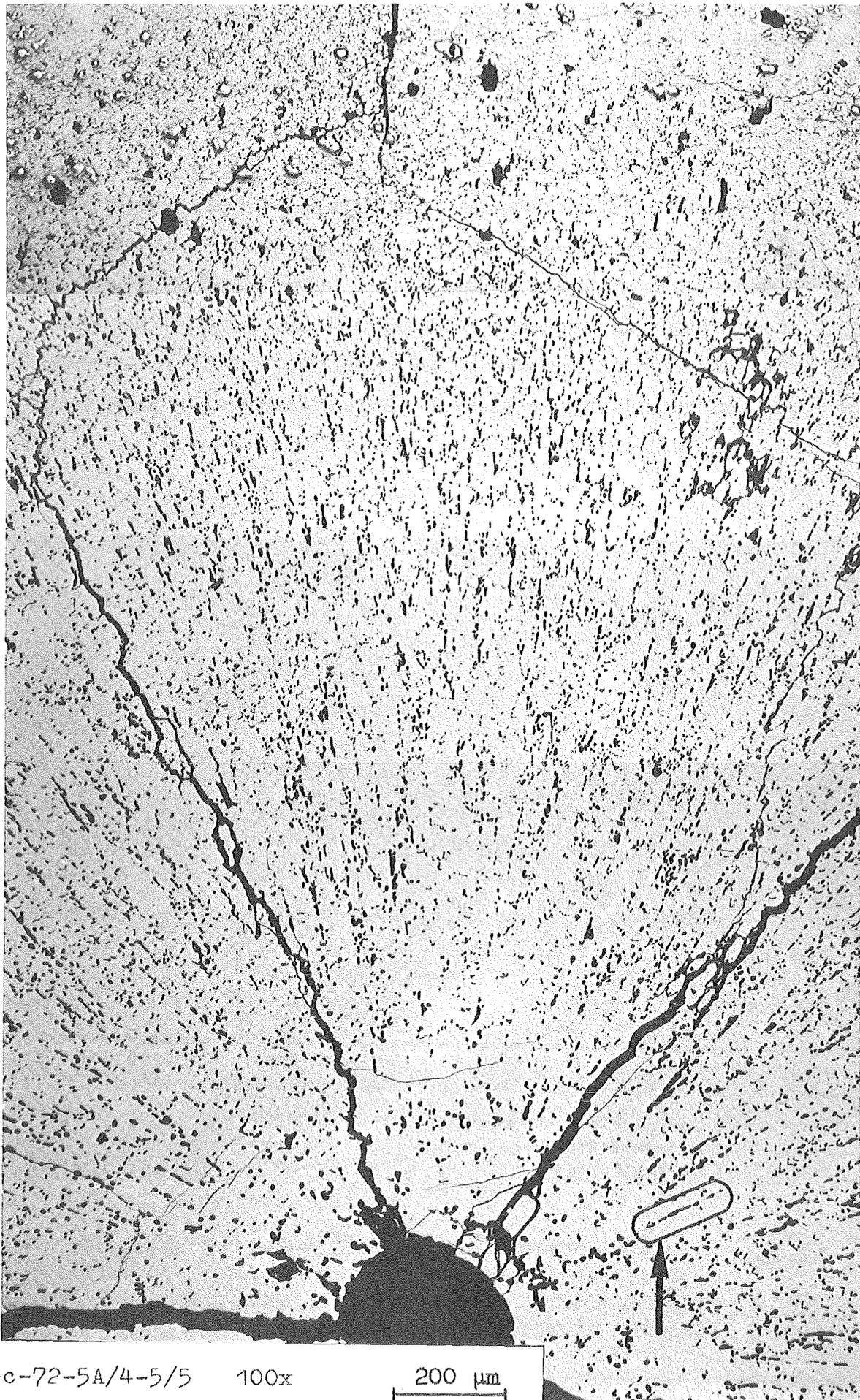


Abb. 50  $\alpha$ -Autoradiografie des Stabes 5A-4. Pelletdichte ca. 93 % th. D.

Dieselbe Dichteabhängigkeit des Entmischungseffekts wäre allerdings auch zu erwarten, wenn der radiale Plutoniumtransport nicht durch wandernde Poren, sondern, wie in den Rißmodellen / 17, 18, 19 / angenommen wird, durch die Diffusion von Brennstoffdampf in Rissen oder offener Porosität hervorgerufen würde. Die Nachbestrahlungsuntersuchungen des hier geschilderten Bestrahlungsexperiments unterstützen aber diesen Entmischungsmechanismus nicht, weil die  $\alpha$ -Autoradiografien keine radial orientierten Inhomogenitäten aufweisen, wie sie bei einem Gasdiffusions-transport von Uranoxid in eng begrenzten Rissen zu erwarten wären. Vielmehr zeigen die  $\alpha$ -Autoradiografien eine auffallende Homogenisierung der Plutoniumkonzentration in den restrukturierten Brennstoffbereichen, was eindeutig auf einen Plutoniumtransport durch wandernde Poren hinweist. In den äußeren kalten Brennstoffbereichen, aus denen keine Poren ausgewandert sind, ist die U-Pu-Inhomogenität des Sinterpulvers dagegen erhalten geblieben, wie die hellen und dunklen Punkte der  $\alpha$ -Autoradiografie zeigen.

Weitere Argumente für das Poren- und gegen das Rißmodell der radialen Uran-Plutonium-Entmischung liefern die bei den Nachbestrahlungsuntersuchungen angefertigten Schliffbilder. Abb. 51 zeigt als Beispiel einen Ausschnitt des Schliffs, dessen  $\alpha$ -Autoradiografie in Abb. 50 dargestellt ist. Man erkennt deutlich, daß Poren häufig hintereinander angeordnet sind. Dies deutet darauf hin, daß längliche Hohlräume nicht stabil sind und sich während ihrer Wanderung in einzelne, mehr kugelförmige Poren auflösen. In der rechten unteren Bildecke ist ein länglicher Hohlraum gekennzeichnet, bei dem der Auflösungsprozeß zu Bestrahlungsende gerade eingesetzt hatte. Längliche Hohlräume oder Risse schließen sich offenbar unter den während der Bestrahlung im Brennstab herrschenden Bedingungen. Dies bedeutet, daß die Voraussetzung der Rißmodelle, nämlich das dauerhafte Bestehen eines Netzwerkes von gasgefüllten Transportwegen, nicht gegeben ist. In Abb. 51 und auch in den Schliffbildern der anderen Stäbe sind keine Hinweise auf Gastransportwege zu finden. Die beiden großen radialen Risse in Abb. 51 entstanden erst beim Abkühlen des Brennstoffs, wie aus der nach außen hin abnehmenden Spaltbreite zu schließen ist.



c-72-5A/4-5/5 100x

200 μm

Abb. 51 Schliffbild des 93 % dichten Pellets des Stabes 5A-4. Längliche Hohlräume lösen sich in mehr kugelförmige Poren auf, die dann zum Zentralkanal wandern.

Eine weitere Folgerung aus dem theoretischen Modell des Porenentmischungseffekts, nämlich die, daß dort, wo keine Poren gewandert sind, auch kein Poreneffekt eingetreten sein kann, wird von Abb. 52 bestätigt. Diese  $\alpha$ -Autoradiografie zeigt einen Teil des 84 % dichten und des 93 % dichten Brennstoffpellets aus dem Stab 5A-4. In dem abgebildeten Ausschnitt des 93 % dichten Pellets, in dem innerhalb der 33 Tage Bestrahlungszeit noch kein Zentralkanal entstanden war, ist auch keine Plutoniumanreicherung sichtbar. Dies zeigt, daß auch der gleichzeitig mit der Entmischung der wandernden Pore einsetzende Entmischungsvorgang durch Thermodiffusion nach 33 Tagen noch unbedeutend ist.

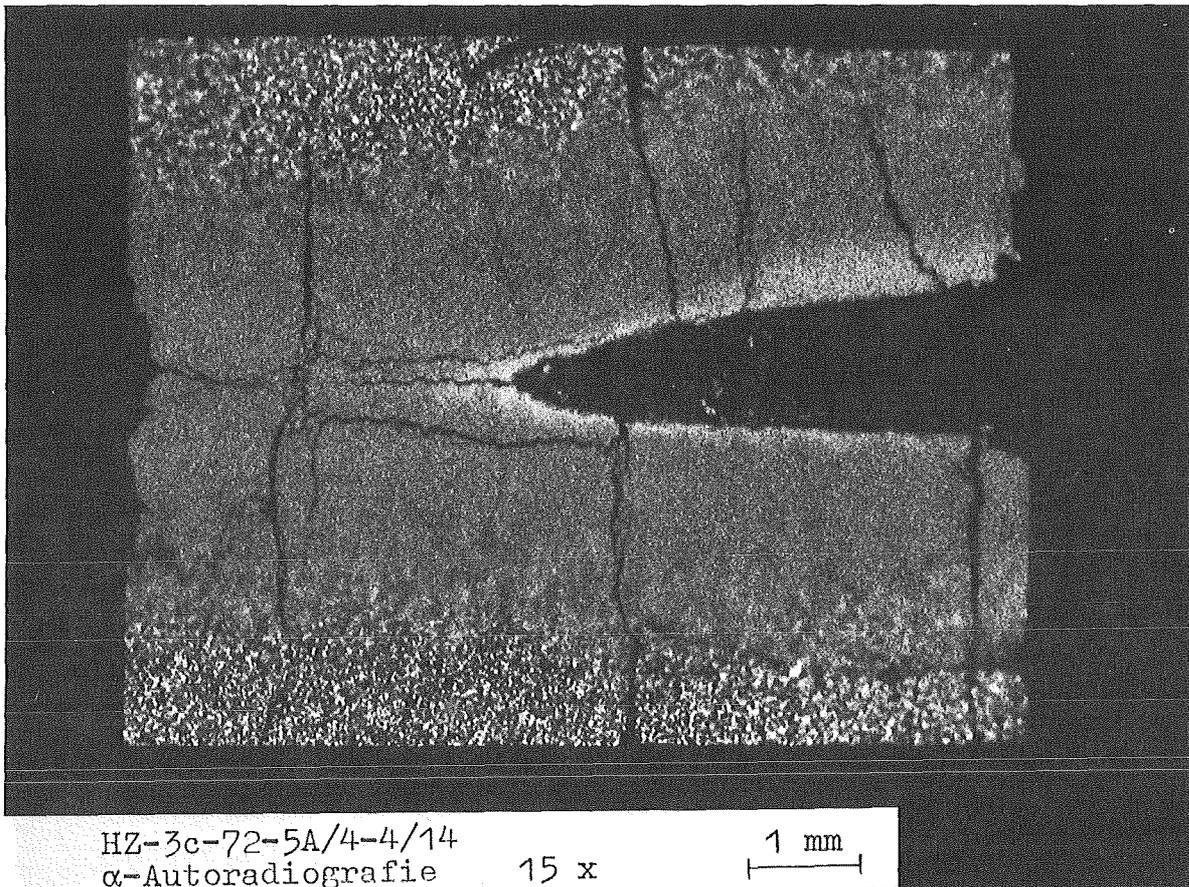
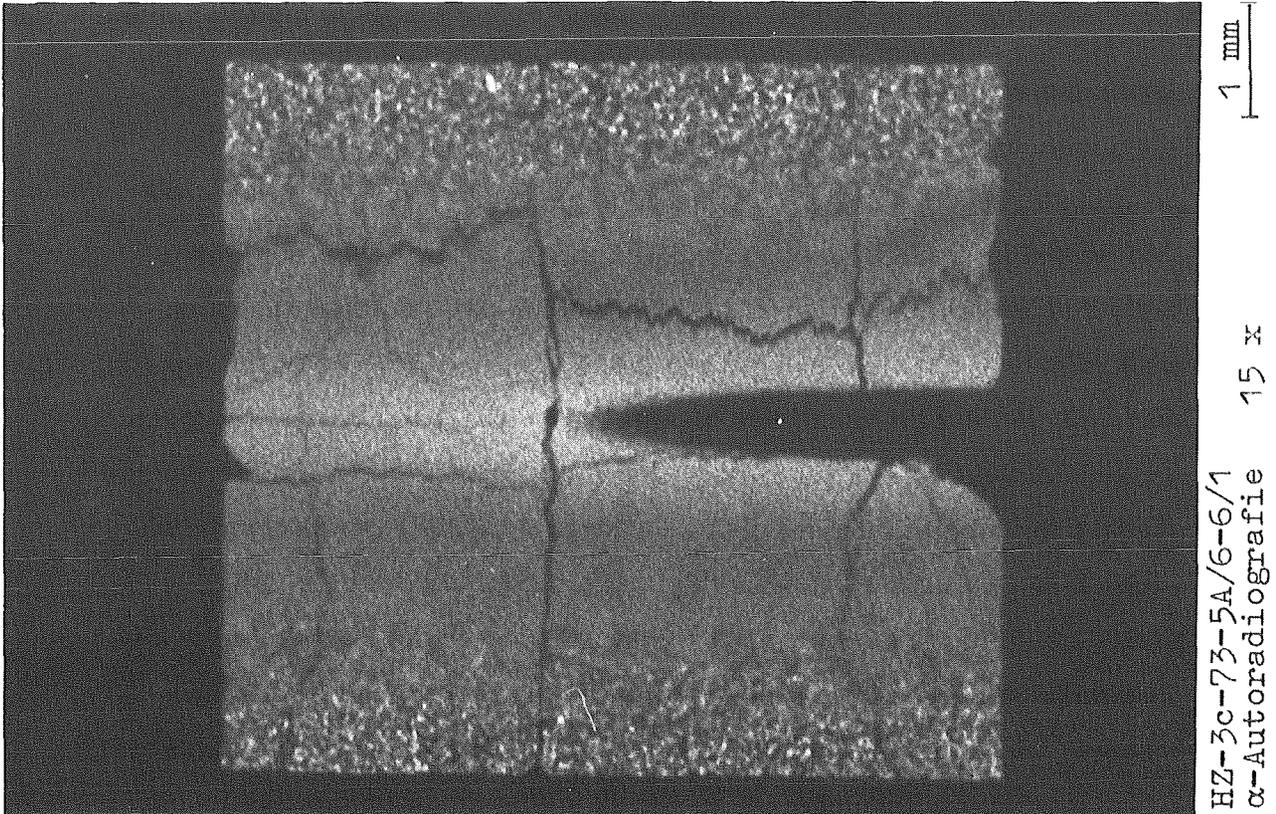


Abb. 52  $\alpha$ -Autoradiografie des Stabes 5A-4. In dem 93 % dichten Pellet (linker Teil der Abb.), in dem während der 33 Vollasttage kein Zentralkanal entstanden war, ist auch keine sichtbare Plutoniumanreicherung eingetreten.

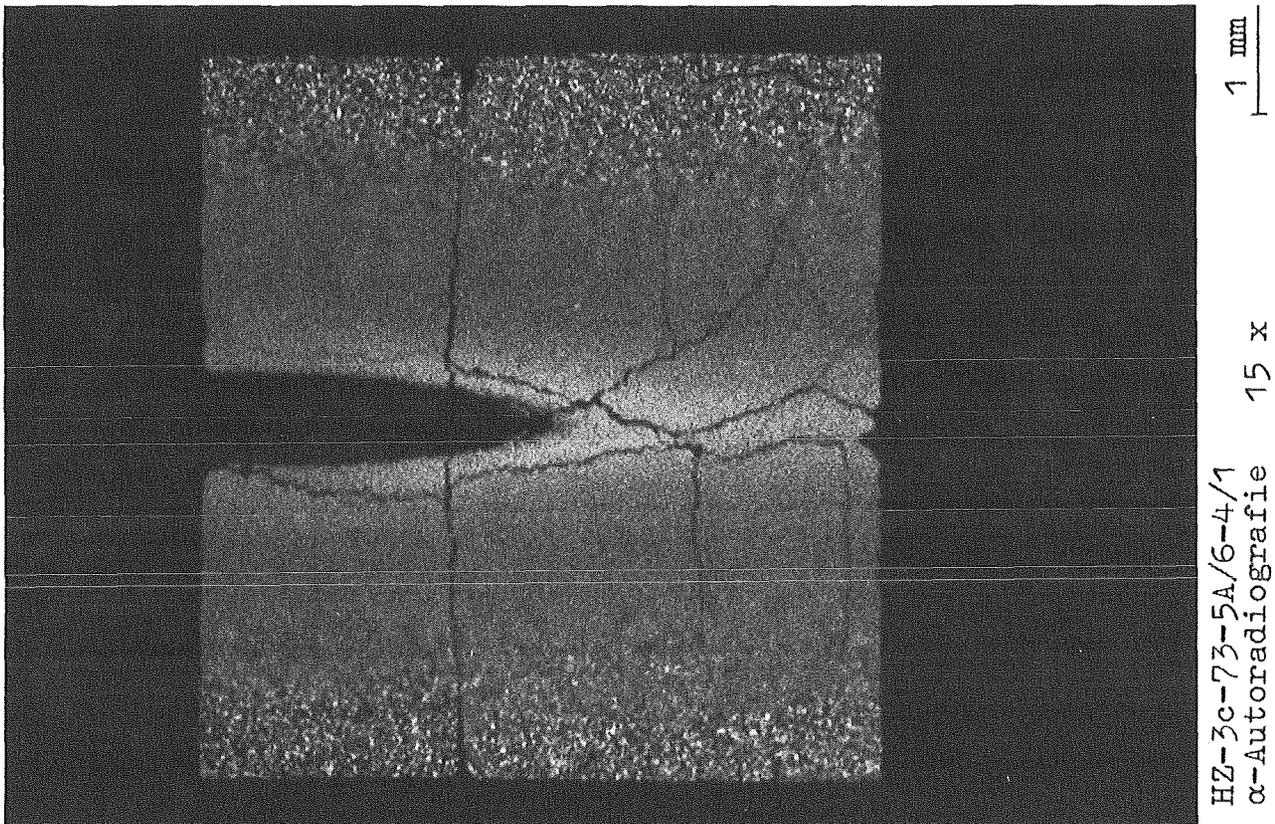
Die entsprechenden axialen  $\alpha$ -Autoradiografien des 91 Tage bestrahlten Stabes 5A-6 in Abb. 53 und 54, weisen dagegen schon eine deutliche Anreicherung in den Stababschnitten auf, in denen kein Zentralkanal vorhanden ist und in denen folglich keine Entmischung durch wandernde Poren auftreten konnte. Diese Anreicherung ist daher auf Thermodiffusion zurückzuführen, zumal ein Brennstoffschmelzen anhand der Schliffbilder (Abb. 55, 56) und auf Grund der maximalen Stableistung von nur 508 W/cm ausgeschlossen werden kann. Auch die in den Abbildungen 57 bis 60 dargestellten Querschliffe des Stabes 5A-6 zeigen den Einfluß der Thermodiffusion. Eine Abhängigkeit des Entmischungseffekts von der Brennstoffdichte ist zwar noch zu erkennen, aber die Plutoniumanreicherung um den Zentralkanal wächst nicht mehr so deutlich mit dem Zentralkanaldurchmesser, wie dies bei dem kürzer bestrahlten Stab 5A-4 der Fall ist. Insbesondere ist die Anreicherung in der 93 % Probe (Abb. 60), bei gleichem Zentralkanaldurchmesser, deutlich höher als die in der kurzzeitig bestrahlten Probe von Abb. 50, was auf Thermodiffusion hinweist. Die angeführten experimentellen Befunde beweisen, daß der zu Beginn der Bestrahlung entstehende Entmischungseffekt der wandernden Poren später von dem Beitrag der Thermodiffusion überlagert wird. Hierauf haben schon früher Bober und Schumacher hingewiesen / 1, 15 /.

Die von den beiden Entmischungsmechanismen hervorgerufenen radialen Plutonium-Profile unterscheiden sich durch ihre Form. Für den Poreneffekt ist eine relativ schmale, zum Zentralkanal hin steil ansteigende Plutonium-Konzentration charakteristisch, während der Thermodiffusionseffekt eine breitere und flachere Plutonium-Verteilung hervorruft. Gute Beispiele für den reinen Poreneffekt sind die  $\alpha$ -Autoradiografien des nur 33 Tage bestrahlten Stabes 5A-4, in dem noch keine nennenswerte Entmischung durch Thermodiffusion eingetreten ist. Die  $\alpha$ -Autoradiografien des 276 Tage lang bestrahlten Stabes 5A-3 (Abb. 61 bis 64) zeigen dagegen eine breite und weniger ausgeprägte Plutoniumanreicherung. Der von auswandernden Poren aufgebaute steilere Konzentrationsgradient wurde während der folgenden Bestrahlung durch Rückdiffusion und durch die Überlagerung des Thermodiffusions-



ca. 93 % theor. Dichte

ca. 87 % theor. Dichte



ca. 84 % theor. Dichte

ca. 93 % theor. Dichte

Abb. 53 und 54 α-Autoradiografien des 91 Tage bestrahlten Stabes 5A-6.

Die Plutoniumanreicherung in dem 93 % dichten Pellet, in dem kein Zentralkanal entstand, ist allein auf Thermoeffusion zurückzuführen. Eine Anreicherung durch Brennstoffschmelzen kann auf Grund der Stableistung und anhand der Schliffbilder aus Abb. 55 und 56 ausgeschlossen werden.

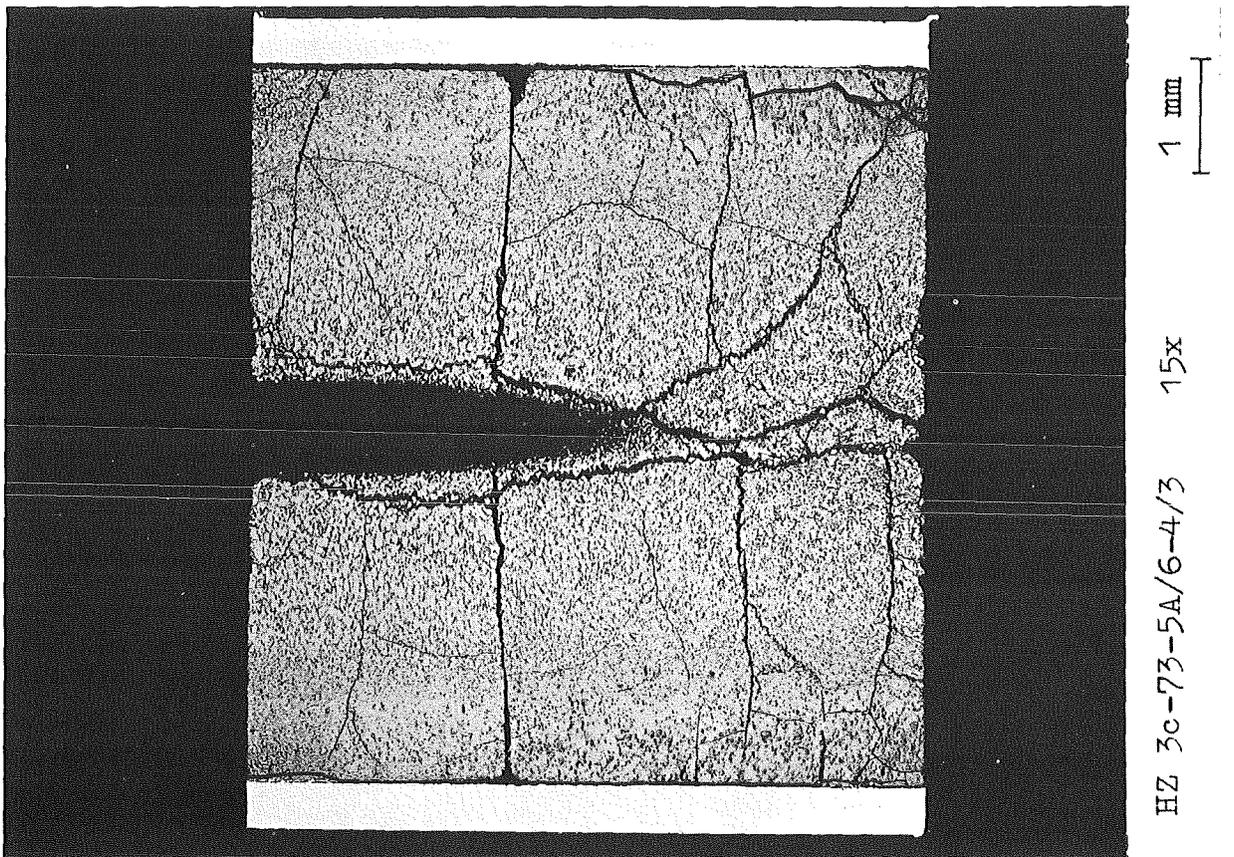
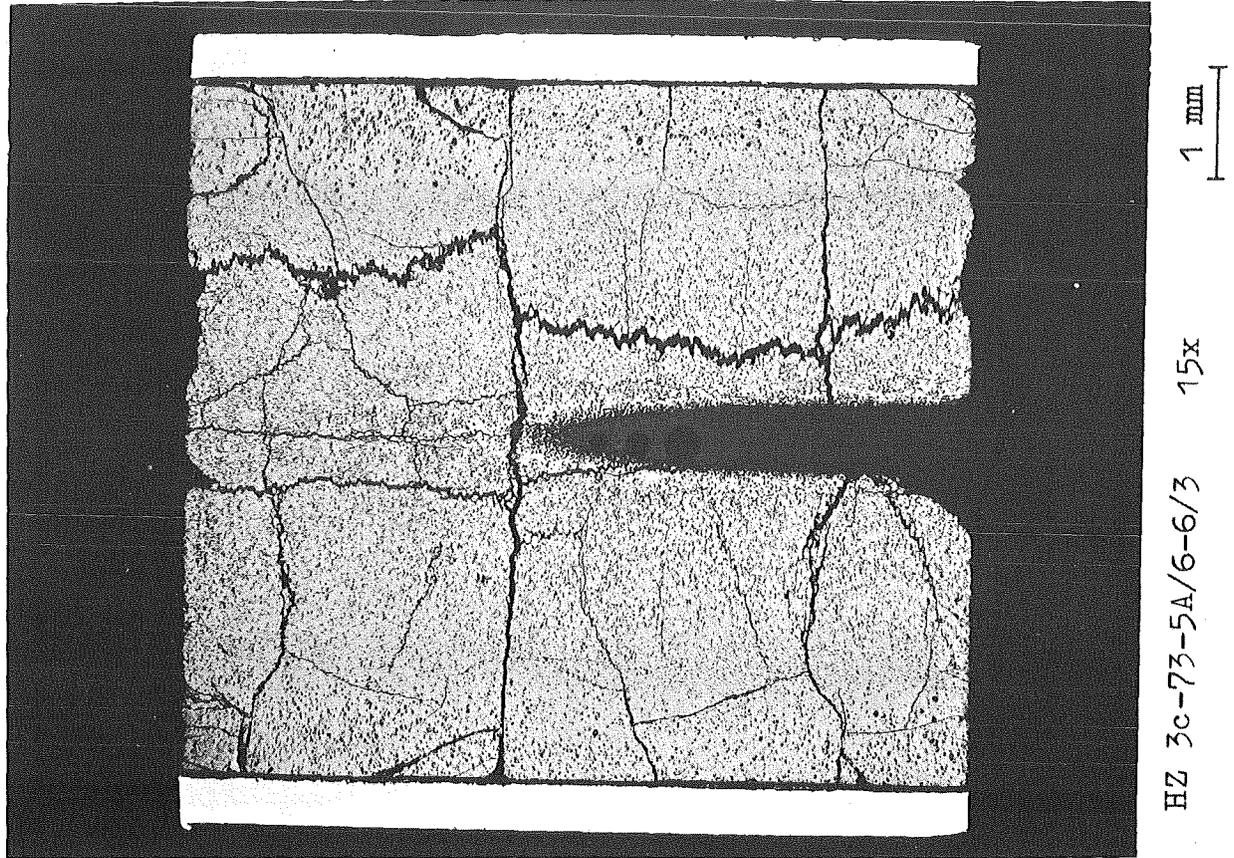


Abb. 55 und 56 Axiale Schliffbilder des Stabes 5A-6, deren  $\alpha$ -Autoradiografien in Abb. 53 und 54 abgebildet sind.

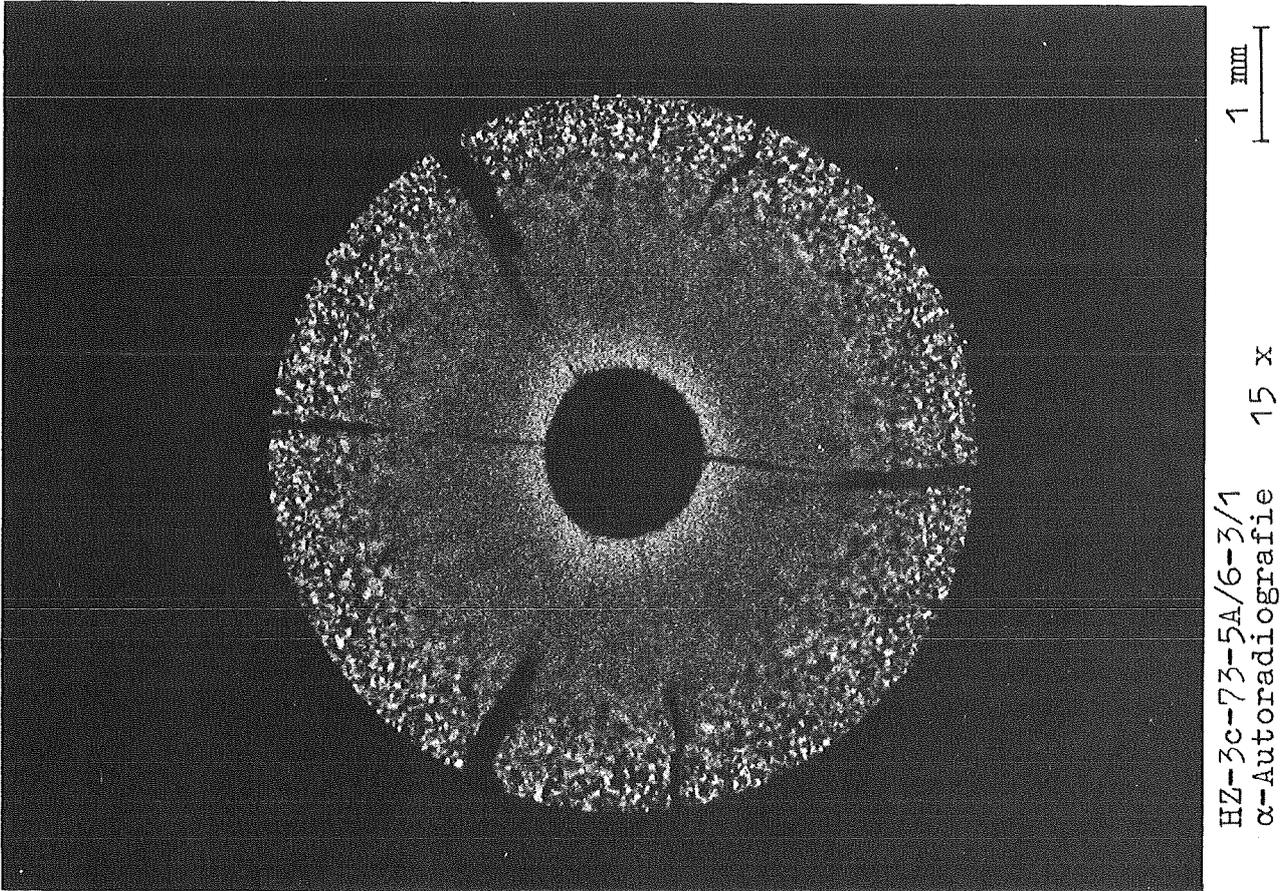


Abb. 57  $\alpha$ -Autoradiografie des 91 Tage bestrahlten Stabes 5A-6.  
Pelletdichte ca. 84 % der theoretischen Dichte (th. D.)

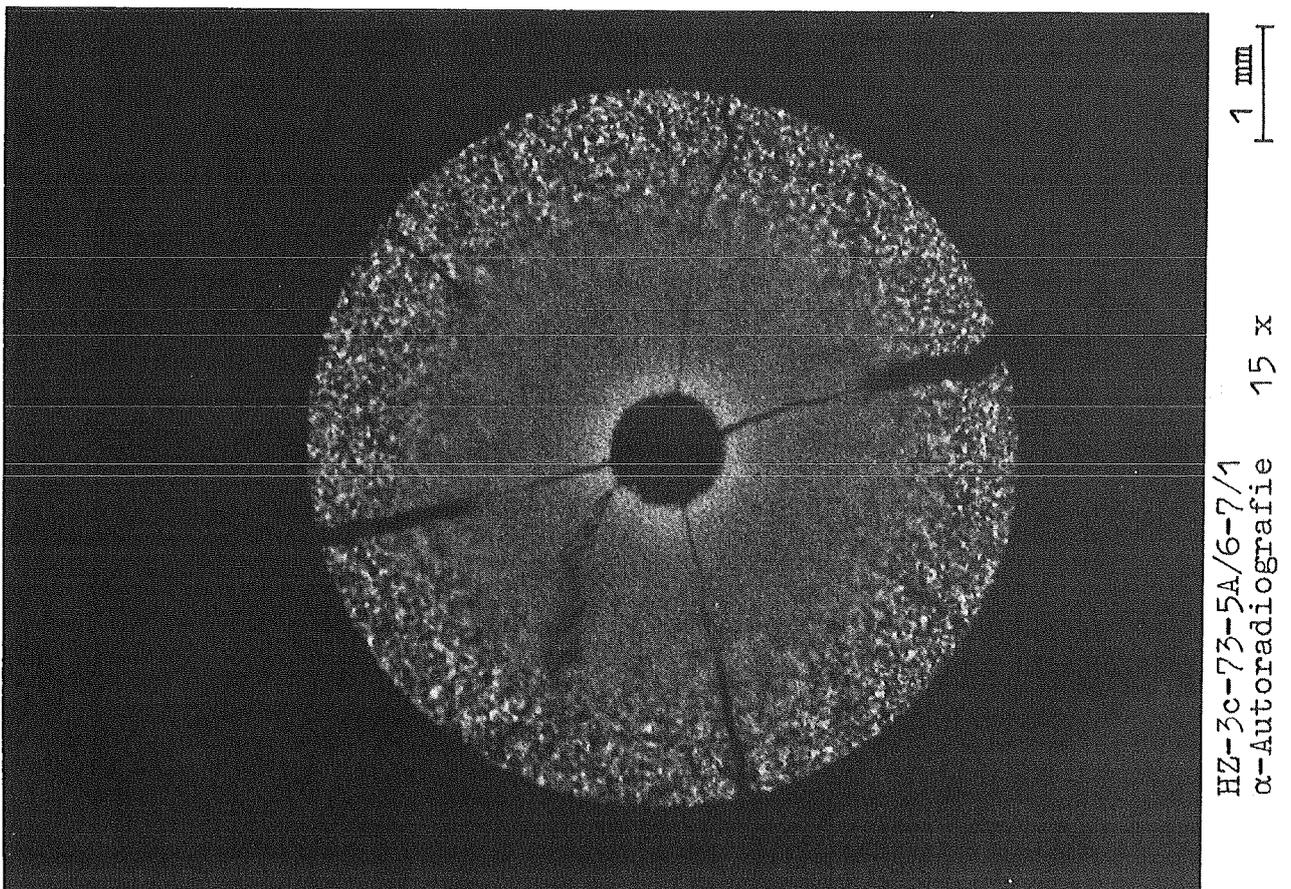


Abb. 58  $\alpha$ -Autoradiografie des Stabes 5A-6. Pelletdichte ca. 87 % th. D.

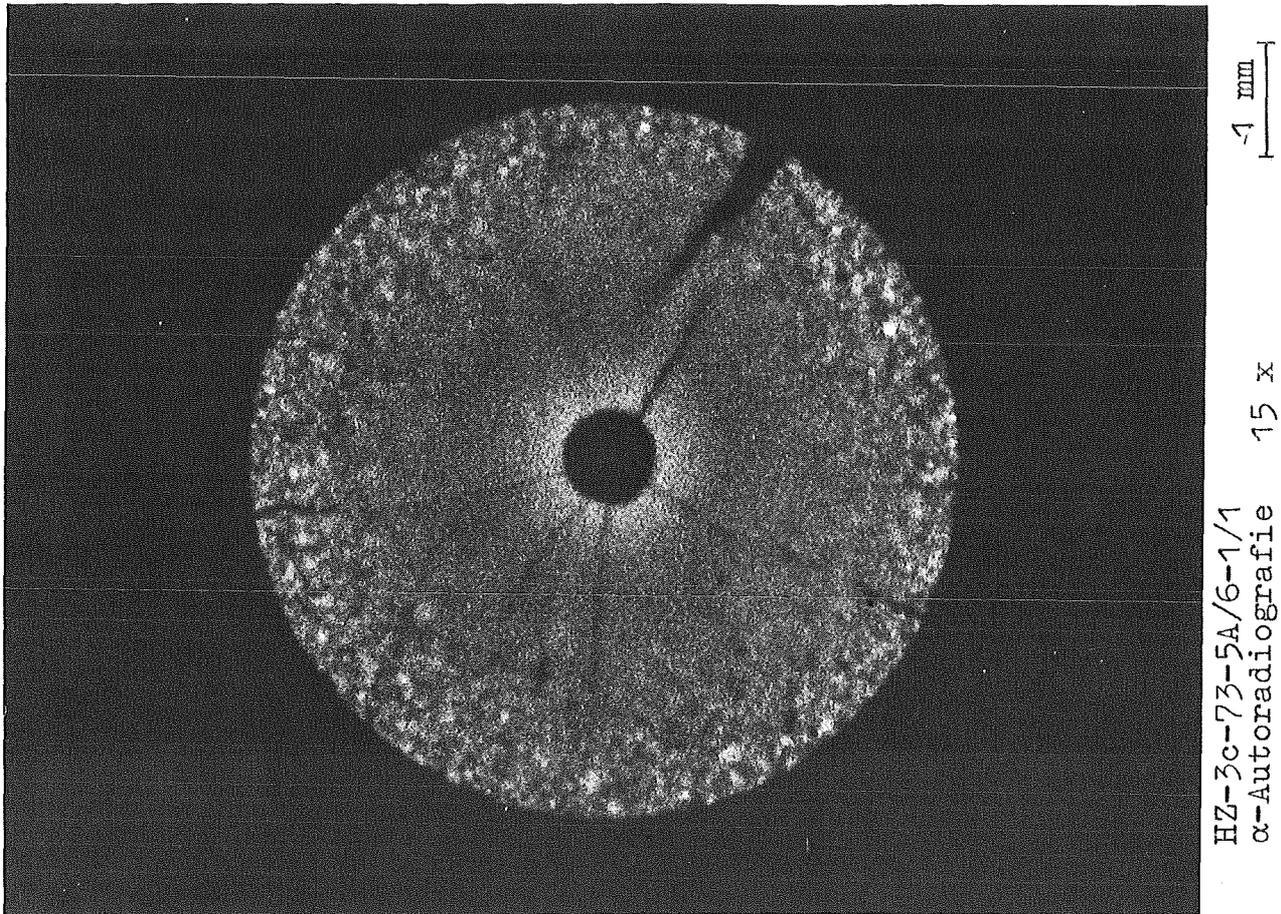


Abb. 59  $\alpha$ -Autoradiografie des Stabes 5A-6. Pelletdichte ca. 90 % th. D.

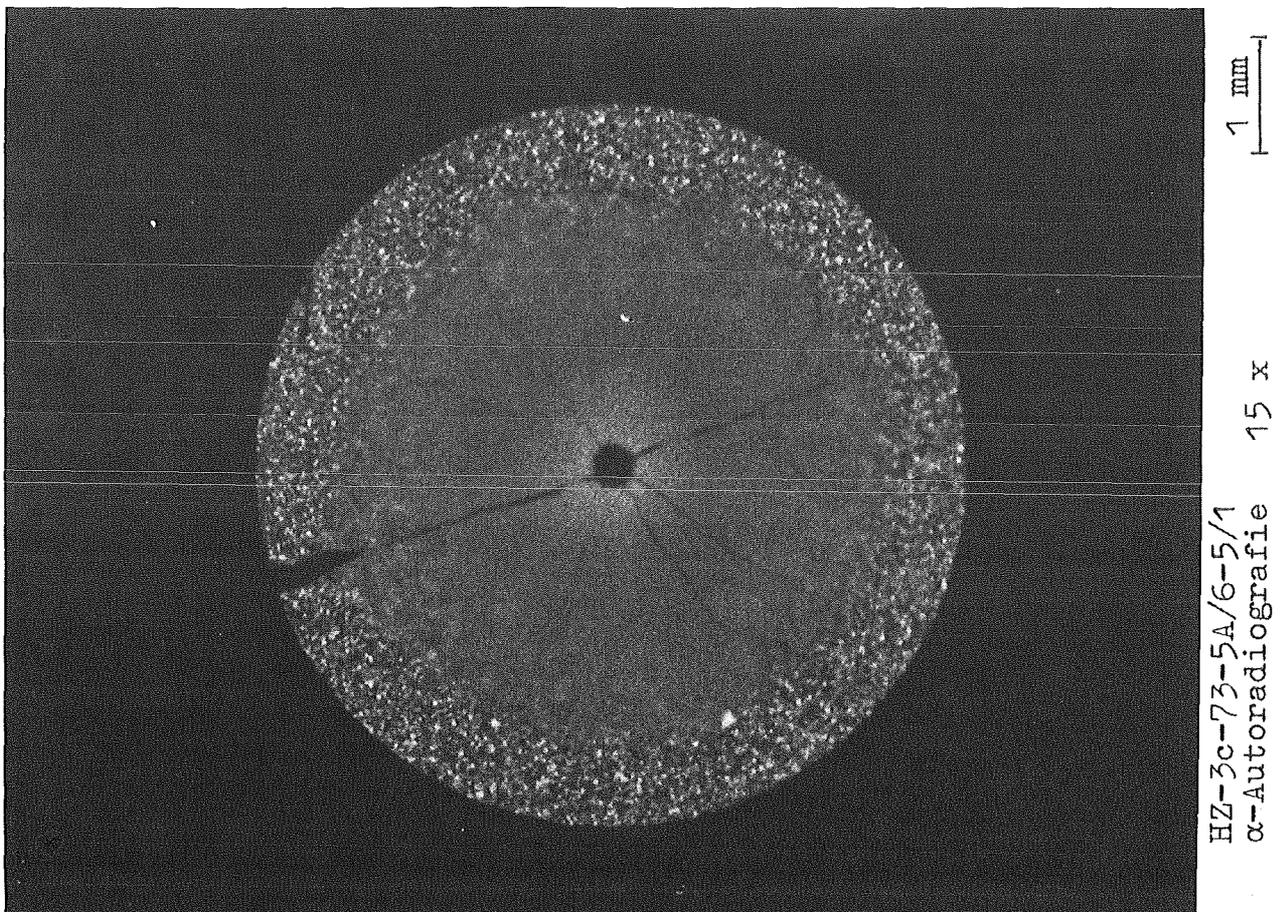


Abb. 60  $\alpha$ -Autoradiografie des Stabes 5A-6. Pelletdichte ca. 93 % th. D.

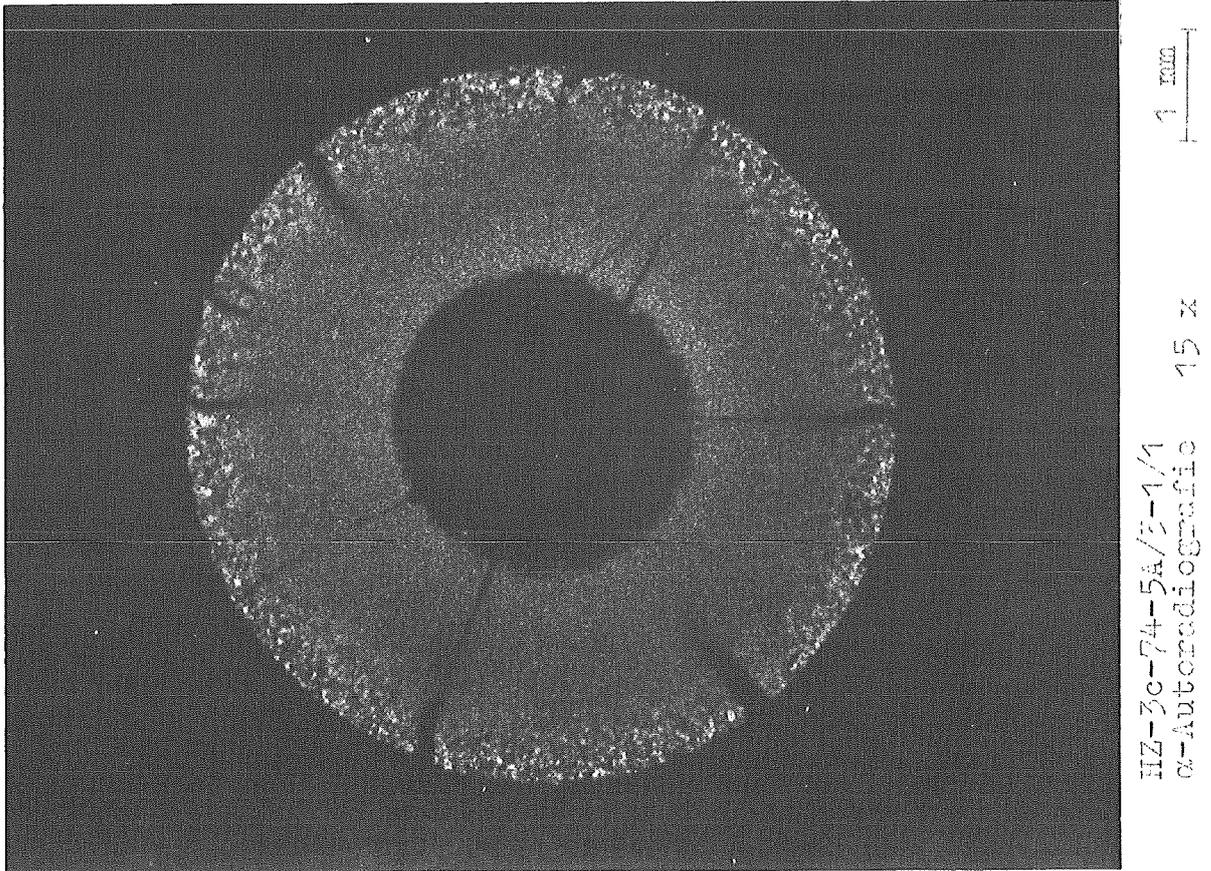


Abb. 61  $\alpha$ -Autoradiografie des 276 Tage bestrahlten Stabes 5A-3.  
Pelletdichte ca. 84 % der theoretischen Dichte

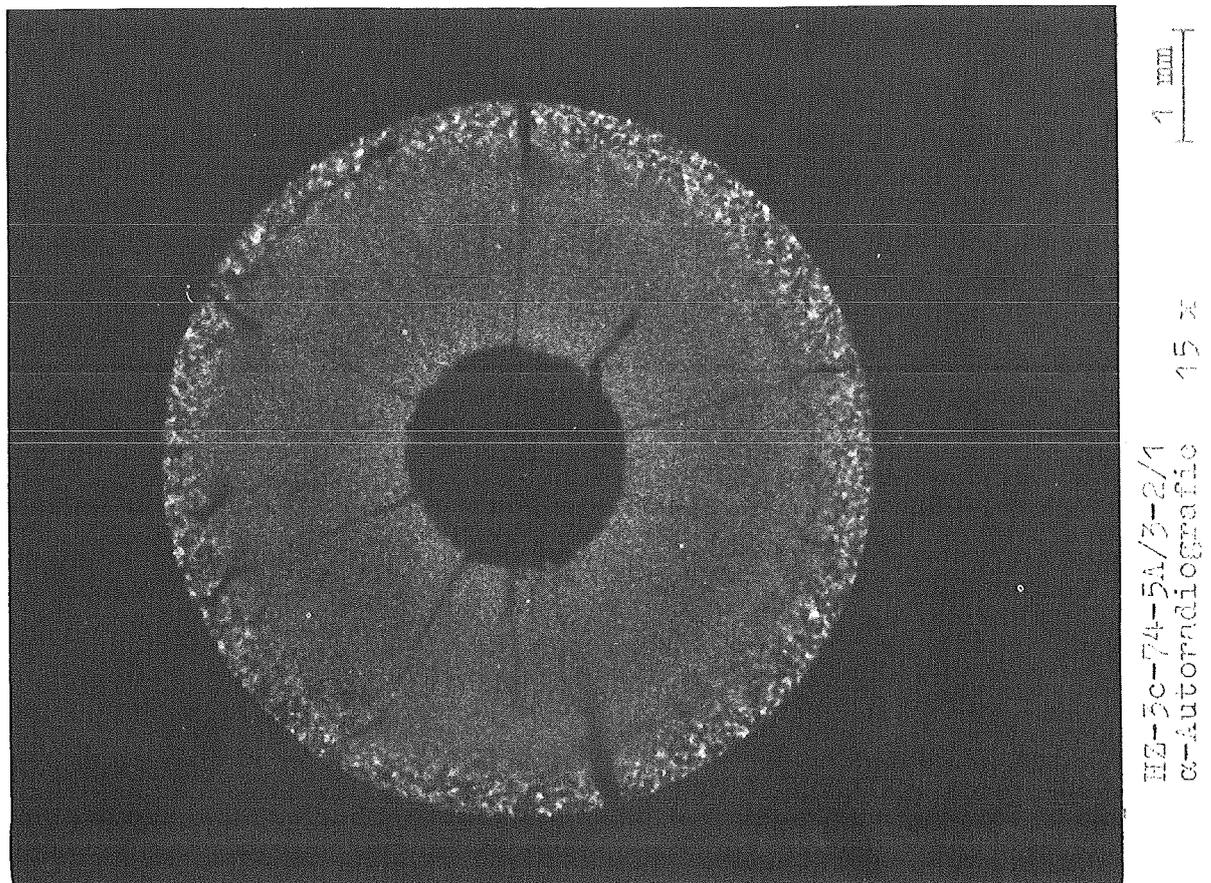


Abb. 62  $\alpha$ -Autoradiografie des Stabes 5A-3. Pelletdichte ca. 87 % th. D.

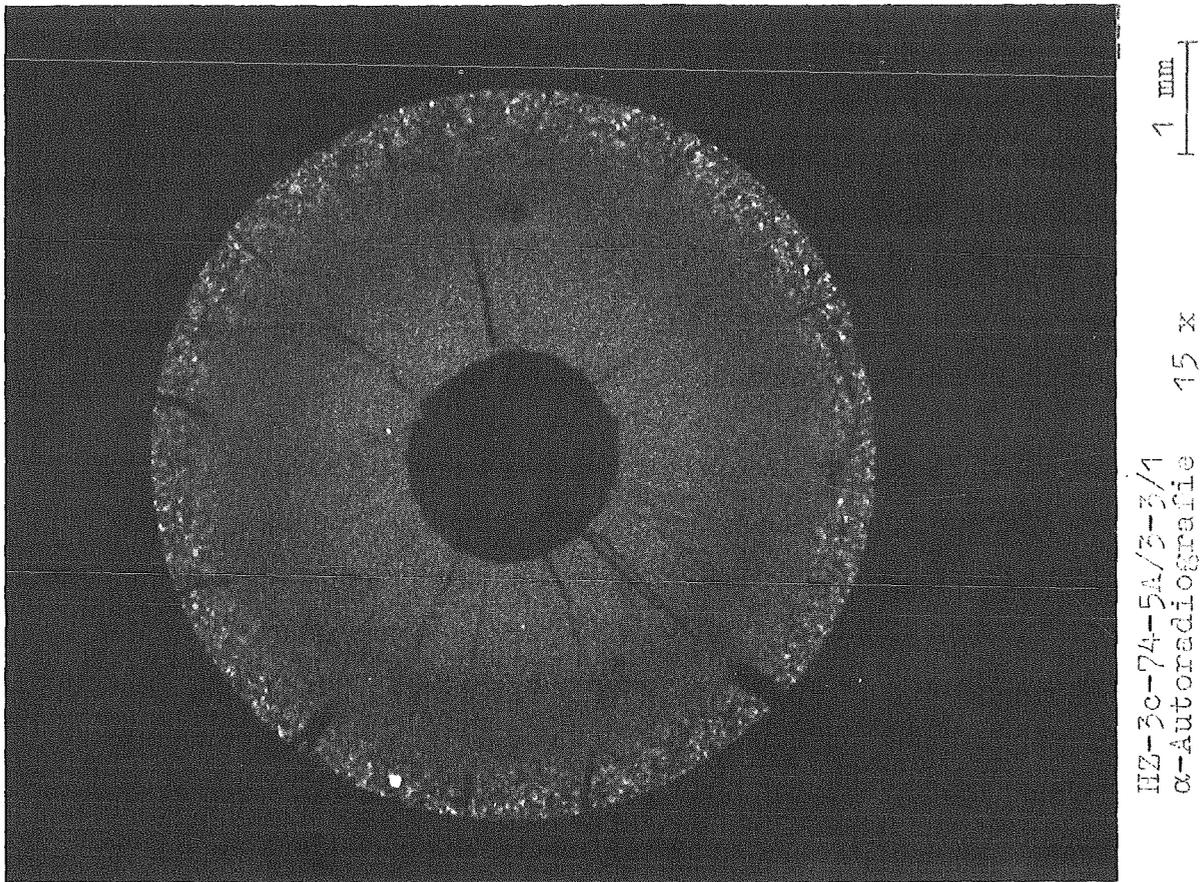


Abb. 63  $\alpha$ -Autoradiografie des Stabes 5A-3. Pelletdichte ca. 90 % th.D.

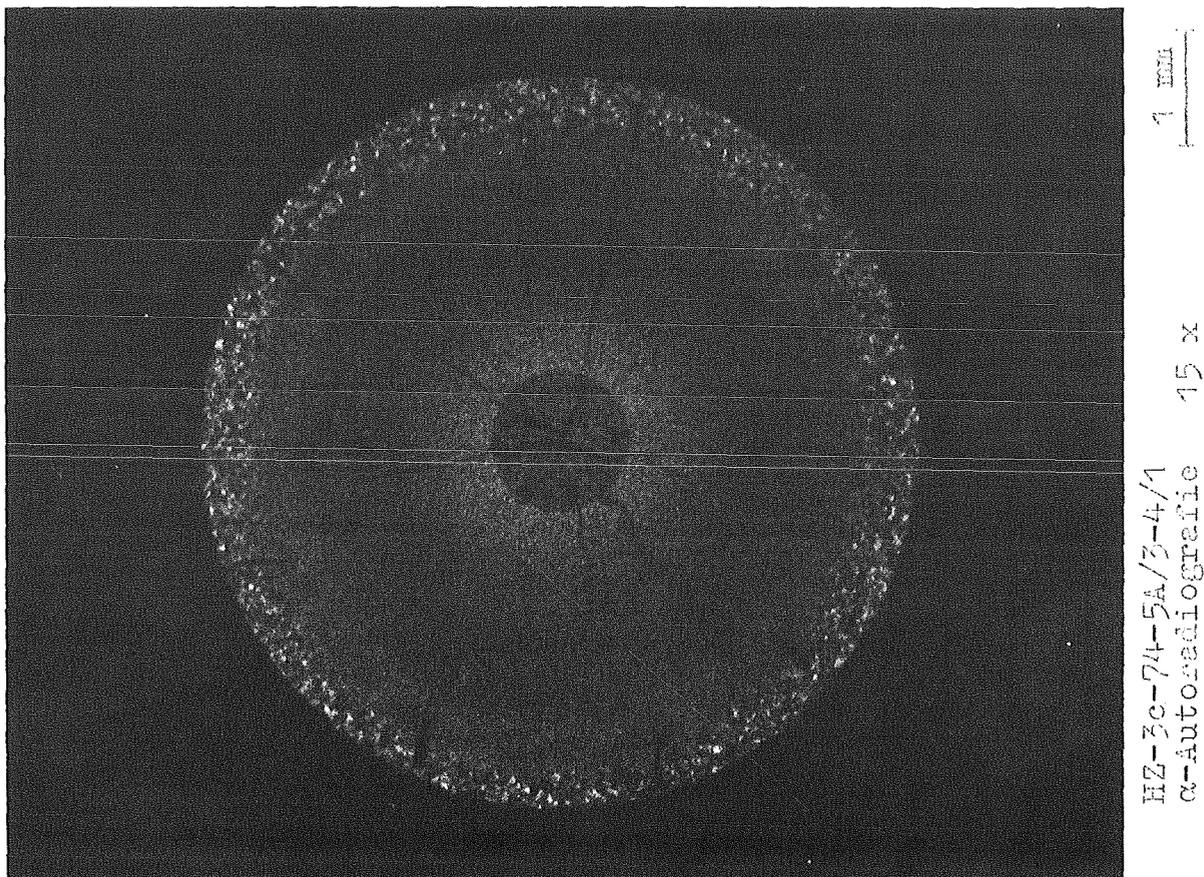


Abb. 64  $\alpha$ -Autoradiografie des Stabes 5A-3. Pelletdichte ca. 93 % th.D.

effekt wieder teilweise abgebaut. Wegen dieser Verteilung des Poren-  
effekts auf eine breitere Brennstoffzone ist in den Abb. 61 bis 64 kein  
Einfluß der Dichte auf die radiale Uran-Plutonium-Entmischung mehr  
zu erkennen, obwohl die Entmischungseffekte der Porenwanderung in  
den vier Pellets sicher verschieden waren, wie aus den unterschiedlich  
großen Zentralkanälen geschlossen werden kann.

Die Überlagerung der beiden Entmischungsmechanismen wird auch von  
den Mikrosondenuntersuchungen von Kleykamp / 57 / bestätigt, deren  
Ergebnisse in Abb. 65 dargestellt sind. Das gemessene radiale Plutonium-  
profil in dem 33 Tage bestrahlten Stab 5A-2 zeigt einen relativ steilen,  
für den Poreneffekt charakteristischen Anstieg am Zentralkanal. Das Plu-  
toniumprofil des 276 Tage bestrahlten Stabes 5A-3 ist dagegen wesentlich  
flacher, was auf eine teilweise Rückdiffusion des anfangs durch wandernde  
Poren transportierten Plutoniums hinweist. Die gemessene Plutonium-  
verteilung des Stabes 5A-3 hat die Form eines modifizierten Thermodiffu-  
sionsprofils, die darin begründet ist, daß die Bestrahlung in einem thermi-  
schen Fluß stattfand. Durch die Flußabsenkung im Brennstab wird der Plu-  
tonium-Abbrand von innen nach außen größer.

Ein Vergleich dieser gemessenen mit berechneten Plutoniumverteilungen  
scheitert an der nur sehr ungenau bekannten Brennstoffstöchiometrie der  
Kapselversuchsgruppe 5A (  $O/M=2.00^{+0.03}$  )

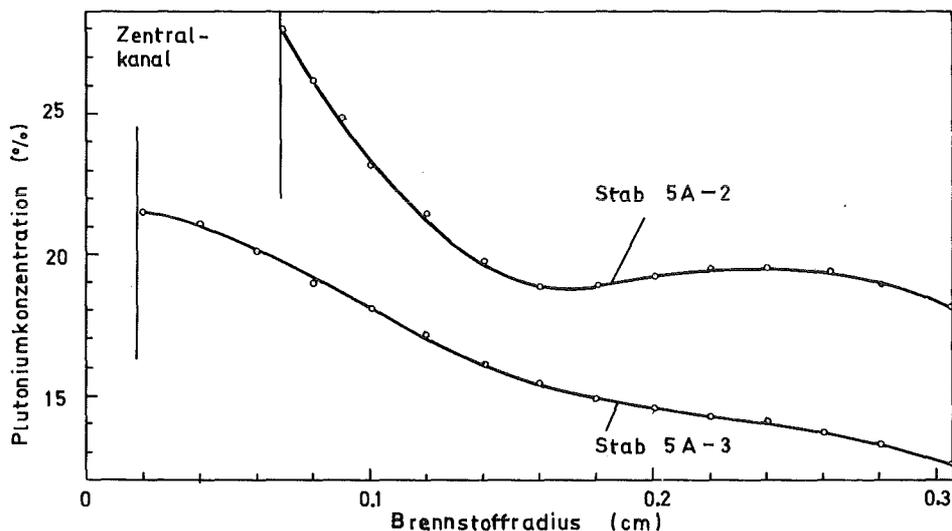


Abb. 65 Gemessene radiale Plutoniumkonzentration in den Stäben 5A-2  
(33 Tage Bestrahlungszeit) und 5A-3 (276 Tage Bestrahlungszeit).  
Die Dichte der untersuchten Pellets betrug ca. 93% th.D. / 57 /.

### 5.3 Vergleich der gemessenen und berechneten radialen Uran- Plutonium-Entmischungen

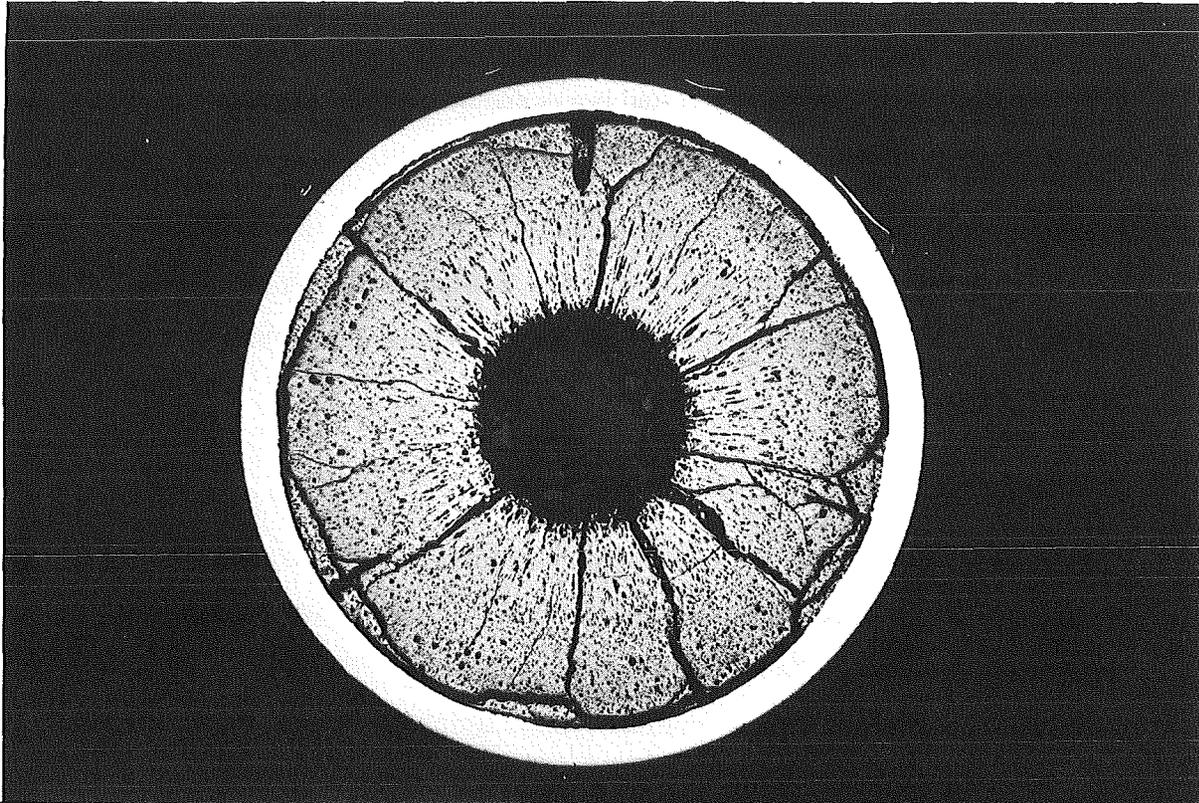
In diesem Abschnitt werden die berechneten Entmischungsbeiträge der Porenwanderung (Abschnitt 4.2.2) und der Thermodiffusion mit den in Nachbestrahlungsuntersuchungen gemessenen radialen Plutoniumverteilungen verglichen.

#### a) Stabquerschnitt AU-34-505 (O/M = 2.003)

Abb. 66 zeigt das Schliffbild des Stabquerschnitts AU-34-505 und Abb. 67 die dazugehörige  $\alpha$ -Autoradiografie, aus der eine deutliche Plutoniumanreicherung am Zentralkanal zu ersehen ist. Das von Kleykamp / 16 / mit einer Mikrosonde gemessene radiale Plutoniumprofil dieser Probe ist in Abb. 68 dargestellt.

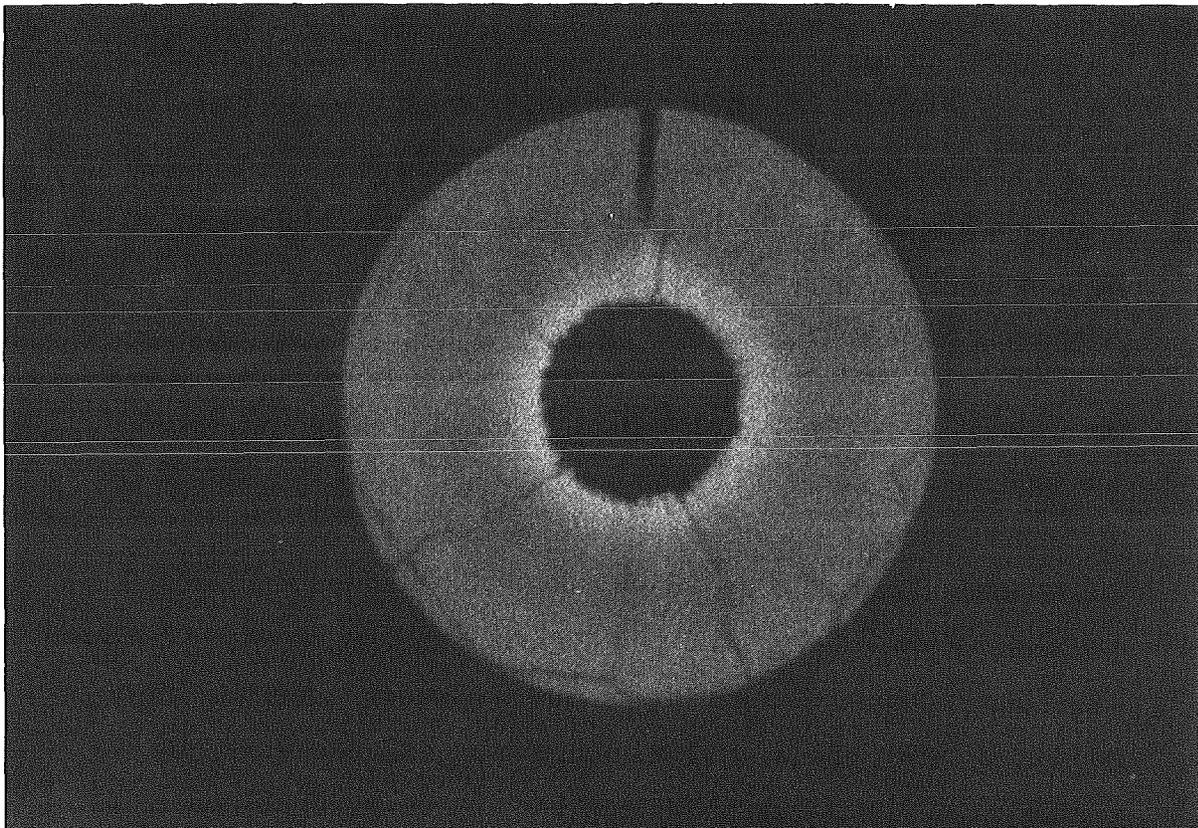
Zum Vergleich mit diesen experimentellen Ergebnissen wurde zunächst der Entmischungseffekt der Thermodiffusion nach dem von Bober und Schumacher entwickelten theoretischen Modell / 15 / berechnet. Hierfür stand ein numerisches Rechenprogramm zur Verfügung / 58 /. Für die Rechnung wurde das in Abb. 34 dargestellte Temperaturprofil und die in out-of-pile-Experimenten bestimmte effektive Überführungswärme von  $Q^* = -35$  Kcal/Mol / 13 / benutzt. Die Bestrahlungszeit des Stabes AU-34 betrug 6960 Stunden und die Ausgangskonzentration des Plutoniums lag bei 28 %. Das mit diesen Daten berechnete Thermodiffusionsprofil ist in Abb. 68 gestrichelt dargestellt.

Die Berechnung wurde dann wiederholt, mit dem Unterschied, daß statt der konstanten Plutoniumkonzentration von 28 % das in Abschnitt 4.2.2 berechnete Plutoniumprofil des Porenentmischungseffekts (Abb. 36) als Anfangsverteilung diente. Das sich aus dieser Überlagerung der beiden Entmischungseffekte ergebende radiale Plutoniumprofil ist in Abb. 68 durchgezogen eingezeichnet. Es liegt in der Nähe des Zentralkanals um einige Prozent höher als das reine Thermodiffusionsprofil. Man sieht, daß die zu Beginn der Bestrahlung durch wandernde Poren hervorgerufene



33a-1-AU 34-505/3 15x

Abb. 66 Schliffbild des Stabquerschnitts AU-34-505



33a-1-AU 34-505/1 15x  
 $\alpha$ -Autoradiografie

Abb. 67  $\alpha$ -Autoradiografie des Stabquerschnitts AU-34-505

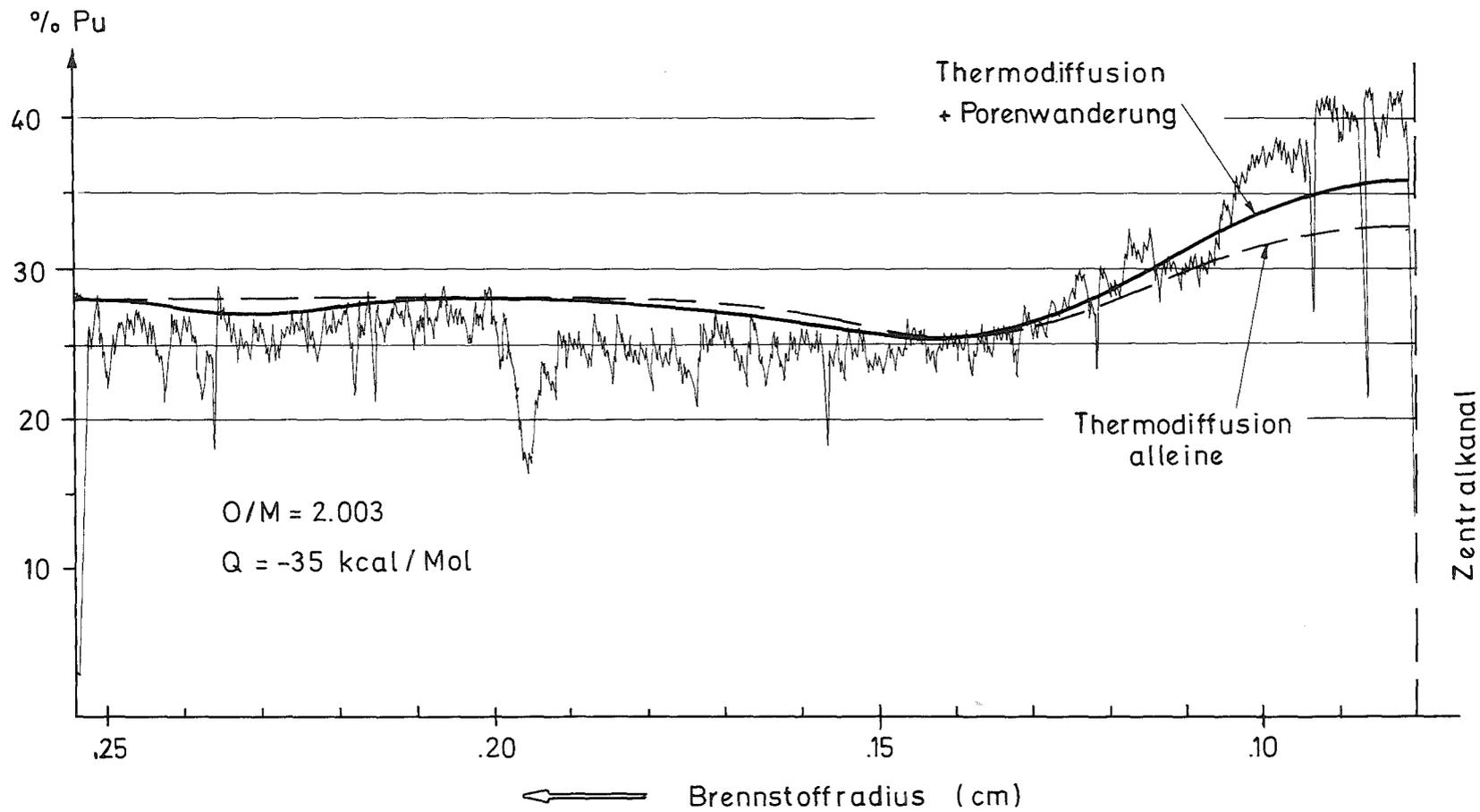


Abb. 68 Gemessene und berechnete radiale Plutoniumverteilung in dem Stabquerschnitt AU-34-505 (O/M = 2.003)

⚡ Messung mit Elektronenstrahl-Mikrosonde

--- berechneter Entmischungseffekt der Thermodiffusion ( $Q^* = -35$  Kcal/Mol)

— berechneter Entmischungseffekt unter Berücksichtigung der Porenwanderung.

Plutoniumanreicherung, die zum Zentralkanal hin relativ steil ansteigt (Abb. 36), während der nachfolgenden Bestrahlung durch Rückdiffusion wieder auf eine breitere Brennstoffzone verteilt wird. Diese Tendenz zeigen auch die in Abb. 65 dargestellten gemessenen Plutoniumprofile der Stäbe 5A-2 und 5A-3.

Ein Vergleich der berechneten und gemessenen Pu-Verteilungen ergibt, daß die Berücksichtigung des Poreneffekts die Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis über den gesamten Brennstoffradius verbessert. Die verbleibende Diskrepanz deutet darauf hin, daß der Entmischungseffekt der wandernden Poren in der Rechnung um etwa einen Faktor 2 unterschätzt wurde. Diese Differenz ist auf die schon früher erwähnten Unsicherheiten in den zugrunde gelegten Berechnungsdaten zurückzuführen. Ein größerer Entmischungseffekt durch wandernde Poren könnte nicht nur die Plutoniumanreicherung am Zentralkanal sondern vor allem auch die Plutoniumverarmung in den äußeren Brennstoffbereichen erklären, in denen die Thermodiffusion wegen der niedrigen Temperaturen keinen nennenswerten Entmischungsbeitrag liefert.

b) Stabquerschnitt BU-18-485A (O/M = 1.95)

In Abb. 69 sind Ausschnitte des Schliffbilds und der  $\alpha$ -Autoradiografie des Stabquerschnitts BU-18-485A dargestellt. Die von Kleykamp / 16 / gemessene radiale Plutonium-Verteilung ist aus Abb. 70 zu ersehen.

Das eingezeichnete Plutoniumprofil wurde, wie oben beschrieben, aus dem zu Beginn der Bestrahlung entstandenen Poreneffekt und dem sich später überlagernden Thermodiffusionseffekt berechnet. ( $Q^* = -35$  Kcal/Mol). Der Beitrag der Porenwanderung zur Uran-Plutonium-Entmischung ist in diesem Stab über den gesamten Brennstabradius kleiner als 0,8 % (Abb. 37) und damit gegenüber dem Thermodiffusionseffekt unbedeutend. Bei diesem, mit einem O/M-Verhältnis von 1,95 mittelstark reduzierten Stab ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung.

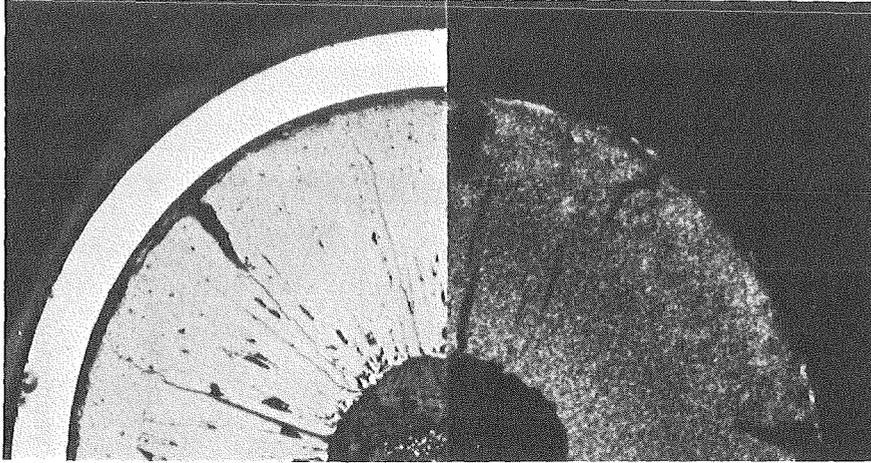


Abb. 69 Schliffbild und  $\alpha$ -Autoradiografie des Stabquerschnitts  
BU-18-485A

c) Stab S-24 (O/M = 1.90)

Die für den Stab S-24 gemessenen / 37 / und berechneten radialen Plutoniumkonzentrationen sind in Abb. 71 gegenübergestellt. In diesem, mit einem O/M-Verhältnis von 1.90 stark unterstöchiometrischen Stab wurde in der Umgebung des Zentralkanals eine Plutoniumverarmung festgestellt, was mit den Erwartungen aus dem theoretischen Modell des Porenentmischungseffekts übereinstimmt.

Ein Vergleich der Meßpunkte mit dem berechneten radialen Plutoniumprofil zeigt, daß die experimentell gefundene Uran-Plutonium-Entmischung in befriedigender Weise durch den Porenwanderungseffekt allein erklärt werden kann. Wegen des geringen Abbrands von 0,66 % ist in diesem Stab keine nennenswerte Entmischung durch Thermodiffusion eingetreten, denn Abbrand und Stableistung waren praktisch identisch mit denen des Stabes 5A-4 (Abschnitt 5.2), bei dem kein Thermodiffusionseffekt festgestellt werden konnte. Die Tatsache, daß in dem Stab S-24 trotz der relativ kurzen Bestrahlungszeit eine deutliche Plutoniumverschiebung aufgetreten ist, beweist die Wirksamkeit der Porenwanderung für die radiale Uran-Plutonium-Entmischung.

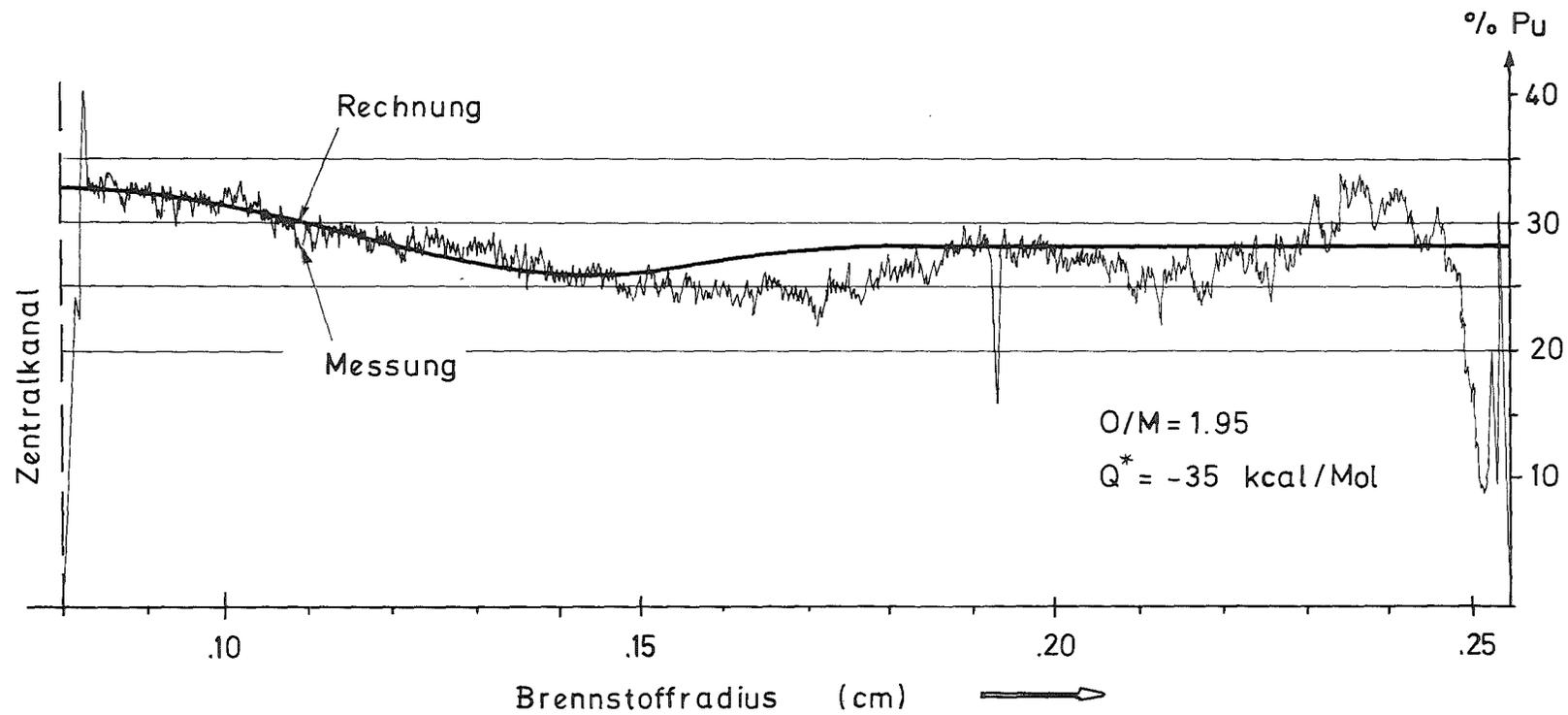


Abb. 70 Gemessene und berechnete radiale Plutoniumverteilung in dem Stabquerschnitt BU-18-485A ( $O/M = 1.95$ )



Messung mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde



Berechneter Entmischungseffekt durch Thermoeffusion und Porenwanderung.

Der Entmischungsbeitrag wandernder Poren ist über den gesamten Brennstabradius kleiner als 0,8 % und damit gegenüber dem Beitrag der Thermoeffusion unbedeutend.

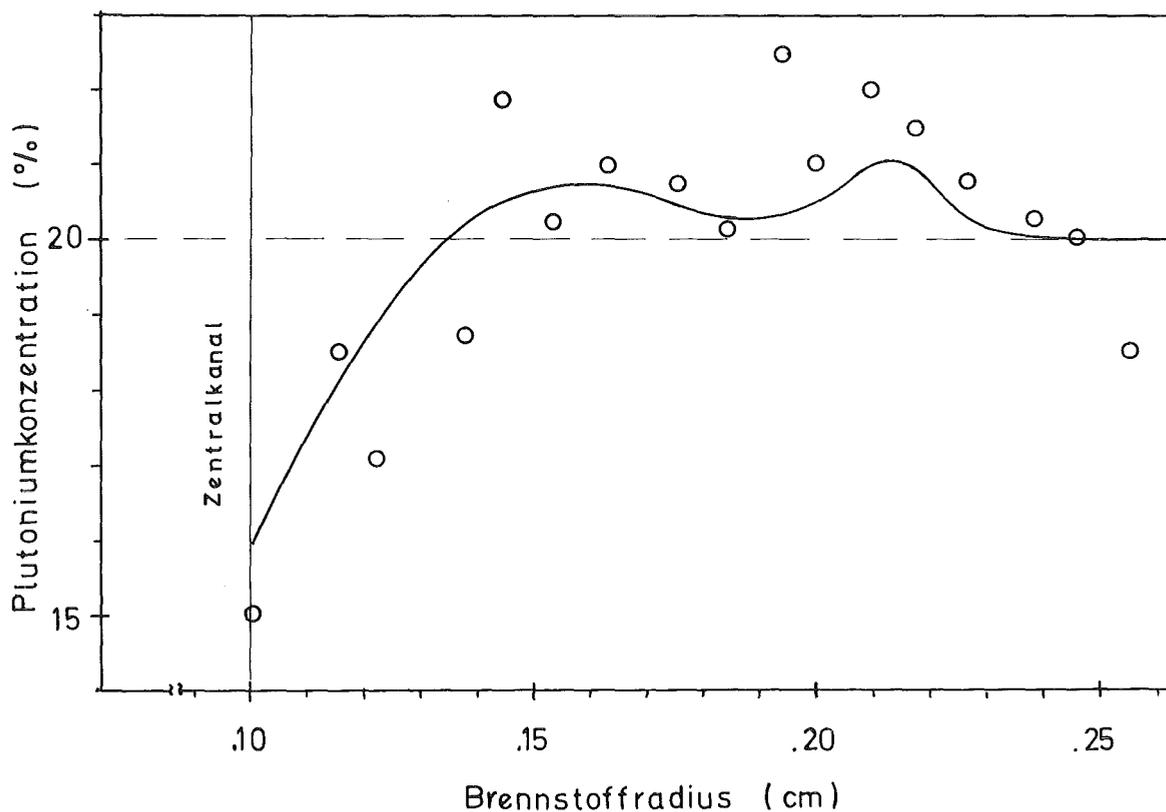


Abb. 71 Vergleich der gemessenen und berechneten Uran-Plutonium-Entmischung im Stab S-24 mit dem stark unterstöchiometrischen Brennstoff  $(U_{.80} Pu_{.20}) O_{1.90}$ .

○ Meßpunkte von Mouchnino / 37 /

— berechnete Uran-Plutonium-Entmischung durch Porenwanderung aus Abb. 39

Wegen des geringen Abbrands von 0,66 % ist bei diesem Stab keine nennenswerte Entmischung durch Thermodiffusion eingetreten.

#### 5.4 Folgerungen

Das in Abschnitt 5.1. beschriebene out-of-pile-Experiment, als auch das Bestrahlungsexperiment im Karlsruher Forschungsreaktor FR2 (Abschnitt 5.2.) hat ergeben, daß die Porenwanderung ein wirksamer Mechanismus für die Uran - Plutonium - Entmischung ist. Damit steht fest, daß die in Reaktorbrennstäben beobachtete Spaltstoffverschiebung auf zwei Prozesse zurückzuführen ist, nämlich auf die Porenwanderung und auf Thermodiffusion, die Bober und Schumacher in einer Reihe von Arbeiten experimentell nachgewiesen und theoretisch gedeutet haben. Das von ihnen entwickelte Entmischungsmodell der Thermodiffusion und das in dieser Arbeit dargestellte Modell für den Entmischungseffekt wanderner Poren wird von den geschilderten experimentellen Befunden bestätigt.

Die Anwendung dieser beiden Entmischungsmodelle auf drei bestrahlte Mischoxidbrennstäbe mit unterschiedlichen Ausgangsstöchiometrien hat ergeben, daß die gemessene und die berechnete radiale Uran-Plutonium-Entmischung gut übereinstimmen, wenn die benötigten Berechnungsdaten bekannt sind.

Im Gegensatz zu den übrigen Entmischungsmodellen /17, 18, 19, 26/, die mehr phänomenologischer Natur sind, beschreiben die Entmischungsmodelle der Porenwanderung und der Thermodiffusion reale physikalische Vorgänge, so daß mit ihnen eine Vorrausberechnung der radialen Uran-Plutonium-Entmischung möglich ist.

Für die Praxis des Brennstabentwurfs ist von Bedeutung, daß die radiale Uran-Plutonium-Entmischung durch eine geeignete Wahl der Brennstabparameter gesteuert werden kann. Die wichtigsten Spezifikationsparameter zu diesem Zweck sind

- das O/M-Verhältnis des Brennstoffs, das die Transportkapazität der wandernden Poren in hohem Maße bestimmt,
- die Stableistung, die die Temperatur und den Temperaturgradienten im Brennstab festlegt und
- die Brennstoffdichte, aus der sich das Leervolumen ergibt, das für die Bildung von wandernden Poren zur Verfügung steht.

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, ist der Beitrag der Porenwanderung zur radialen U-Pu-Entmischung zu vernachlässigen, wenn eine der folgenden Spezifikationen zutrifft:

- ( I ) Die Plutoniumvalenz des Brennstoffs liegt etwa zwischen 3.3 und 3.9 (Bei einem Plutoniumgehalt von 20% entspricht dies dem O/M-Intervall von 1.93 bis 1.99. Für andere Plutoniumgehalte können die Intervallgrenzen aus Abb. 72 entnommen werden.)

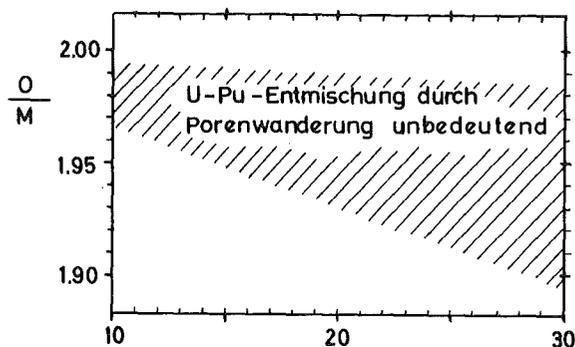


Abb. 72 Plutoniumgehalt (%)

- (II) Die Brennstoffdichte ist größer als ca.95 % der theoretischen Dichte.

Der Entmischungsbeitrag der Thermodiffusion ist klein, wenn die Stabileistung  $\chi$  unter 350 W/cm liegt (III).

In Brennstäben die die Parameterkombination (I, III) oder (II, III) aufweisen ist somit keine nennenswerte Entmischung zwischen Uran und Plutonium zu erwarten. Eine Durchsicht der in der Literatur zugänglichen Entmischungsuntersuchungen an bestrahlten Brennstäben zeigt, daß tatsächlich alle Stäbe in denen nach einigen % Abbrand keine radiale Uran-Plutonium-Entmischung aufgetreten ist, eine dieser beiden Parameterkombinationen aufweisen. Beispiele für die Kombination (I, III) sind die ANL-Stäbe PNL 1-14 ( $V_{Pu} = 3.8$ ,  $\chi = 338$  W/cm) und PNL 17-10 ( $V_{Pu} = 3.7$ ,  $\chi = 272 \dots 358$  W/cm) /17/. Die Parameterkombination (II, III) besitzen die Stäbe L - 11 (96, 8 % theor. Dichte,  $\chi = 250$  W/cm) und L - 12 (95, 9% theor. Dichte,  $\chi = 330$  W/cm) /59/. Bei Brennstabspezifikationen die von den unter Punkt I, II und III genannten abweichen, ist damit zu rechnen, daß der Entmischungseffekt durch Porenwanderung mit wachsendem O/M-Verhältnis und abnehmender Brennstoffdichte zunimmt. Der Beitrag der Thermodiffusion zur radialen Uran - Plutonium - Entmischung wächst mit der Stabileistung / 1 /.

## 6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde erstmalig die Verdampfungskinetik von Mehrstoffsystemen am Beispiel des U-O- und des U-Pu-O-Systems quantitativ beschrieben. Diese Oxide zeigen ein kompliziertes Verdampfungsverhalten, weil in der Gasphase verschiedene stabile Verbindungen zwischen einem Metallatom und Sauerstoff möglich sind. Deshalb unterscheidet sich die Zusammensetzung einer verdampfenden Oxidprobe im allgemeinen von der entstehenden Dampfphase; so enthält z.B. die Dampfphase über Brennstoffoxiden anteilmäßig wesentlich mehr Sauerstoff als die verdampfende kondensierte Phase. Dadurch wird einem verdampfenden Oxid während der Verdampfung kontinuierlich Sauerstoff entzogen. Da der Sauerstoff im verdampfenden Oxid beweglich ist, hat die inkongruente Verdampfung an der Probenoberfläche auch Auswirkungen auf tiefer liegende Proben schichten. Die zeitabhängige Sauerstoff-Konzentration im verdampfenden Oxid ergibt sich aus dem Zusammenwirken zweier dynamischer Vorgänge, nämlich der Sauerstoffdiffusion in der verdampfenden Probe und der Bewegung der verdampfenden Oberfläche. (Im (U, Pu)-Mischoxid gilt Analoges auch für die Konzentrationsveränderung der Kationen). Für die Sauerstoffdiffusion im Oxid ist der Sauerstoffdiffusionskoeffizient  $D_{\text{ox}}$  und für die Bewegung der Oberfläche die Abdampfgeschwindigkeit  $v$  bestimmend.

Am Beispiel des  $\text{UO}_2$  wurde das Randwertproblem formuliert, das die orts- und zeitabhängige Sauerstoffkonzentration in einer frei verdampfenden Oxidprobe beschreibt. Das Randwertproblem wurde im mit der verdampfenden Oberfläche bewegten Koordinatensystem durch Laplace-Transformation gelöst. Das wichtigste Ergebnis ist, daß die zeitabhängige Lösungsfunktion mit wachsender Verdampfungszeit gegen eine stationäre Sauerstoffverteilung konvergiert. Nach einer Verdampfungszeit von einigen  $D_{\text{ox}}/v^2$  kann das Diffusionsprofil in der verdampfenden Oxidprobe als stationär angesehen werden. (In dem mit der verdampfenden Oberfläche bewegten Koordinatensystem.) Es reicht einige  $D_{\text{ox}}/v$  in das verdampfende Oxid hinein. Nach

der Einstellung des stationären Verdampfungszustandes verändert sich die Form des Diffusionsprofils vor der wandernden Oberfläche nicht mehr. Die weitere Verdampfung bewirkt lediglich eine Verschiebung des stationären Diffusionsprofils mit der Abdampfungsgeschwindigkeit  $v$ , so daß aus Massenbilanzgründen von diesem Zeitpunkt an die abströmende Gasphase dieselbe Zusammensetzung wie das verdampfende Oxid außerhalb der diffusionskontrollierten Randzone haben muß. Da die Einstellung eines stationären Diffusionsprofils die kongruente Verdampfung der Probe erzwingt, wurde der stationäre Verdampfungszustand mit "erzwungen kongruenter Verdampfung" bezeichnet. Die erzwungen kongruente Verdampfung tritt unter der Bedingung auf, daß das stationäre Diffusionsprofil sich nur über eine geringe Entfernung in die verdampfende Probe ausbreitet. Das Kriterium für die erzwungen kongruente Verdampfung lautet daher  $D_{\text{ox}}/v \ll \ell$ , wobei  $\ell$  die Ausdehnung der Probe senkrecht zur verdampfenden Oberfläche ist.

Da die Verdampfungsgeschwindigkeit  $v$  von den äußeren Versuchsbedingungen abhängt, sind bei einem Material mit gleichen Zustandsgrößen unterschiedliche Werte für den Quotienten  $D_{\text{ox}}/v$  und somit unterschiedliche Verdampfungsprozesse möglich. Die zur erzwungen kongruenten Verdampfung konträre Verdampfungsform ist diejenige, bei der  $D_{\text{ox}}/v \gg \ell$  erfüllt ist. Diese Bedingung bedeutet, daß die Ausdehnung des stationären Diffusionsprofils sehr viel größer als die Probenabmessung ist, so daß praktisch keine Konzentrationsgradienten in der verdampfenden Probe bestehen. Die Verdampfungsform, bei der  $D_{\text{ox}}/v \gg \ell$  gilt, ist identisch mit dem, was allgemein als "Gleichgewichtsverdampfung" bezeichnet wird. Derartige Gleichgewichtsverdampfungen sind z. B. in Verdampfungsexperimenten mit Knudsen-Zellen gegeben. Bisher wurde bei theoretischen und experimentellen Untersuchungen, die sich mit der Verdampfung von Oxiden (oder anderen Mehrstoffsystemen) befaßten, implizit angenommen, daß keine Konzentrationsgradienten in der verdampfenden Probe entstünden, also Gleichgewichtsverdampfung vorläge. Wie aus dem Gesagten hervorgeht, trifft dies aber nur dann zu, wenn der Quotient aus Diffusionskoeffizient und Abdampfgeschwindigkeit sehr viel größer ist als die Ausdehnung der verdampfenden Probe. Somit ergibt sich die Gleichgewichtsverdampfung

als ein Sonderfall der in dieser Arbeit dargestellten Verdampfungskinetik. Zwischen den konträren Verdampfungsarten der Gleichgewichts- und der erzwungen kongruenten Verdampfung treten Übergangsformen auf, je nach der Größe des Quotienten  $D_{ox}/v$  relativ zur Probenausdehnung.

Das geschilderte Modell der Verdampfungskinetik ist für alle theoretischen und experimentellen Untersuchungen, bei denen es zur freien Verdampfung eines Mehrstoffsystems kommt, von Bedeutung, weil es die Berechnung der Entmischungsvorgänge im verdampfenden Material ermöglicht. Damit können Aussagen über die mit dem Verdampfungsprozess verbundenen Änderungen der Materialeigenschaften gemacht werden. In dieser Arbeit wurde speziell untersucht, welche Auswirkungen die Entmischungserscheinungen bei verdampfenden Brennstoffoxiden auf das Brennstabverhalten im Reaktor haben. Für das Brennstabverhalten sind vor allem zwei Verdampfungsprozesse von Bedeutung:

- Die Verdampfung von Brennstoff innerhalb der Brennstoffporen, wodurch Poren im radialen Temperaturgradienten des Brennstabes zur Stabmitte wandern und so zur radialen Uran-Plutonium-Entmischung beitragen.
- Die Verdampfung von oxidischem Brennstoff unter Störfallbedingungen. Sie ist für die Analyse (hypothetischer) prompt kritischer Reaktorstörfälle von Interesse, da der Brennstoffdampfdruck die Dauer der nuklearen Exkursion beeinflusst.

Die Störfallbedingungen, unter denen Brennstoff verdampft, sind durch Temperaturen zwischen 4000 und 5000 K gekennzeichnet, Verdampfungszeiten im Millisekundenbereich und Abdampfgeschwindigkeiten zwischen 1 und 100 cm/s. Die durchgeführten Berechnungen haben gezeigt, daß rapide Oberflächenveränderungen, vor allem Sauerstoffverarmungen, auftreten, wenn der Brennstoff frei oder in größere Hohlräume verdampft. Der Zustand der erzwungen kongruenten Verdampfung wird dann bei Verdampfungstemperaturen um 4000 K innerhalb von  $100 \mu s$  und bei höheren Verdampfungsstemperaturen noch schneller erreicht.

Der zu Beginn der Verdampfung herrschende Gleichgewichtsdampfdruck des Oxids in seiner Ausgangszusammensetzung und der Dampfdruck, der sich im Zustand der erzwungen kongruenten Verdampfung einstellt, können sich beträchtlich unterscheiden. Nach den Rechenergebnissen für  $\text{UO}_2$  ist z.B. der Totaldruck für die erzwungen kongruente Verdampfung bei einer Temperatur von 4700 K doppelt so hoch wie der Gleichgewichtsdampfdruck von  $\text{UO}_2$ . Bei der freien Verdampfung von Uran-Plutonium-Mischoxid, einem ternären System, verarmt die verdampfende Oberfläche nicht nur an Sauerstoff, sondern sie reichert sich gleichzeitig mit Plutonium an, weil Plutonium langsamer verdampft als Uran. Diese Oberflächenveränderungen haben zur Folge, daß sich der zeitabhängige Totaldampfdruck bei der freien Verdampfung von  $(\text{U, Pu})\text{O}_2$  um einen Faktor 2-7, je nach Verdampfungstemperatur, verändert. Bei unterstöchiometrischen Mischoxiden ist der Unterschied zwischen dem anfangs wirkenden Gleichgewichtsdampfdruck und dem sich einstellenden Dampfdruck der erzwungen kongruenten Verdampfung etwas geringer.

Diese Ergebnisse haben folgende Konsequenzen für theoretische und experimentelle Untersuchungen, die sich mit der Hochtemperaturverdampfung von Brennstoffoxiden befassen:

- Bei der Störfallanalyse muß geprüft werden, ob und welche Veränderungen der Brennstoff während seiner Verdampfung erfährt, damit die relevanten Brennstoff-Dampfdrücke verwendet werden können. Wenn der Brennstoff frei oder in größere Hohlräume verdampft, gelten für die Störfallanalyse nicht die Gleichgewichtsdampfdrücke (die bislang verwendet werden), sondern die Dampfdrücke der erzwungen kongruenten Verdampfung.

Für die Dampfdruckmessungen mittels Laseraufheizung, die für die Sicherheitsanalysen an schnellen Reaktoren unternommen werden /45, 46, 47/, ergeben sich folgende neue Gesichtspunkte:

- Wegen der zeitabhängigen transienten Dampfdrücke sind interpretierbare Dampfdruckmessungen an Oxidbrennstoffen im Hochtemperaturbereich nur unter der Bedingung möglich, daß die erzwungen kongruente Verdampfungsform den größten Teil der Meßzeit gegeben ist. Mit dieser Versuchsbe-

dingung werden die Dampfdrücke der erzwungen kongruenten Verdampfung gemessen.

- Die Gleichgewichtsdampfdrücke von Oxidbrennstoffen, die für die Analyse bestimmter Störfalltypen benötigt werden, sind oberhalb von 3000 K mit offenen Verdampfungsexperimenten wegen der rapiden Oberflächenveränderungen nicht meßbar.

Der zweite Verdampfungsprozeß, der in dieser Arbeit untersucht wurde, ist die Verdampfung von (U, Pu)-Mischoxid innerhalb von Brennstoffporen. Wegen des radialen Temperaturgradienten im Brennstab verdampft Mischoxid auf der heißen Poreseite, diffundiert über die Gasphase in der Pore zur kalten Seite und kondensiert dort. Durch diesen Verdampfungs-Kondensations-Transport von Brennstoff wandern Poren zur heißen Stabmitte. Aufgrund der inkongruenten Verdampfung der Mischoxidkomponenten Uran und Plutonium ist diese Porenwanderung mit einem Transport von Plutonium (oder Uran) verbunden. In dieser Arbeit wurde erstmals die Größe und die zeitliche Entwicklung des Transportvermögens einer wandernden Pore berechnet. Die zeitabhängige Plutoniumkonzentration in dem Brennstoff vor und hinter der wandernden Pore ergibt sich aus zwei Differentialgleichungen, die über die Uran- und Plutoniumströme in der Gasphase der Pore miteinander gekoppelt sind. Dieses Differentialgleichungssystem wurde numerisch gelöst.

Danach verursacht eine Pore, die durch den Verdampfungs-Kondensations-Transport von (U, Pu)O<sub>2</sub> wandert, folgenden Entmischungseffekt:

Am Startort sammelt die Pore auf einer Wegstrecke von einigen  $\tilde{D}/v$  Plutonium vor ihrer heißen Seite an ( $\tilde{D}$  = Diffusionskoeffizient der Plutoniumionen im Mischoxid,  $v$  = Porenwanderungsgeschwindigkeit). Die aufgenommene Plutoniummenge ergibt sich aus dem Transportvermögen  $K$  der Pore :  $K = \Delta c_{\text{Pu}} \cdot \tilde{D}/v$ , wobei  $\Delta c_{\text{Pu}}$  die Plutoniumanreicherung an der heißen Hohlraumseite darstellt. Das Transportvermögen  $K$  (transportiert Pu-Atome/cm<sup>2</sup> Porenoberfläche) ist in einem Brennstab mit ge-

gebenen radialen Temperatur- und O/M-Profil ortsabhängig und nimmt im allgemeinen zur Brennstabmitte hin ab. In diesem Fall lagert die Pore einen Teil des am Startort aufgenommenen Plutoniums längs ihres Weges wieder ab. Am Startort verbleibt eine Zone mit verringertem Plutoniumgehalt.

Aus diesem Einzeleffekt einer wandernden Pore wurde dann der Gesamtentmischungseffekt berechnet, den die Gesamtheit aller zum Zentralkanal wandernden Poren in einem Brennstab hervorruft.

Die erhaltenen Rechenergebnisse und die Aussagen des theoretischen Modells zum Entmischungseffekt wandernder Poren, werden durch die folgenden experimentellen Befunde gestützt:

Ein out-of-pile-Experiment mit einer Uran-Plutonium-Mischoxidprobe, die an definierten Stellen künstlich eingebrachte Hohlräume enthielt, hat ergeben, daß die im Temperaturgradienten wandernden Poren an ihrem Startort Plutonium aufnehmen und dies zu höheren Temperaturen transportieren (Abschnitt 5.1). Damit hat sich die Wanderung von Hohlräumen im Temperaturgradienten des Brennstabes als ein wirksamer Mechanismus für die radiale Uran-Plutonium-Entmischung erwiesen.

Dies konnte auch anhand der Nachbestrahlungsuntersuchungen eines im Karlsruher Forschungsreaktor FR2 durchgeführten Bestrahlungsexperiments gezeigt werden. Die  $\alpha$ -Autoradiografien der 33 Tage bestrahlten Brennstoffpellets ergaben eine Zunahme der Plutoniumanreicherung am Zentralkanal mit wachsendem Zentralkanaldurchmesser, was auf einen Plutoniumtransport durch die zur Stabmitte wandernden Brennstoffporen hinweist. Das FR-2 Bestrahlungsexperiment zeigte weiterhin, daß dieser anfangs entstehende Porenentmischungseffekt während der folgenden Bestrahlung durch den sich langsamer aufbauenden Entmischungseffekt der Thermodiffusion überlagert wird. Die Anwendung dieser beiden Ent-

mischungsmodelle, das der Thermodiffusion und das der Porenwanderung, auf drei bestrahlte Mischoxid-Brennstäbe mit den Ausgangsstöchiometrien von 1.90, 1.95 und 2.003 ergab - bei Kenntnis der benötigten Berechnungsdaten - eine gute Übereinstimmung der gemessenen und der berechneten radialen Uran-Plutonium-Entmischung.

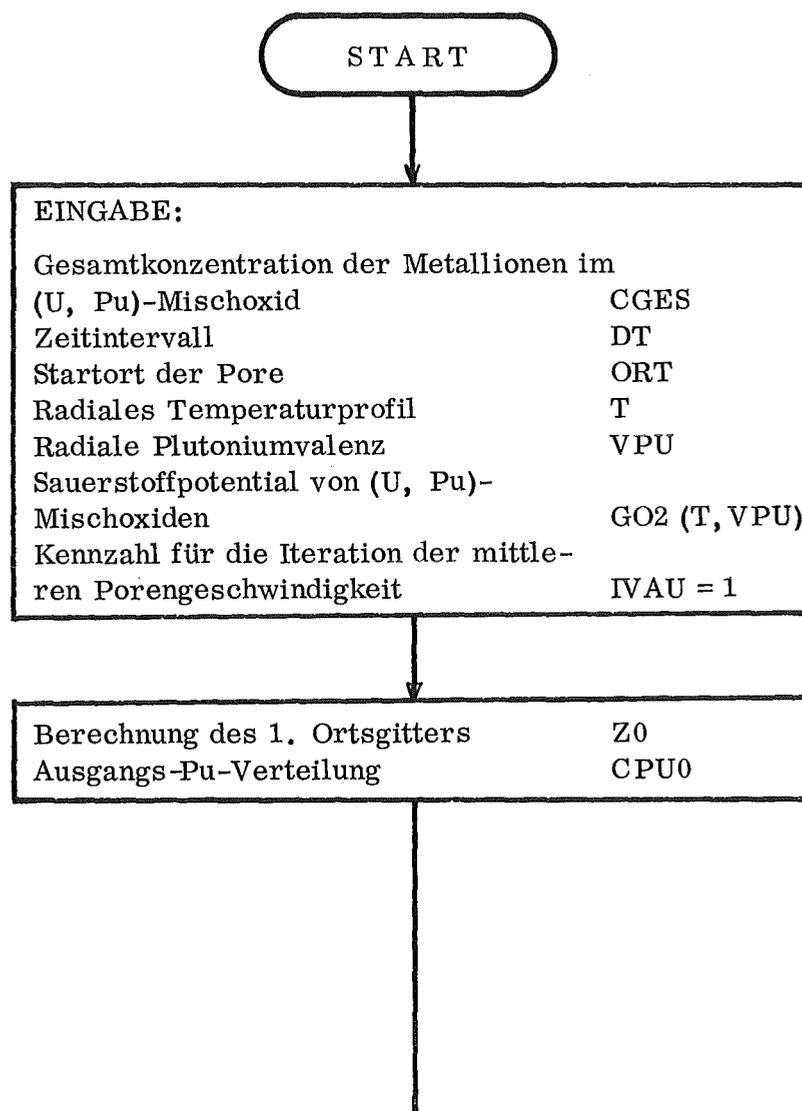
Im Gegensatz zu den übrigen Entmischungsmodellen /17, 18, 19, 26/, die, wie in Abschnitt 4.2.1 dargelegt, mehr phänomenologischer Natur sind, beschreiben die Entmischungsmodelle der Thermodiffusion und der Porenwanderung reale physikalische Vorgänge. Dadurch sind Aussagen möglich, bei welchen Brennstabspezifikationen die radiale Uran-Plutonium-Entmischung unterdrückt werden kann (Abschnitt 5.4). Weiterhin gestattet die Überlagerung des Entmischungsmodells der Thermodiffusion mit dem in dieser Arbeit dargestellten Modell des Porenentmischungseffekts eine Vorausberechnung der in einem gegebenen Brennstab zu erwartenden radialen Uran-Plutonium-Entmischung.

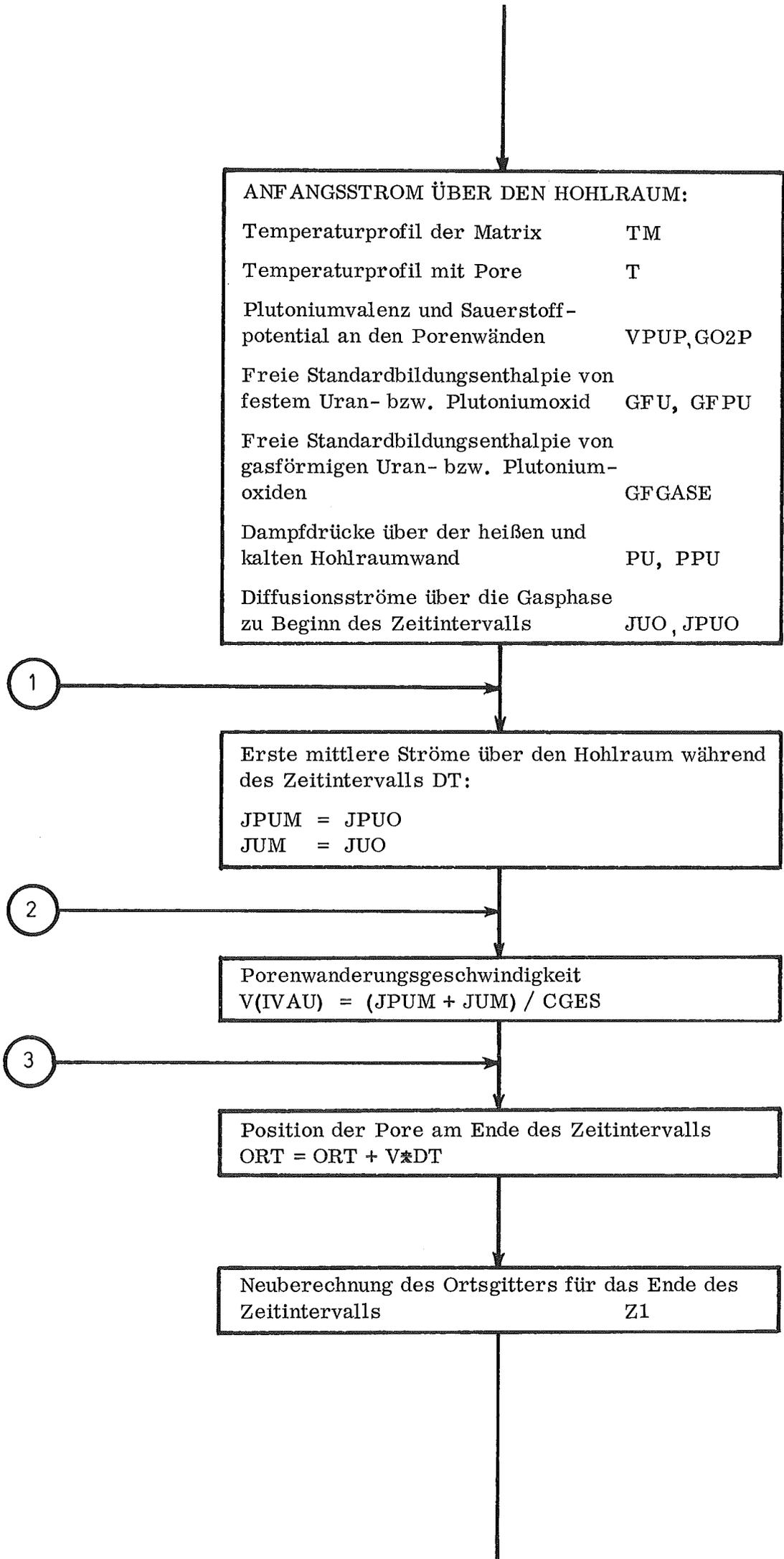
Anhang:

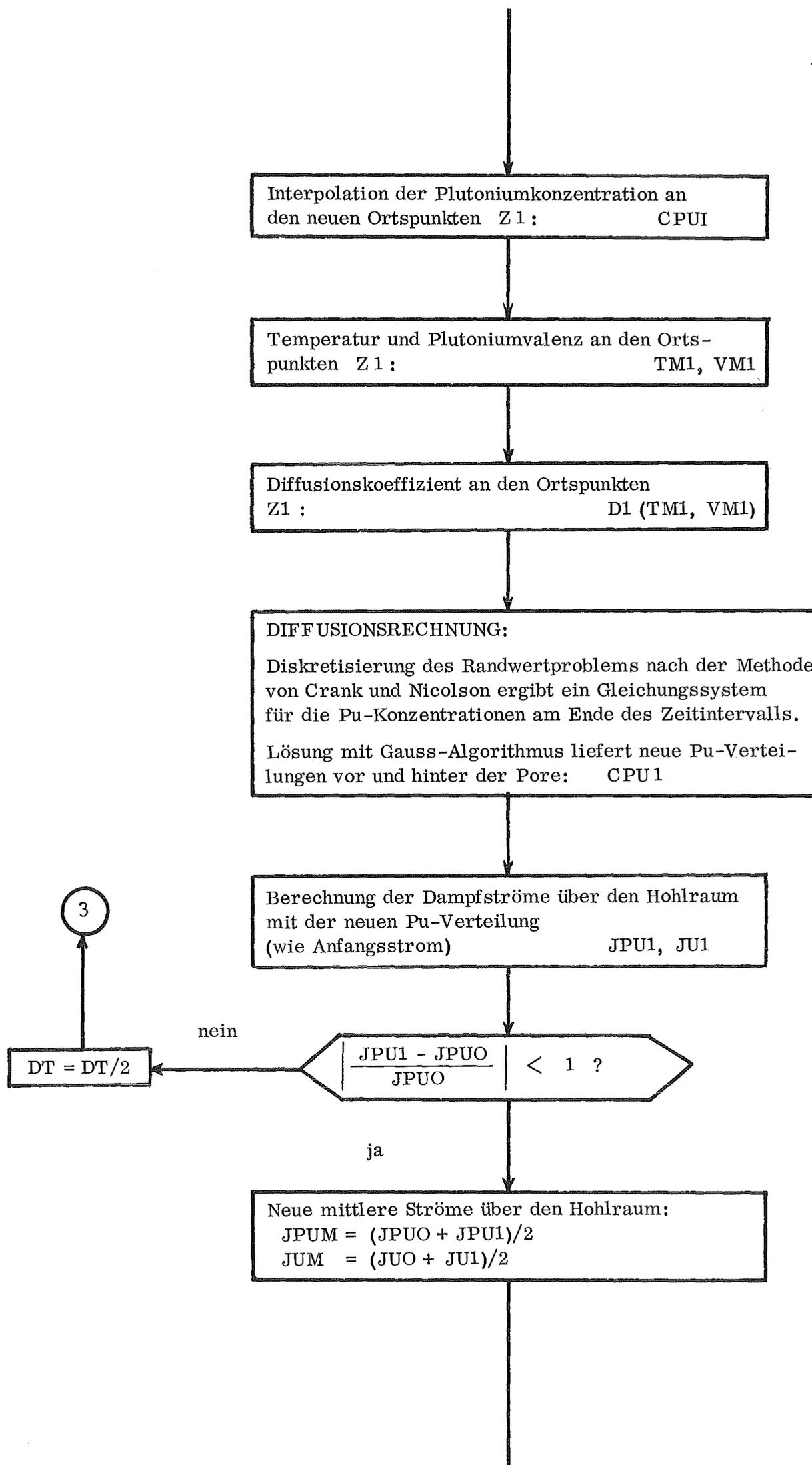
Flußdiagramm des Rechenprogramms zur Lösung des Randwertproblems  
aus Abschnitt 3.2

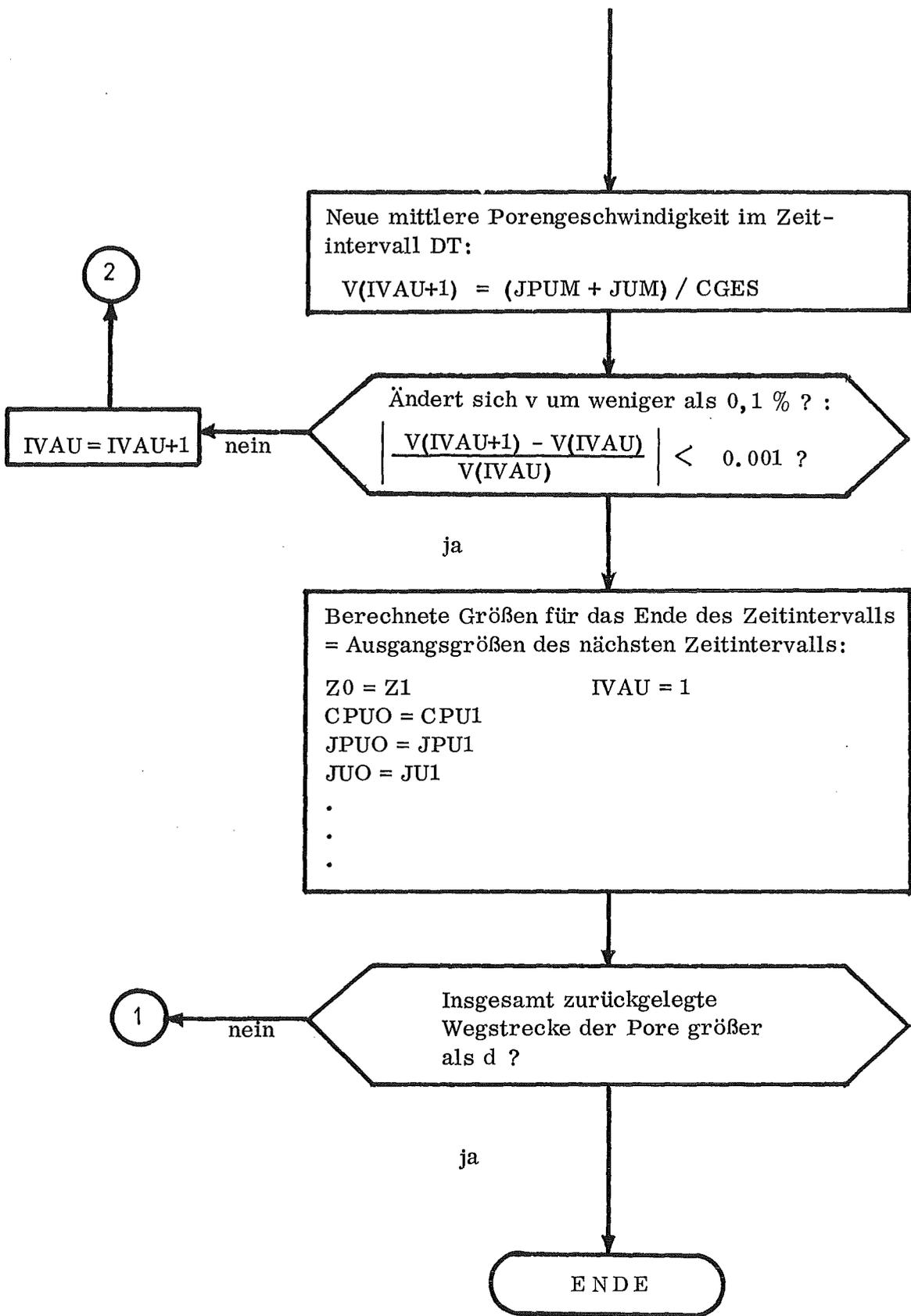
Das aus den Gleichungen (16) und (17) bestehende Randwertproblem einer Pore, die durch Verdampfung und Kondensation von (U, Pu)-Mischoxid wandert, wurde numerisch gelöst. Das Programm berechnet zunächst die Wanderungsgeschwindigkeit  $v$  der Pore und danach die Diffusionsvorgänge im Festkörper vor und hinter der Pore. Da die Diffusionsvorgänge die Plutoniumkonzentration an den Hohlraumwänden und damit auch  $v$  verändern, wird die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit während des vorgegebenen Zeitintervalls iterativ bestimmt.

Der Programmablauf und die wichtigsten Rechenschritte sind aus dem nachfolgenden Flußdiagramm zu ersehen:









Literaturverzeichnis

- / 1 / M. Bober, G. Schumacher  
Erhöhung der Zentraltemperatur durch Uran-Plutonium-  
Entmischung in Mischoxid-Brennstäben schneller Reaktoren  
Report KFK-1904 (April 1974)
- / 2 / W.L. Lyon, W.E. Baily  
The Solid-Liquid Phase Diagram for the  $UO_2 - PuO_2$  System  
J. Nucl. Mat. 22 (1967) 332
- / 3 / W.T. Sha, P.R. Huebotter, R.K. Lo  
The Effect of Plutonium Migration on Allowable Power Rating  
and Doppler Broadening  
Trans. Amer. Nucl. Soc. 14 (1971) 183
- / 4 / R. Fröhlich, P. Royl, P. Schmuck, R. Düsing, M. Senglaub  
Analyse schwerer hypothetischer Störfälle für den SNR-300  
MARK 1A Reaktorkern  
Report KFK (1976) in Vorbereitung
- / 5 / M.H. Rand, T.L. Markin  
Some Thermodynamic Aspects of (U, Pu)  $O_2$  Solid Solutions and  
Their Use as Nuclear Fuels  
Report AERE-R-5560 (1967)
- / 6 / W. Breitung  
Berechnung der Dampfdrücke von oxidischen Brennstoffen bis  
5000 K bei Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsverdampfung  
Report KFK-2091 (Juni 1975)
- / 7 / G. Schumacher  
Entmischung von Uran und Plutonium in oxidischen Kernbrenn-  
stoffen unter Einwirkung eines Temperaturgradienten  
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Externer Bericht INR-4/70-27  
(Juli 1970)

- / 8 / J. Crank  
The Mathematics of Diffusion  
Clarendon Press, Oxford (1956)
- / 9 / S. Dushman  
Scientific Foundations of Vacuum Technique  
John Wiley and Sons, Inc., New York (1962)
- / 10 / R.E. Howard, A.B. Lidiard  
Matter Transport in Solids  
Reports on Progress in Physics, The Institute of Physics and  
the Physical Society, Vol. 27 (1964) 161
- / 11 / E.M. Butler, R.O. Meyer  
Diffusion of Plutonium and Uranium in Irradiated Mixed - Oxide  
Fuel  
J. Nucl. Mat. 47 (1973) 229
- / 12 / M. Beisswenger, M. Bober, G. Schumacher  
Thermal Diffusion in  $\text{UO}_2$  -  $\text{PuO}_2$  Mixtures  
Proc. IAEA Symp., Plutonium Reactor Fuel, Vienna (1967) 273
- / 13 / M. Bober, C. Sari, G. Schumacher  
Redistribution of Plutonium and Uranium in Mixed (U, Pu) Oxide  
Fuel Materials in a Thermal Gradient  
J. Nucl. Mat. 39 (1971) 265
- / 14 / K. Wirtz  
Thermodiffusion und Überführungswärmen in kondensierten Phasen  
Zeitschrift für Physik, Band 124 (1948) 482
- / 15 / M. Bober, G. Schumacher  
Material Transport in the Temperature Gradient of Fast  
Reactor Fuels  
Advances in Nuclear Science and Technology, Vol.7, Chap. 2,  
Academic Press, New York (1973)

- / 16 / M. Bober, H. Kleykamp, G. Schumacher  
Investigation of Radial Plutonium Redistribution in Mixed Oxide  
Fuels Irradiated in a Fast Flux  
Nuclear Technology, Vol. 26 (June 1975) 172
- / 17 / D.R. O'Boyle, R.O. Meyer  
Redistribution of Uranium and Plutonium in Mixed - Oxide Fuels  
During Irradiation  
Behavior and Chemical State of Irradiated Ceramic Fuels.  
IAEA Vienna (1974) 41
- / 18 / P.E. Blackburn, C.E. Johnson  
Chemical Modeling of Uranium, Plutonium and Oxygen Redistri-  
bution in Oxide Fuels by Vapor Transport and Diffusion  
IAEA Symp. on Thermodyn. of Nucl. Mat., Vienna, Okt. 1974,  
Paper IAEA-SM-190/50
- / 19 / M.G. Adamson, E.A. Aitken  
Pu, U Redistribution in (U, Pu)O<sub>2</sub> Fuels by Temperature Gradients  
Proc. "Behavior and Chemical State of Irradiated Ceramic Fuels",  
IAEA Vienna (1974) 225
- / 20 / R.O. Meyer  
Analysis of Plutonium Segregation and Central-Void Formation  
in Mixed-Oxide Fuels  
J. Nucl. Mat. 50 (1974) 11
- / 21 / E.A. Aitken, S.K. Evans, M.G. Adamson, T.E. Ludlow  
A Thermodynamic Data Program Involving Plutonia and Urania  
at High Temperatures  
Report GEAP-12229 (July 1971)
- / 22 / H. Hoffmann  
Analyse der Leervolumenverteilung in Oxid-Brennstäben hoher  
Stableistung  
Report KFK-1863 (Sept. 1973)

- / 23 / J.T.A. Roberts, B.J. Wrona  
Crack Healing in  $UO_2$   
J. Amer. Cer. Soc., Vol. 56 No. 6 (June 1973) 297
- / 24 / C. Sari  
Europäisches Institut für Transurane, Karlsruhe  
Persönliche Mitteilung
- / 25 / D.R. Olander  
The Kinetics of Actinide Redistribution by Vapor Migration  
in Mixed Oxide Fuels (I) By Cracks  
(II) By Pores  
J. Nucl. Mat. 49 (1973/74) 21-34, 35-44
- / 26 / W.J. Lackey, F.J. Homan, A.R. Olsen  
Porosity and Actinide Redistribution During Irradiation of  $(U, Pu)O_2$   
Report ORNL-RM-3762 (August 1972)
- / 27 / A.M. Ross  
Irradiation Behaviour of Fission-Gas Bubbles and Sintering  
Pores in  $UO_2$   
J. Nucl. Mat. 30 (1969) 134
- / 28 / J.A. Turnbull, R.M. Cornell  
Observations Demonstrating the Re-resolution of Gas from Bubbles  
and Sintering Pores During the Irradiation of  $UO_2$  at High Temperature  
J. Nucl. Mat. 37 (1970) 355
- / 29 / R.D. Leggett, R.B. Baker, D.S. Duff, L.A. Pember  
Central Void Size in Irradiated Mixed - Oxide Fuel Pins  
Trans. Amer. Nucl. Soc. 17 (1973) 175
- / 30 / R.W. Weeks, R.O. Scattergood, S.R. Pati  
Migration Velocities of Bubble-Defect Configurations in Nuclear Fuels  
J. Nucl. Mat. 36 (1970) 223

- / 31 / B. J. Buescher, R. O. Meyer  
Thermal-Gradient Migration of Helium Bubbles in Uranium  
Dioxide  
J. Nucl. Mat. 48 (1973) 143
- / 32 / F. A. Nicols  
Theory of Columnar Grain Growth and Central Void Formation  
in Oxide Fuel Rods  
J. Nucl. Mat. 22 (1967) 214
- / 33 / P. F. Sens  
The Kinetics of Pore Movement in  $UO_2$  Fuel Rods  
J. Nucl. Mat. 43 (1972) 293
- / 34 / H. A. Treibs  
Porosity Measurement in Nuclear Fuel by Image Analysis  
Report HEDL-SA-339 (May 1972)
- / 35 / K. Kummerer, D. Geithoff, P. Weimar  
Auslegung, Bestrahlung und Nachuntersuchung des  $UO_2 - PuO_2$ -  
Brennstab-Bündels Mol-7A  
Report KFK 1522 (Nov. 1972) 40
- / 36 / H. S. Carslaw, J. C. Jaeger  
Conduction of Heat in Solids  
Oxford University Press (1959) Second Edition, p. 426
- / 37 / M. Mouchnino  
Thermodiffusion et vaporisation dans les oxydes mixtes  
irradiés - évolution du rapport Pu/(U+Pu)  
Proc. "Behavior and Chemical State of Irradiated Ceramic Fuels "  
IAEA Vienna (1974) 325
- / 38 / M. Bober, G. Schumacher, D. Geithoff  
Plutonium Redistribution in Fast Reactor Mixed Oxide Fuel Pins  
J. Nucl. Mat. 47 (1973) 187

- / 39 / C. Sari, G. Schumacher  
Radial Transport of Oxygen in Mixed - Oxide Fuel Pins  
Thermodynamics of Nuclear Materials 1974, Vol.I, Proceedings  
of a Symposium, Vienna, 21-25 Oct. 1974, IAEA 1975
- / 40 / K. E. Spear, A. R. Olson, J. M. Leitnaker  
Thermodynamic Applications to (U, Pu) O<sub>2+x</sub> Fuel Systems  
Report ORNL-TM-2494 (April 1969)
- / 41 / H. Zimmermann  
Spaltgasverhalten in Oxid-Brennelementen für Schnelle Brüter  
Report KFK 2057 (Okt. 1974)
- / 42 / C. Ronchi, Hj. Matzke  
Calculations and Estimates of the Contributions of Different  
Transport Mechanisms to the Fission Gas Behavior in Fast  
Breeder Oxide Fuels  
IAEA Symposium on Fuel and Fuel Elements for Fast Reactors  
Brussels, 2-6 July 1973, Paper IAEA/SM-173/40
- / 43 / G. Mühlring  
Ausgangs-O/M-Werte für Brennstäbe des Experimentes "Rapsodie I"  
(1975) unveröffentlicht
- / 44 / C. Ronchi, C. Sari  
Properties of Lenticular Pores in UO<sub>2</sub>, (U, Pu)O<sub>2</sub> and PuO<sub>2</sub>  
J. Nucl. Mat. 50 (1974) 91
- / 45 / M. Bober, H. U. Karow, K. Schretzmann  
Evaporation Experiments to Determine the Vapour Pressure  
of UO<sub>2</sub> Fuel (3000 - 5000 K)  
Proc. "Thermodynamics of Nuclear Materials 1974" Vol.1, IAEA  
Vienna, 1975, p.295

- / 46 / R. W. Ohse, P. G. Berrie, H. G. Bogensberger, E. A. Fischer  
Measurement of Vapour Pressure of (U, Pu)O<sub>2</sub> and UO<sub>2</sub> to 5000 K for  
Fast Reactor Safety Analysis and the Contribution of the Radial Cs-  
Distribution to Fuel Pin Failure  
i bid, p. 307
- / 47 / N. Asami, M. Nishikawa, M. Taguchi  
Experimental Investigation of the Ultra-High Temperature and  
Pressure State of Uranium Dioxide  
i bid, p. 287
- / 48 / K. Kummerer, P. Weimar  
Brennstab-Bestrahlungsversuche mit integrierter Variation  
der Brennstoffdichte - FR 2 - Kapsel - Versuchsgruppe 5a -  
Report KFK-1886 (Mai 1975)
- / 49 / Hj. Matzke  
Lattice Disorder and Metal Self-Diffusion in Non-Stoichiometry  
UO<sub>2</sub> and (U, Pu)O<sub>2</sub>  
Journal de Physique, Colloque C9, Tome 34 (1973) 213
- / 50 / Hj. Matzke, R. A. Lambert  
The Evaporation Behavior and Metal Self-Diffusion Processes  
in (U, Pu) C and (U, Pu) O<sub>2</sub>  
J. Nucl. Mat. 49 (1973/74) 325
- / 51 / F. Schmitz, R. Lindner  
Diffusion of Heavy Elements in Nuclear Fuels: Actinides in UO<sub>2</sub>  
J. Nucl. Mat. 17 (1965) 259
- / 52 / G. Riemer, H. L. Scherff  
Plutonium Diffusion in Hyperstoichiometry Mixed Uranium-  
Plutonium - Dioxides  
J. Nucl. Mat. 39 (1971) 183

- / 53 / R. J. Hawkins, C. B. Alcock  
A Study of Cation Diffusion in  $\text{UO}_{2+x}$  and  $\text{ThO}_2$  Using Alpha-Ray Spectrometry  
J. Nucl. Mat. 26 (1968) 112
- / 54 / J. F. Marin, P. Contamin  
Uranium and Oxygen Self-Diffusion in  $\text{UO}_2$   
J. Nucl. Mat. 30 (1969) 16
- / 55 / F. Schmitz, A. Marajofsky  
Autodiffusion du plutonium dans  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2-x}$  : Role du potentiel d'oxygene et de la teneur en plutonium  
Proc. "Thermodynamics of Nuclear Materials 1974", Vol. I  
IAEA Vienna 1975, p. 457
- / 56 / S. Guarro, D. R. Olander  
Actinide Redistribution Due to Pore Migration in Hypostoichiometric Mixed Oxide Fuel Pins  
J. Nucl. Mat. 57 (1975) 136
- / 57 / H. Kleykamp  
Report KFK 1275/4 , 4. Vierteljahresbericht 1975
- / 58 / M. Bober  
Persönliche Mitteilung
- / 59 / M. Trotabas, F. de Keroulas, J. P. Gatesoupe  
Mise en évidence de la migration de l'oxygène sous irradiation : irradiation L-1  
Proc. "Behavior and Chemical State of Irradiated Ceramic Fuels"  
IAEA Vienna (1974) 315
- / 60 / H. J. Matzke  
Diskussionsbeitrag zu /55/  
Proc. "Thermodynamics of Nuclear Materials 1974" Vol. I  
IAEA Vienna (1975) 468
- / 61 / J. Belle  
Oxygen and Uranium Diffusion in Uranium Dioxide  
J. Nucl. Mat. 30 (1969) 3