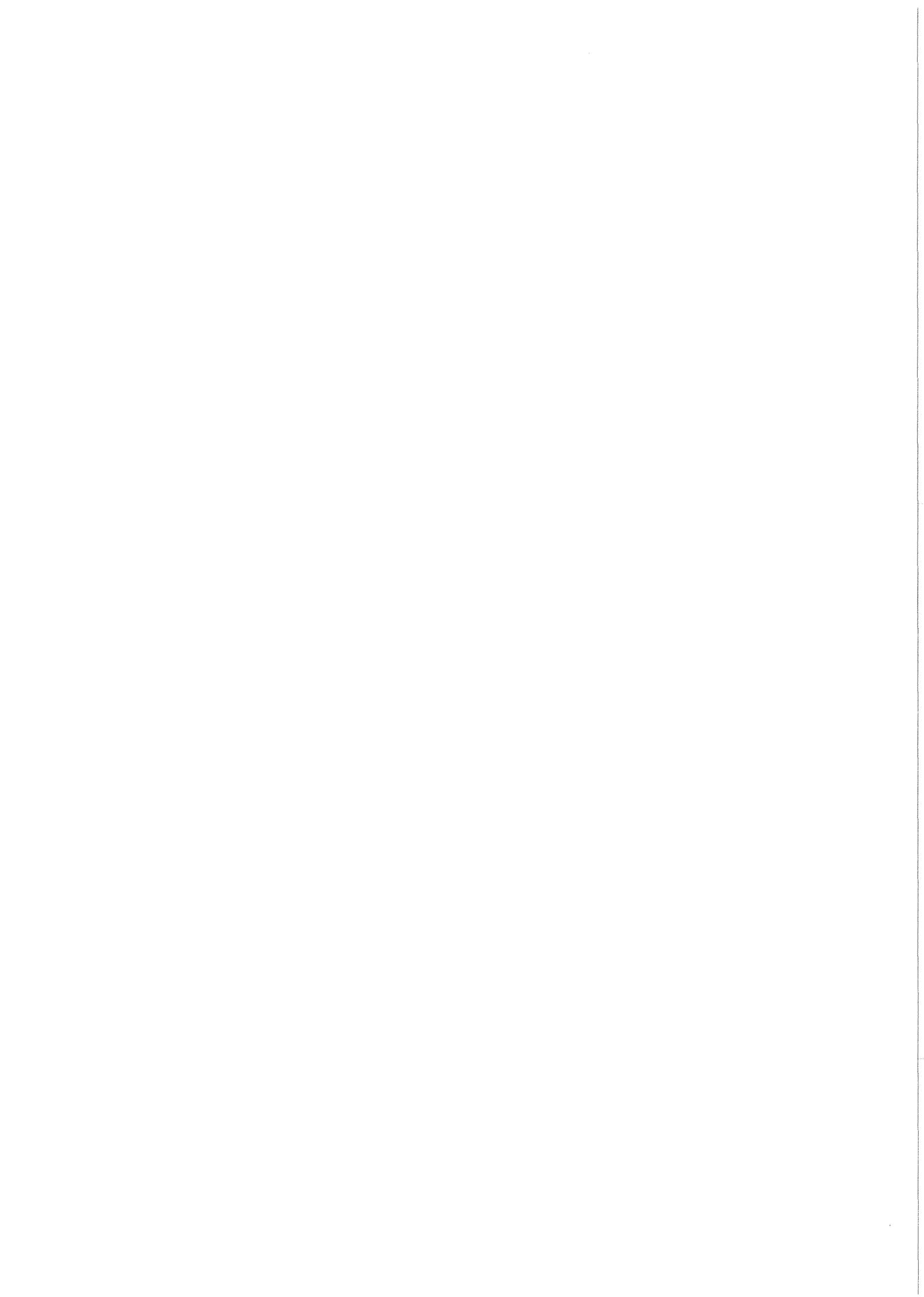


KfK 3632
Mai 1984

Kinetik des Sauerstofftransports im Brennstab eines Schnellen Reaktors

L.-F. Lin
Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik
Projekt Schneller Brüter

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik
Projekt Schneller Brüter

KfK 3632

Kinetik des Sauerstofftransports im Brennstab
eines Schnellen Reaktors

Li-Fu LIN

Dissertation genehmigt von der Fakultät für
Maschinenbau der Universität Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Kurzfassung

Zur Beschreibung des radialen und axialen Sauerstofftransports in Brüter-Brennstäben wurde ein kinetisches Modell entwickelt. In Brennstäben schneller Reaktoren findet unter dem Einfluß von Temperaturgradienten ein Sauerstofftransport statt, der eine Umverteilung des anfangs in gleichmäßiger Konzentration im Brennstoff vorliegenden Sauerstoffs bewirkt. Bisherige Modelle berücksichtigen nur den radialen Transport und liefern außerdem nur Aussagen über den stationären Zustand. Rechnungen für transiente Bedingungen und Berücksichtigung der axialen Transportkomponente erfordern jedoch die Anwendung eines kinetischen Modells.

Das Modell vereint erstmals den Sauerstofftransport durch Thermodiffusion im Festkörper, den durch Wanderung von Sauerstoffträgergasen (CO_2/CO , $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) sowie auch die Wechselwirkung beider Mechanismen. Die für die Beschreibung des Gastransports benötigten Transportgrößen wurden mit Hilfe einer Gasdurchdringungsmethode bei Urandioxid mit unterschiedlicher Dichte gemessen.

Mit dem entwickelten theoretischen Modell wurde schließlich die O/M-Verteilung in r- und z-Richtung als Funktion der Zeit in einem frischen Mischoxidbrennstoff der Zusammensetzung ($\text{U}_{0.8}$, $\text{Pu}_{0.2}$) $\text{O}_{1.96}$ berechnet. Die Berechnungen erlauben zeitabhängig quantitative Aussagen über die Beiträge der konkurrierenden Sauerstofftransportmechanismen.

The Kinetics of the Oxygen Transport in the Fuel Pin of a Fast Breeder Reactor

Abstract

The radial and axial transport of oxygen in the fuel pin of a fast breeder reactor has been described by a kinetic model. Oxygen is transported in fast reactor fuel pin among temperature gradients which changes the initially uniform distribution of oxygen. So far only the radial transport and only the stationary state has been described in models. However, for the description of the transient behaviour and of the axial oxygen transport a two-dimensional kinetic model is needed.

The presented model combines for the first time the two transport mechanism of oxygen transport, namely thermal diffusion in the solid bulk and gaseous by CO/CO₂ and H₂/H₂O mixtures in the available free volumes. The transport quantities needed for the description of the gaseous migration have been measured in gas permeation experiments on sintered UO₂ samples of different densities. Finally the oxygen/metal-ratio of an unirradiated (U_{0.8}^{Pu}_{0.2})O_{1.96} - fuel has been calculated in radial and axial direction as a function of time. The results allow for the first time to draw conclusions about the relative importance of both oxygen transport mechanism as a function of time.

Inhalt

1. Einleitung
2. Theoretische Grundlage
 - 2.1 Übersicht und Diskussion bestehender Sauerstofftransportmodelle
 - 2.1.1 Das Rand-Robert-Markin-Modell
 - 2.1.2 Das Aitken-Modell
 - 2.1.3 Festkörpermodelle
 - 2.1.3.1 Das Bober-Schumacher-Modell
 - 2.1.3.2 Das Norris-Modell
 - 2.1.4 Vergleich bestehender Modelle
 - 2.1.5 Arbeiten zum Vergleich der Beiträge von Gas- und Festkörpertransport
 - 2.2 Gasstrom durch poröse Medien
 - 2.2.1 Betrachtete Modelle für den Gasstrom durch poröse Medien
 - 2.2.2 Angewandte Gleichung
 - 2.3 Vollständige Beschreibung des Sauerstofftransports auf der Basis eines kinetischen Modells
 - 2.3.1 Vereinfachung der Geometrie der Kanäle bzw. Poren im Brennstoff
 - 2.3.2 Kinetisches Transport-Modell
 - 2.3.2.1 Gastransport
 - 2.3.2.2 Festkörpertransport
 - 2.3.2.3 Wechselwirkung zwischen Gasphase und Festkörper
 - 2.3.3 Randbedingungen
 - 2.3.4 Anfangsbedingungen
 - 2.3.5 Numerisches Verfahren
3. Experimente
 - 3.1 Apparatur
 - 3.1.1 Niedertemperaturanordnung
 - 3.1.2 Hochtemperaturanordnung

- 3.2 Abdichtung der Uranoxidprobe
 - 3.2.1 Epoxidharzdichtung
 - 3.2.2 Indiumdichtung
 - 3.2.3 Gold- und Platindichtung
- 3.3 Präparation der Probe
 - 3.3.1 Proben für Raumtemperaturmessungen
 - 3.3.2 Proben für Hochtemperaturmessungen
- 3.4 Prüfung der Dichtigkeit des Meßsystems
- 3.5 Prüfung der Leckrate der Dichtung an der Probe
- 3.6 Durchführung der Messungen
 - 3.6.1 Direkte Messungen bei Raumtemperatur
 - 3.6.2 Messungen mit dem Akkumulationsverfahren bei Raumtemperatur
 - 3.6.3 Messungen bei hohen Temperaturen
- 4. Meßergebnisse
 - 4.1 Durchlässigkeitsmessung bei Raumtemperatur
 - 4.1.1 Probe mit 80 % TD
 - 4.1.2 Probe mit 83 % TD
 - 4.1.3 Probe mit 87 % TD
 - 4.1.4 Probe mit 90 %, 92 %, 95 % und 96 % TD
 - 4.2 Durchlässigkeitsmessung bei hohen Temperaturen
 - 4.3 Mikrostruktur von Proben unterschiedlicher Dichte
- 5. Diskussion der Ergebnisse der Durchlässigkeitsmessung
- 6. Vergleich der Beiträge beider konkurrierender Transportmechanismen
 - 6.1 Prüfung der Zuverlässigkeit des numerischen Verfahrens
 - 6.2 Vergleich des Beitrags des Gastransports und des Festkörpertransports zur O/M-Umverteilung im überstöchiometrischen Brennstoff
 - 6.2.1 Auswählen eines geeigneten Experimentes
 - 6.2.2 Voraussetzung und Eingangsdaten für die Berechnung

6.2.3 Rechenergebnisse

6.2.3.1 Interner Gastransport

6.2.3.2 Externer Gastransport

6.2.4 Diskussion der Ergebnisse

7. Berechnung der radialen und axialen zeitabhängigen O/M-Verteilung in frischem Mischoxidbrennstoff der Zusammensetzung $(U_{0.8}, Pu_{0.2})O_{1.96}$
- 7.1 Brennstab
 - 7.2 Bedingungen für Rechnungen
 - 7.3 Ergebnisse und Diskussion

8. Zusammenfassung

1. Einleitung

Das O/M-Verhältnis des oxidischen Kernbrennstoffs hat eine große Bedeutung für die Lebensdauer der Brennstäbe eines Brutreaktors im stationären Betrieb und für das Verhalten des Brennstoffs bei transienten Zuständen, die bei der Diskussion von Unfallsituationen betrachtet werden müssen. Das ist darin begründet, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Brennstoffs stark vom O/M-Verhältnis abhängen /1 - 4/. Als Beispiel seien genannt: das Sauerstoffpotential des Brennstoffs, das die Verträglichkeit mit der Hülle sowie die Oxidation der Spaltprodukte bestimmt, die Wärmeleitfähigkeit, welche die Temperaturverteilung beeinflusst, und der Diffusionskoeffizient der Kationen, der für die Kinetik der Uran-, Plutonium- sowie der Spaltproduktentmischung und die Spaltgasfreisetzung verantwortlich ist.

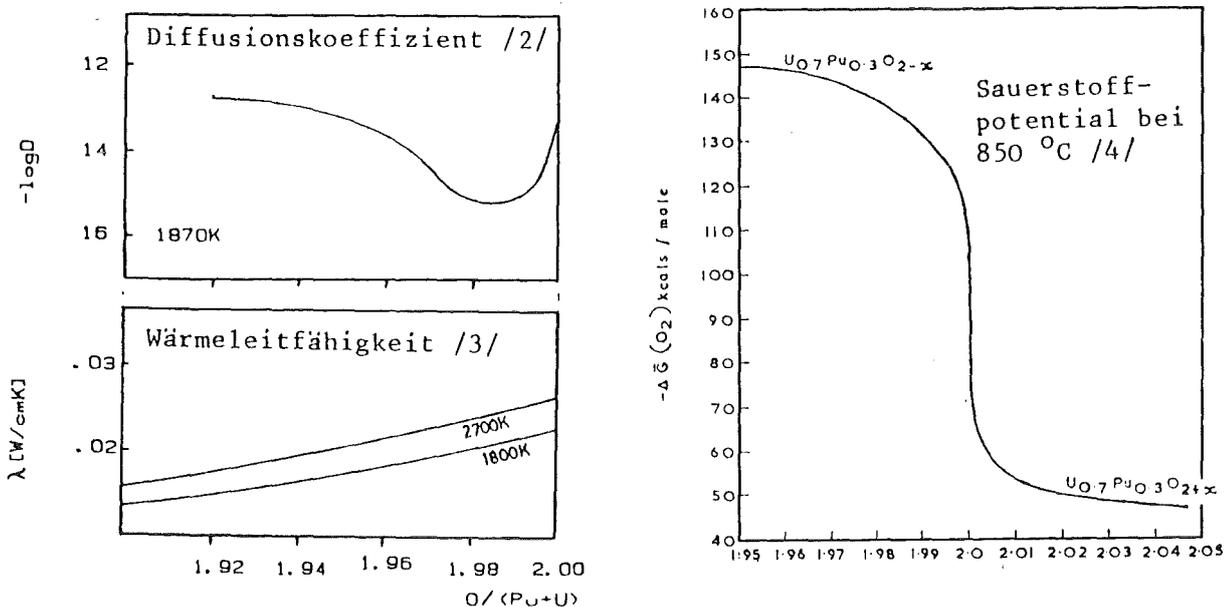


Abb. 1 Abhängigkeit zwischen O/M-Verhältnis und physikalischen sowie chemischen Eigenschaften von Uran-Plutonium-Mischoxid

Während der Bestrahlung der Brennstäbe ändert sich das O/M-Verhältnis entlang dem Brennstabradius. Der bei der Spaltung von Uran und Plutonium freigesetzte Sauerstoff wird durch die Bildung oxidischer Verbindungen der Spalt-

produkte nicht vollständig gebunden. Dadurch steigt das O/M-Verhältnis mit zunehmendem Abbrand an. Dieser Anstieg wird von der Isotopenzusammensetzung der spaltbaren Elemente beeinflusst. Er beträgt für einen Brutreaktor mit Natururan und Plutonium im Mittel ca. 0,005 pro 1 % Abbrand. Deswegen wird bei der Herstellung des Mischoxidbrennstoffs das O/M-Verhältnis von 1,93 bis 1,97 (je nach Pu-Anteil) eingestellt, um die Verträglichkeit zwischen der Hülle und dem Brennstoff beim maximalen Abbrand noch zu gewährleisten.

Der Sauerstoff bleibt unter Bestrahlung nicht gleichmäßig über den Brennstab verteilt. Er wandert unter dem Einfluß von Temperaturgradienten. In radialer Richtung wird die Wanderung durch die hohe Zentraltemperatur und den steilen radialen Temperaturgradienten besonders begünstigt. Es ist bekannt /5-14/, daß unter Einfluß des Temperaturgradienten bei überstöchiometrischem Brennstoff der Sauerstoff auf der Seite der höheren Temperatur und in unterstöchiometrischem Brennstoff auf der Seite der niedrigeren Temperatur angesammelt wird. Eine Reihe von Autoren /15 - 28/ befassen sich mit der qualitativen und quantitativen Interpretation der Sauerstoffwanderung in Brennstäben während des Reaktorbetriebs. In diesen Arbeiten werden zwei Transportprozesse betrachtet: der Gasphasen- und der Festkörpertransport.

Oxidischer Brennstoff ist ein Sinterprodukt mit einer Struktur, die offene, untereinander verbundene Poren und geschlossene Poren aufweist. Die untereinander verbundenen Poren und Risse im Brennstoff dienen als Transportwege für den Transport über die Gasphase in radialer Richtung. In axialer Richtung wird das Gas hauptsächlich über den Zentralkanal und den Spalt zwischen Brennstoff und Hülle transportiert. Als Trägergas für den Sauerstoff dienen gasförmige Verbindungen mit Verunreinigungen, vor allem CO, CO₂ und auch H₂O, H₂. Andere Transportmedien sind Dämpfe von Brennstoff und gasförmigen Spaltprodukttoxiden. Der

Festkörpertransport basiert auf der Sauerstoffdiffusion in der kondensierten Materie.

Ein Teil der Transportmodelle geht davon aus, daß immer genügend Gastransportwege vorhanden sind und somit die Sauerstoffwanderung über die Gasphase der dominierende Prozeß ist /15 - 18, 20/. Andere beruhen auf reinem Festkörpertransport mit der Begründung, daß die Sauerstoffionen aufgrund ihrer großen Beweglichkeit den Transportvorgang beherrschen /19, 21 - 28/. Die Beiträge, welchen die beiden Transportprozesse zur gesamten Sauerstoffumverteilung bringen, sind bis jetzt noch strittig /17, 24/.

In Brennstäben sind unter Bestrahlung radiale und axiale Temperaturgradienten vorhanden, die zu Transporten in beiden Richtungen führen. Durch die axiale Sauerstoffverschiebung ändert sich auch die radiale Verteilung. Da die radialen Temperaturgradienten sehr viel steiler als die axialen sind, beschränken sich die heutigen Rechenmodelle allein auf die Berechnung des stationären radialen Profils. Jedoch sind solche wichtigen Eigenschaften wie Schmelzpunkte und Wärmeleitfähigkeit stark vom O/M-Verhältnis abhängig, so daß für die Betrachtung des Brennstoffverhaltens bei Störfällen im Reaktor die Kenntnis der zeitabhängigen O/M-Verteilung in radialer und axialer Richtung erforderlich ist.

Um die Rolle der Sauerstofftransportmechanismen im Brennstoff besser zu verstehen, wurden in dieser Arbeit Uranoxid-Pellets unterschiedlicher Dichte bei verschiedenen Temperaturen (RT - 1250°C) mit Hilfe der Gasdurchdringungsmethode untersucht, um eine Datenbasis für das Gastransportmodell zu schaffen. Auf der Basis dieser Untersuchungen wird ein kinetisches Transportmodell aufgebaut, das den Gasphasen- und Festkörper-Transport berücksichtigt. Die Gültigkeit dieses Modells wird durch den Vergleich der Rechnungen mit den Versuchsergebnissen geprüft, die das Resultat des Zusammenwirkens beider Transportmechanismen sind. Das Modell wird angewandt, um die zeitabhängige

Sauerstoffverteilung in axialer und radialer Richtung bei frischen und bestrahlten Brennstäben zu berechnen.

2. Theoretische Grundlage

2.1 Übersicht und Diskussion bestehender Sauerstofftransportmodelle

In diesem Kapitel werden die Grundzüge der bestehenden Modelle zur Beschreibung des Sauerstofftransports in Kernbrennstoffen dargestellt und ihre Beschränkungen diskutiert. Bei der Diskussion des Verhaltens der Kernbrennstoffe werden die Betrachtungen auf Urandioxid, UO_2 und Uran-Plutonium-Mischoxid $(U,Pu)O_2$ beschränkt. Als stöchiometrisch wird ein Kernbrennstoff bezeichnet, bei dem das Verhältnis von Sauerstoff zu Metallatomen (O/M) zwei beträgt. Entsprechend gilt für unterstöchiometrischen Brennstoff $O/M < 2$. Die Stöchiometrieabweichung x wird wie folgt definiert:

$$x = |O/M - 2|$$

Sie ist identisch mit dem Anteil der Anionendefekte pro Brennstoff-Molekül. Im unterstöchiometrischen Oxid, UO_{2-x} , $(U,Pu)O_{2-x}$ sind die Anionendefekte Sauerstoffleerstellen, im überstöchiometrischen Oxid, UO_{2+x} , $(U,Pu)O_{2+x}$ sind sie Sauerstoffzwischengitteratome.

2.1.1 Das Rand-Robert-Markin-Modell

Noch bevor Laborexperimente zur Verteilung von Sauerstoff in Kernbrennstoffen durchgeführt wurden, haben Rand, Robert und Markin auf der Basis thermodynamischer Betrachtungen der Systeme U-O /29/, Pu-O /30/ und U-Pu-O /30, 31/ mit Verunreinigungen an Kohlenstoff eine Hypothese zur Beschreibung der Sauerstoffumverteilung unter dem Einfluß eines Temperaturgradienten im Oxidbrennstoff aufgestellt. Diese Hypothese ging davon aus, daß infolge der unvermeidbaren Verunreinigungen im Oxidbrennstoff ein Gasgemisch von CO und CO₂ vorhanden ist. Durch Transport der Kompo-

nenten dieses Gasgemisches über miteinander verbundene Poren und Risse im Brennstoff sowie über den Spalt zwischen Brennstoff und Hülle soll sich ein ortsunabhängiges Verhältnis der Partialdrucke von CO_2 und CO einstellen. Da dieser Prozeß eine örtliche Veränderung des Sauerstoffpartialdrucks in den Poren zur Folge hat, führt er zu einer Sauerstoffumverteilung.

Trägt man die partiellen freien molaren Enthalpien des Sauerstoffs als Funktion der Temperatur auf (Abb. 2), ergeben die Schnittpunkte zwischen den Linien mit konstantem Verhältnis von CO_2/CO und denen des Brennstoffs mit unterschiedlichem O/M-Verhältnis die Sauerstoffverteilung im Brennstoff. Analysen mit diesem Modell ergeben, daß in nichtstöchiometrischem Brennstoff unter Einfluß der

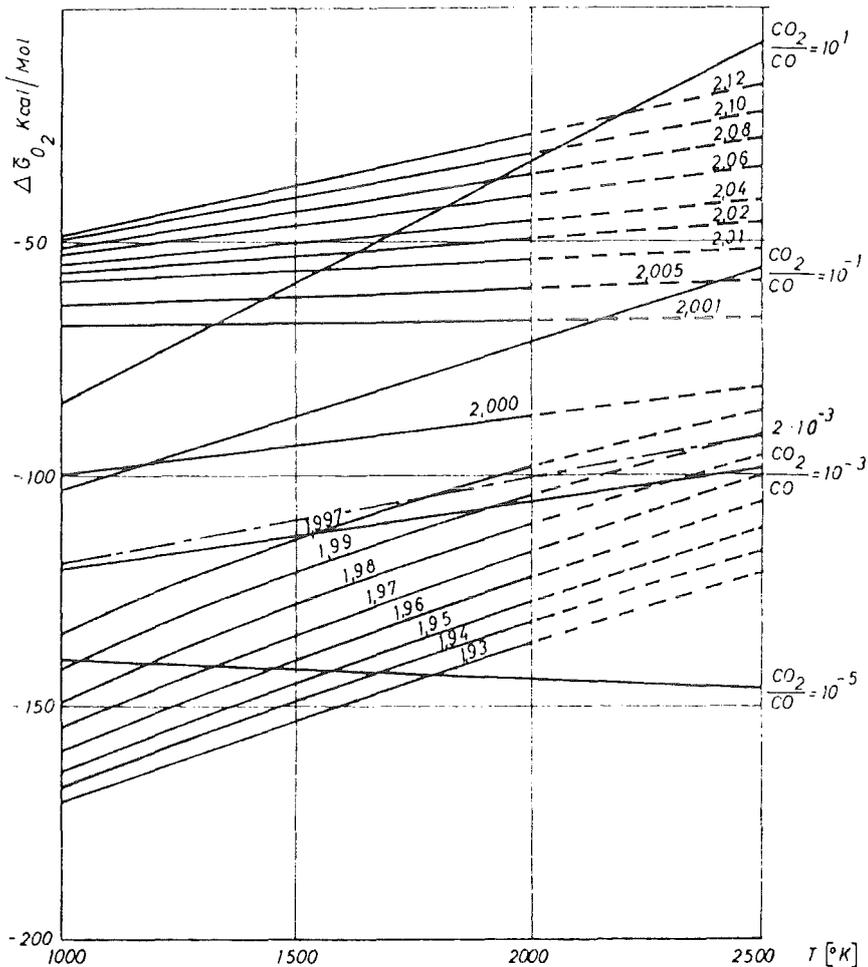


Abb. 2 Partielle freie molare Enthalpien des Sauerstoffs in $(\text{U}_{0,85}, \text{Pu}_{0,15})\text{O}_{2+y}$ für verschiedene O/M-Verhältnisse als Funktion der Temperatur /32/.

Temperaturgradienten im bestrahlten Brennstab die Aniondefekte in der heißeren Zone angesammelt werden. In stöchiometrischem Brennstoff ist die Sauerstoffumverteilung vernachlässigbar klein. In späteren Experimenten wurden die Voraussagen des Modells bestätigt und auch eine qualitativ einigermaßen zufriedenstellende Übereinstimmung der Ergebnisse mit den Rechnungen gefunden /16/.

Auf dichte oder unterstöchiometrische Brennstoffe ist das Modell jedoch nicht anwendbar, da in diesen keine Gastransportwege vorhanden sind oder der Partialdruck der Sauerstoffträgergase zu niedrig ist.

2.1.2 Das Aitken-Modell

Aitken versucht, mehrere Transportmechanismen für den Sauerstoff im Brennstoff zu berücksichtigen. Dies sind die Brennstoffverdampfung, der Transport der Sauerstoffgase und die Festkörperdiffusion von Anionendefekten. Zur Beschreibung der Ströme über die Gasphase und den Festkörper geht er von den phänomenologischen Beziehungen Onsagers aus /17/.

$$J_{O_2} = \underbrace{L_g K_g + L_{h,g} K_h}_{\text{Sauerstoffstrom in der Gasphase}} + \underbrace{L_s K_s + L_{h,s} K_h}_{\text{Anionenstrom im Festkörper}} \quad (1-1)$$

L: Koeffizienten

K: Kräfte

Indizes: g: Gasphase

h: Wärme

s: Festkörper

Für die Kräfte werden die folgenden Beziehungen abgeleitet:

$$K_h = - \frac{1}{T} \nabla T$$

$$K_g = -T \left(\text{grad} \frac{\mu_{\text{CO}_2}}{T} \right) \quad ; \quad K_s = - \frac{T}{2} \left(\text{grad} \frac{\mu_{\text{O}_2}}{T} \right)$$

μ_{CO_2} , μ_{O_2} : chemisches Potential von CO_2 bzw. O_2

Zur Beschreibung der Sauerstoffverteilung allein durch den Festkörpertransport bei stationärem Zustand im Brennstoff (MO_{2+x}), in dem die Anionendefekte als in verdünnter Lösung vorliegend betrachtet werden, wird die Soret-Gleichung wie folgt verwendet:

$$\pm R \text{ grad} \ln X = (Q_s - \frac{1}{2} h_{\text{O}_2}) \text{ grad} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1-2)$$

X: Molenbruch der Anionendefekte

Q_s : Überführungswärme der Anionendefekte
|cal·mol⁻¹|

h_{O_2} : partielle molare Enthalpie des Sauerstoffs im Brennstoff |cal·mol⁻¹|. Sie ist negativ, sowohl für unterstöchiometrischen als auch für überstöchiometrischen Brennstoff.

T: Temperatur

In Gleichung (1-2) ist die Bedeutung der Vorzeichen auf der linken Seite unklar, (+) für den überstöchiometrischen Zustand und (-) für die Unterstöchiometrie. Da X in überstöchiometrischem Brennstoff die Konzentration der Zwischengitterionen des Sauerstoffs und in unterstöchiometrischem Brennstoff die der Leerstellen ist, müßte in beiden Fällen ein positives Vorzeichen stehen. Soll die unterschiedliche Art der Defekte durch die Vorzeichen von h_{O_2} ausgedrückt werden, müßte auch das Vorzeichen bei $(Q_s \pm \frac{1}{2} h_{\text{O}_2})$ auf der rechten Seite der Gleichung (1-2) entsprechend ² gesetzt werden. Basierend auf der Vorstellung von Raleigh und Sommer /33/, nach der Q_s sehr klein ist, baut Aitken ein Kriterium zur Beurteilung des Transport-

mechanismus auf. Wegen $Q_s - \frac{1}{2} h_{O_2}$ ergibt sich, daß im Temperaturgradienten die Zwischengitterionen des Sauerstoffs auf die Seite der niedrigeren Temperatur und die Leerstellen auf die Seite der höheren Temperatur wandern. Da die Experimente zeigen, daß die Zwischengitterionen zur Seite der höheren Temperatur wandern, folgert Aitken, daß der Gastransport die Sauerstoffverteilung im überstöchiometrischen Brennstoff bestimmt, und daß bei Unterstöchiometrie ein gemeinsamer Beitrag von Gas- und Festkörpertransport zum Tragen kommt.

Zur Anpassung an die Versuchsergebnisse wird folgende Gleichung verwendet:

$$R \text{ grad } \ln X = Q \text{ grad } \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1-3)$$

$$Q = \frac{(\Delta H_{CO_2} - \Delta H_{CO} - \frac{1}{2} h_{O_2})}{1 + L_S/L_g}$$

- Q : Reduzierte Überführungswärme ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- L_S : Transportvermögen im Festkörper
- L_g : Transportvermögen in der Gasphase
- X : Molenbruch der Anionendefekte
- ΔH : Bildungsenthalpie
- h_{O_2} : partielle molare Enthalpie des Sauerstoffs im Brennstoff.

Da das Verhältnis des Transportvermögens von Gasphase und Festkörper von den Versuchsbedingungen abhängt, kann der Wert von Q nur durch Experimente bestimmt werden. Zwar haben Evans, Fryxell und Aitken /5, 7/ die Tendenz beobachtet, daß bei unterstöchiometrischem Brennstoff mit Annäherung des O/M-Verhältnisses an 2.0 der Wert von Q immer stärker negativ wird, jedoch wird diese Erscheinung dem zunehmenden Beitrag des Gastransports zugeschrieben, wenn das O/M-Verhältnis größer als 1,98 ist. Wenn das O/M-Verhältnis kleiner als 1,98 ist, wird diese Erscheinung auf die Abhängigkeit des Q von der Konzentration der Anionendefekte zurückgeführt. Diese Abhängigkeit wird wie folgt

angenommen:

$$Q = -22,5/x^2 \text{ (cal} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

2.1.3 Festkörpermodelle

2.1.3.1 Das Bober-Schumacher-Modell

Für die Beschreibung der Sauerstoffumverteilung im Temperaturgradienten gehen Bober und Schumacher von einem reinen Festkörpertransport aus. Es wird begründet mit der großen Beweglichkeit der Anionen und den kleinen Querschnitten der Gastransportwege. Ihre Betrachtungen führen zu einer Gleichung für den stationären Zustand einer verdünnten Lösung der Anionendefekte /19/.

$$\frac{\text{Grad } x}{x} = - \frac{Q}{RT^2} \text{ Grad } T \quad (2-1)$$

X: Molenbruch der Anionendefekte

Q: reduzierte Überführungswärme der Anionendefekte $|\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}|$

Von Sari und Schumacher /10/ wurden zahlreiche Experimente mit hochdichten Pellets durchgeführt, bei denen ein Beitrag des Gastransports ausgeschlossen werden kann. Sie zeigen ebenfalls, daß die Anodendefekte im Temperaturgradienten auf der Seite der höheren Temperatur angesammelt werden. Die Experimente bei verschiedenen O/M-Verhältnissen ergeben, daß der Wert von Q (Gleichung 2-1) von der Defektkonzentration abhängt. Die Abhängigkeit kann wie folgt dargestellt werden:

$$Q_L = -9,45 \cdot 10^5 + 5,66 \cdot 10^5 V_{Pu} - 8,5 \cdot 10^4 V_{Pu}^2 \quad (2-2)$$

Q_L : reduzierte Überführungswärme von Leerstellen

V_{Pu} : Valenzwert des Plutonium

$$V_{Pu} = 4 - \frac{2x}{y} \quad \text{für } (U_{1-y} Pu_y) O_{2-x}$$

$$Q_Z = -8,3 \cdot 10^{33} \exp(-17 V_U) \quad (2-3)$$

Q_Z : reduzierte Überführungswärme von Zwischengitterionen

V_U : Valenzwert des Urans

$$V_U = 4 + \frac{2x}{y} \quad \text{für } (U_y Pu_{1-y}) O_{2+x}$$

Zur Begründung der unerwarteten Wanderungsrichtungen der Zwischengitteranionen wurde der Seebeck-Effekt herangezogen. Ausgehend von der phänomenologischen Beschreibung der Thermodiffusion werden die thermoelektrischen Kräfte durch einen additiven Beitrag zu Q wie folgt berücksichtigt /10/:

$$Q = Q_g - zT \frac{dV}{dT} \quad (2-4)$$

Q_g : reduzierte Überführungswärme, hervorgerufen durch die Bindungskräfte der Ionen

Z : Ladung, transportiert von einem Mol Anionendefekten

dV : elektrische Potentialdifferenz

Spätere Experimente zeigten jedoch, daß der Seebeck-Effekt nur einen geringfügigen Einfluß hat /34/.

2.1.3.2 Das Norris-Modell

Zur Erklärung der beobachteten Wanderungsrichtung der Zwischengitteranionen durch die Festkörperkräfte im Temperaturgradienten wird von Norris 1978 auch die Soret-Gleichung für verdünnte Lösungen (Gleichung 3) benutzt /22, 26/.

$$R \text{ grad } \ln X = (Q_S - h) \text{ Grad } \left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

X : Molenbruch der Anionendefekte

Q_S : Überführungswärme der Anionendefekte

h : Bildungsenthalpie der Anionendefekte

Aber die Interpretation zu h unterscheidet sich von der Aitkens' (Gleichung 1-2). Er betrachtet h als die Bildungsenthalpie der Anionendefekte. Aitken sieht in ihr die Hälfte der partiellen Molenthalpie des Sauerstoffs im Brennstoff. Infolges seiner niedrigeren Bildungsenergie betrachtet Norris die Anionendefekte als Frenkelpaar. Weil der Wert der Enthalpie der Anionendefekte sowohl in über- als auch unterstöchiometrischem Brennstoff positiv ist, ergibt sich aus der Transportrichtung der Zwischengitteranionen im Norris-Modell Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von Sari und Schumacher. Damit besitzt das Festkörpermodell die vollständige theoretische Begründung für die Beobachtung.

2.1.4 Vergleich bestehender Modelle

Um zu einem Vergleich der Aussagen der bestehenden Modelle zu gelangen, werden bei gleichen Randbedingungen, nämlich Temperaturverteilung, Mittelwert von O/M- und U/Pu-Verhältnis, stationäre O/M-Verteilungen gerechnet. In Abb. 3 ist das Ergebnis dargestellt. Auf der Ordinate ist das O/M-Verhältnis und auf der Abszisse der Radius aufgetragen. Die Übereinstimmung zwischen den Aussagen der drei Modelle ist bei Unterstöchiometrie relativ gut, obwohl bei großer Unterstöchiometrie ($O/M \leq 1.98$) der Gastransport nicht effektiv sein kann. Bei Überstöchiometrie unterscheiden sich die Ergebnisse der Modellrechnungen erheblich. Das zeigt, wie wichtig es ist, die Beiträge der Festkörper- und Gastransport-Mechanismen richtig einzuschätzen.

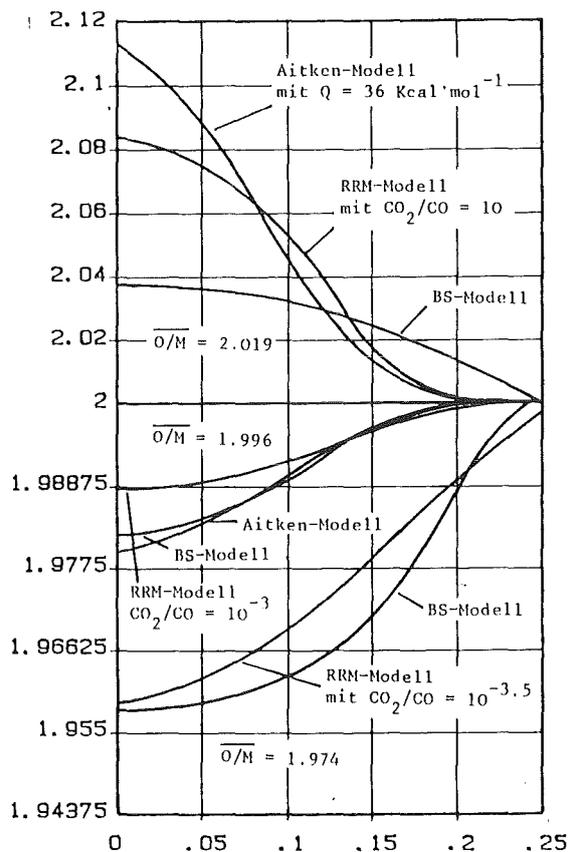


Abb. 3 Vergleich der Aussagen der Modelle

2.1.5 Arbeiten zum Vergleich der Beiträge von Gastransport und Festkörpertransport

Wie in den vorstehenden Kapiteln ausgeführt, beschreiben alle Modelle die Tendenz der Umverteilung richtig und geben annäherungsweise den Verlauf experimentell gefundener Sauerstoffverteilungen wieder. In Reaktorbrandstäben ist die Möglichkeit für einen Gas- und Festkörpertransport vorhanden. Wie das Verhältnis der Beiträge zwischen den beiden Transportarten in Brandstäben ist, wurde bis jetzt jedoch nicht untersucht.

Um pauschal zu schätzen, hat Aitken /17/ bzw. Schumacher /24/ die folgende Gleichung angewandt:

$$J_g = -D_g \frac{q_g}{KT} \text{ grad } P_g \quad (4)$$

$$J_s = -D_s N \frac{q_s}{KT^2} \text{ grad } T \quad (5)$$

Indizes: g: Gasphase

s: Festkörper

q: Transportquerschnitt

P: Partialgasdruck

D: Diffusionskoeffizient

Sie betrachten das Verhältnis zwischen J_g und J_s als ein Kriterium zur Bewertung des Beitrags der Transportmechanismen.

Nach Schumacher ergibt sich im unterstöchiometrischen Brennstoff ein dominierender Festkörpertransport, während Aitken einen überwiegenden Gasphasentransport errechnet, wenn der Druck der Sauerstoffträgergase größer als 10^{-3} bar ist. Die Differenzen sind auf unterschiedliche Eingangsdaten zurückzuführen, über die Unsicherheiten bestehen. Wie später gezeigt wird, berücksichtigen die Gleichungen (4, 5) die Beiträge der Transportprozesse nicht vollständig.

In den Abschätzungen werden für q_g/q_s Werte von 6 % bzw. 5 % angenommen. Solche Werte sollen einen oberen möglichen Grenzwert für die untereinander verbundene Porosität darstellen, wenn man von einem Brennstoff mit 90 bis 92 % der theoretischen Dichte ausgeht. Sie sind nicht mit Messungen bestätigt.

Um den Beitrag der Transportmechanismen zu berechnen, ist eine ausführliche physikalische Beschreibung der Transportvorgänge und die Kenntnis der Transportwege für jeden Mechanismus erforderlich. Für diesen Zweck wurde in dieser Arbeit ein neues kinetisches Modell entwickelt, das auf Messungen der Durchlässigkeit des Brennstoffs basiert.

2.2 Gasstrom durch poröse Medien

2.2.1 Betrachtete Modelle für den Gasstrom durch poröse Medien

Es ist unmöglich, den Gasstrom durch gesinterte Medien physikalisch und mathematisch genau zu beschreiben, da die strukturbedingten Gastransportwege nicht bekannt sind. Deshalb besitzen alle Modelle bis heute noch semi-empirischen Charakter. Zur Beschreibung des Heliumstromes durch gesinter-tes UO_2 bzw. der Spaltgasfreisetzung durch verbundene Poren wenden Graham /35/ und Hofmann /36, 37/ das Darcy-Modell an, das die Beziehung zwischen gerichteter Geschwindigkeit und Druckgefälle als linear betrachtet und das Forchheimer-Modell /38/, das eine parabolische Abhängigkeit betrachtet.

Die empirische Darcy-Gleichung (6) gilt nur im laminaren Strombereich. Für die Beschreibung des Stroms mit höherer Geschwindigkeit ist die Forchheimer-Gleichung geeignet, deren vereinfachte Form in Gleichung (7) dargestellt wird.

$$\dot{V} = A \frac{Y}{\eta} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (6)$$

- V: Volumenstrom ($\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$)
A: Querschnitt der Probe (cm^2)
Y: Durchlässigkeit der Probe (cm^2)
 η : Viskosität der Flüssigkeit ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)
 $\frac{\Delta P}{\Delta x}$: mittleres Druckgefälle pro Längeneinheit der Probe ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-3}$)

$$\frac{\Delta P}{\Delta x} = a \dot{V} + b \dot{V}^2 \quad (7)$$

- $\frac{\Delta P}{\Delta x}$, \dot{V} : wie in Gleichung (1)
a, b: Anpassungskoeffizienten

Wenn man den Gleiteffekt des Gasstroms an der Wand berücksichtigt, wird der Wert der gerichteten Geschwindigkeit des Gases an der Wand nicht null. In diesem Fall kann die von Adzumi 1937 vorgeschlagene Gleichung verwendet werden /38, 45/:

$$\dot{V} = \frac{\pi D^4}{128} \frac{1}{\eta} \frac{\Delta P}{\Delta x} + \beta \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \left[\frac{2RT}{M} \right]^{1/2} \frac{A^2}{B} \frac{\Delta P}{x} \frac{1}{\bar{P}} \quad (8)$$

$$\dot{M} = \frac{\bar{P}V}{RT} = \frac{\pi D^4}{128} \frac{\bar{P}}{\eta R T} \frac{\Delta P}{\Delta x} + \beta \frac{D^3}{6} \left[\frac{2\pi RT}{M} \right]^{1/2} \frac{1}{RT} \frac{\Delta P}{x} \quad (8-1)$$

- \dot{V} : Volumenstrom ($\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$)
- \dot{M} : Molarer Massenstrom ($\text{mol} \cdot \text{sec}^{-1}$)
- A: Querschnitt des Durchgangs (cm^2) ($= \frac{\pi D^2}{4}$)
- B: Umfang des Durchgangs (cm) ($= \pi D$)
- \bar{P} : Mittelwert des Drucks ($\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-2}$)
- R: Gaskonstante ($8.314 \times 10^7 \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- β : Anpassungsparameter

Diese Gleichung (8) besteht aus der Hagenpoiseulle-Gleichung im ersten Teil und der Knudsen-Gleichung /41/ im zweiten Teil. Die Knudsen-Gleichung ist zur Beschreibung des Gleiteffekts der Gasmoleküle geeignet, der dominierend ist, wenn der charakteristische Durchmesser des Gasdurchgangs mit der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle vergleichbar ist, z. B. bei porösen Medien mit hoher Dichte oder niedrigem Gasdruck. Die Gleichung (8) ergibt den Volumenstrom und (8-1) den Molstrom. Die Knudsen-Beziehung im zweiten Teil von Gleichung (8) gilt für eine allgemeine Geometrie der Leitung, diejenige in (8-1) nur für eine gerade Kapillare mit Durchmesser D.

Der in Gleichung (8) und (8-1) vorkommende dimensionslose Faktor β heißt "Adzumi-Konstante", deren Wert für Gase etwa 0.9 und für Gasmischungen etwa 0.7 beträgt /38/. Das Adzumi-Modell beschreibt nur den Gasstrom durch eine waagrechte gerade Kapillare mit einem Durchmesser von D.

Annäherungsweise wird hier das poröse Medium als ein Verbund von parallelen Kapillaren mit gleichen Durchmessern betrachtet. Für diesen Fall erhält man Gleichung (9). Darin bedeutet n_o die Anzahl der Kanäle pro cm^2 , die von den Verbindungen zwischen den Poren abhängt. Das Produkt $f \cdot x$ beschreibt die veränderte Kanalstrecke infolge der Windungen der Kanäle. Anstatt n_o und f in Gleichung (9) repräsentiert der Faktor $N (= n_o/f)$ in Gleichung (9-1) den Einfluß der Struktur der Kanäle auf den Strom durch das poröse Medium.

$$\dot{V} = n_o A_o \left\{ \frac{\pi D^4}{128} \left[\frac{1}{\eta} + \beta \frac{D^3}{6} \left[\frac{2\pi RT}{M} \right]^{1/2} \frac{1}{\bar{P}} \right] \right\} \frac{\Delta P}{fx} \quad (9)$$

$$\dot{V} = N A_o \left\{ \frac{\pi D^4}{128} \left[\frac{1}{\eta} + \beta \frac{D^3}{6} \left[\frac{2\pi RT}{M} \right]^{1/2} \frac{1}{\bar{P}} \right] \right\} \frac{\Delta P}{x} \quad (9-1)$$

- N: Strukturfaktor der Probe (cm^{-2})
- A_o : Querschnitt der Probe (cm^2)
- D: Kanalgröße
- f: Faktor, der die Kanalwindungen berücksichtigt
- l: Dicke der Probe (cm)
- \bar{P} : Mittelwert des Drucks innerhalb der Probe

Für den auf das Druckgefälle normierten Massenstrom (M_s) durch die Probe erhält man aus (9-1):

$$M_s = \frac{\bar{P}\dot{V}}{\Delta P} = \frac{NA}{x} \left\{ \frac{\pi D^4}{128} \frac{\bar{P}}{\eta} + \beta \frac{D^3}{6} \left[\frac{2\pi RT}{M} \right]^{1/2} \right\} \frac{\Delta P}{x} \quad (10)$$

Diese Gleichung repräsentiert den Massenstrom ($\text{Torr} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$) durch eine Probe mit einem Querschnitt A_0 im Druckgefälle 1 Torr innerhalb der Probe auf der Strecke x .

2.2.2 Angewandte Gleichung

Gemäß den Versuchsergebnissen dieser Arbeit erscheint der Gleiteffekt sehr deutlich. Deswegen wird Gleichung (10) zur Beschreibung des Gasstroms durch die gesinterte UO_2 -Probe ausgewählt. Weil die beste Anpassung zwischen den Meßwerten dieser Arbeit und den Rechenwerten von Gleichung (10) für die Adzumi-Konstante $\beta = 1$ vorliegt, wird Gleichung (10) mit diesem Wert anstatt dem von Adzumi vorgeschlagenen Wert von 0.9 in dieser Arbeit angewandt.

2.3 Vollständige Beschreibung des Sauerstofftransports auf der Basis eines kinetischen Modells

2.3.1 Vereinfachung der Geometrie der Kanäle bzw. Poren im Brennstoff

Das Transportmodell muß von einer vereinfachten Darstellung der Poren und Transportwege im Brennstoff ausgehen. Aus Durchlassigkeitsmessungen und Strukturstudien an UO_2 -Tabletten, die später beschrieben werden, ergibt sich, daß bei nicht sehr dichten Proben ($\leq 83\%$ TD), die Poren durch feine Kanäle verbunden sind. Gemäß dieser Erkenntnis wird zur Berechnung die Struktur des porösen Brennstoffs wie in Abb. 4 durch ein vereinfachtes Modell dargestellt. Für eine zylindrisch geformte Brennstofftablette wird in der volumetrischen Mitte ein ringförmiger Freiraum angenommen, dessen Volumen dem gesamten Volumen der Poren in der zugehörigen Raumzelle entspricht. Die Linien zwischen den Poren repräsentieren die effektiven Gastransportwege in axialer (Z-)Richtung bzw. radialer (R-)Richtung des Brennstoffs. Die Kennwerte der effektiven Gastransportwege beruhen auf Meßergebnissen. Für die dichte Probe beschränkt sich der Gastransport nur auf den Spalt zwischen Hülle und Brennstoff.

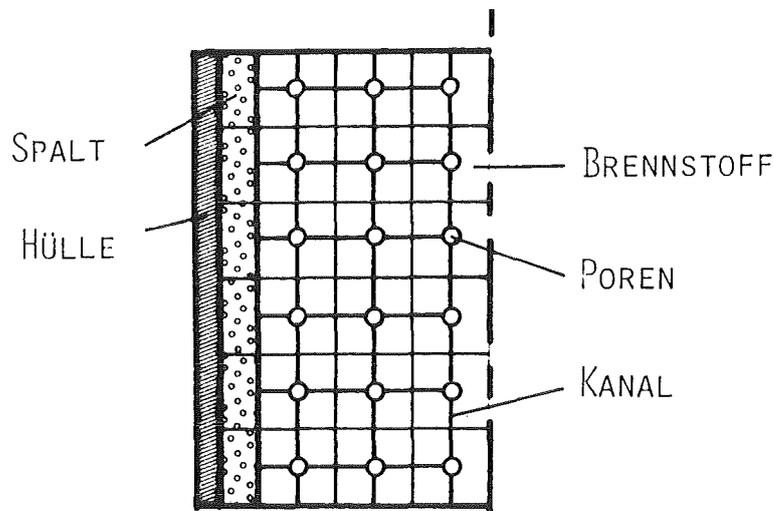


Abb. 4 Schematische Darstellung der Struktur der Probe für die Rechnung

2.3.2 Kinetisches Transport-Modell

Dieses Modell betrachtet die Sauerstoffverteilung im Brennstoff als ein Resultat aus dem Strom der Sauerstoffionen im Festkörper und dem der Sauerstoffträgergase in der Gasphase. Für den Sauerstoffaustausch zwischen der Gasphase und dem Festkörper wird thermodynamisches Gleichgewicht zwischen beiden Phasen angenommen. Die mathematische Beschreibung basiert damit auf folgenden Prozessen:

- (1) Gastransport
- (2) Festkörpertransport
- (3) Sauerstoffaustausch zwischen Gasphase und Festkörper

2.3.2.1 Gastransport

Dieser Teil beschreibt die Bewegung des Sauerstoffträgergases im Brennstab unter Einfluß der aus Gasdruck- und Konzentrationsgradient resultierenden Kräfte. Die verwendeten Gleichungen sind die Kontinuitätsgleichung, die Impulsgleichung, die Zustandsgleichung für das ideale Gas und das Ficksche Gesetz.

Die Änderung der Gaskonzentration mit der Zeit ergibt sich damit zu:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \frac{-1}{\epsilon} \left[\text{Div} (X_i \cdot \vec{J}_d) + \text{Div} \cdot \vec{J}_{k,i} \right] \quad (11)$$

$$\begin{aligned} n_i &: \text{Konzentration der Gasart } i \quad | \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} | \\ \epsilon &: \text{Porosität} \quad \epsilon = \frac{\text{Gasraum}}{\text{Gasraum} + \text{Brennstoffvolumen}} \\ X_i &: \text{Molenbruch der Gasart } i = \frac{n_i}{\sum n_i} \end{aligned}$$

- \vec{J}_d : die vom Druckgradienten hervorgerufene Stromdichte des gesamten Gases $|\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}|$
 $\vec{J}_{k,i}$: die vom Konzentrationsgradienten hervorgerufene Stromdichte der Gasart i $|\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}|$

Für die vom Druckgradienten hervorgerufene Stromdichte des gesamten Gases durch ein poröses Medium erhält man:

$$\vec{J}_D = n \vec{v} = N \left[\frac{\pi D^4}{128} \frac{1}{\eta(T)} \frac{P}{RT} \text{ grad } P + \frac{D^3}{6} \left(\frac{2\pi}{RTM} \right)^{1/2} \text{ grad } P \right] \quad (12)$$

- n: gesamte Gaskonzentration $|\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}|$
 \vec{v} : gerichtete Geschwindigkeit des gesamten Gases $|\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}|$
 N: Strukturfaktor $|\text{cm}^{-2}|$
 D: Kanaldurchmesser $|\text{cm}|$
 $\eta(T)$: Viskosität des Gases $|\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}|$

$$\eta(T) = \eta(T_0) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1/2}$$

- T: Temperatur $|k|$
 R: Gaskonstante $|8,314 \cdot 10^7 \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}|$
 Grad P: Gasdruckgradient $|\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-2}|$
 M: Molmasse $|\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}|$
 P: Gesamtgasdruck $|\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-2}|$

Die vom Druckgradienten hervorgerufene Stromdichte des gesamten Gases in einem Ringspalt beträgt:

$$\vec{J}_d = \frac{D_1^2 - D_0^2}{32} \frac{1}{\eta(T)} \frac{P}{RT} \text{ grad } P + \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{RTM} \right)^{1/2} (D_1 - D_0) \text{ grad } p \quad (12-1)$$

- D_1 : Außendurchmesser des ringförmigen Kanals $|\text{cm}|$
 D_0 : Innendurchmesser des ringförmigen Kanals $|\text{cm}|$

$$P = nRT \quad (13)$$

Die von Konzentrationsgradienten hervorgerufene Stromdichte der Gasart i durch ein poröses Medium erhält man aus:

$$\vec{J}_{k,i} = -N D^2 D_k \text{ grad } n_i \quad (14)$$

D_k : Gasdiffusionskoeffizient

$$D_k = D_0 (T/T_0)^2 \cdot (P_0/P)$$

Die Stromdichte in einem Ringspalt beträgt:

$$\vec{J}_{k,i} = -D_k \text{ grad } n_i \quad (14-1)$$

Die Gleichungen (12-1) und (14-1), die sich auf eindimensionale Geometrie beschränken, werden für gleichmäßige Ringspalte zwischen Brennstoff und Hülle angewandt. Die Zuverlässigkeit der Gleichung (12) ist durch Versuche gesichert. Die Gleichung (14) ist für das Strukturmodell der Brennstoffe abgeleitet.

2.3.2.2. Festkörpertransport

Die zur Beschreibung des Festkörpertransports angewandten Gleichungen sind die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{Div}(\vec{J}_f) \quad (15)$$

C : Molkonzentration der Aniondefekte $|\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}|$

\vec{J}_f : die von Temperatur- und Konzentrationsgradienten hervorgerufene Stromdichte der Aniondefekte $|\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}|$

und die Gleichung für den Thermodiffusionsstrom /19/:

$$\vec{J}_f = -D_s \left[\text{grad } (C) + \frac{QC}{RT^2} \text{ grad } (T) \right] \quad (16)$$

D_s : Diffusionskoeffizient der Aniondefekte $|\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}|$

grad (C): Molkonzentrationsgradient der Aniondefekte
 $|\text{mol} \cdot \text{cm}^{-4}|$

Q: reduzierte Überführungswärme $|\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}|$

R: Gaskonstante

grad (T): Temperaturgradient $|\text{K} \cdot \text{cm}^{-1}|$

Der Zusammenhang zwischen Q und der Konzentration der Aniondefekte wird hier gemäß den Gleichungen (2-1) und (2-2) angenommen.

2.3.2.3 Wechselwirkung zwischen Gasphase und Festkörper

Der Sauerstoffaustauschvorgang zwischen Gasphase und Festkörper bei dynamischem Zustand wird in diesem Kapitel beschrieben. Dabei wird angenommen, daß der thermodynamische Gleichgewichtszustand zwischen der Gasphase und dem Festkörper vorhanden ist. Die Voraussetzung wird erfüllt, wenn der Austauschvorgang viel schneller als der Transportvorgang in Festkörper und Gasphase abläuft, z. B. bei hoher Temperatur, wie sie in Reaktorbrandstäben auftritt.

$$\Delta G_{O_2} = RT \ln P_{O_2} \quad (17)$$

Gleichung (17) liefert die Definition des Sauerstoffpotentials. Für einen bestimmten Brennstoff $(U_{1-y}, Pu_y)O_{2+x}$ wird dieses von der Temperatur, dem Mischungsverhältnis und dem O/M-Verhältnis bestimmt. Innerhalb der Gasphase mit einem Sauerstoff-

trärgaspaar (CO_2 , CO) ist das Sauerstoffpotential von der Temperatur und dem Verhältnis von $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ abhängig. Diese Abhängigkeiten werden in den Gleichungen (18) /39/ und (19)/40/ dargestellt.

$$F_1 = \Delta G_{\text{O}_2}(T, O/M, Y) = RT \ln 10 \cdot 2 \log \frac{2}{5} \frac{O/M-4}{Y-2O/M} - 1,675 \frac{10^4}{T} + 6,95 \quad (18)$$

$$F_2 = \Delta G_{\text{O}_2}(T_2, \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}) = -2 \left(\Delta G_{\text{CO}_2} - \Delta G_{\text{CO}} + RT_2 \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right) \quad (19)$$

ΔG_{CO_2} , ΔG_{CO} : Gibbs freie Energie von CO_2 bzw. CO

Die Gleichung (18) ergibt das Sauerstoffpotential des Brennstoffs, die Gleichung (19) das des Sauerstoffträrgaspaars. Das Kriterium für das Gleichgewicht im System, bestehend aus Brennstoff und Sauerstoffträrgaspaar, lautet wie folgt:

$$F_1(T, O/M, Y) = F_2(T_2, \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}) \quad (20)$$

Wenn der Temperaturunterschied zwischen Gasphase und Festkörper vernachlässigbar klein ist, entfällt der Parameter von T in Gleichung (20). Das gleiche gilt für Y, wenn man Zeitabschnitte von etwa einem Tag betrachtet, da die Kationenbeweglichkeit sehr klein ist /2/. Damit ergibt sich:

$$F_1(O/M) = F_2(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}) \quad (21)$$

Falls der Gleichgewichtszustand durch den von Temperatur-, Konzentrations- bzw. Druckgradienten hervorgerufenen Massentransport gestört wird, erfolgt durch die Einstellung des O/M-Verhältnisses im Festkörper bzw. der Partialdruckverhältnisse, $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$, in der Gasphase ein neuer Gleichgewichtszustand. Betrachtet man eine zeitabhängige Gleichgewichtseinstellung, wird (21) zu einer Gleichung:

$$F_2(O/M(t)) = F_2(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}(t)) \quad (22)$$

Wenn die Wechselwirkung zwischen Gasphase und Festkörper berücksichtigt wird, werden die Gleichungen (11) und (15), welche die Massenübertragung in jeder Phase beschreiben, wie folgt dargestellt:

Für den Gastransport erhält man:

$$\frac{\partial n_{\text{CO}_2}}{\partial t} = \frac{-1}{\epsilon} \left[\underbrace{\text{Div} (X_{\text{CO}_2} \cdot \vec{J}_d)}_A + \text{Div} \cdot (\vec{J}_{k, \text{CO}_2}) \right] \pm W(t) \frac{V_{\text{BS}} \rho}{M_{\text{BS}} V_g} \quad (23)$$

A H1

A = Änderung der CO₂-Konzentration mit der Zeit durch Gastransport

H1 = Änderung der CO₂-Konzentration mit der Zeit durch Wechselwirkung zwischen Gasphase und Festkörper

W(t): die Änderung der Konzentration der Anionendefekte mit der Zeit im Brennstoff durch Wechselwirkung mit der Gasphase |sec⁻¹|

V_{BS}: Volumen des Brennstoffs, das an dem Sauerstoffaustauschvorgang beteiligt ist |cm³|

ρ: Dichte des Brennstoffs |g·cm³|

M_{BS}: Molmasse des Brennstoffs |g·mol⁻¹|

V_g: Volumen des Gases, das an dem Sauerstoffaustauschvorgang beteiligt ist |cm³|

$$\frac{\partial n_{\text{CO}}}{\partial t} = - \left\{ \frac{1}{\epsilon} \left[\underbrace{\text{Div} (X_{\text{CO}} \cdot \vec{J}_d)}_B + \text{Div} \cdot (\vec{J}_{k, \text{CO}}) \right] \pm W(t) \frac{V_{\text{BS}} \rho}{M_{\text{BS}} V_g} \right\} \quad (23-1)$$

B H2

B = Änderung der CO-Konzentration mit der Zeit durch Gastransport

H2 = Änderung der CO-Konzentration mit der Zeit durch Wechselwirkung zwischen Gasphase und Festkörper

Hier ist zur Vereinfachung der Interpretation nur CO_2 und CO als Sauerstoffträgergas betrachtet. Das Vorzeichen (-) gilt für die Zwischengitteranionen, (+) für die Anionen-leerstellen.

Für den Festkörpertransport erhält man:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \underbrace{-\text{Div} \cdot (\vec{J}_F)}_D + W(t) \frac{\rho}{M_{BS}} \quad (24)$$

H3

D = Änderung der Konzentration der Anionendefekte mit der Zeit durch Festkörpertransport

H3 = Änderung der Konzentration der Anionendefekte mit der Zeit durch Wechselwirkung zwischen Gasphase und Festkörper

Integriert man Gleichung (23), (23-1), (24) über die Zeit, ergibt sich

$$n_{\text{CO}_2} = \int A \, dt \pm \int W(t) \, dt \frac{V_{BS}}{M_{BS}} \frac{\rho}{V_g} \quad (25)$$

$$n_{\text{CO}} = \int B \, dt \pm \int W(t) \, dt \frac{V_{BS}}{M_{BS}} \frac{\rho}{V_g} \quad (25-1)$$

$$C = \int D \, dt \pm \int W(t) \, dt \quad (25-2)$$

Die Beziehung zwischen O/M-Verhältnis und Molkonzentration der Anionendefekte, C, stellt sich wie folgt dar:

$$O/M = 2 \pm \underbrace{C / (\rho / M_{BS})}_{\text{Gitterkonzentration}} \quad (26)$$

Die Bedeutung der Vorzeichen ist wie oben. Kombination der Gleichungen (22), (25), (25-1), (25-2), (26) ergibt:

$$F_1 \left(2 \pm \frac{M_{BS}}{\rho} (\int Ddt + \int W(t) dt) \right) = F_2 \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} (t) \right) = F_2 \left(\frac{n_{CO_2}}{n_{CO}} (t) \right)$$

$$= F_2 \left(\frac{\int A dt \pm \frac{V_{BS} \rho}{M_{BS} V_g} \int W(t) dt}{B dt \pm \frac{V_{BS} \rho}{M_{BS} V_g} \int W(t) dt} \right) \quad (27)$$

In Gleichung (27) werden durch ein numerisches Verfahren zunächst die Werte von $\int A dt$, $\int B dt$ und $\int D dt$ berechnet, dann wird $\int W(t) dt$ durch ein Iterationsverfahren ermittelt.

Der Beitrag des Festkörpertransports zur Sauerstoffwanderung im Zeitintervall Δt ist $\int_{\Delta t} D dt$, und der des Gastransports $\int_{\Delta t} W(t) dt$. Ein Vergleich von $\int_{\Delta t} D dt$ mit $\int_{\Delta t} W(t) dt$ zeigt den dominierenden Transportmechanismus für die Sauerstoffwanderung im Brennstoff.

$$L = \frac{\int_{\Delta t} W(t) dt}{\int_{\Delta t} D dt} \quad (28)$$

Der Wert von L wird als ein Kriterium für den Beitrag der Transportmechanismen betrachtet. Ist L größer als 1, dann spielt der Gastransport eine wichtigere Rolle. Andernfalls wird der Festkörpertransport dominierend sein.

2.3.3 Randbedingungen

Betrachtet man den Brennstoff in der Hülle als abgeschlossenes System, gelten folgende Randbedingungen:

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial r}\right)_{r=\bar{R}} = 0$$

P_i : Partialdruck

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial r}\right)_{r=0} = 0$$

\bar{R} : Innenradius der Hülle

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial z}\right)_{z=0} = 0$$

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial z}\right)_{z=L} = 0$$

L : Länge der abgeschlossenen Hülle

Unter der Voraussetzung eines Gleichgewichts zwischen der Gasphase und dem Festkörper resultiert eine weitere Randbedingung:

$$\Delta G_{O_2}(F) = \Delta G_{O_2}(g)$$

$\Delta G_{O_2}(F)$: Sauerstoffpotential im Festkörper

$\Delta G_{O_2}(g)$: Sauerstoffpotential in Gasphase.

Weil die Zeit für den Aufbau einer stabilen Temperaturverteilung in der Probe viel kürzer ist als die Herstellung einer neuen Sauerstoffverteilung, wird die Temperaturverteilung bei der Betrachtung der Transportmechanismen als konstant angenommen.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right) = 0$$

2.3.4 Anfangsbedingungen

Wenn die Menge der gleichmäßig verteilten Verunreinigungen im Brennstoff, deren gasförmige Oxidverbindungen bei der Sauerstoffwanderung eine Rolle spielen, nicht ausreicht, um den Gleichgewichtsdruck einzustellen, ist der lokale partielle Gasdruck nur proportional der lokalen Temperatur und Konzentration der Verunreinigung.

$$P_i = n_i RT$$

P_i : Partialdruck

T: Temperatur

Andernfalls ist der Partialdruck derselbe wie beim thermodynamischen Gleichgewichtszustand.

$$P_i = P_{i\text{gg}}$$

$P_{i\text{gg}}$: Partialdruck bei Gleichgewicht

$$P = \sum_{i=1} P_i + P_{\text{Sch}}$$

P: Gesamtgasdruck

P_{Sch} : Druck des Schutzgases

Bei Festkörpern wird das O/M-Verhältnis konstant gesetzt

$$\text{grad } C = 0$$

C: Konzentration der Aniondefekte im Brennstoff

Zwischen der Gasphase und dem Festkörper herrscht der thermodynamische Gleichgewichtszustand.

$$\Delta G_{\text{O}_2}(\text{F}) = \Delta G_{\text{O}_2}(\text{g})$$

2.3.5 Numerisches Verfahren

Die mathematische Beschreibung im vorherigen Abschnitt sollte einen prinzipiellen Einblick in die physikalischen Vorgänge geben, die bei der Sauerstoffwanderung ablaufen. Eine analytische Lösung ist nicht zu erwarten. Deshalb wird ein numerisches Programm entwickelt, dessen Rechengänge mit den benötigten Parametern in Abb. /5/ dargestellt werden. Die Differentiale in den Gleichungen wurden durch die Explicit-Methode diskretisiert.

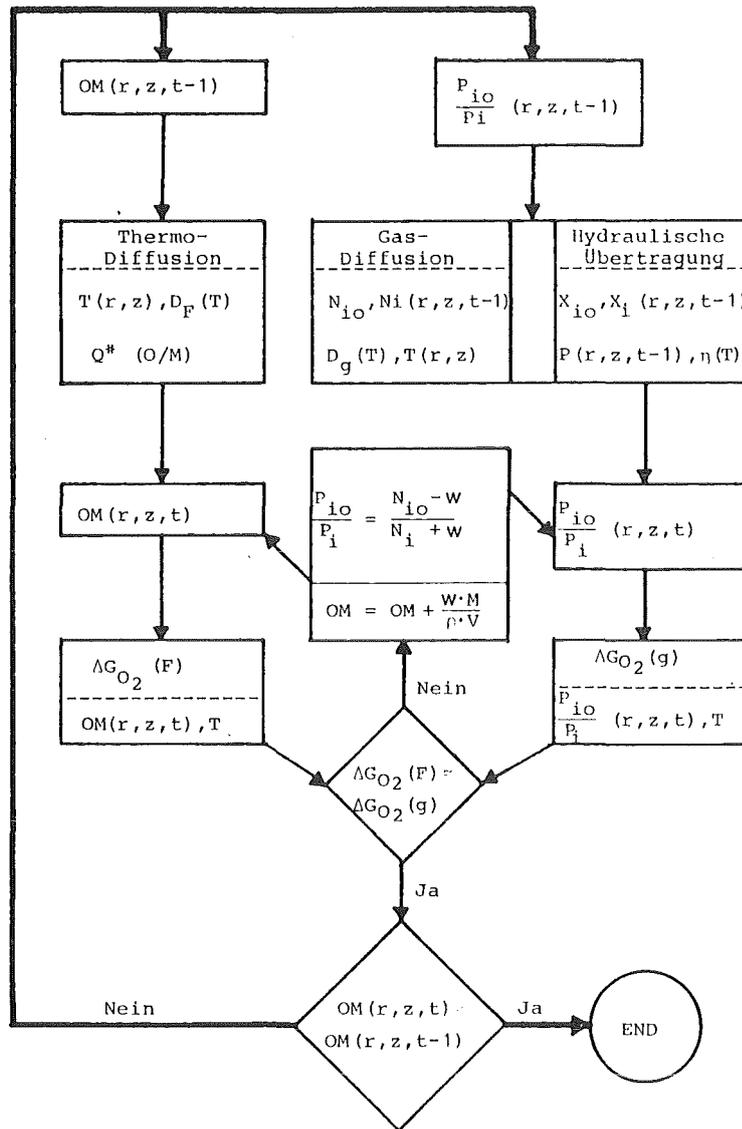


Abb. 5 Flußdiagramm des Rechenloops

P_{iO}, P_i : Partialdruck des Sauerstoffträgergases

OM : O/M

N_{iO}, N_i : Partialkonzentration des Sauerstoffträgergases

P : Gesamtgasdruck

η : Viskosität

ρ : Dichte der Probe

V : Volumen einer Probenzelle

T : Temperatur

D : Diffusionskoeffizient

W : Änderung der Konzentration der Anionendefekte mit der Zeit im Brennstoff durch Wechselwirkung mit der Gasphase

3. Experimente

3.1 Apparatur

3.1.1 Niedertemperaturanordnung

Das Kernstück der Apparatur stellen die beiden Druckbehälter dar, zwischen denen die Meßstrecke liegt. Abb. 6-1 ist eine Prinzipskizze des Systems. Die beiden Druckbehälter sind mit je einem Gaseinlaß- und Vakuumschluß sowie mit Druckmessern 11, 12 versehen. Sie sind mit zwei Rohren verbunden, zwischen denen die Probe, eine zylindrische Scheibe, gasdicht mit Epoxydharz eingesetzt ist. Das Vakuumsystem besteht aus einer Wälzkolben- und einer Diffusionspumpe. Gas erhält das System aus Druckflaschen mit Gasen der Reinheit 99,998 %.

Die Messung des Drucks wird mit Membrandruckmessern durchgeführt, die mit einer Kapazitätsmeßbrücke arbeiten (Fa. MKS Instruments, Burlington, MA). Bei sehr niedrigen Strömen müssen empfindliche Meßgeräte zur Messung des durchfließenden Gasstroms eingesetzt werden. Für Gasströme $< 10^{-5} \text{ Torr} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$ wird das System mit einem Heliumlecksucher verbunden. Der Meßbereich des Heliumlecksuchers liegt zwischen $10^{-5} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$ und $10^{-11} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$.

Die Empfindlichkeit der Messung mit dem Heliumlecksucher wird, wenn erforderlich, durch Zwischenschalten von Akkumulationsbehältern erhöht (Abb. 6-2). Die beiden Behälter sind durch je ein Ventil voneinander und vom Lecksucher getrennt. Die Ventile sind so ausgewählt, daß unter einem Helium-Druckgefälle von 5 bar die Leckrate der Ventile mit dem Heliumlecksucher nicht mehr meßbar ist. Das Volumen des Akkumulationsraums I beträgt 20 cm^3 , das des Raums II 10 cm^3 . Der Raum II dient zur Bestimmung des Untergrundeffekts aus Desorption und Leckage. Erst wenn dieser Effekt bekannt ist, wird das Meßgas aus Raum I eingelassen.

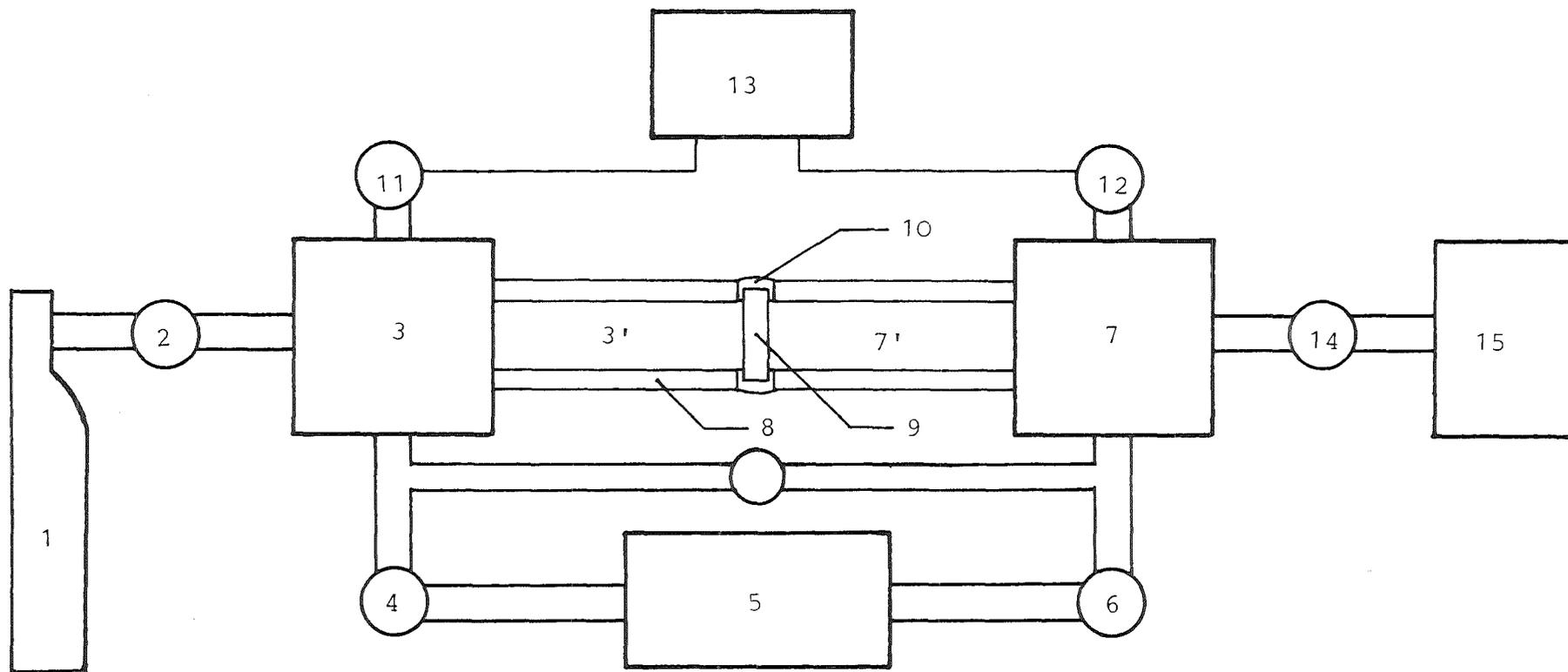


Abb. 6-1: Prinzipskizze der Versuchsanordnung bei Raumtemperatur

1: Gase (H_2 , He, N_2 , Ar, CO_2)

5: Vakuumpumpe

10: Epoxydabdichtung

15: Heliumlecksucher

2, 4, 6, 14, 16: Ventil

8: V_2A -Rohr

11, 12: Druckmesser

3, 3', 7, 7': Druckbehälter

9: UO_2 -Probe

13: Meßwerterfassungssystem

bzw. Schreiber

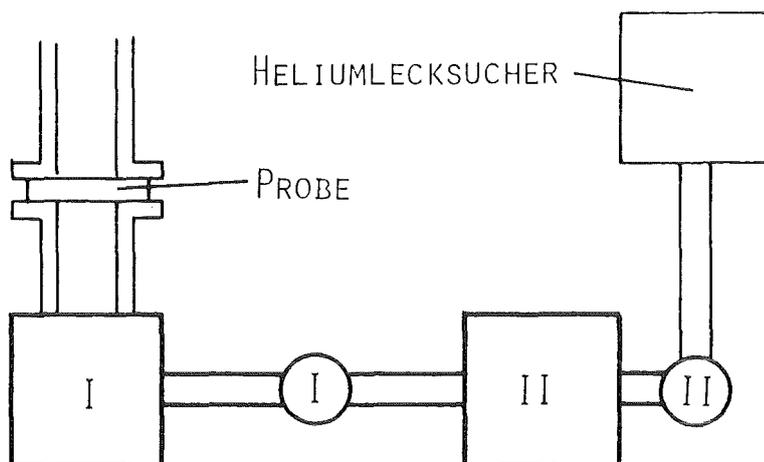


Abb. 6-2 Prinzipskizze der Akkumulationsbehälteranordnung

Zur Meßwerterfassung steht ein Schreiber (Servogor 960) und ein Datenerfassungssystem zur Verfügung. Das Datenerfassungssystem besteht aus folgenden Komponenten:

1. Rechner: CBM 4032
2. Floppy Disk: CBM 4040
3. Scanner: SYCOLOG MD 117 (8 Kanäle)
4. Digitalmultimeter: KEITHLEY 192
5. Drucker: CBM 8024
6. Plotter: HP 7225A

Die analogen Drucksignale wurden nach Bearbeitung im Datenerfassungssystem auf Disketten gespeichert. Die Meßergebnisse können entweder vom Drucker oder vom Plotter ausgegeben werden.

3.1.2 Hochtemperaturanordnung

Für Messungen bei hoher Temperatur muß die Meßstrecke in einen regelbaren Ofen eingebaut werden. Sie ist von einem Quarzrohr umgeben, das mit Schutzgas gespült ist, um Oxidation zu verhindern. Die Prinzipskizze des Systems zeigt Abb. 6-3. Die 5 cm lange isotherme Zone des V_2A -Probenbehälters 8 befindet sich in einem durch Temperaturregler

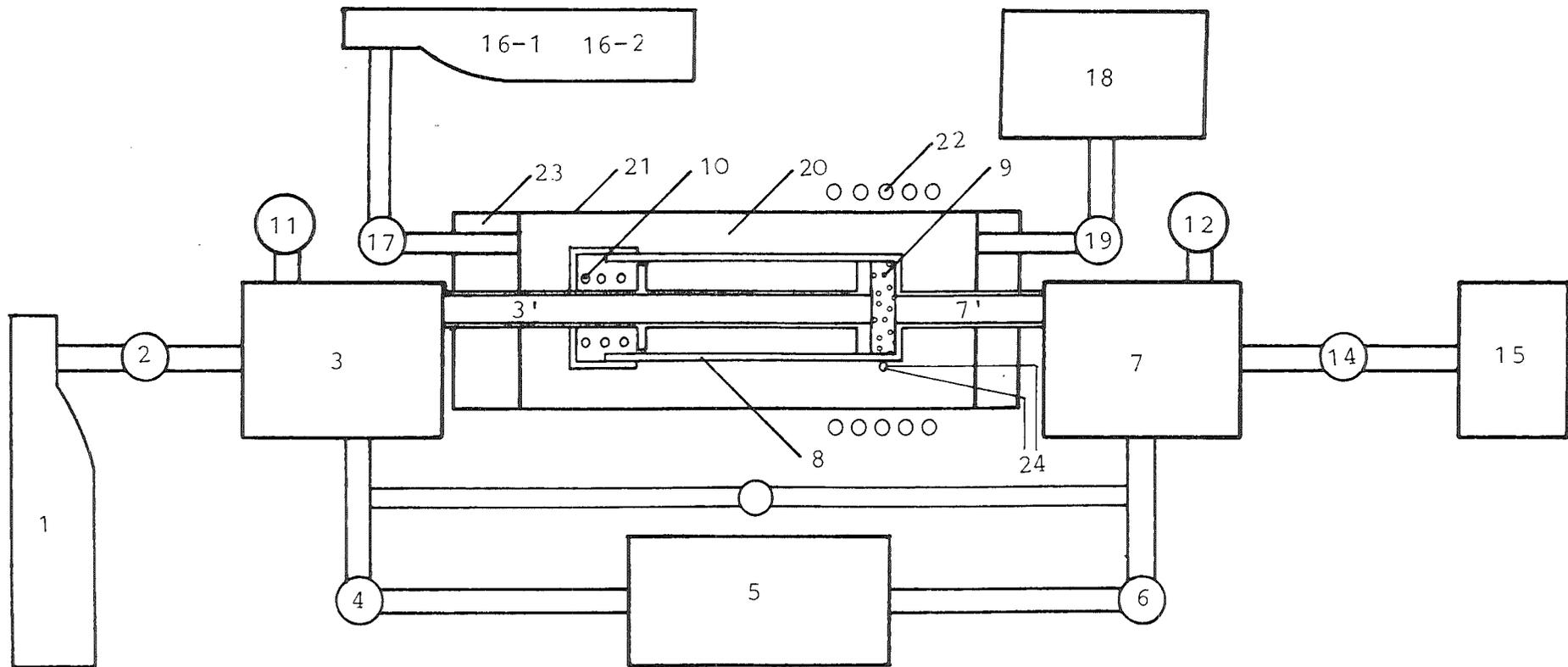


Abb. 6-3 Prinzipskizze der Versuchsanordnung bei hoher Temperatur

- | | | |
|---|------------------------------|-----------------------------------|
| 1: Helium | 2, 4, 6, 14, 17, 19: Ventile | 3, 3', 7, 7': Druckbehälter |
| 5, 18: Vakuum-System | 8: V ₂ A-Behälter | 9: Probe mit Pt- oder Au-Dichtung |
| 10: Feder | 11, 12: Druckmesser | 15: Heliumlecksucher |
| 16: Gase (1. 8 % H ₂ + 92 % Ar, 1. Helium) | | 20: Schutzgaszone |
| 21: Quarzglas | 22: Ofen | 23: Gummistopf |
| 24: Thermoelemente | | |

gesteuerten SiC-Ofen (Fa. Heraeus, ID = 30 mm). Es können Temperaturen bis 1350 °C angewandt werden. Die Temperatur wird mit einem Thermoelementpaar Pt/Pt + 10 % Rh, 21 gemessen. Damit das O/M-Verhältnis der Probe konstant gehalten werden kann, wird eine Mischung von 8 % H₂ und 92 % Ar als Schutzgas benutzt. Zur Prüfung der Dichtigkeit wird das System evakuiert und Helium in das Quarzrohr eingelassen. Der angeschlossene Lecksucher zeigt die Leckage des Systems.

3.2 Abdichtung der Uranoxidprobe

Um den Gasstrom durch die Randzone der Probe zu verhindern, wurden drei verschiedene Dichtungen entwickelt. Sie sind nicht untereinander austauschbar.

1. Epoxydharzdichtung für die Messung bei Raumtemperatur mit den Proben niedrigerer Dichte (80, 83 % TD)
2. Indiumdichtung für die Messung bei Raumtemperatur mit den Proben höherer Dichte (\geq 87 % TD)
3. Gold- oder Platindichtung für die Messung zwischen 600 °C und 1300 °C mit den Proben von 87, 90, 95 % TD.

3.2.1 Epoxydharzdichtung

Hochporöse Proben können am Rande nicht mit Dichtringen abgedichtet werden, weil sich damit Lecks um den Dichtring herum und durch die Zylinderoberfläche der Probe nicht vermeiden lassen. Deshalb wird für diese Proben eine Epoxydharz-Einbettung der Peripherie vorgesehen. Die Anordnung der Dichtung wird in Abb. 7 verdeutlicht. Zweikomponenten-Epoxydharz (Plus Sofortfest, Fa. Uhu, Bühl) wird zunächst gleichmäßig gemischt und dann die Stirnfläche eines der mit Aceton gereinigten V₂A-Rohre damit bestrichen und die entfettete Probe zentrisch aufgesetzt. Nach Aushärten der Klebstelle wird auf gleiche Weise das andere Rohr mit der Probe verklebt. Der außen verbleibende Spalt zwischen den

V₂A-Rohren wird zuletzt mit Harz ausgefüllt, um einen Randstrom um die Probe herum auszuschließen.

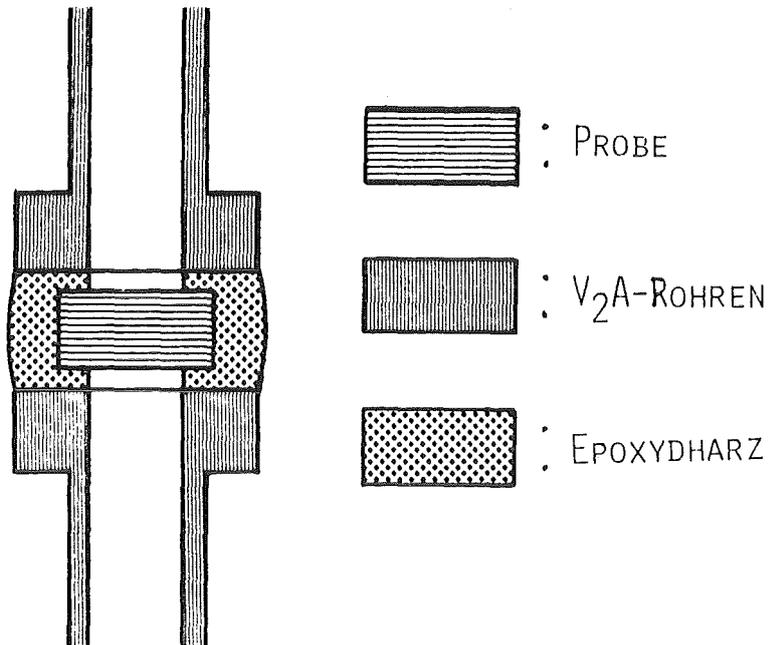


Abb. 7 Prinzipskizze der Dichtung mit Epoxydharz

3.2.2 Indiumdichtung

Wegen seines sehr guten Verformungsvermögens werden sehr dünne ringförmige Dichtungen aus Indium für die Abdichtung bei Raumtemperatur verwendet. Die Dichtungen sind 35 µm dick, ihr Außendurchmesser beträgt 10 mm. Um unterschiedliche Durchgänge zu bekommen, werden zwei verschiedene Innendurchmesser verwendet, 2 und 4 mm Ø. Abb. 8 zeigt das Dichtungsverfahren. Vor der Montage werden die Dichtungen und die Probenbehälter mit Azeton in einem Ultraschallbad gereinigt. Die Indiumdichtungen werden von den mit den Schrauben gespannten V₂A-Flanschen an die UO₂-Probe angepreßt. Es ist offensichtlich aus Abb. 8, daß diese Anordnung für hochporöse Proben wegen der möglichen Randleckage nicht geeignet ist. Bei Dichten über 87 % TD ist der Randstrom vernachlässigbar klein.

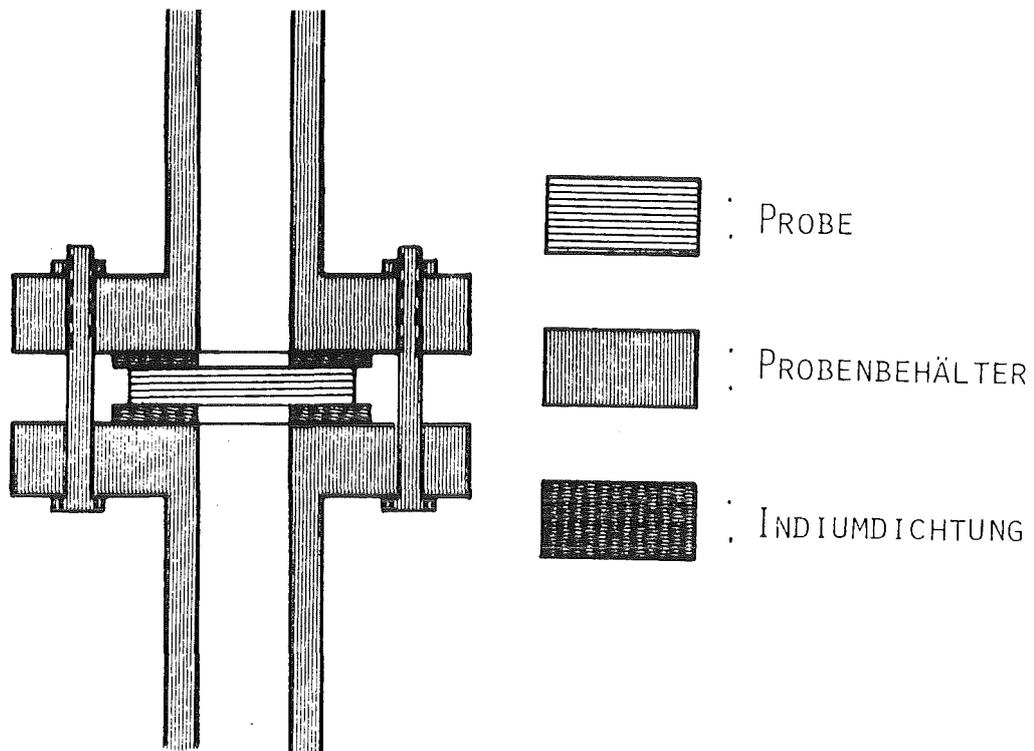


Abb. 8 Prinzipskizze der Anordnung mit Indiumdichtung

3.2.3 Gold- und Platin-Dichtung

Bei hoher Temperatur kommt Indium als Dichtung nicht mehr in frage. Hier werden wegen ihres hohen Schmelzpunkts und des guten Verformungsvermögens Gold und Platin als Dichtungsmaterial bei hohen Temperaturen angewandt. Die ringförmigen Dichtungen sind 0,1 mm dick, ihr Außendurchmesser beträgt 10 mm, der Innendurchmesser 3 mm. Beim Auswalzen und vor der Montage werden die Dichtungen durch Ausglühen mit der Flamme spannungsfrei gemacht. Der aus V_2A bestehende Probenbehälter und die Anordnung der Dichtungen werden in Abb. 9 gezeigt. Die zwischen zwei Dichtungen liegende Probe, die außen mit einer Goldschicht überzogen ist, wird erst auf den Flansch AA' gesetzt, dann erfolgt die Montage des Teils B (Abb. 9). Durch Aufschrauben des Deckels (A-1) auf das Rohr B wird die Probe mit den Dichtungen über die Federkraft, die auf den Rohransatz AA' wirkt, auf den Sitz in Teil B gepreßt. Eine gasdichte Verbindung zwischen den Proben und den Dichtungen wird durch einen Sintervorgang

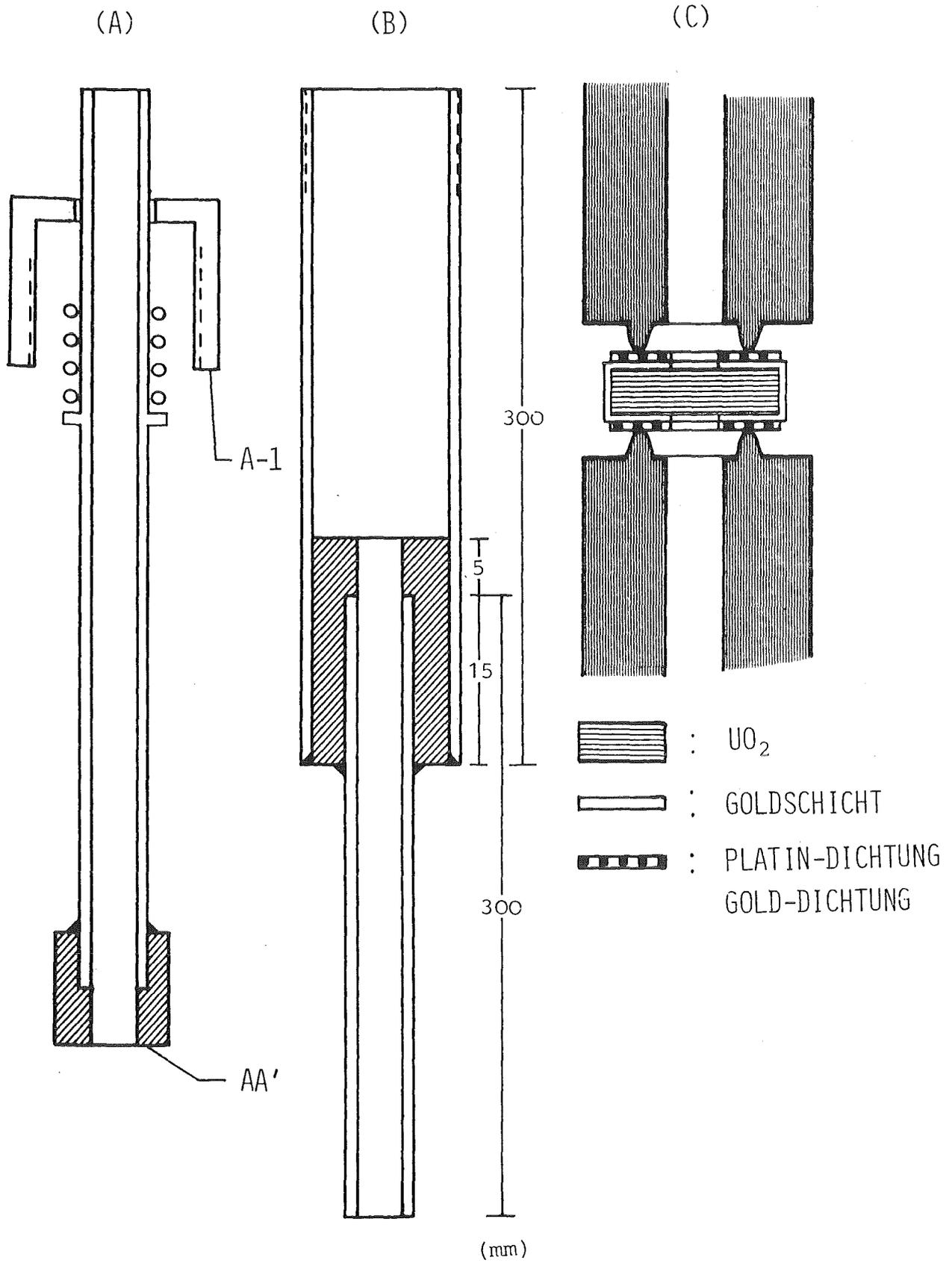


Abb. 9 Prinzipskizze des Probenbehälters und der Anordnung der Gold-, Platin-Dichtung

zwischen den Dichtungen beim Anfahren des Versuchs erreicht. Um den Preßdruck an den Kontaktstellen zu verstärken, sind die Stirnflächen der Flansche, welche der Probe zugewandt liegen, mit einer abgestumpften Schneide versehen (Abb. 9-C). Damit erzielt man auch bei niedrigeren Temperaturen schon ein zufriedenstellendes Dichteverhalten.

3.3 Präparation der Probe

3.3.1 Proben für Raumtemperaturmessungen

Die von der Firma Nukem gelieferten zylindrischen Proben von 10 mm Länge und 9,5 - 10 mm Durchmesser werden durch Trennen mit einer Diamantkreissäge und Schleifen zu planparallelen Scheiben mit der Stärke 0,23 - 3,0 mm verarbeitet. Die örtlichen Dickschwankungen der Scheiben liegen im 10- μ m-Bereich. Nach dem Reinigen mit Ultraschall werden die geschliffenen Proben in einem Graphittiegel unter einem Vakuum von 10^{-5} Torr bei 1000 °C geglüht, um die während des Schleifens in offenen Poren angesammelte Flüssigkeit zu entfernen.

3.3.2 Proben für Hochtemperaturmessungen

Der Gasstrom aus der peripheren Probenzone heraus muß unbedingt verhindert werden. Am besten geschieht das durch einen metallischen Überzug. Hierfür wird Platin benutzt, weil die thermische Ausdehnung von Platin sehr ähnlich wie die von Uranoxid ist. Eine Reihe von Versuchen waren erforderlich, um gut haftende Schichten durch Elektrolyse zu erhalten. Die aufgebrauchte Schicht von 10 μ m Dicke ist zwar stark (Abb. 10), aber wie sich durch Oxidation der beschichteten Probe beim Glühen in Luft ergab, ziemlich porös. Deswegen ist es nicht möglich, die Proben mit hoher Porosität bei Hochtemperaturmessungen zu verwenden.

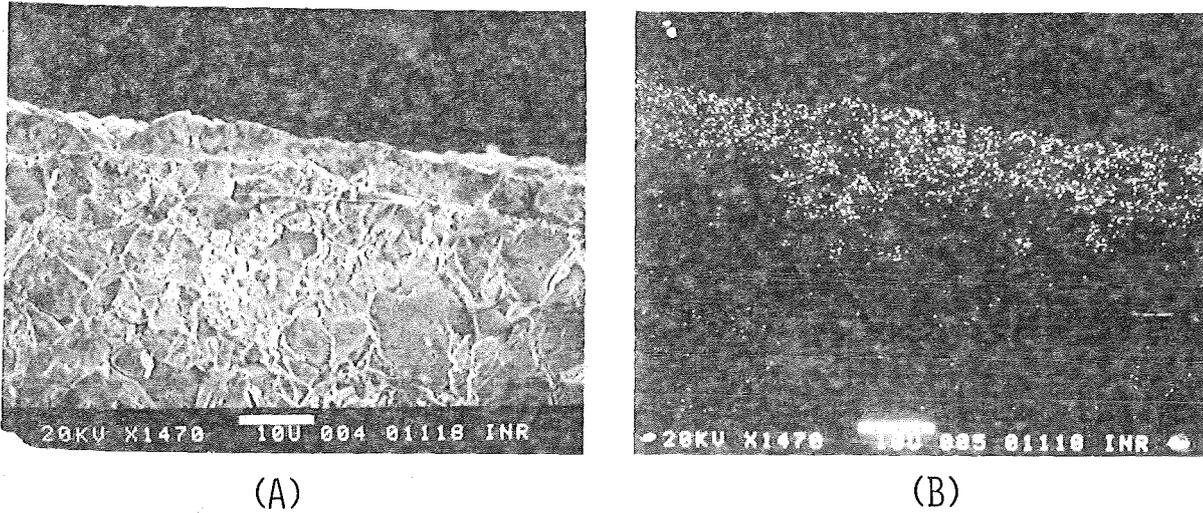


Abb. 10 Rasterelektronenmikroskop- (REM) -Aufnahme der Platinschicht auf einer UO_2 -Probe.
Die im Bild A oben abgesetzte Schicht ist Platin.
Bild B zeigt den Röntgenscan für Platin im Bereich des Bildes A.

Für dichte Proben (≥ 87 % TD) ist der Randstrom vernachlässigbar klein. Deshalb ist ein gasdichter Überzug um die zylindrische Fläche der Probe nicht nötig. Damit jedoch eine bessere Kontaktsituation zwischen Probe und Gold- oder Platin-Dichtung existiert, wird eine Platin- oder Goldschicht mit einer Dicke von ca. $1 \mu\text{m}$ durch Sputterverfahren auf die entsprechend vorbereiteten Proben aufgebracht. Aufgrund der Oberflächenspannung ist es unmöglich, selbst nur $1 \mu\text{m}$ dicke Schichten in einem Sputtervorgang herzustellen, insbesondere bei Platin. Mehrmalige Zwischenglühung von 4 Stunden bei 900°C unter kontrolliertem Sauerstoffpartialdruck von P_{O_2} kleiner als 10^{-18} bar erwies sich als notwendig zur Erzeugung solcher Schichten. Der Sauerstoffpartialdruck wird mit Hilfe einer definierten $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre eingestellt.

3.4 Prüfung der Dichtigkeit des Meßsystems

Vor dem Einbau der Probe wurde zunächst die Dichtigkeit des Meßsystems geprüft. Das Prüfverfahren besteht aus zwei Schritten.

1) Prüfung unter Vakuum:

Die Behälter 3 und 7 (Abb. 6-1 und 6-3) werden mit dem Vakuumsystem 5 evakuiert. Nach dem Absperren des Vakuumsystems 5 (Abb. 6-1 und 6-3) werden durch äußere Spülung mit einer kleinen Menge Helium an den Verbindungsstellen die Leckage des Systems mit Hilfe des Heliumlecksuchers bestimmt. Die so ermittelten Lecks liegen unter 10^{-11} Torr·l·sec⁻¹.

2) Prüfung bei Überdruck:

Für diese Prüfung werden die Behälter 3 und 7 (Abb. 6-1 und 6-3) zuerst evakuiert. Nach dem Absperren des Vakuumsystems wird Wasserstoff durch das Ventil 2 (Abb. 6-1 und 6-3) in die Behälter eingelassen und nach Erreichen des gewünschten Gasdrucks die Wasserstoffzufuhr gestoppt. Die Leckrate des Systems ergibt sich aus der Gasdruckänderung in einem bestimmten Zeitintervall. Aus Messungen mit den Druckmessern 11, 12 (Abb. 6-1 und 6-3) ergibt sich bei 7 atü die Leckrate im System zu 10^{-7} Torr·l·sec⁻¹.

3.5 Prüfung der Leckrate der Dichtung an der Probe

Das Prüfverfahren kann entsprechend den Betriebstemperaturen in zwei Gruppen eingeteilt werden:

1) Dichtung für Messungen bei Raumtemperatur:

Anstelle der UO₂-Probe wird eine Nickelprobe gleicher Abmessung mit Dichtungen aus Epoxydharz und Indium im System eingebaut. Nachdem der Behälter 3, 3' und 7, 7' (Abb. 6-1) evakuiert ist, wird die Leckrate an den Dichtungsstellen der Nickelprobe ermittelt. Dies geschieht

durch Spülung der entsprechenden Stellen mit Helium. Der durch dieses Prüfverfahren ermittelte Wert für die Durchlässigkeit von Epoxydharz bzw. Indiumdichtungen ist kleiner als 10^{-11} Torr·l·sec⁻¹. Bei Einsetzen von UO₂-Proben werden gleiche Ergebnisse erzielt.

In einer anderen Methode werden durch Schließen des Ventils 16 (Abb. 6-1) beide Druckbehälter getrennt. Helium wird durch das Ventil 2 (Abb. 6-1) nur in den Behälter 3, 3' eingelassen. Dann wird die Leckage durch die Dichtung mit dem Lecksucher bestimmt. Bei der Epoxydharz-Dichtung steigt die Leckrate im Laufe der Zeit an und erreicht 10^{-9} Torr·l·sec⁻¹ nach 16 Stunden. Mit Indiumdichtungen tritt dieser Effekt nicht auf, ebensowenig wie bei dichten Uranoxid-Proben ($\geq 87\%$ TD). Daraus folgt, daß Epoxydharz nicht für die Messung dichter Uranoxidproben geeignet ist. Bei porösen Proben ist diese Leckage gegenüber dem Gasstrom in der Probe vernachlässigbar klein.

2) Dichtungen für Messungen bei hohen Temperaturen:

Zur Stabilisierung der Temperatur wird zunächst das ganze System (Abb. 6-3) evakuiert. Nach Öffnen des Ventils 14 und Schließen des Vakuumsystems 5 ist der abgeschlossene Behälter 3,3 und 7,7' (Abb. 6-3) mit dem Heliumlecksucher verbunden. Durch Einlassen von Helium in das Quarzrohr kann nun die Leckrate bestimmt werden. Die gemessene Leckrate fällt mit steigender Temperatur ab, bedingt durch das Sintern der Dichtungen und Erweichen des Dichtmaterials.

3.6 Durchführung der Messungen

3.6.1 Direkte Messungen bei Raumtemperatur

Vor dem Einlassen der Gase in die Druckbehälter (Abb. 6-1) wird das System evakuiert. Durch Regeln des Dosierventils 2 (Abb. 6-1) wird ein konstanter Gasdruck im Behälter 3,3' eingestellt. In speziellen Fällen ist auch eine zeitabhängige Druckänderung einstellbar. Die Größe des Heliumstroms durch die Proben kann entweder aus der Gasdruckänderung mit der Zeit in Behälter 7,7' oder aus der Größe des Ionenstroms im Heliumlecksucher gefunden werden. Für die anderen Gase wie H_2 , N_2 , Ar, CO_2 gab es keine solche Alternative. Der Strom dieser Gase kann nur aus dem vom Druckmesser im Behälter 7,7' registrierten Druckanstieg bestimmt werden.

3.6.2 Messungen mit dem Akkumulationsverfahren bei Raumtemperatur

- 1) Prüfung der Zuverlässigkeit des Akkumulationsverfahrens:
Das Verfahren wird zunächst anstelle einer Probe mit einem Leybold-Standardleck von $2,6 \times 10^{-8} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$ He oder mit einer dichten Probe niedriger Leckrate, deren Werte aus den direkten Messungen bekannt sind, getestet. Der Prozeß der Messung wird anhand der typischen Kurve in Abb. 11 veranschaulicht. Diese zeigt den normierten Heliumstrom als Funktion der Zeit. Auf der Zeitachse nimmt die Zeit von rechts nach links zu. AA' entspricht der Größe des Testlecks. Zum Zeitpunkt t_b wird zuerst Ventil I, dann Ventil II (Abb. 6-2) geschlossen. Bei t_c werden das Ventil II und bei t_d das Ventil I wieder geöffnet. Die gesamte Akkumulationszeit beträgt $(t_e - t_b)$. Die Menge des durch die Probe geströmten Heliums während der Akkumulation entspricht den gestrichelten Flächen in Abb. 11. Die Ergebnisse zeigen, daß die Menge des durch die Probe

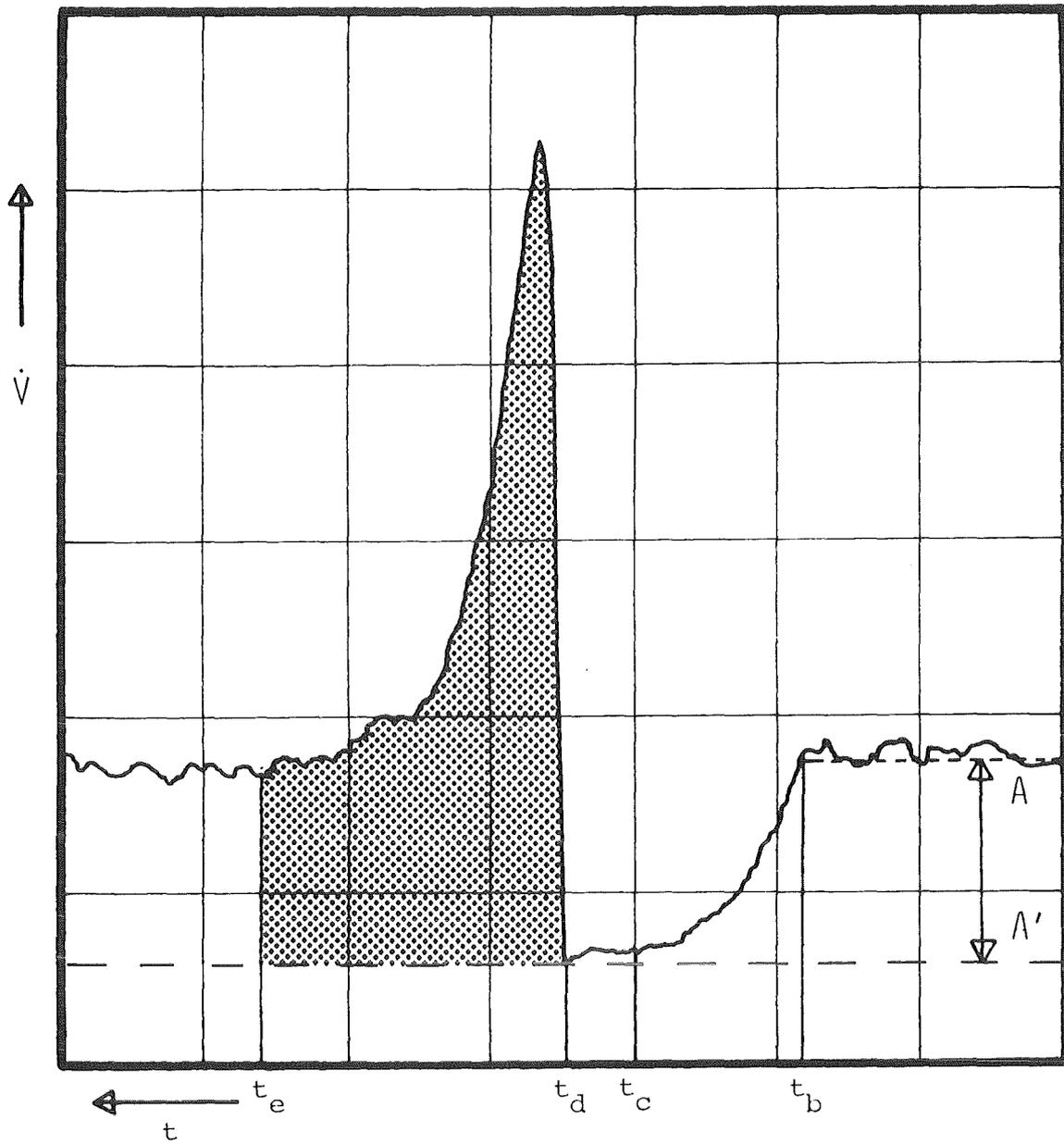


Abb. 11 Schematische Darstellung des Ablaufs der Messung mit der Akkumulationsmethode

t : Zeit

\dot{V} : Volumenstrom

geströmten Heliums proportional der Akkumulationszeit ist. Das bedeutet, daß die Akkumulaitonsmethode zuverlässig ist.

2) Messung mit dem Akkumulationsverfahren:

Vor Beginn der Messung wurde ein Blindversuch mit dem evakuierten System ohne He durchgeführt, um den Einfluß der systembedingten Verunreinigungen zu ermitteln.

Vor jeder Messung werden die Akkumulationsräume bei 80 °C 2 Tage lang evakuiert, während der Heliumdruckgradient schon in der Probe vorhanden ist. Mit dem Schließen der Ventile II und I (Abb. 6-2) akkumuliert sich das durch die Probe geströmte Helium im Raum I. Nach der gewünschten Zeit (3 - 16 Stunden) wird zuerst Ventil I aufgeschlossen. Wenn nun das Meßinstrument an Heliumlecksucher stabil ist, kann Ventil II geöffnet werden. Der Peak des akkumulierten He wird mit dem Schreiber registriert.

3.6.3 Messungen bei hohen Temperaturen

Die Messungen bei hohen Temperaturen werden nur mit Proben höherer Dichte (≥ 87 % TD) durchgeführt. Hierfür wird der Helium-Lecksucher eingesetzt. Mit steigender Temperatur nimmt die Dichtigkeit des Systems wegen der Erweichung der Metalle und wegen der Sintervorgänge zu. Wenn die Leckrate kleiner als 10^{-6} Torr·l·sec⁻¹ ist, kann die Messung gestartet werden.

Zuerst wird das ganze System 3,3', 7,7' und 20 (Abb. 6-3) evakuiert. Der Wert des Heliumdrucks im Behälter mit dem höheren Druck wird durch ein Dosierventil zwischen 5 und 1240 Torr eingestellt. Der durch die Probe geströmte Heliumstrom wird vom Heliumlecksucher bestimmt.

Die Leckrate der Probe (z. B. 10^{-10} Torr·l·sec⁻¹) ist zwar kleiner als die jeder Dichtung bei niedriger Temperatur (z. B. 10^{-6} Torr·l·sec⁻¹), die Störung der Messung durch

diese Leckrate an der Dichtung ist jedoch vernachlässigbar klein. Das durch die Dichtung auf der Hochdruckseite in den vom Quarzrohr umschlossenen Außenraum mit der Leckrate von 10^{-6} Torr·l·sec⁻¹ einfließende Helium sammelt sich dort nur in sehr niedriger Konzentration an, da dieser Raum ständig evakuiert ist. Im evakuierten Zustand ist dieser Gasdruck kleiner als 10^{-2} Torr. Das ergibt eine maximale He-Leckage von 10^{-11} Torr·l·sec⁻¹ in den Niederdruckbehälter hinein.

Bei gleicher Temperatur werden mindestens zwei Messungen durchgeführt. Danach wird unter Schutzgas die Temperatur der Teststrecke durch Steuerung mittels eines Temperaturreglers in 4 Stunden um 100 °C erhöht und für die Zeit der folgenden Messung konstant gehalten.

4. Meßergebnisse

4.1 Durchlässigkeitsmessung bei Raumtemperatur

4.1.1 Probe mit 80 % TD

Die Messungen an einer Probe mit 80 % TD sind nur in einem Fall durchgeführt worden. Die Meßergebnisse für die verschiedenen Gase werden in Abb. 12-1 bis Abb. 12-5 getrennt dargestellt. Auf der Ordinate ist der Wert des normierten Massenstroms logarithmisch aufgetragen, auf der Abszisse der Mittelwert des Drucks in der Probe. Die Definition des auf die Volumeneinheit normierten Massenstroms erfolgt durch:

$$S = \underbrace{\frac{P_2(t+\Delta t) - P_2(t)}{\Delta t}}_Y \cdot \frac{1}{\underbrace{P_1(t+\frac{\Delta t}{2}) - P_2(t+\frac{\Delta t}{2})}_Z} \left(\frac{\text{Torr}}{\text{sec}^{-1}} \cdot \frac{1}{\text{Torr}} \right)$$

Y: Druckänderung im Druckbehälter mit niedrigerem Druck im Zeitintervall Δt

Z: zeitlicher Mittelwert des Druckgefälles in der Probe im Zeitintervall Δt

Unter Berücksichtigung des Volumens im Druckbehälter stellt S die Größe des Massenstromes ($\text{Torr} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$) durch die Probe unter dem Druckgefälle von 1 Torr in der Probe dar. Die Anpassungskurven für verschiedene Gase werden durch die Anwendung der Gleichung (10) mit identischem N und D berechnet, wobei N der Strukturfaktor der Kanäle in der Probe und D der Kanaldurchmesser ist. Für die verwendete Probe beträgt $N = 1173837/\text{cm}^2$ und $D = 5,565 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$.

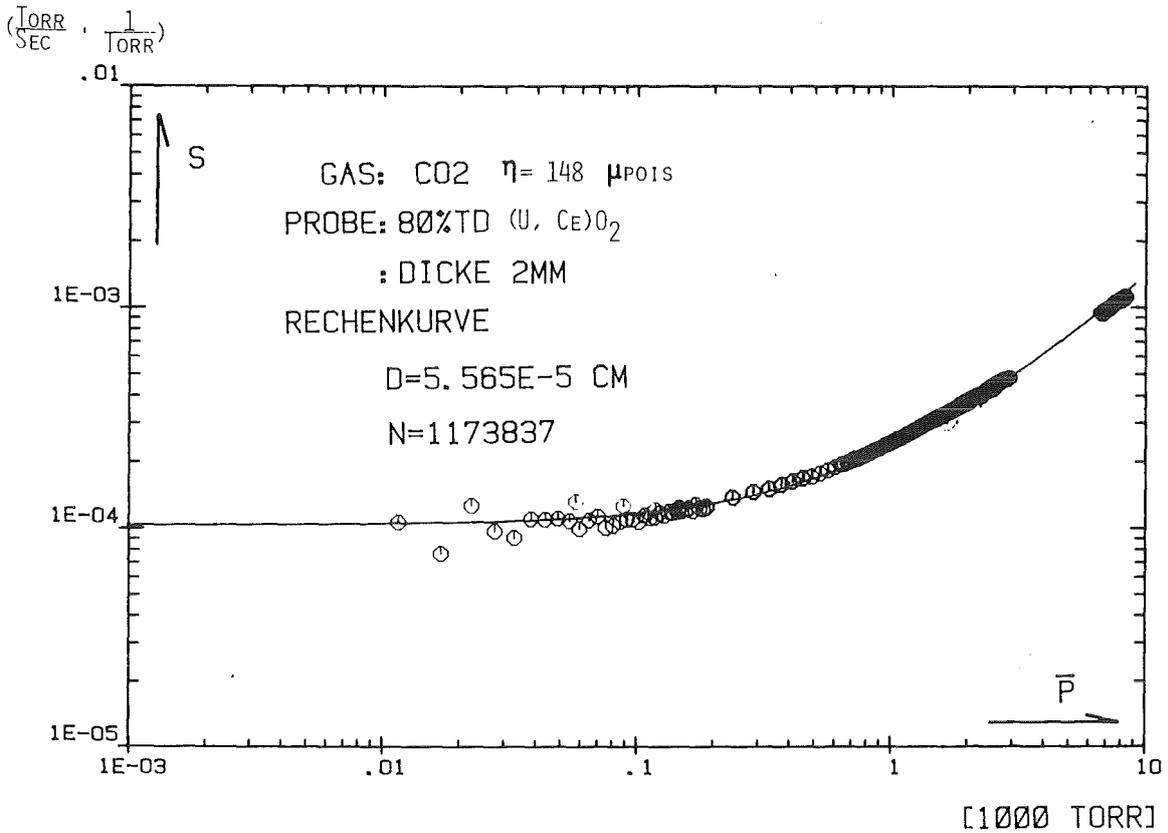


Abb. 12-1 Normierter Massenstrom (S) als Funktion des Mitteldrucks (\bar{P})

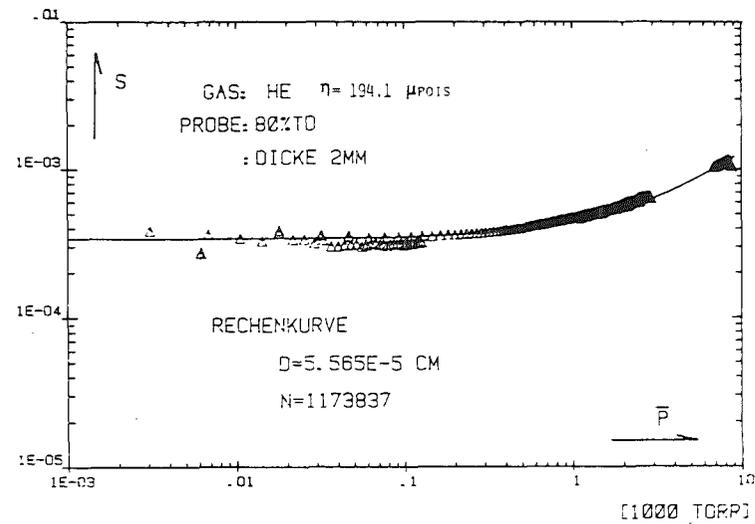
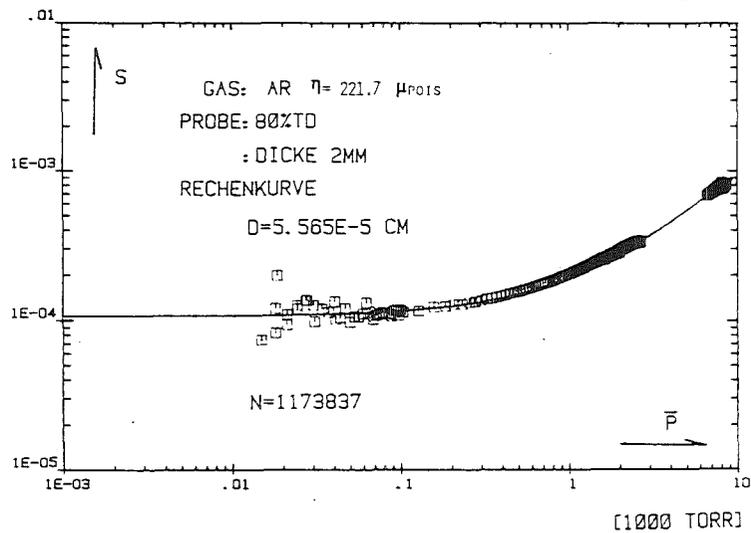
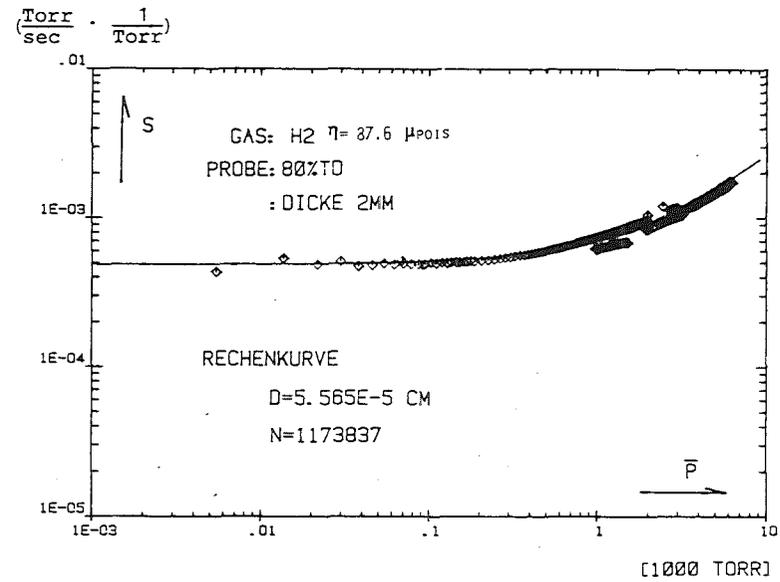
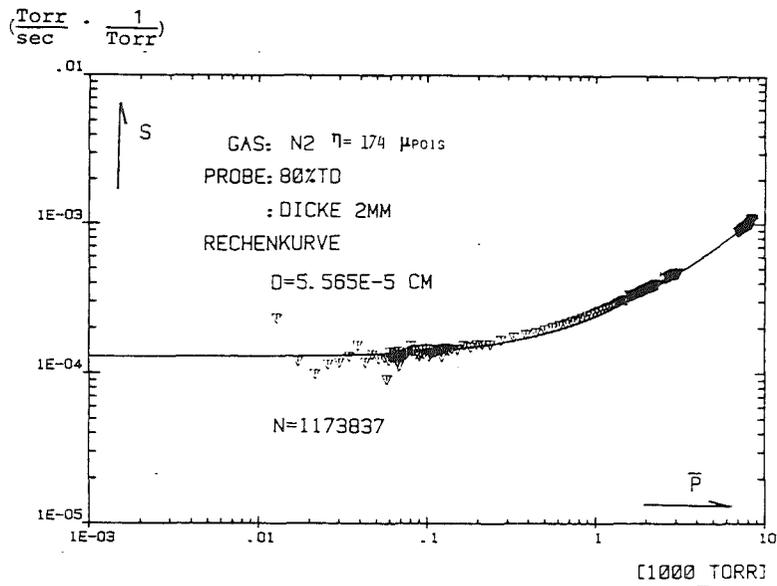


Abb. 12-2, 12-3, 12-4, 12-5: Die Abhängigkeit zwischen normiertem Massenstrom und Mitteldruck

4.1.2 Probe mit 83 % TD

Insgesamt wurden drei Proben bei diesen Messungen untersucht, von der großen Zahl der übrigen Proben konnte keine dichte Verbindung hergestellt werden. Nur bei einer Probe wurde die durch die Probe geströmte Gasmenge von H_2 , He, N_2 , Ar, CO_2 durch die Änderung des Gasdrucks im Druckbehälter ermittelt, während der Heliumstrom mit allen drei Proben bestimmt wurde. Die Meßergebnisse für jedes Gas sind in Abb. 13-1 bis 13-5 getrennt dargestellt. Alle Meßwerte sind mit der Probendicke von 2 mm und einem Querschnitt der Öffnung in der Dichtung von $0,5 \text{ cm}^2$ normiert. Wegen der begrenzten Empfindlichkeit der Druckmesser können diese nur eingesetzt werden, wenn der Mittelwert des Drucks größer als 600 Torr ist. Der Helium-Lecksucher kann für quantitative Messungen erst eingesetzt werden, wenn der Wert des Mitteldrucks unter 50 Torr ist. Deswegen liegen keine Meßwerte für Helium zwischen denen mit 50 und 600 Torr Mitteldruck in Abb. 13-1 vor. Für alle anderen Gase, H_2 , N_2 , Ar, CO_2 sind Messungen nur für einen Mitteldruck größer als 600 Torr möglich. Vergleicht man die Meßwerte des Helium-Lecksuchers mit denen des Druckmessers bei niedrigem Mitteldruck (Abb. 13-1), ergibt sich gute Übereinstimmung für dieselbe Probe. Der Einfluß verschiedener Proben, aber mit unterschiedlicher Dicke ($\leq 2,09 \text{ mm}$), auf den Gasstrom durch die Probe ist sehr klein. Die Anpassungskurven sind, wie oben angegeben, berechnet. Für die Kurven beträgt $N = 10038 \text{ cm}$ und $D = 5,91 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$.

4.1.3 Probe mit 87 % TD

Insgesamt wurden 17 Proben in diesen Messungen untersucht. Es stellte sich heraus, daß die meisten auch für Helium undurchlässig sind. In 7 Proben konnte jedoch ein Strom gemessen werden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind durch die Meßpunkte in Abb. 14 dargestellt. Die Darstellungsweise der Abb. 14 ist wieder die gleiche wie in Abb. 12 und 13.

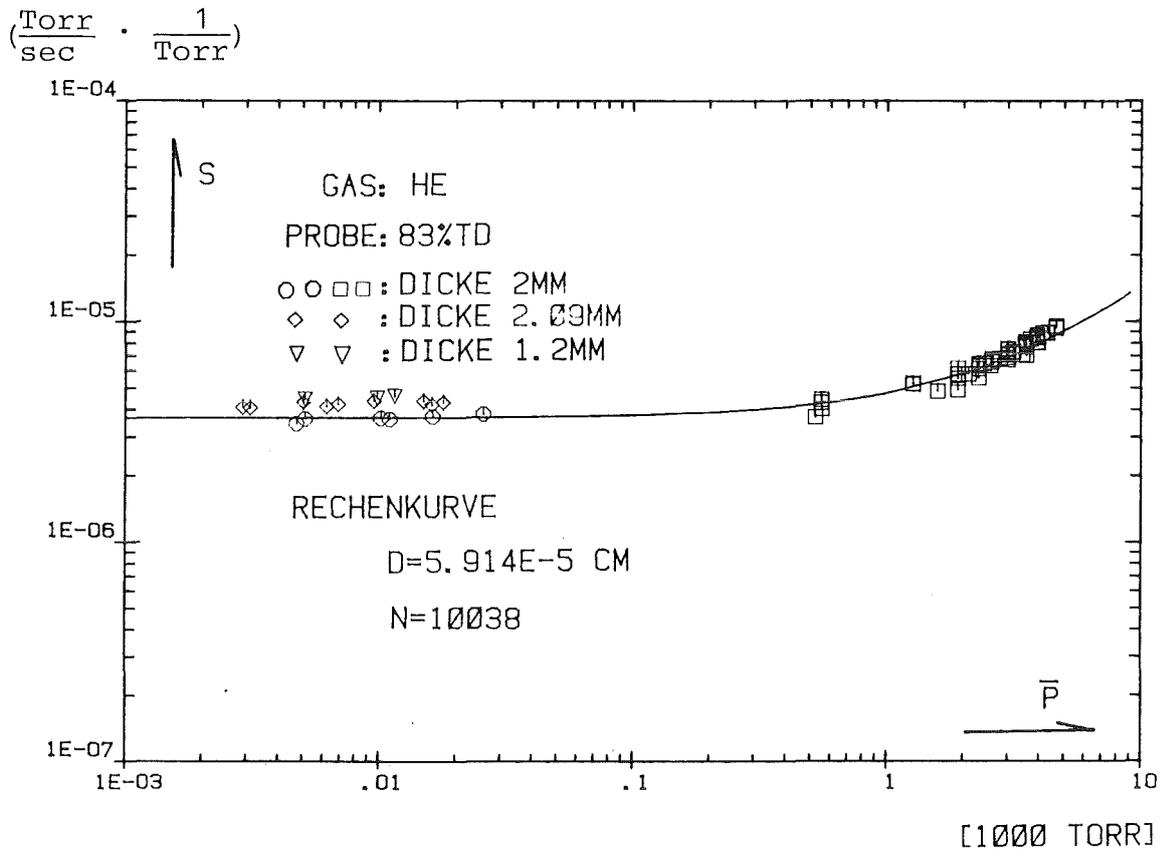


Abb. 13-1 Normierter Massenstrom (S) als Funktion des Mitteldrucks (\bar{P})

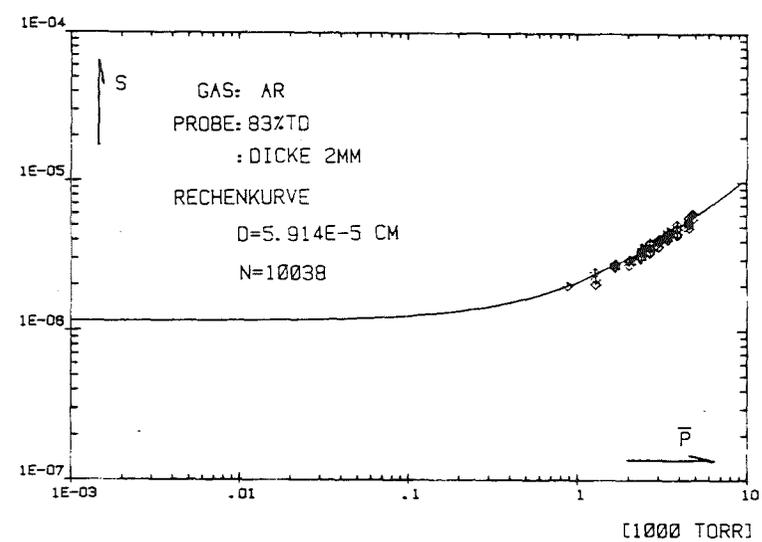
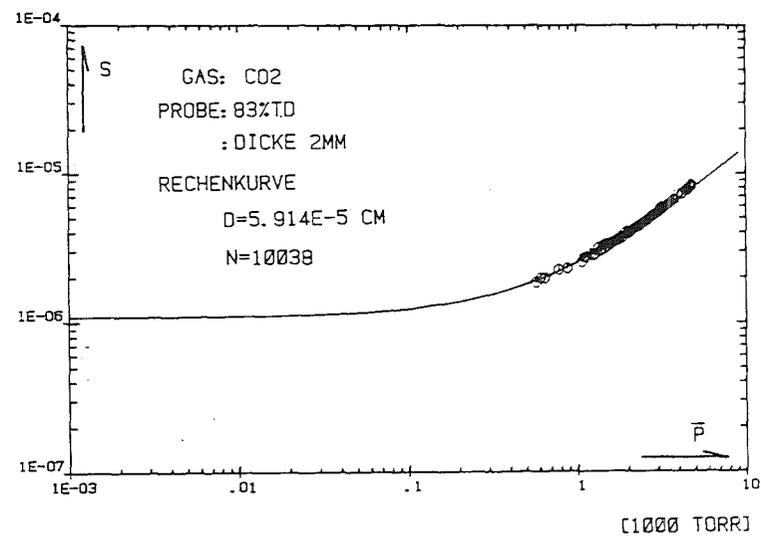
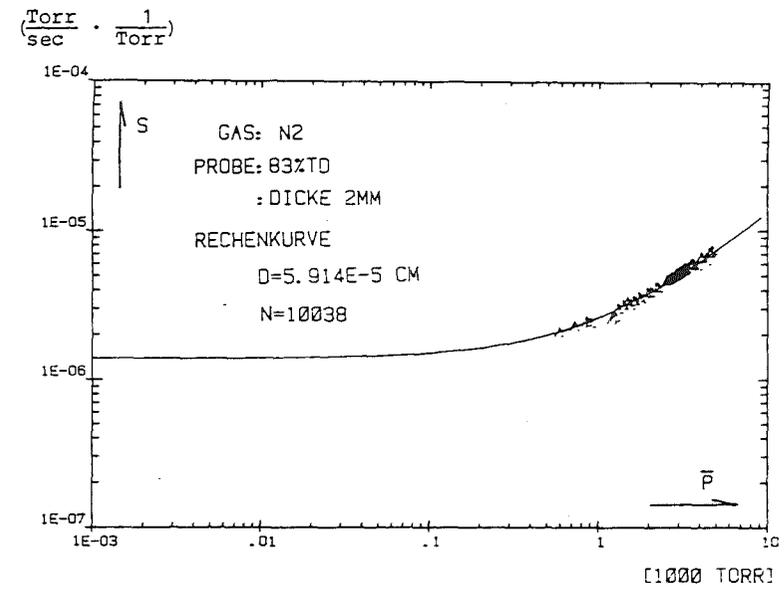
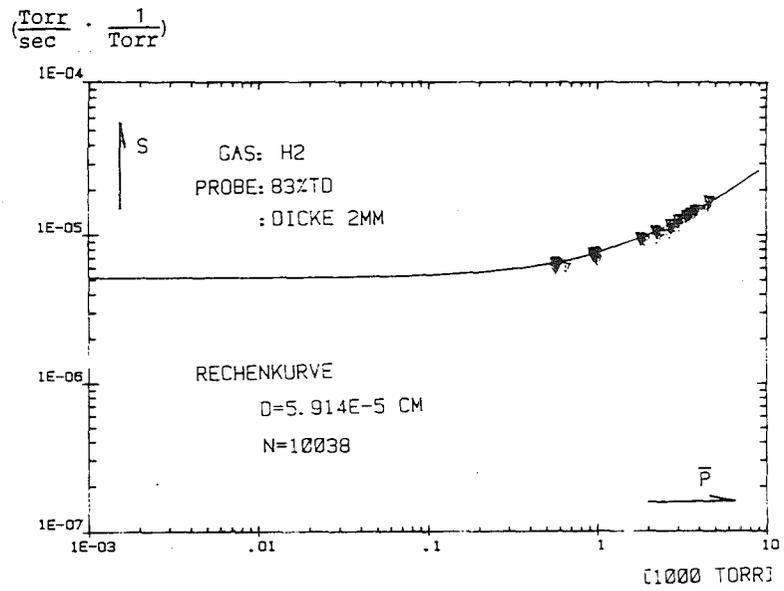


Abb. 13-2, 13-3, 13-4, 13-5: Die Abhängigkeit zwischen normiertem Massenstrom und Mitteldruck

Der Massenstrom ist auf eine Probendicke von 0,5 mm mit einer Dichtungsöffnung von 6 mm Durchmesser normiert. Die Fläche oberhalb des Punktbands beinhaltet den effektiven Meßbereich der Druckmesser. Zwischen den beiden Linienbändern liegt der Meßbereich des Helium-Lecksuchers und unterhalb der Bänder der Meßbereich der mit der Akkumulationsmethode erfaßt wird. Um den Unterschied zwischen den Leckraten von Proben mit verschiedener Dichte anschaulich darzustellen, sind die auf 0,5 mm Probendicke normierte Werte für die Probe mit 80 % TD und 83 % TD ebenfalls in Abb. 14 eingetragen. Die Ergebnisse der Messungen an verschiedenen Proben streuen strukturbedingt sehr stark. Die Anpassungskurven sind mit Hilfe Gleichung (10) berechnet. Die Streuung der Meßwerte schlägt sich in den unterschiedlichen Werten von N und D nieder, Tabelle 1. Die Neigung der Anpassungskurven für alle Proben mit 87 % TD sind schwach. Obwohl die Schwankung der Meßwerte mit der Akkumulationsmethode relativ groß ist, kann man erkennen, daß die Neigung der Meßwerte ebenfalls sehr gering ist.

Tabelle 2 gibt die Versuchsbedingungen der Messungen an, bei denen kein meßbarer Heliumstrom durch die Probe existiert. In Spalte 2 stehen die Daten der Probe, d. h. Dichte und Dicke. Spalte 3 gibt das höchste Druckgefälle in der Probe während des Experiments an. Spalte 4 erläutert die Meßmethode. Die Abkürzung HL bedeutet, daß die Meßung mit dem Helium-Lecksucher durchgeführt wurde, AKK(300), daß die Messung durch Anwendung der Akkumulationsmethode mit einer Sammeldauer von 300 sec durchgeführt wurde.

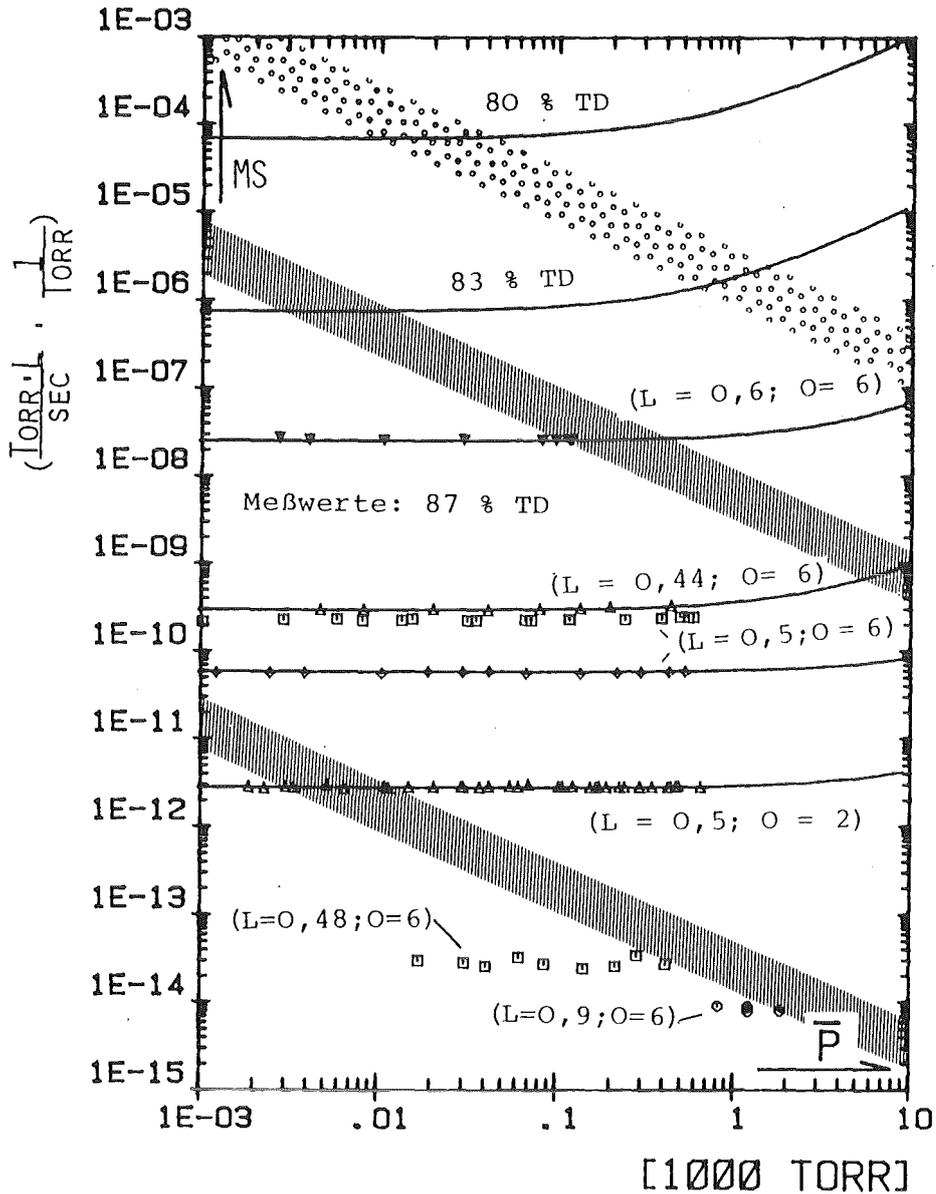


Abb. 14 Normierter Massenstrom (Ms) als Funktion des Mitteldrucks (\bar{P})
 L: Stärke der Probe (mm)
 O: Durchmesser der Öffnung (mm)
 $Ms = S \cdot V$; V: Volumen des Niederdruckbehälters

Tabelle 1: Anpassungsparameter der verschiedenen Proben mit 87 % TD

Probe		Anpassungsparameter	
L (mm)	O (mm)	N (cm ⁻²)	D (cm)
0,6	6	3,39	$3,42 \cdot 10^{-5}$
0,44	6	0,0149	$4,72 \cdot 10^{-5}$
0,5	6	0,53	$8,24 \cdot 10^{-5}$
0,3	2	0,0108	$1,12 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 2: Bedingungen, unter denen kein meßbarer He-Strom auftrat

	Probe		Druckgefälle [bar]	Meßmethode
	Dichte [% TD]	Stärke [mm]		
1	• 87	2,10	7,0	HL
2	87	1,72	7,5	HL
3	87	1,23	7,0	HL
4	87	0,90	5,0	HL
5	87	0,89	5,0	HL
6	87	0,71	3,0	HL
7	87	0,70	4,0	HL
8	87	0,27	1,2	HL
9	87	0,90	5,0	AKK (300)
10	87	0,52	3,0	AKK (300)
11	87	0,41	3,0	AKK (300)

4.1.4 Probe mit 90 %, 92 %, 95 % und 96 % TD

Bei Proben mit diesen hohen Dichten trat in keinem Fall ein mit dem Lecksucher meßbarer Heliumstrom auf. Die Bedingungen für die Messungen sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3: Die Bedingungen für die Meßversuche an hochdichten Proben ohne meßbaren Heliumstrom

Probe		Druckgefälle [bar]
Dichte [% TD]	Stärke [mm]	
1 90	1,34	7,5
2 90	0,62	5,0
3 90	0,51	3,0
4 90	0,37	3,0
5 90	0,23	1,2
6 92	0,41	3,0
7 95	1,02	7,0
8 95	0,70	5,0
9 95	0,47	3,0
10 96	3,06	7,5
11 96	1,71	7,5
12 96	0,50	3,0
13 96	0,31	3,0

4.2 Durchlässigkeitsmessung bei hohen Temperaturen

Insgesamt wurden fünf Proben mit Dichten ≥ 87 % TD in diesen Messungen bei Temperaturen von 600 °C bis 1350 °C untersucht. Nur bei einer der Proben mit 87 % TD war ein Heliumstrom meßbar. Die Ströme durch diese Probe sind für die

verschiedenen Temperaturen in der Messung in Abb. 15 eingetragen. Auf der Ordinate steht der Wert des normierten Massenstroms, auf der Abszisse der Mittelwert des Drucks in der Probe. Der normierte Massenstrom (MS) repräsentiert den Heliumstrom ($\text{Torr} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$) durch die Probe mit der Dicke 0,90 mm und die Öffnung mit dem Durchmesser 4 mm unter dem Druckgefälle 1 Torr. Die durchgezogenen Linien sind mit Gleichung (10) und den in Tabelle 4 vorliegenden Anpassungsparametern berechnet. Die zu den Meßwerten gehörigen Bedingungen finden sich auch in Tabelle 4. Die Ziffern in Spalte 1 entsprechen denen der Anpassungskurven in Abb. 15. Spalte 2 gibt die Versuchstemperatur an. In Spalte 3 steht die Leckage der Dichtung an der Probe, die unter einem He-Druckgefälle von 1,1 bar ermittelt ist. Die Spalten 4 und 5 enthalten die Anpassungsgrößen.

Die Stoßpunkte zwischen den Anpassungskurven und der Ordinate geben näherungsweise den Wert des Molekularstroms an, der gemäß Knudsens Theorie eine Funktion der Wurzel aus der Temperatur ist. In Abb. 16-1 ist auf der Ordinate der Wert des Molekularstroms aufgetragen, auf der Abszisse die Temperatur der Probe. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die Abhängigkeit von der Wurzel aus der Temperatur.

Bei allen Proben konnte eine durch Federdruck und Temperatureinfluß hervorgerufene ringförmige Konkavverformung auf beiden Stirnflächen nach den Versuchen beobachtet werden (siehe Abb. 16-2). Bei Raumtemperaturversuchen wurde diese Erscheinung nicht beobachtet.

Die Tabelle 5 gibt die Versuchsbedingungen der Messungen an, bei denen kein meßbarer Heliumstrom durch die Probe feststellbar war. Spalte 2 gibt die Daten der Proben an, Spalte 3 das Dichtungsmaterial. Spalte 4 enthält die höchsten Versuchstemperaturen und Spalte 5 die zugehörigen Leckagen der Dichtungen.

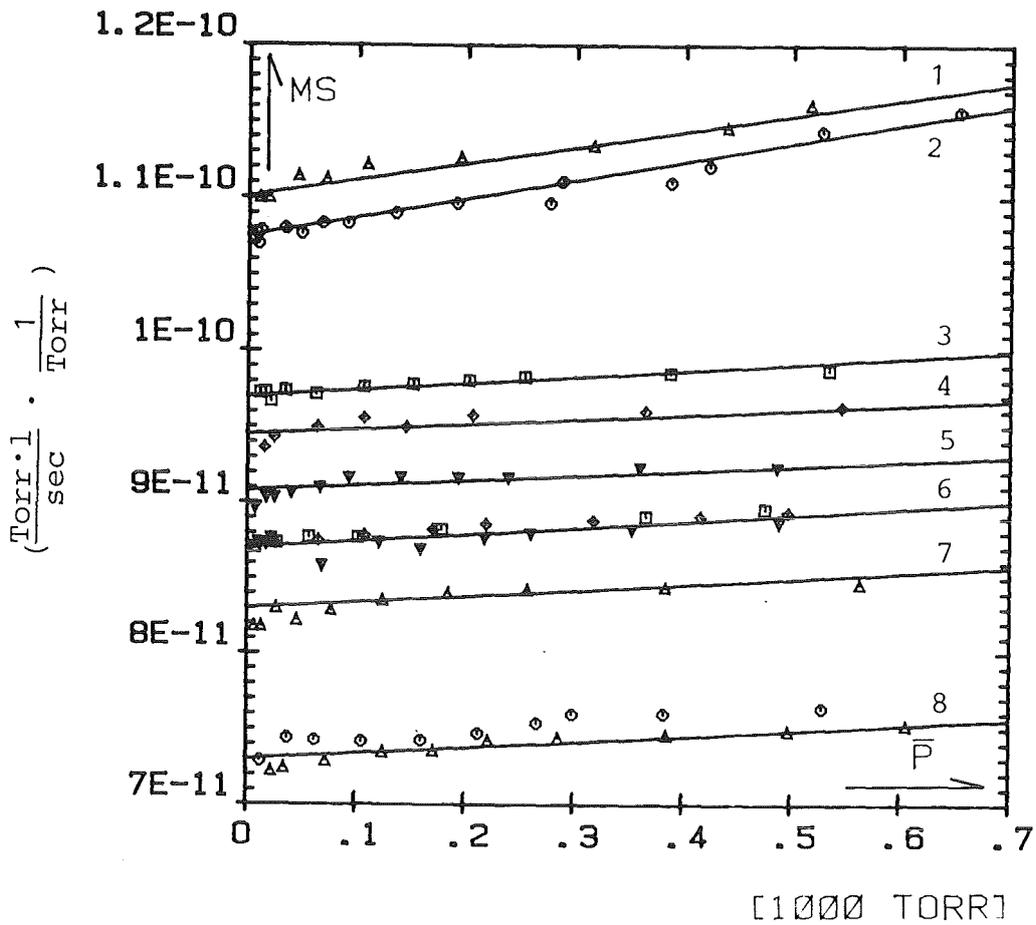


Abb. 15 Normierter Massenstrom (Ms) als Funktion des Mitteldrucks (\bar{P})

Tabelle 4 Versuchsbedingungen und Anpassungsparameter für die Hochtemperaturmessung

	Temp. °C	Dichtigkeit mbar·l·sec ⁻¹	n (cm ⁻²)	D (cm)
1	710	10 ⁻⁶	5,37·10 ⁻³	6,26·10 ⁻⁵
2	610	2,6·10 ⁻⁷	5,52·10 ⁻³	6,27·10 ⁻⁵
3	875	4,42·10 ⁻⁷	0,029	3,316·10 ⁻⁵
4	970	1,2·10 ⁻⁶	0,044	2,83·10 ⁻⁵
5	770	3,3·10 ⁻⁷	0,495	1,287·10 ⁻⁵
6	875	4,5·10 ⁻⁷	0,06	2,465·10 ⁻⁵
6	770	3,3·10 ⁻⁷	0,09	2,239·10 ⁻⁵
6	970	1,0·10 ⁻⁷	0,049	2,67·10 ⁻⁵
7	710	3,3·10 ⁻⁷	0,034	3,09·10 ⁻⁵
8	1050	5,75·10 ⁻¹¹		
8	1050	2,5·10 ⁻¹¹	8,43·10 ⁻³	4,46·10 ⁻⁵

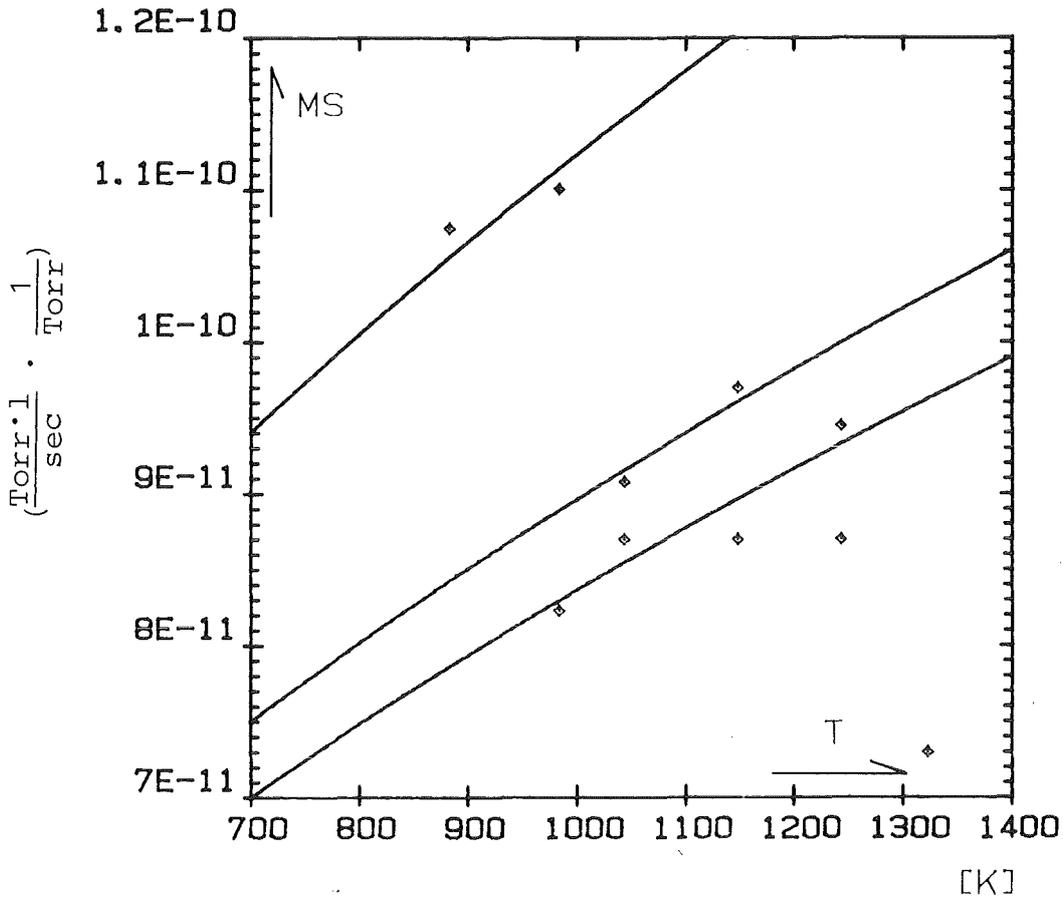


Abb. 16-1 Normierter Molekularstrom als Funktion der Temperatur T (K)

Tabelle 5: Versuchsbedingungen, unter denen kein Heliumstrom meßbar war

	D	S	Dichtung	Temperatur °C	Dichtigkeit $\text{mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$
1	87	0,90	Au	1050	$5 \cdot 10^{-11}$
2	87	0,97	Pt	1350	$5 \cdot 10^{-11}$
3	90	1,03	Au	1050	$5 \cdot 10^{-11}$
4	95	2,11	Au	1000	$1 \cdot 10^9$



Abb. 16-2 Verformung der Stirnfläche nach einem Versuch bei H. T.

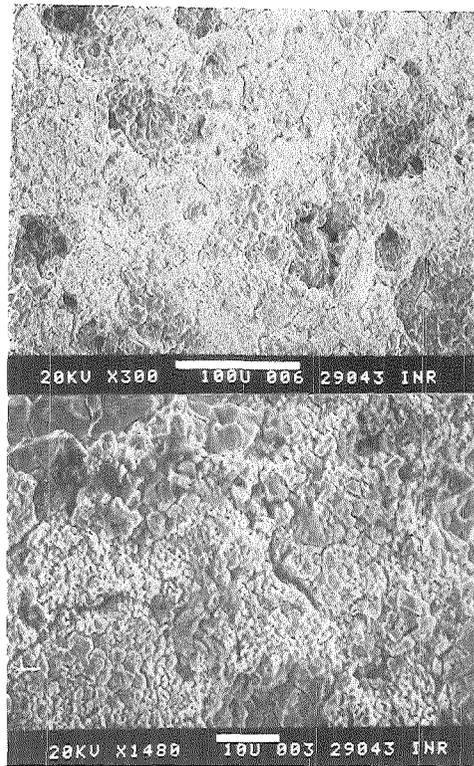
4.3 Microstruktur von Proben unterschiedlicher Dichte

Um das Verhalten des Gases im Brennstoff besser zu verstehen, wurde eine Reihe von Strukturuntersuchungen an UO_2 und $(U, Ce)O_2$ durchgeführt, deren Ergebnisse in Abb. 17-1 gezeigt sind. Aus dem Strukturbild ergibt sich, daß der Gasraum im Brennstoff aus Poren und dünnen Kanälen besteht. Die Anzahl und das Volumen der Poren nimmt mit dem Anstieg der Probendichte ab. Es ist jedoch kein deutlicher Unterschied in der Kanalgröße zwischen den Proben mit 83 % TD und denen mit 87 % TD zu erkennen.

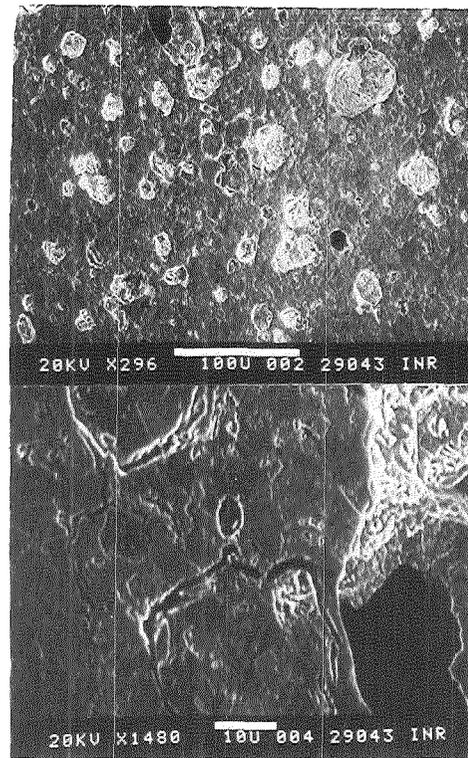
An der Probe mit 90 % TD zeigt sich, daß gleichartige poröse Zonen von einem dichten Ring umgeben sind. Der Gasstrom durch eine solche Probe wird durch die dichten Ringe verhindert. Deshalb wird kein Gasstrom durch die Probe auch bei der geringen Dicke von 0,25 mm gefunden.

Bei den Proben mit hoher Dichte (\geq 90 % TD) treten Poren an den Kongrenzen, abgeschlossenen Poren und Kanälen auf. Die Strecken der Kanäle erscheinen sehr kurz, deshalb ist kein meßbarer Heliumstrom durch solche Proben mit 0,27 mm Dicke vorhanden.

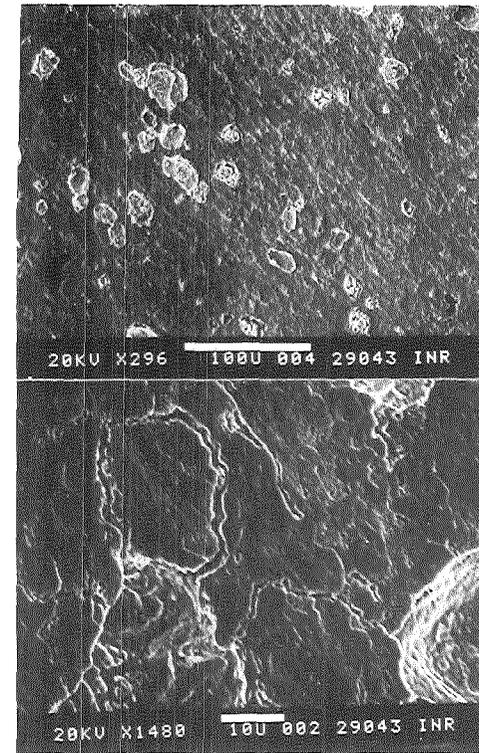
Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, daß der Gasraum im Brennstoff, wie im Modell angenommen, aus Poren und dünnen Kanälen besteht. Im weniger dichten Brennstoff sind die Poren durch die Kanäle miteinander verbunden.



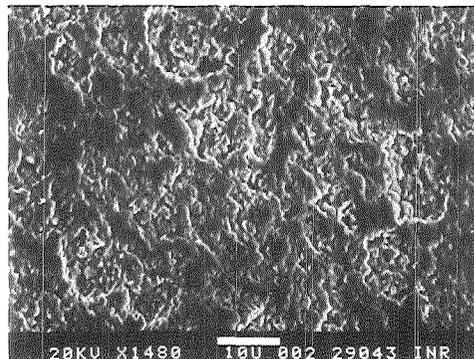
(U,Ce)O₂ 80%TD



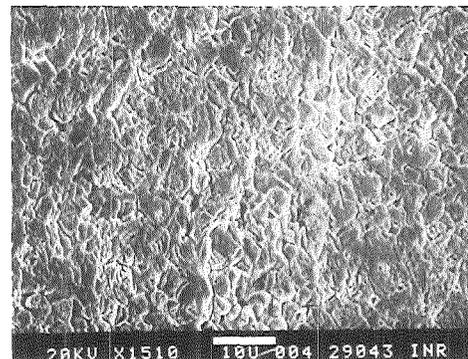
UO₂ 83%TD



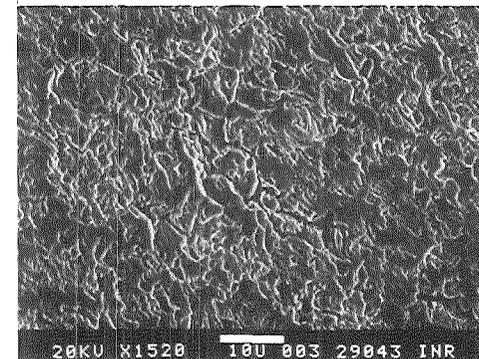
UO₂ 87%TD



UO₂ 90%TD



UO₂ 95%TD



UO₂ 96%TD

Abb. 17-1 REM-AUFNAHMEN GEÄTZTER OBERFLÄCHEN DER PROBEN
BEI VERSCHIEDEN DICHTEN

5. Diskussion der Ergebnisse der Durchlässigkeitsmessung

Das in 2.2.2 angegebene Modell zur Beschreibung des Gasverhaltens im porösen Brennstoff ist zwar sehr grob, aber die Zuverlässigkeit der Gleichung (9-1) ist durch die gute Übereinstimmung zwischen den Meßwerten und der Anpassungskurve (Abb. 12 und 13) gesichert. Die Anpassungskurve für verschiedene Gase durch eine Probe werden nach Einsetzen der Gaseigenschaften, nämlich Viskosität und Molmasse, alle mit denselben Strukturparametern (N und D in Gleichung (9-1)), berechnet. N bezeichnet hier wieder den Einfluß der Struktur der Kanäle auf den Strom durch den Brennstoff, und D gibt die charakteristische Kanalgröße an. N beeinflußt die Größe des normierten Massenstroms und D außerdem noch die Neigung der Kurve, die die Beziehung zwischen normiertem Gasstrom und Mitteldruck beschreibt. Je kleiner der Wert von D ist, desto flacher sieht die Kurve aus.

Wenn man die Meßergebnisse der Probe mit 80 % TD mit einer von 83 % TD bzw. von 87 % TD vergleicht (Abb. 14), findet man, daß der Unterschied der normierten Ströme in Proben mit verschiedener Dichte sehr groß, und daß der Unterschied der Neigung der Kurven klein ist. Das gilt besonders für die Proben mit 80 % TD und 83 % TD. Die Werte von N und D werden in Abb. 17-2 als Funktion der Probedichte dargestellt. Auf der linken Ordinate ist der Wert von N aufgetragen, auf der rechten der von D , auf der Abszisse die relative Probedichte.

In Abb. 17 zeigt sich, daß der Wert von N mit dem Anstieg der Dichte von 80 % TD auf 87 % TD sehr stark fällt, aber daß der Wert von D nur eine schwache Abhängigkeit von der Dichte hat. Die erste Schlußfolgerung daraus lautet, daß die Anzahl der verbundenen Kanäle mit dem Anstieg der Dichte sehr stark reduziert wird, aber daß ein Verengen der Kanäle erst bei Proben mit höherer Dichte (≥ 87 % TD) auftritt.

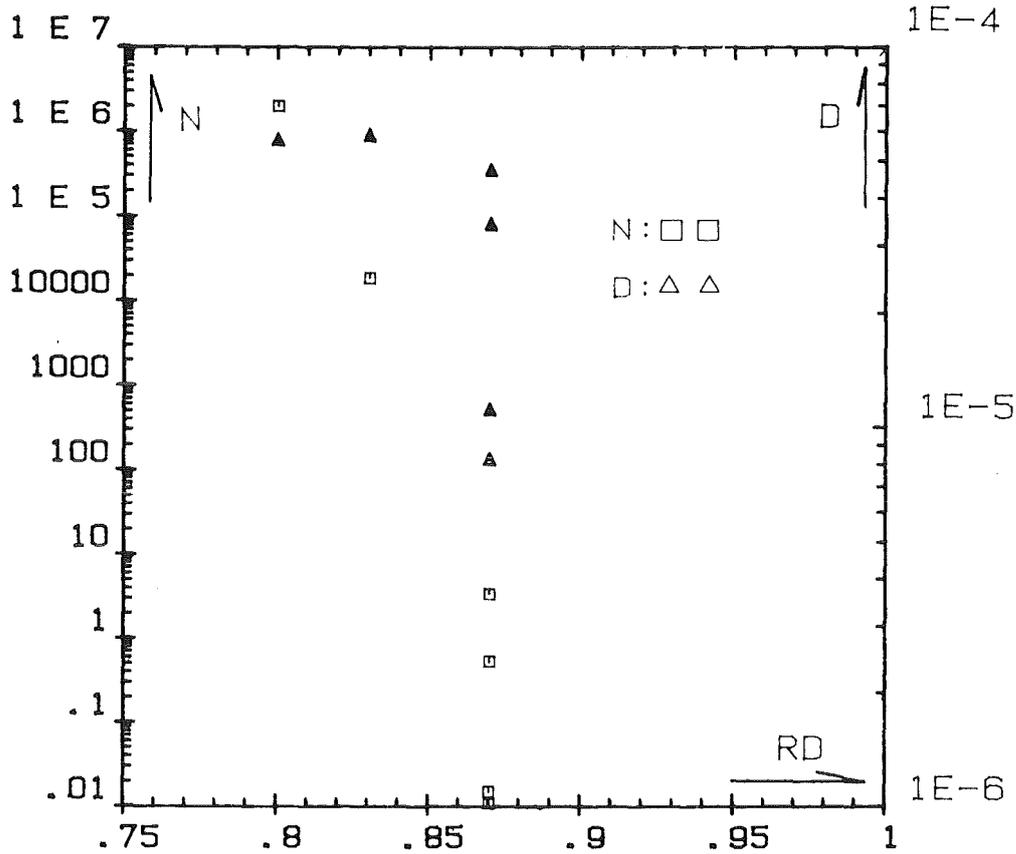


Abb. 17-2 N bzw. D als Funktion der relativen Dichte der Proben

Der normierte Massenstrom in Abb. (12, 13 und 14) kann als Maß für die Durchlässigkeit der Probe verstanden werden. Bei den Messungen mit Proben von 83 % TD ist der Einfluß der verschiedenen Proben bzw. ihrer unterschiedlichen Dicke (2,09 mm, 2,0 mm, 1,2 mm) auf die Durchlässigkeit sehr gering (Abb. 13). Für die Probe mit 87 % TD handelt es sich darum, daß die Durchlässigkeit eine viel stärkere Abhängigkeit von der Verschiedenheit der Proben als von ihrer unterschiedlichen Stärke hat. Die meisten dieser Proben sind für Helium undurchlässig (siehe Tabelle 2), sogar dann, wenn die Stärke nur um 0,27 mm beträgt. Alle diese Proben sind jedoch undurchlässig, wenn ihre Dicke größer als 1 mm ist. Alle Proben mit höherer Dichte, nämlich mit 90 % TD, 92 % TD, 95 % TD, 96 % TD, zeigen sich als undurchlässig, auch wenn die Dicke der Proben weniger als 0,5 mm beträgt. Die zweite Schlußfolgerung lautet, daß

die ungleichmäßige Verteilung der verbundenen Kanäle mit zunehmender Dichte der Probe ansteigt, wodurch Unterbrechungen auftreten, und daß die Strecke der verbundenen Kanäle mit dem Anstieg der Dichte der Probe abnimmt.

Bei den Messungen mit hoher Temperatur wird die Schwankung der Meßwerte für gleiche Temperatur in der selben Probe außergewöhnlich groß (siehe Abb. 16), im Vergleich zu der Schwankung bei Raumtemperatur. Wenn man alle Meßwerte in Abb. 16 betrachtet, findet man, daß sie auf verschiedenen berechneten Kurven liegen, welche die Abhängigkeit des Molekularstroms von der Wurzel aus der Temperatur beschreiben. Wenn man jedoch die Wurzelbeziehung außer Acht läßt, kann man eine Tendenz für eine Abnahme des Molekularstroms mit steigender Temperatur sehen. Es muß in diesem Zusammenhang daran gedacht werden, daß die ringförmigen Konkavverformungen auf beiden Stirnflächen der Proben eine teilweise Verdichtung bewirken. Deshalb lautet die dritte Schlußfolgerung, daß sich die Struktur der Kanäle durch Einfluß von Temperatur und mechanischem Druck ändern kann, und daß der Einfluß dieser Strukturänderung unter den Versuchsbedingungen auf das Strömungsverhalten größer als der der Temperatur ist.

Auch bei den Hochtemperaturmessungen zeigen sich die meisten Proben mit einer Dichte von 87 % TD wie bei den Raumtemperaturmessungen als undurchlässig (Tab. 5).

6. Vergleich der Beiträge beider konkurrierenden Transportmechanismen

6.1 Prüfung der Zuverlässigkeit des numerischen Verfahrens

Die Zuverlässigkeit des numerischen Verfahrens in dieser Arbeit wird durch Vergleich der Berechnung mit den Experimenten von R. Dueroux /14/ geprüft. Da mit diesen Experimenten nichtstationäre Zustände untersucht werden, sind sie für die Kontrolle der numerischen Methoden des kinetischen Modells gut geeignet. Die Versuchsbedingungen und die Eingangsdaten für die Rechnung sind in Tab. 6 angegeben.

Tab. 6 Versuchsbedingungen und Eingangsdaten

Probe	O/M (Anfang)	O/M (Ende)	Temp. (°C)	Probenlänge (mm)
Urandioxid	2.029	2.027	1120 - 860	8,5

Versuchsdauer (min)	Überführungswärme (Kcal·mol ⁻¹)
110	-20

Die Meßwerte von R. Dueroux und die mit Gleichung (15) berechneten Ergebnisse werden in Abb. 18 dargestellt. Auf der Ordinate ist das O/M-Verhältnis aufgetragen, auf der Abszisse die Länge der Probe. Die durchgezogene Linie zeigt die berechneten Ergebnisse, die mit den Meßwerten quantitativ gut übereinstimmen.

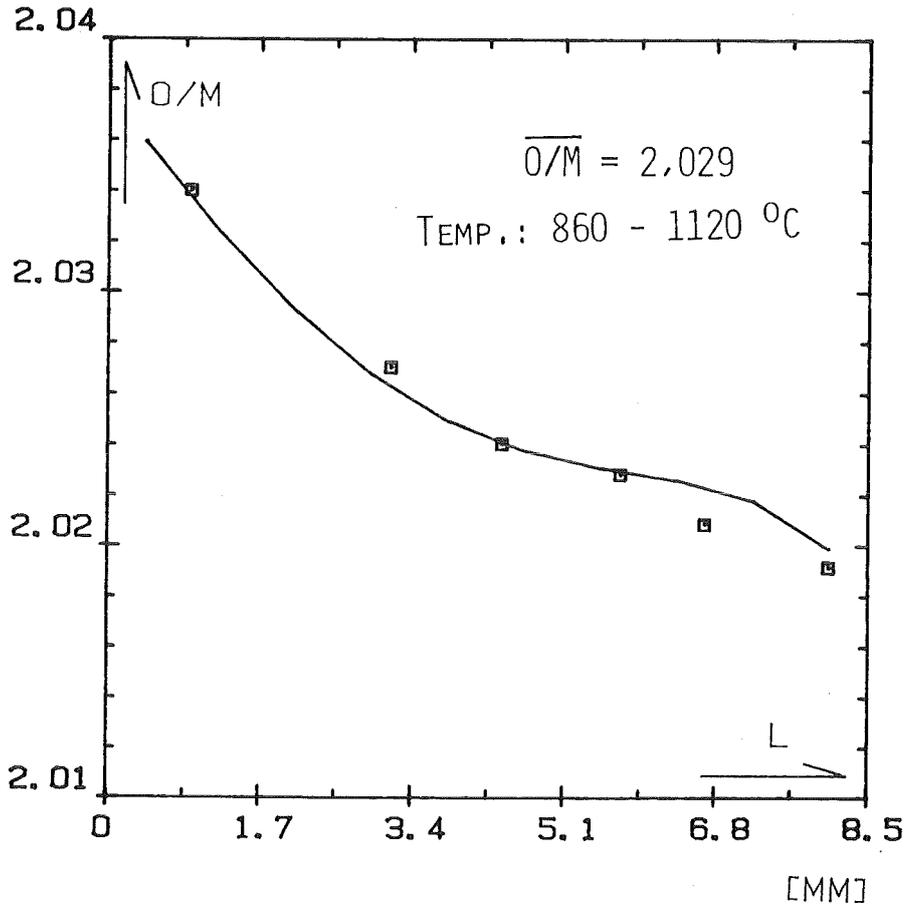


Abb. 18 Vergleich der Berechnungsergebnisse des Modells mit Meßwerten

6.2 Vergleich des Beitrags des Gastransports und des Festkörpertransports zur O/M-Umverteilung im überstöchiometrischen Brennstoff

6.2.1 Auswählen eines geeigneten Experimentes

Der Gastransport in überstöchiometrischem Brennstoff ist viel effektiver als in unterstöchiometrischem, weil der Druck der Sauerstoffträgergase höher ist. Deshalb wurde argumentiert, daß die Wanderungsrichtung der Anionendefekte bei überstöchiometrischem Brennstoff durch Gastransport bestimmt wird /siehe Kapitel 2/. Um den Beitrag beider Transportprozesse zur Sauerstoffverteilung im Brennstoff zu studieren,

wird deshalb überstöchiometrischer Brennstoff ausgewählt. Adamson und Carney /42/ führten dafür eine Reihe von Versuchen durch. Bei der Deutung ihrer Ergebnisse gehen sie davon aus, daß der Gastransport der dominierende Prozeß ist, da nach ihrem Kriterium die Transportrichtung der des Festkörpertransports entgegengesetzt ist. Darin stimmen sie mit Aitken /17/ überein. Die Richtigkeit dieses Kriteriums ist jedoch strittig (siehe Kap. 2). Diese Versuche liefern jedoch wichtige Daten für die Rechnungen. Deswegen wird ein Vergleich der Berechnung mit einem dieser Experimente durchgeführt.

6.2.2 Voraussetzung und Eingangsdaten für die Berechnung

Die Untersuchung des Beitrags beider Transportmechanismen wird hier in zwei Schritten durchgeführt, einmal für poröse Proben (I) ohne Spalt zwischen Brennstoff und Hülle, zum anderen für dichte Proben (II) mit Spalt. Fall I dient zur Untersuchung der Rolle des Gastransports im Brennstoff (interner Gastransport), Fall II für die im Spalt (externer Gastransport).

Da die Dichte der Proben und der Spalt zwischen Hülle und Brennstoff in der Arbeit Adamsons nicht angegeben sind, wird hier für Fall I die Leckrate der Probe wie die bei den Proben mit einer Dichte von 83 % TD angenommen, für Fall II eine gasdichte Probe und ein Spalt mit 20 µm Breite. Die schematische Beschreibung der vereinfachten Geometrien des Brennstabs im Rechenmodell für Fall I und Fall II sind in Abb. 19 dargestellt.

In Fall I ist das gesamte Porenvolumen in der Mitte der Zellen vereint und dazwischen durch Kanäle verbunden. Im Fall II wird der Gastransport im Brennstoff nicht berücksichtigt. Wegen der an der Oberfläche vorhandenen Poren mit kurzen Kanälen wird eine ringförmige Sauerstoffaustauschzone für den Gas- und Festkörpertransport mit 0,2 mm Breite angenommen. Diese Annahme beruht auf experimentellen Ergebnissen der Durchlässigkeitsmessungen.

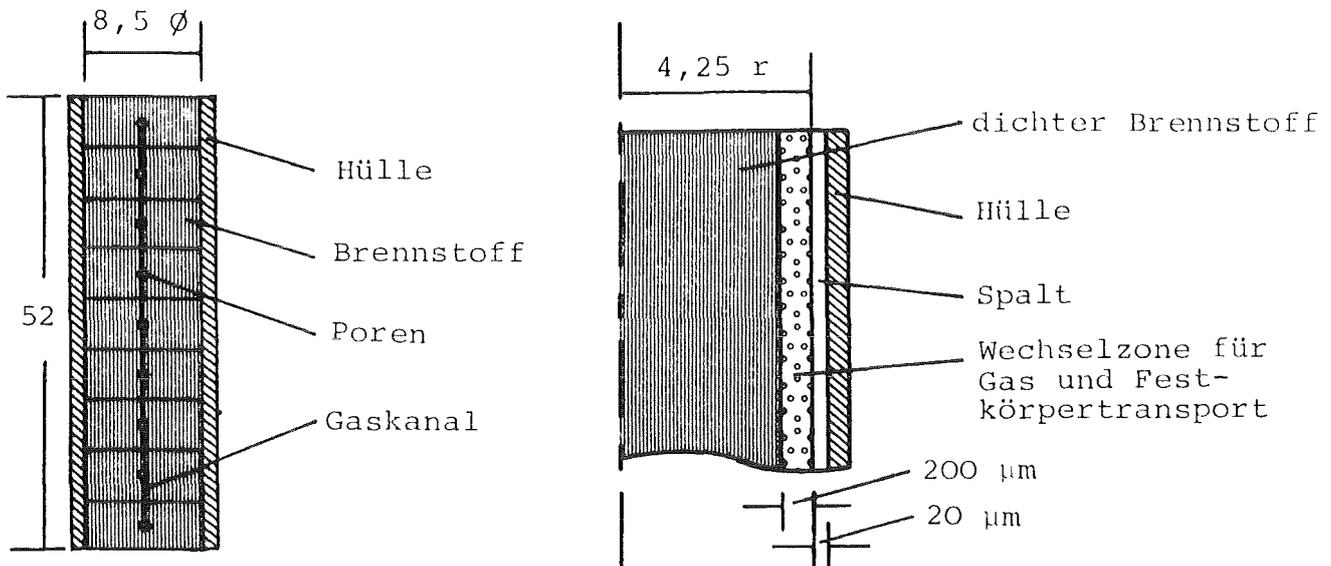


Abb. 19 Schematische Darstellung der Geometrie des Brennstoffs für die Berechnung

Weil der Brennstab unter Vakuum verschlossen und die Glüh-temperatur beim Versuch niedrig war, wird nur das Gaspaar $\text{CO}_2\text{-CO}$ bei der Berechnung als Sauerstoffträgergas betrachtet. Der Wasserstoffdruck war in dem System sehr niedrig, und Brennstoffverdampfung spielte keine Rolle. Anstelle der 9 im Experiment verwendeten Pellets in einer Säule wird näherungsweise ein zylindrischer Brennstab mit entsprechendem Radius und gesamter Länge für die Berechnung angenommen. Die übrigen Eingangsdaten für die Rechnung sind in Tab. 7 angegeben.

Tabelle 7 Versuchsbedingungen von Adamson

mittel O/M	Anteil von C	Versuchsdauer	Länge der Brennstäbe	Temperatur	Gasdruck im Behälter
2.041	3 ppm	50,5 hr	52 mm	725 - 1400 °C	≈ 1 bar

Für die Überführungswärme der Thermodiffusion im Festkörper werden die Meßergebnisse von Sari und Schumacher /10/ übernommen. Der dem Sauerstoffpotential von $\text{UO}_{2.041}$ bei $1700\text{ }^{\circ}\text{K}$ ($U_{\text{O}_2} = -43.11\text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) bzw. $1000\text{ }^{\circ}\text{K}$ ($U_{\text{O}_2} = -51.76\text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) entsprechende Gleichgewichtsdruk CO_2 ist $4,4\cdot 10^6$ bar bzw. $2.33\cdot 10^9$ bar. Der von 3 ppm Kohlenstoff erzeugte Gasdruck (≤ 2 bar) ist viel kleiner als die Werte im thermodynamischen Gleichgewicht. Deswegen wird für die Rechnung für Fall I angenommen, daß sämtlicher Kohlenstoff aus dem Brennstoff freigesetzt wird. In Fall II wird nur die dem beobachteten Gasdruck (ca. 1 bar) entsprechende Menge des Kohlenstoffs als freigesetzt angenommen. Außerdem wird vorausgesetzt, daß am Anfang die Gasdruckverteilung proportional zur Temperaturverteilung ist.

6.2.3 Rechenergebnisse

6.2.3.1 Interner Gastransport

Die mit der Zeit sich ändernden verschiedenen physikalischen Größen wie Gas-Konzentration, Gasdruck, Verhältnis von CO_2/CO und O/M werden in Abhängigkeit von der Stablänge für verschiedene Zeiten berechnet. Der Beitrag beider Transportmechanismen wird als Funktion der Zeit bestimmt. In den Abbildungen 20, 21, 22, 23 und 25 ist die Länge des Brennstabs auf der Abszisse aufgetragen, auf der Ordinate die gesamte Gaskonzentration (Abb. 20), der gesamte Gasdruck (Abb. 21), die CO -Konzentration (Abb. 22), das CO_2/CO -Verhältnis (Abb. 23) und das O/M -Verhältnis (Abb. 25). Die Temperatur steigt von der rechten Seite der Abszisse hin zur linken Seite.

Die anfangs gleichmäßig verteilte gesamte Gaskonzentration ändert sich mit der Zeit durch Druckausgleich. Wenn ein Zustand erreicht wird, bei dem der vom Druckgradienten hervorgerufene gesamte Gasstrom von dem durch den Konzentrationsgradienten hervorgerufenen ausgeglichen wird, bleibt die Verteilung des Gasdrucks sowie die der Gaskonzentration konstant. Gemäß der Berechnung ist dieser

Zustand bei Fall I in 50 min erreicht. Aber die Partialgaskonzentration ändert sich noch durch Partialkonzentrationsausgleich. Damit ändert sich das CO_2/CO -Verhältnis auch mit der Zeit. Die sich mit der Zeit ändernde CO -Konzentrationsverteilung bzw. das CO_2/CO -Verhältnis ist in Abb. 22, 23 aufgetragen.

In Abb. 24 findet sich auf der Ordinate der Wert der Transportleistung, welcher die vom Gastransport oder Festkörpertransport hervorgerufene Änderung des O/M-Verhältnisses des Brennstoffs in 1 sec repräsentiert, auf der Abszisse die Glühzeit. Als Beispiel sind nur die Werte der Zelle mit der höchsten Temperatur dargestellt. Das Diagramm zeigt, daß das Vorzeichen der Beiträge beider Transportmechanismen gleich ist. Nach der Erklärung in Gleichung (28) ist die Wanderungsrichtung beider Transportmechanismen gleich und die Transportgeschwindigkeit des Gastransports schneller als die des Festkörpertransports. Aber der Wert der Transportleistung im Festkörper ist größer als der des Gastransports. Das liegt vor allem an dem großen Unterschied zwischen den Transportquerschnitten in Festkörper und Gasphase. Es zeigt, daß der Sauerstofftransport durch Festkörper über den durch Gastransport dominiert. Der Beitrag des Festkörpertransports nimmt schneller ab als der des Gastransports. Die Zacken auf der linken Seite der Kurve für den Gastransportsind durch die Wahl einer zu großen Austauschmenge zwischen Gasphase und Festkörper im numerischen Verfahren verursacht. Der Anteil des Gastransports steigt zwar mit der Zeit an, aber der bleibt zwei Größenordnungen kleiner als der des Festkörpertransports.

Die mit der Zeit sich entwickelnde O/M-Verteilung ist in Abb. 25 aufgetragen. Anfangs ist die Änderung des O/M-Verhältnisses bei höherer Temperatur stärker als die bei niedriger Temperatur, da der Diffusionskoeffizient der Sauerstoffionen im Uranoxid von der Temperatur abhängt ($D = 0,5 \cdot \exp(-28500/RT)$) $\text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) /44/. Er ist bei 1700°K

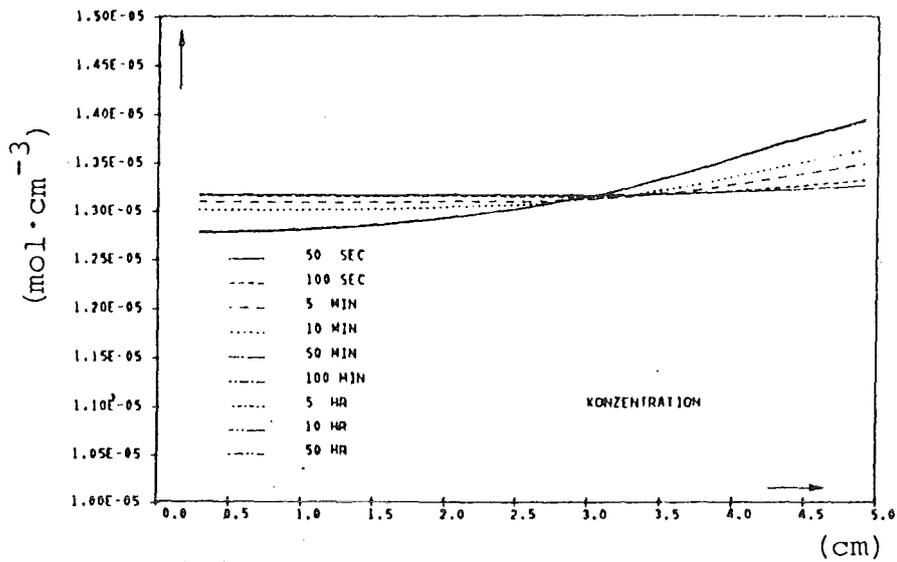


Abb. 20 Verteilung der Gaskonzentration bei variabler Zeit

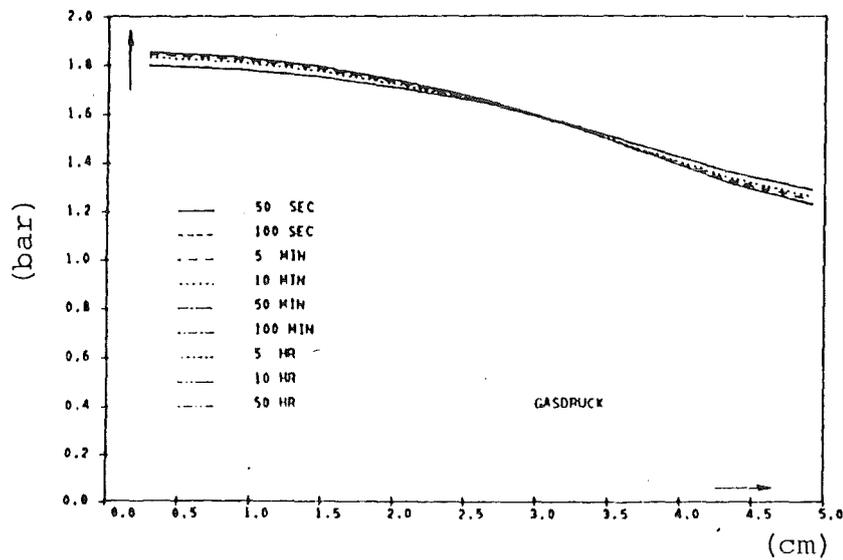


Abb. 21 Verteilung des Gasdrucks bei variabler Zeit

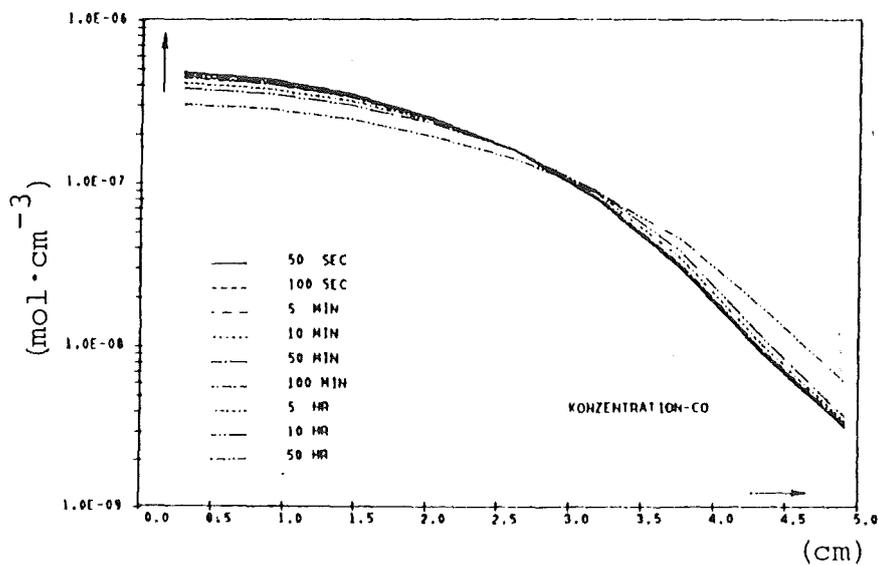


Abb. 22 Verteilung der CO-Konzentration bei variabler Zeit

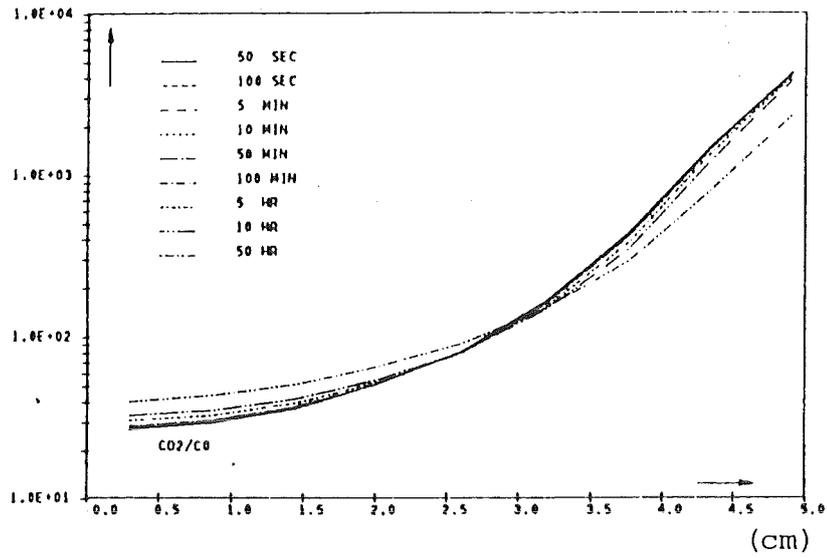


Abb. 23 Verteilung des CO_2/CO -Verhältnisses bei variabler Zeit

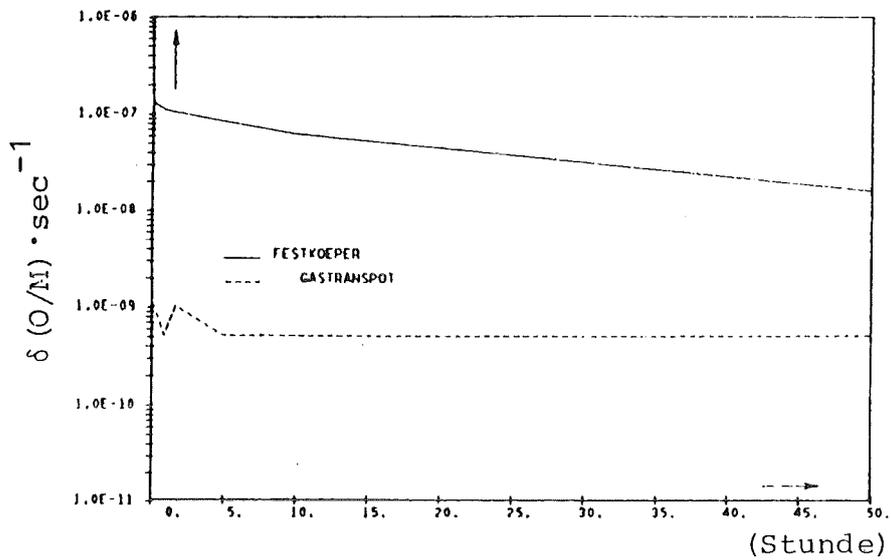


Abb. 24 Transportleistung beider Transportmechanismen als Funktion der Zeit

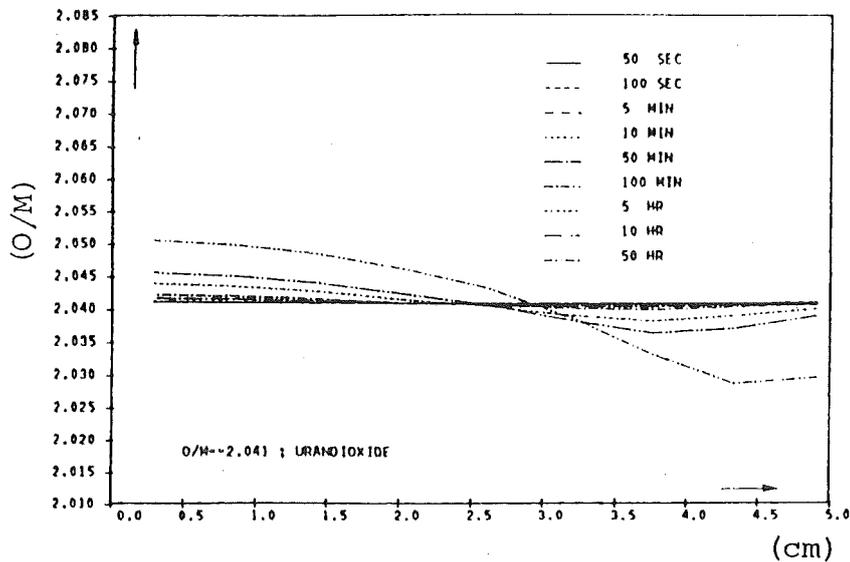


Abb. 25 Verteilung des O/M -Verhältnisses bei variabler Zeit

zwei Größenordnungen größer als derjenige bei 1000 °K. Gemäß der Arbeit von Sari, Schumacher /10/ sinkt die Überführungswärme auf der Seite der niedrigeren Temperatur wegen des Abnehmens der Konzentration der Zwischengitteranionen mit der Zeit ab, außerdem werden die treibenden Kräfte auf der Hochtemperaturseite reduziert wegen der Annäherung an den stationären Zustand, sowie wegen des Zunehmens der Zwischengitteranionen. Deshalb wird nach 10 Stunden die Änderungsrate des O/M-Verhältnisses bei niedrigerer Temperatur höher als die bei höherer Temperatur. Das Minimum in den Kurven ist nur ein vorübergehendes Phänomen, das durch die relativ kleine Transportgasgeschwindigkeit bei niedrigerer Temperatur entsteht.

6.2.3.2 Externer Gastransport

Die mit der Zeit sich ändernden verschiedenen physikalischen Größen wie Gaskonzentration, Gasdruck, Verhältnis von CO_2/CO und O/M werden in Abhängigkeit von der Stablänge für verschiedene Zeiten berechnet. Der Beitrag bei der Transportmechanismen wird als Funktion der Zeit bestimmt. In Abb. 26, 27, 28, 31 ist die Länge des Brennstabs auf der Abszisse aufgetragen, auf der Ordinate die Gaskonzentration (Abb. 26), der Gasdruck (Abb. 27), das CO_2/CO -Verhältnis (Abb. 28) und das O/M-Verhältnis (Abb. 31).

Die am Anfang gleichmäßige Gaskonzentration ändert sich sehr rasch mit der Zeit durch Druckausgleich. In 1 sec ist der Zustand schon erreicht, bei dem sich der Gasstrom, der vom Druckgradienten hervorgerufen wird, mit dem, der vom Konzentrationsgradienten herkommt, ausgleicht. Weil der vom Gasdruckgradienten hervorgerufene Strom viel stärker ist als der des Konzentrationsgradienten, kann der Gasdruckgradient im Spalt nicht aufrechterhalten werden (Abb. 27). Das durch die Änderung der Partialgaskonzentration sich mit der Zeit ändernde CO_2/CO -Verhältnis ist in Abb. 28 aufgetragen.

Die Darstellungsweise in Abb. 29 ist dieselbe wie in Abb. 24. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Transportleistung im dichten Festkörper, d. h. im Bereich ohne Gastransport, beide unterbrochenen Linien die von Festkörpertransport und Gastransport in der Austauschzone. Der anfangs positive Beitrag des Festkörpertransports wandelt sich in sehr kurzer Zeit (ca. 10 sec) durch den dominierenden Gastransport zu einem negativen Beitrag in der Wechselzone, und seine schwache Abhängigkeit von der Zeit läßt auf einen fast konstanten Konzentrationsgradienten der Anionendefekte zwischen Wechselzone und gasdichter Zone schließen. Die Gastransportleistung und die vom Festkörper im Bereich ohne Gastransport nimmt fast parallel mit der Zeit ab.

Berücksichtigt man das beeinflusste Volumen, ergibt sich für das Verhältnis der gesamten Transportleistung zwischen beiden konkurrierenden Transportmechanismen die in Abb. 30 dargestellte Funktion von der Zeit. Der relative Beitrag des Gastransports nimmt mit der Zeit zu, da sich der Festkörpertransport seinem stationären Zustand nähert, bei dem sein Nettostrom null wird.

In Abb. 31 ist die O/M-Verteilung für variable Zeit aufgetragen. Die Form der Verteilung ist ähnlich wie in Abb. 25. Aber der O/M-Gradient ist in Fall II etwas steiler wegen des stärkeren Beitrags des Gastransports. Die Konzentrationsdifferenzen der Anionendefekte zwischen Wechselzone und gasdichter Zone liegen in der fünften Stelle hinter dem Komma.

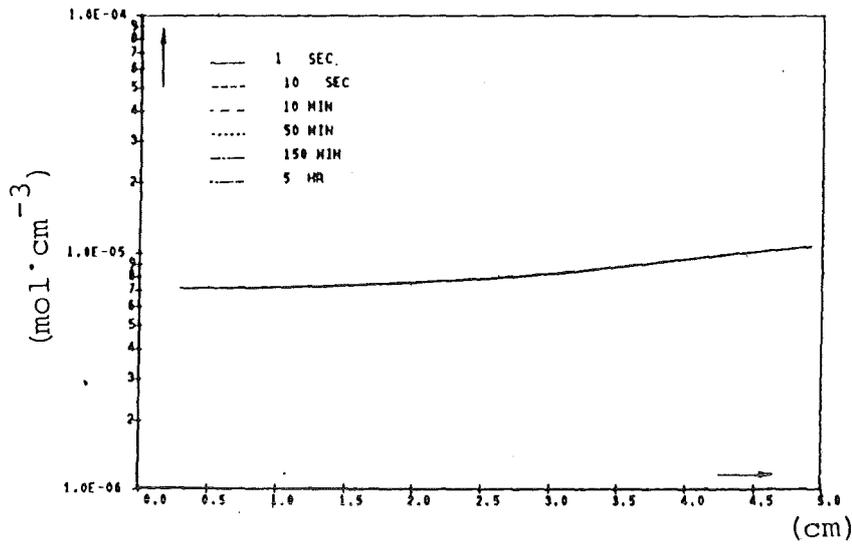


Abb. 26 Verteilung der externen Gaskonzentration für verschiedene Zeiten

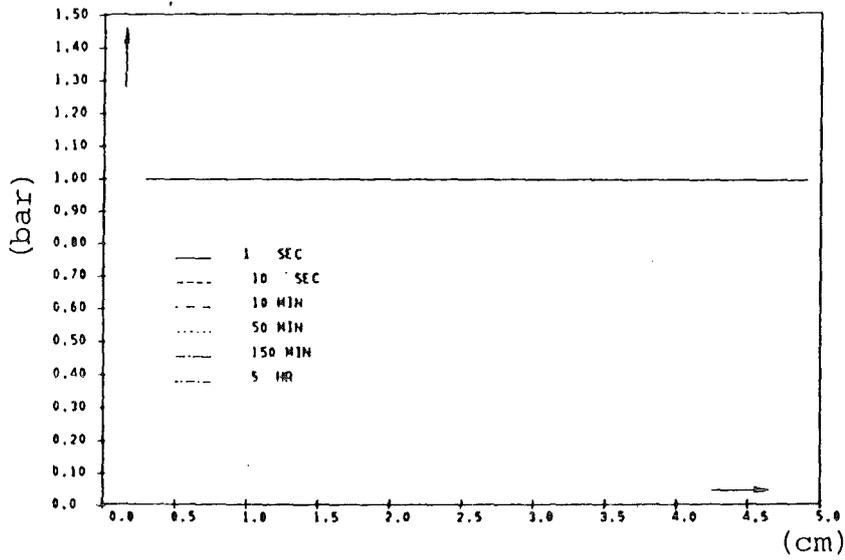


Abb. 27 Verteilung des Gasdrucks bei variabler Zeit

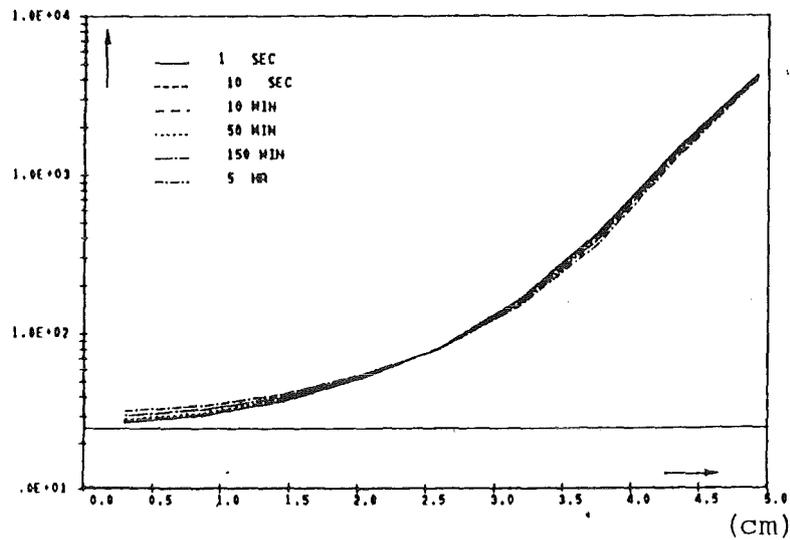


Abb. 28 Verteilung des CO_2/CO -Verhältnisses bei variabler Zeit

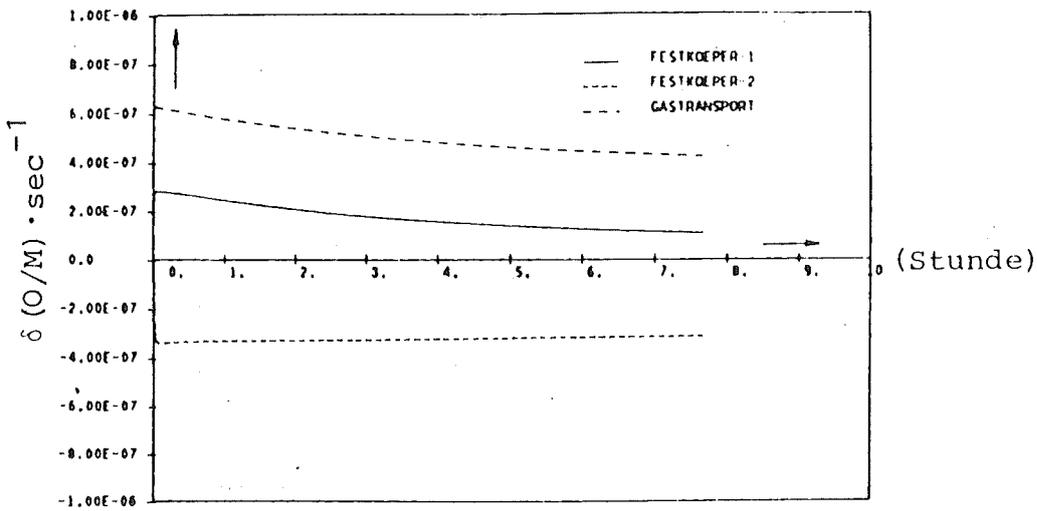


Abb. 29 Externe Transportleistung als Funktion der Zeit

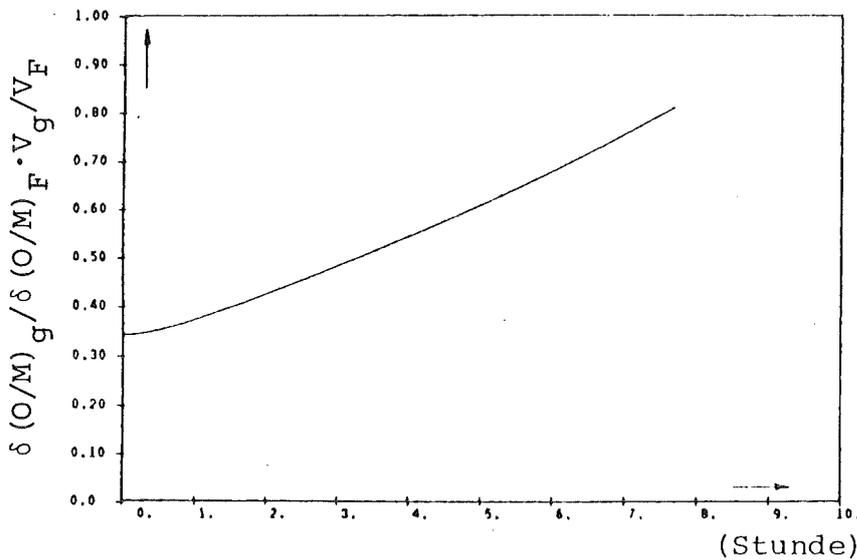


Abb. 30 Verhältnis von Gasphasen- zu Festkörpertransport
 V_g : das beeinflusste Volumen von Gastransport
 V_F : das beeinflusste Volumen von Festkörpertransport

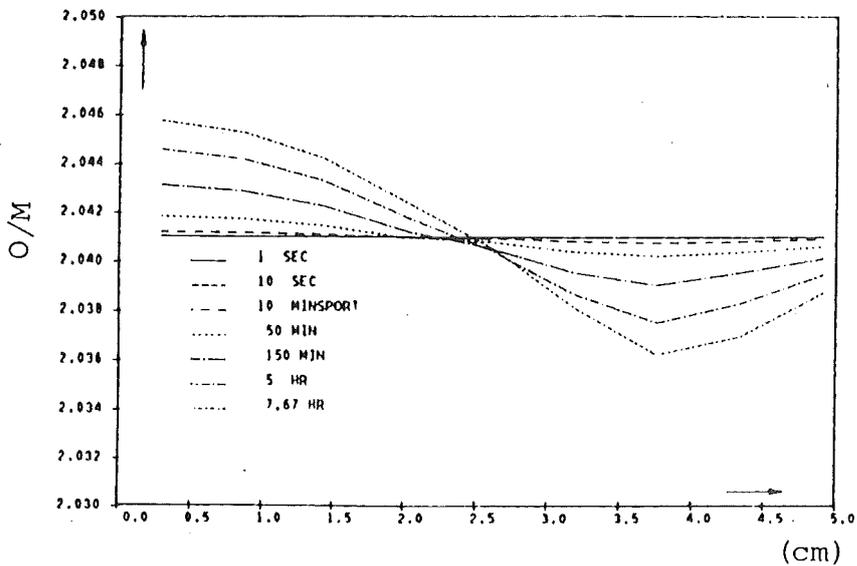


Abb. 31 O/M-Verteilung bei variabler Zeit

6.2.4 Diskussion der Ergebnisse

Aus Berechnungen ergibt sich, daß zwar der Gastransport schneller ist, aber seine Transportleistung auch innerhalb des überstöchiometrischen Brennstoffs vernachlässigbar klein ist. Der Gastransport bei überstöchiometrischem Brennstoff durch den Spalt ist ein effektiver Transportprozeß für die Sauerstoffwanderung. Seine Transportleistung ist vergleichbar mit der des Festkörpertransports. Aber eine umgekehrte Transportrichtung des Sauerstoffs zwischen Festkörpertransport und Gastransport beim überstöchiometrischen Brennstoff, wie von Aitken postuliert, tritt nicht auf. Sonst würde die gemessene O/M-Verteilung sehr klein sein oder sogar eine umgekehrte Tendenz haben, wenn der Festkörpertransport effektiver ist.

Vergleicht man die berechnete O/M-Verteilung mit dem Experiment (Abb. 32), findet man einen großen Unterschied, der durch die eingegebenen Überführungswärmen verursacht sein könnte.

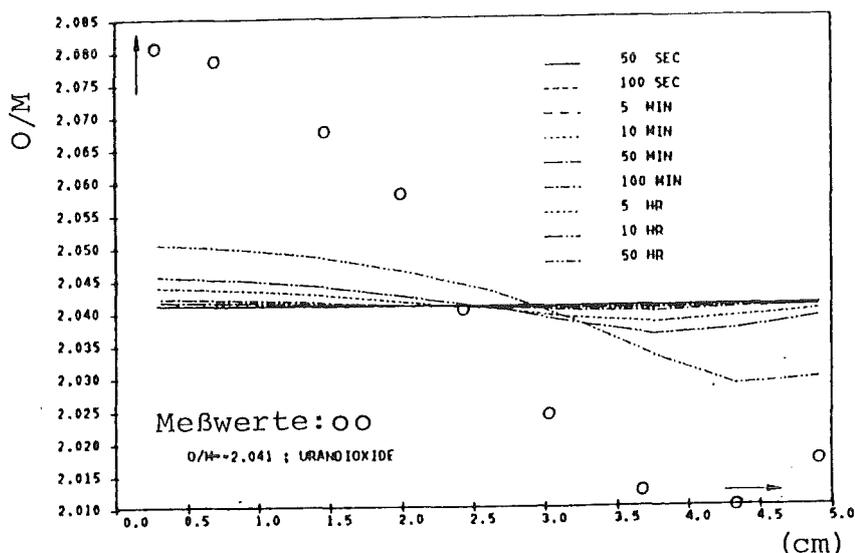


Abb. 32 Vergleich der Rechenergebnisse mit Meßergebnissen
[Q wurde von Sari, Schumacher übernommen]

Die Streuung der bisher gemessenen Überführungswärmen ist sehr groß, sogar ihre Tendenz ist unterschiedlich. In Abb. 33 ist auf der Ordinate die Überführungswärme aufgetragen, auf der Abszisse der Valenzwert des Urans.

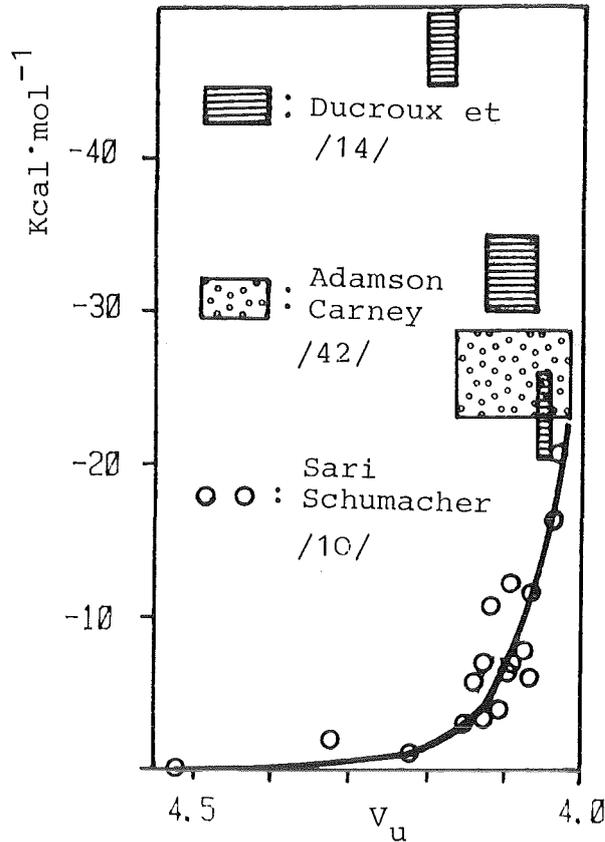


Abb. 33 Überführungswärme als Funktion von Valenzwert bei überstöchiometrischem Brennstoff

Die Übereinstimmung der Meßwerte der drei berücksichtigten Arbeiten ist relativ gut in der Nähe des stöchiometrischen Punktes. Mit ansteigendem Valenzwert des Urans unterscheiden sich die Werte der drei Arbeiten deutlich. Die absoluten Werte der bei den Berechnungen verwendeten Überführungswärmen von Sari-Schumacher /10/ sind je nach Valenzwert des Urans (4,08 - 4,16) ca. ein- bis fünfmal kleiner als die der

anderen Autoren. Nach der Soret-Gleichung (Gleichung 2) verringert ein kleinerer absoluter Wert der Überführungswärme die O/M-Umverteilung. Berechnet man eine O/M-Verteilung mit größerem absoluten Wert der Überführungswärme (-25 Kcal/mol) unter denselben Temperaturbedingungen allein mit Hilfe von Thermodiffusionsgleichungen, erhält man das in Abb. 34 gezeigte Ergebnis. Diese Kurve stimmt gut mit den Meßwerten überein. Das zeigt, wie wichtig es ist, die Überführungswärme genau zu kennen.

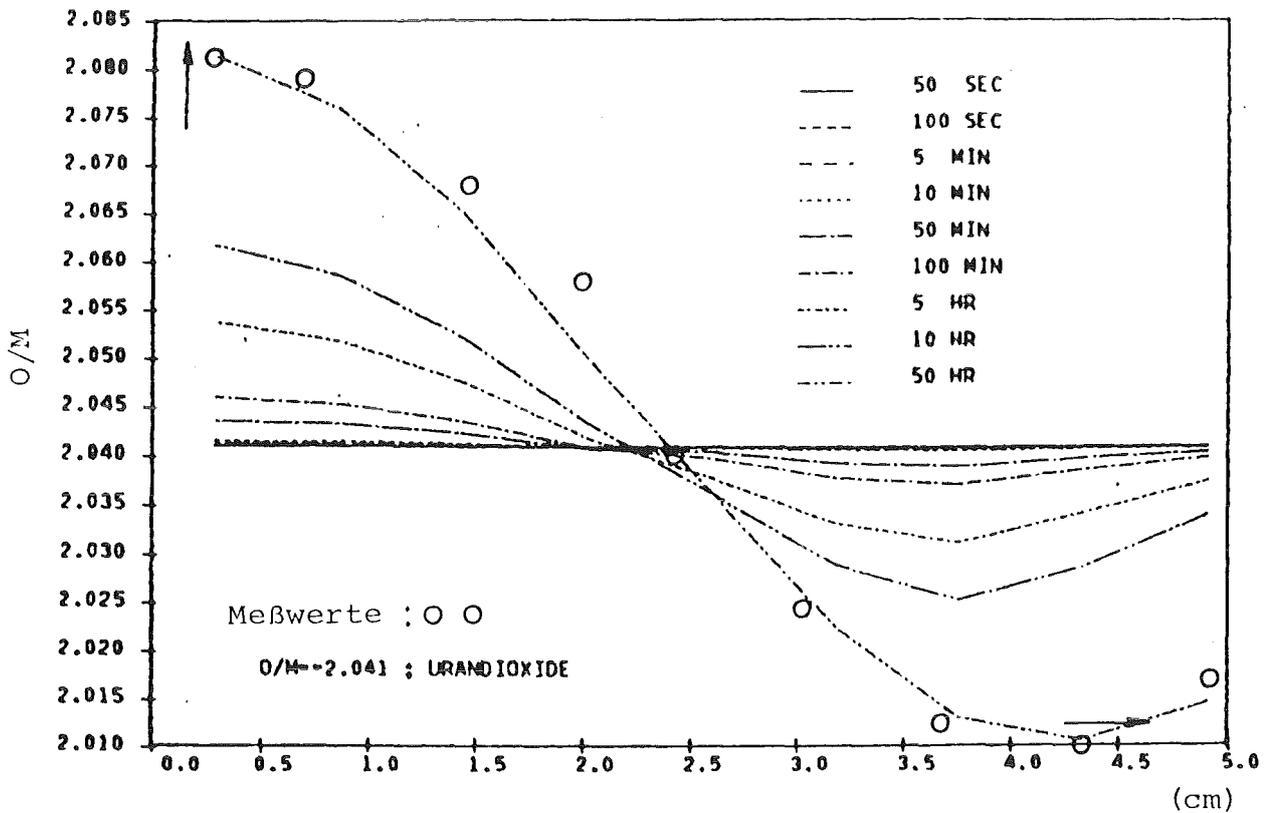


Abb. 34 Vergleich der Rechenergebnisse mit Meßergebnissen
 ($Q = -25 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)

7. Berechnung der radialen und axialen zeitabhängigen O/M-Verteilung in frischem Mischoxidbrennstoff der Zusammensetzung $(U_{0,8}, Pu_{0,2})O_{1,96}$

7.1 Brennstab

Als Beispiel wird ein Brennstab aus der deutsch-französi-
schen Experimentserie zur Untersuchung des Brennstabver-
sagens bei schnellen Leistungstransienten, genannt CABRI,
betrachtet. Für einen solchen Brennstab liegen Berechnungen
der radialen und axialen Temperaturverteilung vor, die
von Nissen/43/ durchgeführt wurden. Der Brennstab, der
im Experiment B1 eingesetzt wurde, hat im heißen Zustand
einen Durchmesser von 6,2 mm, eine Spaltstotfflänge von
770 mm und eine Brutzone von 200 mm. Der Spaltstoff be-
steht aus angereichertem Uran. Da das Temperaturprofil für
einen Mischoxid-Brennstoff noch nicht berechnet wurde,
wird in dieser Arbeit mit dem Temperaturprofil des B1-
Experiments gerechnet. Das ist eine gute Näherung, da
die Brennstoffart nur einen geringfügigen Einfluß auf das
Temperaturprofil hat.

Die Berechnung der O/M-Verteilung erfolgt für einen Misch-
oxidbrennstab $(U_{0,8}, Pu_{0,2})O_{1,96}$, der typisch für einen
schnellen Reaktor ist.

7.2 Bedingungen für Rechnungen

Der Sauerstofftransport durch Wanderung des Sauerstoff-
tränergaspaars von CO_2 und CO im Spalt zwischen Hülle und
Brennstoff ist sehr klein, weil der Gleichgewichtsdruck
bei den Temperaturen der zylindrischen Oberfläche von
 $(U_{0,8}, Pu_{0,2})O_{1,96}$ sehr klein ist, nämlich in Größenord-
nung von 10^{-3} bar ($\Delta\mu_{O_2} = -145 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 1300 °K). Der
Partialdruck des Wasserstoffs, der während des Sinter-
prozesses in den Brennstoff eingedrungen ist, liegt bei

ca. 0,2 bar im Brennstab, wie man leicht für den Betriebszustand abschätzen kann. Aber wegen des ungünstigen Verhältnisses von H_2O/H_2 bei $(U_{O,8}, Pu_{O,2})_{O_{1,96}}$ (bei $1300^\circ K$, $\Delta\mu_{O_2} = -145 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $PH_2O/PH_2 = 10^{-5}$) wird die Transportleistung vernachlässigbar. Auf der Basis der Studie in Kapitel 6 ergibt sich, daß der Beitrag des Gastransports bei Beginn des Reaktorbetriebs nicht größer als 1 % sein kann. Später wird der Gastransport an der zylindrischen Oberfläche wegen der Stöchiometrieänderung vermindert und sogar vernachlässigbar. Deswegen wird bei Rechnungen nur Festkörpertransport berücksichtigt. Außerdem stimmt die Überführungswärme für unterstöchiometrischen Brennstoff zwischen verschiedenen Autoren relativ gut überein.

7.3 Ergebnisse und Diskussionen

Wegen des viel steileren radialen Temperaturgradienten beherrscht der radiale Transport die Entwicklung der O/M-Verteilung. Das Resultat der Rechnungen ist in Abb. 35 gezeigt. Auf der Z-Achse ist O/M aufgetragen, auf der X-Achse die relative Länge ($L_0 = 77 \text{ cm}$), auf der Y-Achse der relative Radius ($R_0 = 0,31 \text{ cm}$). Die Zeit, für die die Verteilungen gelten, ist jeweils links oben angegeben. Wegen der schnelleren Transportgeschwindigkeit in heißeren Zonen werden eine konkave axiale O/M-Verteilung in der Mitte des Brennstoffs und eine konvexe axiale Verteilung an der Peripherie verursacht. Mit dem Ablauf der Zeit wird diese axial konkave bzw. konvexe Verteilung durch die rasch zum stationären Zustand strebende Radialverteilung vermindert. Nach 20 min ist die Verteilung schon so stabil wie in 1 Tag. An der Peripherie beträgt das O/M-Verhältnis etwa 2, und in der Mitte des Brennstoffs 1,928. Die zwei Minima der O/M-Verteilung in der Mitte des Brennstoffs nach 20 min sind vom Radialtemperaturprofil verursacht, weil axialer Sauerstofftransport wegen des schwächeren Temperaturgradienten (ca. $60^\circ C/cm$) in diesem Zeitraum noch keine Rolle spielt.

Aus demselben Grund hat die axiale Verteilung noch keine vollständige konkave Form, die gemäß der Soret-Gleichung die Form der stationären O/M-Verteilung in axialer und radialer Richtung ist.

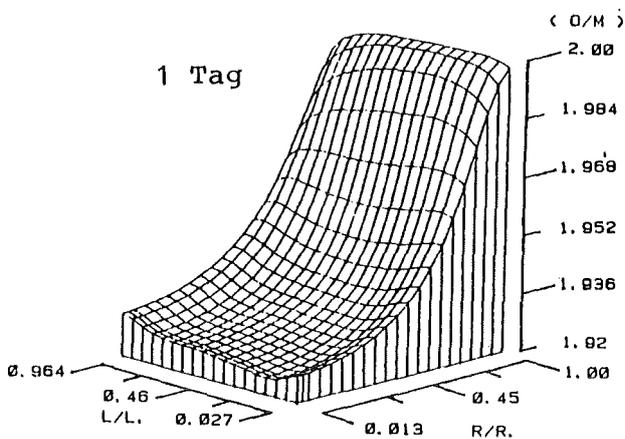
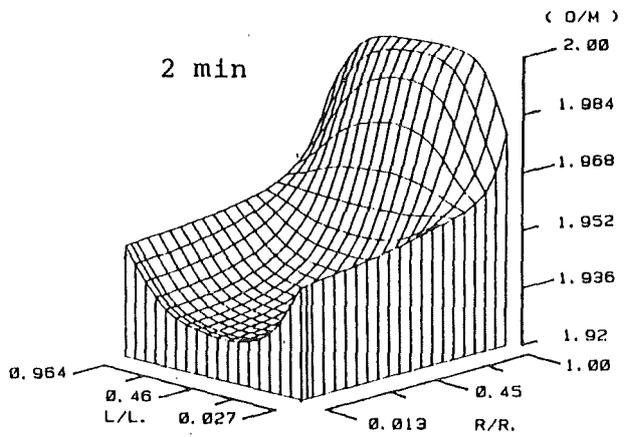
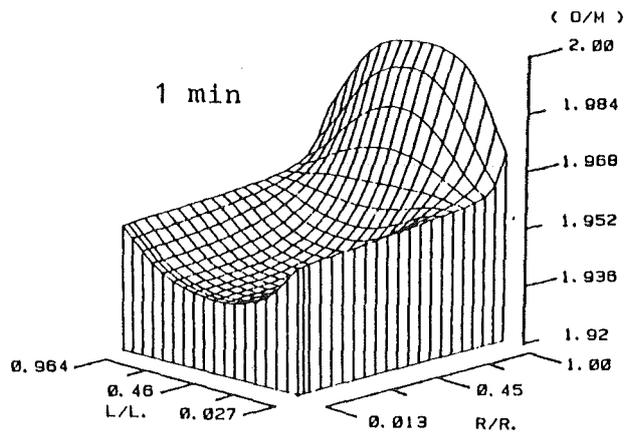
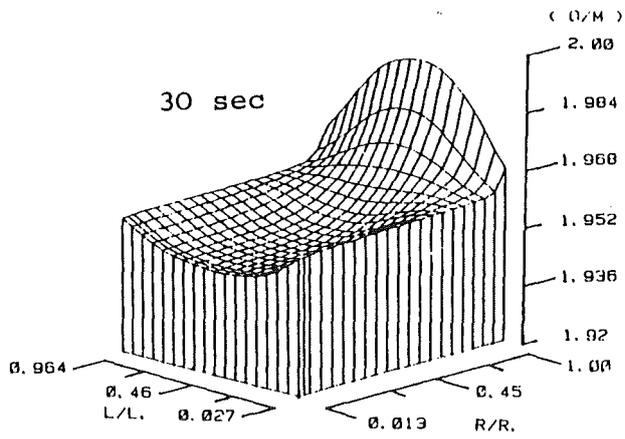


Abb. 35 zeitabhängige axiale und radiale O/M-Verteilung im Brennstab

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Transportmechanismen untersucht, die unter Einfluß eines Temperaturgradienten zur Umverteilung des Sauerstoffs in oxidische Kernbrennstoffen führen. Es sind dies Thermodiffusion in der festen Phase und Wanderung von gasförmigen Sauerstoffträgern durch Poren und diese verbindende Kanäle.

Die Umverteilung des Sauerstoffs verändert örtlich die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Brennstoffs. Die Kenntnis der Sauerstoffverteilung ist wichtig für die Beurteilung des Verhaltens des Brennstoffs sowohl unter stationären als auch unter transienten Bedingungen.

Bisherige Modelle beziehen sich allein auf den stationären Zustand, der sich in radialer Richtung in einem Reaktor-brennstab einstellt. Sie sind auch nicht in der Lage, die Wechselwirkung der beiden Transportmechanismen physikalisch exakt darzustellen. Dazu bedarf es eines kinetischen Modells und der Kenntnis des Wanderungsmechanismus der Gase im Kernbrennstoff.

Es wird ein kinetisches Modell entwickelt, das die Wechselwirkung der beiden Transportmechanismen berücksichtigt. Darin wird der Sauerstofftransport durch die kondensierte Phase mit der Thermodiffusionsgleichung und der über die Gasphase durch Poren und Kanäle mit der Fickschen Gleichung und einer modifizierten Adzumi-Gleichung beschrieben, die den Gleit-effekt des Gases berücksichtigt. Die Modifikation besteht darin, daß der im Adzumi-Modell angenommene einzelne gerade Kanal, dessen Wirkung dem gesamten Gasdurchgang durch das Medium entspricht, durch einen Verbund von parallelen Kapillaren mit Verwindungen und einem charakteristischen Durchmesser ersetzt wird.

Das Verhalten des Gasstroms durch den Brennstoff wird mit Hilfe einer Gasdruchdringungsmethode an Proben mit ver-

schiedener Dichte und Dicke bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Proben mit höherer Dichte (≥ 90 % TD) erscheinen völlig gasdicht, aber durch Proben mit niedrigerer Dichte (≤ 83 % TD) kann Gas strömen. Die Proben mit 87 % TD liegen im Übergangsbereich zwischen einem gasdichten und gasdurchlässigen Medium. Der Gasstrom durch den Brennstoff kann mit der modifizierten Adzumi-Gleichung und den ermittelten Strukturparametern des Brennstoffs zufriedenstellend beschrieben werden. Durch Verwendung verschiedener Gasarten (H_2 , He, N_2 , Ar, CO_2) konnte gezeigt werden, daß die aufgestellte modifizierte Adzumi-Gleichung zuverlässig ist. In Übereinstimmung mit der Beobachtung der Mikrostruktur der Proben ergibt sich aus dem modifizierten Modell, daß die Zahl der Unterbrechungen der verbundenen Kanäle mit dem Anstieg der Probedichte zunimmt.

Aus dem quantitativen Vergleich der Beiträge beider konkurrierenden Transportmechanismen ergibt sich, daß der Gastransport bei überstöchiometrischem Brennstoff mit einem Druck der Sauerstoffträgergase von 1 bar hohe lokale Sauerstoffströme erzeugen kann. Wegen des relativ kleinen Transportquerschnitts ist jedoch sein Beitrag zum Gesamteffekt geringer als der des Festkörpertransports. Die Sauerstoffumverteilung im unterstöchiometrischen Brennstoff kann in guter Näherung allein mit dem Modell der Thermodiffusion im Festkörper beschrieben werden, weil der Druck der Sauerstoffträgergase hier viel niedriger ist. Gemäß dem Ergebnis des Vergleichs der Transportprozesse muß die Wanderungsrichtung der Anionendefekte durch Festkörpertransport immer zur höheren Temperatur gerichtet sein.

Mit den beschriebenen Mechanismen konnte ein kinetisches Modell zur Beschreibung der zeitabhängigen, axialen und radialen O/M-Verteilung in Mischoxidbrennstoff aufgebaut werden. Es ergibt sich, daß infolge des steilen radialen Temperaturgradienten die O/M-Umverteilung sich sehr rasch einstellen kann, was für transiente Bedingungen von Bedeutung ist. Wegen des schwachen Temperaturgradienten benötigt die Einstellung der stationären axialen O/M-Verteilung im Reaktorbrennstab sehr lange Zeit.

Referenzen

- /1/ G. Schumacher
Auswirkungen der Ausgangsstöchiometrie auf das Betriebs-
verhalten von oxidischen Brennstäben schneller Reaktoren
J. Nucl. Mat. 81 (1979) 53-62
- /2/ H.-J. Matzke
Diskussionsbeitrag in Proc. "Thermodynamics of Nuclear
Materials 1974"
IAEA Vienna (1975) Vol. I, 468
- /3/ L. Leibowitz, F. C. Chang, M. G. Chasanow, R. L. Gibby,
C. Kim, A. C. Millunci, D. Stahl
Properties for LMFBR safety analysis
Report ANL-CEN-RSD 76-1, Suppl. 1
- /4/ J. H. Davies, F. T. Ewart, R. G. Taylor
The effect of Burnup on the O/M-Ratio of irradiated
(U,Pu)O₂ and PuO₂
Report AERE-R 6264
- /5/ R. E. Fryxell, E. A. Aitken
High temperatures studies of Urania in a thermal
gradient
J. Nucl. Mat. 30 (1969) 50 - 56
- /6/ S. K. Evans, E. A. Aitken, C. N. Craig
Effect of a temperature gradient on the stoichiometry
of urania-plutonia fuel
J. Nucl. Mat. 30 (1969) 57 - 61
- /7/ S. K. Evans, E. A. Aitken
Oxygen redistribution in LMFBR fuels
"Behavior and Chemical State of Irradiated Ceramic
Fuels"
IAEA, Vienna 1972 (1974) 83 - 86

- /8/ M. G. Adamson
Mechanistic study of oxygen thermal diffusion in
hyperstoichiometric urania and urania-plutonia
solid solutions
J. Nucl. Mat. 54 (1974) 121 - 137
- /9/ M. G. Adamson, E. A. Aitken, S. K. Evans, J. H. Davies
Oxygen redistribution and its measurement in irradiated
oxide fuels
"Thermodynamics of Nuclear Materials"
IAEA, Vienna 1974 (1975) 59 - 72
- /10/ C. Sari, G. Schumacher
Oxygen redistribution in fast reactor oxide fuel
J. Nucl. Mat. 61 (1976) 192 - 202
- /11/ H. Kleykamp
Die radiale Sauerstoff-Verteilung im Brennstoff
bestrahlter Mischoxidbrennstäbe unterschiedlicher
Ausgangsstöchiometrie
J. Nucl. Mat. 66 (1977) 292 - 300
- /12/ F. T. Ewart, C. M. Mari, S. Fourcaudot, H.-J. Matzke,
L. Manes, F. Toci
Oxygen distribution in fast reactor oxide fuels
International symposium on thermodynamics of nuclear
materials, Jülich, WG, 29. Jan. - 2. Feb. 1979
IAEA-SM-236/7
- /13/ M. Conte, J. P. Gatesoupe, M. Trotabas, J. C. Boivineau,
G. Cosoli
Study of the thermal behaviour of LMFBR fuel
Int. Conf. on fast reactor fuel performance
Monterey, Calif. (March 5 - 8, 1979) 301 - 319
- /14/ R. Ducroux, M. Fromont, Ph. Jean Baptiste, A. Pottoret
Mesures en continu de la redistribution de l'oxygene
sous gradient thermique dans UO_{2+x}
J. Nucl. Mat. 92 (1980) 325 - 333

- /15/ M. H. Rand, T. L. Markin
Some thermodynamic aspects of (U,Pu)O₂ solid solutions
and their use as nuclear fuels
"Symposium-Thermodynamics of Nuclear Materials"
IAEA, Vienna 1967 (1968) 627 - 650
- /16/ P. O. Perron
Oxygen redistribution in Uranium Dioxide fuels
J. Nucl. Mat. 27 (1968) 237 - 238
- /17/ E. A. Aitken
Thermal diffusion in closed oxide fuel systems
J. Nucl. Mat. 30 (1969) 62 - 73
- /18/ D. R. Olander
Oxygen Redistribution in UO_{2+x}
J. Nucl. Mat. 44 (1971) 116 - 120
- /19/ M. Bober, G. Schumacher
Material transport in the temperature gradient of
fast reactor fuels
Adv. Nucl. Sci. Tech. Vol 7 (1973) 121-179
- /20/ M. G. Adamson, E. A. Aitken, M. H. Rand
Comments on Leitnaker and Spear's paper
"Elimination of CO₂ and H₂O as oxygen transport species
in mixed oxide fuel pins"
J. Nucl. Mat. 50 (1974) 217 - 222
- /21/ M. Bober, G. Schumacher
Berechnung der vom Abbrand abhängigen Stöchiometrie-
verschiebung und der radialen Sauerstoffverteilung in
unterstöchiometrischen Mischoxid-Brennstäben
Report KfK 1965 (Mai 1975)
- /22/ D. I. R. Norris
Thermomigration of oxygen in (U,Pu)O_{2-x} described by
a cluster model
J. Nucl. Mat. 68 (1977) 13 - 18

- /23/ D. I. R. Norris, K. A. Simpson
Application of a cluster model of oxygen thermomigration to fast reactor fuel behaviour
Int. Conf. on fast reactor fuel performance
Monterey, Calif. (March 5 - 8, 1979) 291 - 300
- /24/ G. Schumacher
Material transport processes and their effects in fast breeder mixed oxide fuel
Int. conf. on fast reactor fuel performance
Monterey, Calif. (March 5 - 8, 1979) 279 - 291
- /25/ F. A. Nichols
Transport phenomena in nuclear fuels under severe temperature gradients
J. Nucl. Mat. 84 (1979) 1 - 25
- /26/ D. I. R. Norris
Solid state transport as a mechanism of oxygen thermomigration in $(U,Pu)O_{2+x}$
J. Nucl. Mat. 79 (1979) 118 - 127
- /27/ D. I. R. Norris
The relationship between oxygen thermomigration and defect structure in some non-stoichiometric oxides
J. Phy. C6, Supp. 7 41 (1980) 331 - 334
- /28/ Masayasu Sugisaki, Seichi Sato, Hirotoaka Furuya
Solid phase thermal diffusion as a mechanism for oxygen redistribution in UO_{2+s} and $(U,Pu)O_{2+x}$
J. Nucl. Mat. 97 (1981) 79 - 87
- /29/ T. L. Markin, R. J. Bones
The determination of changes in free energy for uranium oxides using a high temperature galvanic cell
Report AERE-R 4042

- /30/ T. L. Markin, E. J. Mclver
Thermodynamic and phase studies for Plutonium and Uranium-Plutonium oxides with application to compatibility calculations
"Plutonium 1965" N.Y. (1967) 845 - 857
- /31/ M. H. Rand, T. L. Markin
Some thermodynamic aspects of (U,Pu)O₂ solid solutions and their use as nuclear fuels
Report AERE-R 5560
- /32/ G. Schumacher
Entmischung von Uran und Plutonium in oxidischen Kernbrennstoffen unter Einwirkung eines Temperaturgradienten
Report KFK-EXT-4/70-27 (Juli 1970)
- /33/ D. O. Raleigh, A. W. Sommer
Thermodynamic significance of heat of transport in interstitial solid solutions
J. Chem. Phy. 36, 2 (Jan, 1962) 381 - 385
- /34/ F. d'Annuncci, C. Sari, G. Schumacher
Seebeck effect in (U,Pu)O_{2+y} and its influence on oxygen migration
"Thermodynamics of Nuclear Materials" Vienna 1979 (1980)
439 - 450
- /35/ R. A. Graham
A quantitative Determination of the effects of microstructure on the gas permeability of UO₂ and Ni sinter bodies
Master Thesis, Uni Florida (1973)
- /36/ J. R. Hofman
Transient pressurization and transport of a two-component gas within interconnected porosity of solid mixed-oxide
Nucl. Sci. Eng. 68 (1978) 73 - 90

- /37/ J. R. Hofmann, C. C. Meek
Internal pressurization in solid mixed-oxide fuel
due to transient fission gas release
Nucl. Sci. Eng. 64 (1979) 713 - 723
- /38/ A. E. Scheidegger
The physics of flow through porous media
University of Toronto Press, Toronto (1974)
- /39/ W. Breitung
Berechnung des Sauerstoffpotentials von $(U,Pu)O_{2+x}$
mittels Defektmodellen und gemessener Daten im Tem-
peraturbereich von 1000 - 1700 K
Report KfK-2363
- /40/ Janaf Thermochemical Tables
Dow Chemical Company Midland
- /41/ M. Knudsen
Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren
Reibungsströmung der Gase durch Röhren
Ann. Phys. 4, 28 (1909) 75 - 130
- /42/ M. G. Adamson, R. F. A. Carney
Thermal diffusion phenomena in non-stoichiometric
oxide fuels
Report AERE-R 6831 (Oct. 1972)
- /43/ K. L. Nissen
Persönliche Mitteilung
- /44/ K. W. Lay
Oxygen chemical diffusion coefficient of uranium
dioxide
J. Am. Cer. Soc. 53,7 (July 1970) 369 - 373
- /45/ A. Roth
Vacuum technology
North-Holland (1982)