

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

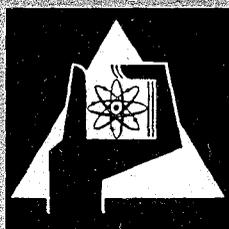
Februar 1967

KFK 477

Institut für Reaktorbauelemente

Über thermodynamische Vorgänge in Brennelementen
mit Ermittlung der Temperaturverteilung

H. Sundermann



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

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Februar 1967

K F K 477

Institut für Reaktorbauelemente

Über thermodynamische Vorgänge in Brennelementen
mit Ermittlung der Temperaturverteilung.

von

H.Sundermann

Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe, auf dem Gebiet der Schnellen Reaktoren durchgeführt.-

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

Zur Verteilung der Spaltgase.

Es wird der Wärmetransport in keramischen Brennelementen unter Einfluß der Spaltgase und des Porenvolumens untersucht. Dabei wird von einem vollzylindrischen UO_2 -Brennelement mit homogener Porenverteilung ausgegangen. Zunächst sei bei konstanter Temperatur betrachtet, welche Gleichgewichte bzw. welche Ungleichgewichte auftreten.

Das Verteilungsgleichgewicht für das Spaltgas -es sei nur eine Komponente vorhanden- in den Poren (1), in der Matrix (2) und in dem Zwischenvolumen zwischen Hülle und Brennmateriale (3) bestimmt sich aus der Bedingung für die chemischen Potentiale $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$.

Berücksichtigt man die Konzentrations- bzw. Aktivitätsabhängigkeit der chemischen Potentiale, wobei x = Konzentration und f = Aktivitätskoeffizient, so folgt wegen $x_{1,3} = 1$

$$u_1^0 + RT \ln f_1 = u_2^0 + RT \ln x_2 f_2 \quad \text{und daraus}$$

$$\frac{f_1}{x_2 f_2} = \exp \frac{u_2^0 - u_1^0}{RT}$$

(Bezieht man die Standardwerte μ_v^0 auf die reine Gasphase bei gegebenen Werten für Druck und Temperatur, so ist trivialerweise $f_1 = 1$ und $f_2 = 1/x_2$).

Da bei Spaltgasproduktion die Gleichgewichtseinstellung über Diffusionsvorgänge nach experimentellen Angaben nur wenige Tage benötigt,¹⁾ herrscht über lange Abbrandzeiten betrachtet im wesentlichen Gleichgewicht in den Gasphasen mit der korrespondierenden Gasaktivität in

der metallischen Matrix. Die obige Beziehung $P_1 = P_3$ für Gleichgewicht kann nun nicht etwa, wie nachstehend aufgezeigt wird, durch Oberflächenkräfte, die auf die Poren wirken, wesentlich verändert werden.

Zum Einfluß der Oberflächenspannung.

Wenn an der Phasengrenze Pore/Keramik die elastische Oberflächenspannung s herrscht, wirkt auf die Pore vom Radius r nach innen der Druck $2s/r$. Dieser Druck kann vom Gasdruck in den Poren nur dann kompensiert werden, solange genügendes Ungleichgewicht im Sinne $P_1 > P_3$ besteht.

Die Differenz $P_1 - P_3$ wird jedoch klein gegenüber dem mittleren Druck bleiben, wenn die Spaltgasumsetzung zum Gleichgewicht wie oben erwähnt schnell erfolgt.-

Wenn dagegen der Ausgleich durch Diffusion zum Zwischenvolumen wesentlich hinter dem Ausgleich zwischen Matrix und Poren nachhinkt, dann können auf die Porenoberflächen folgende Drucke zur Auswirkung kommen:

- 1.) Der Gasdruck in der Pore $P_1 = n RT/v$, von dem bei höheren Drucken -auch bei Edelgasen- der durch zwischenmolekulare Wechselwirkung auftretende Innendruck $P_i = \frac{\partial U}{\partial v}$ abzuziehen ist. (U = innere Energie).
- 2.) Im Zwischenvolumen der Gasdruck P_3 .
- 3.) Infolge der Oberflächenspannung der Druck $P_s = 2s/r$.
- 4.) Der elastischen und plastischen Matrix-Verformung entgegen-

wirkende Druck P_m . Dieser durch Verformungswiderstände verursachte Druck spielt beim Sintern eine Rolle. P_m fällt mit steigender Temperatur stark, P_s dagegen nur wenig. Sobald P_m kleiner wird als die Summe vom Aussendruck und P_s kann Sinterung eintreten. Solange nun $P_1 + P_m < 2s/r + P_3$ bleibt, tritt analog des Sintervorganges Schrumpfung der Pore ein. Wenn dagegen $P_1 > 2s/r + P_3 + P_m$ ist, weitet sich die Pore aus.

Nach diesen Ungleichungen muß für P_1 ein Zwischengebiet bestehen, $2s/r + P_3 - P_m \leq P_1 \leq 2s/r + P_m + P_3$, in dem die Porendurchmesser stabil bleiben.

Die obigen Gleichgewichtsbetrachtungen beziehen sich auf konstante Temperatur im System.

Für genauere Überlegungen muß natürlich der Einfluß des Temperaturgradienten betrachtet werden.

Zum Materiestrom.

Mit dem bei der Spaltgaserzeugung auftretenden Wärmefluß und Temperaturgradient sind irreversible Vorgänge gekoppelt.

Faßt man vereinfachend den Brennstab als binäres System aus UO_2 (1) und nur einem Spaltgas (2) auf, eine Betrachtung der eine homogene Spaltprodukterzeugung nicht entgegen steht, so stellen sich mit den Ansätzen der irreversiblen Thermodynamik die molaren Teilchenströme j_1 und j_2 dar als:

$$j_1 = \alpha_{10}A_0 + \alpha_{11}A_1 + \alpha_{12}A_2$$

$$j_2 = \alpha_{20}A_0 + \alpha_{21}A_1 + \alpha_{22}A_2$$

Da im Schwerpunktsystem insgesamt kein Strom fließt,

gilt $m_1 j_1 = -m_2 j_2$, wobei m = Molmasse.

Es folgt weiter $\alpha_{12} = - (m_1/m_2) \alpha_{21}$. Ferner gilt die Onsager-

Relation $\alpha_{nm} = \alpha_{mn}$. Daraus folgt in bekannter Weise

$$j_1 = \alpha_{10} A_0 + \alpha_{12} (A_1 - (m_1/m_2) A_2)$$

Berücksichtigt man in den generalisierten Kräften A_v lediglich Temperatur und Konzentration, so folgt

$$A_0 = - \frac{1}{T} \text{grad } T ; A_1 = - \frac{\partial u_1}{\partial x} \text{grad } x ; (x = \text{Molenbruch}).$$

Bei frisch eingesetzten Brennstäben ist Urandioxid über den Radius homogen verteilt, so daß grad x verschwindet. Es muß somit infolge des Thermodiffusionsgliedes A_0 zu Teilchenströmen kommen. Über die Transportkoeffizienten $a_{n,m}$ sagt die irreversible Thermodynamik nichts aus, was über die Kopplungsbeziehungen hinaus geht. Nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges fließt jedoch jener Teilchenstrom m_j nach außen -d.h. zur niedrigeren Temperatur- der die größere Wärmemenge mit sich führt.

Bei UO_2 ist die mitgeführte Molwärme etwa doppelt so groß wie bei Xenon. (Ersetzt man Xenon durch leere Poren so verschwindet zwar im Schwerpunktsystem j_1 , doch muß dann ein entsprechender Verschiebungsstrom zur Ausbildung kommen.) Qualitativ sollte demnach UO_2 nach außen diffundieren und im Inneren des Brennelementes durch entsprechende Porenwanderung ein Hohlraum entstehen. Die Hohlraumbildung ist bekannt. Sie wurde einerseits als Rekrystallation und andererseits durch Sublimations- oder Verdampfungsvorgänge erklärt.

Wenn im Inneren keine Schmelztemperatur erreicht wird und dennoch

ein Hohlraum entsteht, scheidet jedoch Verdampfung als Erklärung aus. Wenn dagegen im Inneren ab Radien kleiner als r_s die Schmelztemperatur T_s erreicht wird, dann muß unmittelbar nach dem Aufschmelzen die Schmelze absacken, derart daß am oberen Ende des Brennelementes zunächst ein Hohlvolumen vom Radius r_s und der Höhe $(1 - \alpha)L$ entsteht, wobei α = Bruchteil der theoretischen Dichte und L = Brennelement-Länge. Die etwa nachfolgende Umwandlung des oberen Hohlraumes in einen Hohlraum über die ganze Länge ist nur möglich, wenn für diesen Hohlraum der Radius $r = r_s (1 - \alpha)^{1/3}$ beträgt und die innere Temperatur $T_r < T_s$ bleibt.

Dies wird keineswegs stets zutreffen, so daß sich nach einem inneren Aufschmelzen im allgemeinen kein Hohlraum über die ganze Länge des Brennelementes ausbilden kann. Vielmehr wird dann im Brennelement oben ein Hohlvolumen und unten eine aufgeschmolzene Zone verbleiben, was zu unterschiedlichen Flüssen und Temperaturen führen muß.

Sublimationsvorgänge sind an sich denkbar und können dann sowohl zur Porenwanderung wie auch zu einer Hohlraumbildung beitragen.

Würden aber Sublimation oder Verdampfung als tragende Vorgänge tatsächlich auftreten -was nur im Experiment entschieden werden kann- dann dürften Bestrebungen, Spaltgase kontinuierlich abzudaugen, schwer zu realisieren sein, da mit dem Spaltgas automatisch auch Brennmaterial abgezogen würde.

Zur Wärmeleitung.

Q sei die Wärmeerzeugung pro Zeit und Volumeneinheit, $\lambda = \lambda(T)$ der Wärmeleitfähigkeitkoeffizient.

Für die Wärmeleitung gilt dann $\text{div} (\lambda \text{ grad } T) = - Q$, daraus folgt für Zylindergeometrie

$$(1) \quad \frac{1}{r} \left(\frac{dT}{dr} + T \frac{d}{dT} \left(\frac{dT}{dr} \right)^2 \right) + r \frac{d^2 T}{dr^2} = - Q.$$

Die Temperaturabhängigkeit von λ wird durch den in Hinblick auf Approximation anpassungsfähigen Ansatz

$$\lambda = \left(a + \frac{b}{T+c} \right) \alpha \quad \text{berücksichtigt,}$$

wobei a, b, c Konstante und α = prozentuale theoretische Dichte.

Substituiert man in Gleichung (1) $\lambda \cdot \frac{dT}{dr} = P$, variiert die Integrationskonstante und berücksichtigt die Randbedingungen

$T(R) = T_R$ und $dT/dr = 0$ für $r = r_0$, wobei R = Aussenradius und

r_0 = Hohlraumradius, so ergibt sich für Gleichung (1) die Lösung

$$(2) \quad \alpha \left(\alpha (T - T_R) + b \ln \frac{T+c}{T_R+c} \right) = \frac{Q}{4} (r^2 + R^2) + \frac{Q}{2} r_0^2 \ln \frac{R}{r}$$

Durch das logarithmische Zusatzglied auf der linken Seite ist die Temperaturabhängigkeit von λ berücksichtigt.

Anstelle der Volumenwärme Q benutzt man zur Auswertung der Gleich.(2) einfacher den Wärmefluß pro Stablänge,

$$q = Q (R^2 - r_0^2),$$

da dann R und r_0 explizit nicht mehr auftreten.

Zur Anpassung an die Wärmeleitfähigkeit von $UO_2 - PuO_2$ - Brennstoff wird $b = 0$ und $a = 0,033$ gesetzt, so daß λ übergeht in $\lambda_1 = 0,033$.

Zur Anpassung an UO_2 - Brennstoff wird $a = 0$, $b = 42$ und $c = 400$ gesetzt, so daß λ in die von Scott angegebene Näherung $\lambda_2 = 42 \alpha / (T+400)$

übergeht. Für die Temperaturdifferenz über den Querschnitt des Brennelementes ergibt sich somit

$$\text{für } \lambda = \lambda_1$$

für Vollrohre:

$$T_o - T_R \left\{ \begin{array}{l} = 0,033 \ q/4\pi\alpha \end{array} \right.$$

für Hohlrohre:

$$= 0,033 \left(q/4\pi\alpha \right) \cdot \left(1 + \frac{1-\alpha}{\alpha} \ln(1-\alpha) \right)$$

$$\text{für } \lambda = \lambda_2$$

für Vollrohre:

$$\ln \frac{T_o+400}{T_R+400} \left\{ \begin{array}{l} = 42 \ q/4\pi\alpha \end{array} \right.$$

für Hohlrohre:

$$= 42 \left(q/4\pi\alpha \right) \cdot \left(1 + \frac{1-\alpha}{\alpha} \ln(1-\alpha) \right)$$

Zur bequemeren Auswertung für jeweils unterschiedliche Parameter q , T_R , λ_1 , bzw. λ_2 für Hohl- oder Vollelemente wird zweckmäßigerweise die Darstellung in einem Poygramm gewählt, vergl. Bild 1.

Man wählt auf der linken Abzisse den gewünschten Wert für q , fährt dann senkrecht hoch bis zur gewünschten α -Geraden, je nach dem ob Hohl- oder Vollelement, von dort geht man waagerecht entweder zur Geraden für $\lambda = \lambda_1$ oder wenn $\lambda = \lambda_2$ gewählt wird, zur jeweiligen Kurve T_R . Der unter dem Kurvenpunkt liegende Wert auf der rechten Abzisse liefert die jeweils gesuchte Temperaturdifferenz zwischen Rand und Innern des Brennelementes.

Wählt man $q = 200$ Watt/cm Grad, und $\alpha = 90\%$, so beträgt bei einer Randtemperatur $T_R = 700^\circ\text{C}$, wenn $\lambda = \lambda_2$

die Temperaturdifferenz ca 430°C für ein Hohlelement

und ca 590°C für ein Vollelement

wählt man $\lambda = \lambda_1$, so ergibt sich für beliebige Randtemperatur T_R

ca 400°C für ein Hohlelement

und ca 550°C für ein Vollelement

Die Innentemperatur im Vollelement gegenüber dem Hohlelement ist bei gleicher Randtemperatur umso höher, je niedriger die Randtemperatur je geringer die ursprüngliche Dichte und je höher der Wärmefluß - und zwar ansteigend in dieser Reihenfolge.

Zum Temperatureinfluß auf B.E.-Hülle.

Die Einwirkung der Temperatur und ihres Gradienten auf das Hüllmaterial sei hier nur qualitativ erörtert.

Infolge des Gradienten werden besonders an gerippten Brennelementhüllen zunächst unterschiedliche mechanische Spannungen auftreten, die jedoch bei den hohen Arbeitstemperaturen infolge der dort im Gefüge ablaufenden Austauschreaktionen im Zeitverlauf wieder abgebaut werden. Wird eine Temperaturwechselbeanspruchung nicht verhindert steht dies ihrem Abbau entgegen.

Die bei Arbeitstemperaturen einsetzende Folge von Austauschreaktionen sind die maßgebliche Ursache für die Veränderung der mechanischen Festigkeitsparameter bezüglich des Dauerstandverhaltens. Dieser Zusammenhang tritt phänomenologisch hervor, wenn man als Maß für das Fortschreiten der Austauschreaktionen ihre freie Enthalpie wählt.^{2/}

Freie Enthalpie wie das Dauerstandverhalten zeigen beide in Näherung logarithmische Zeitabhängigkeit. Der Zusammenhang zwischen Austauschreaktionen -die man mit den Mitteln der "Metallkundlichen Analyse"^{3/} erfassen kann- und den Eigenschaftsänderungen ist offensichtlich.- Da nun im Temperaturgefälle kein einheitliches Gleichgewicht für

die Austauschreaktionen existieren kann, muß Disproportionierung im Gefüge über den Querschnitt und daher Abweichung vom normalen, auf konstante Temperatur bezogenen Dauerstandverhalten erwartet werden.

Zusammenfassung.

Es wird der mögliche Einfluß verschiedener thermodynamischer Vorgänge auf das Brennelement erörtert. Insbesondere wird diskutiert der Einfluß der Spaltgasverteilung im Hinblick auf die Gleichgewichtseinstellung unter Berücksichtigung der Diffusionsvorgänge, sowie derjenige der Oberflächenspannung sowie der Wärmeleitung im Brennelement bei lokal verschiedenen Temperaturen. Auf den generellen Einfluß der Temperatur auf die Brennelementhülle wird hingewiesen.

Literatur.

- 1.) J.Belle, Uranium Dioxide, USAEC 1961
- 2.) W.Koch u. H.Keller, Mikrochimica Acta, Suppl. I 1966, S.29-39
- 3.) H.Sundermann, Akademie Verlag Berlin 1962, Forschungsheft C103

