

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

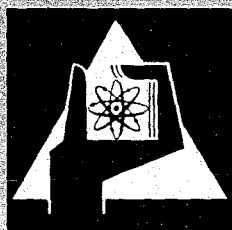
Juli 1968

KFK 817
EUR 3975 d

Institut für Material- und Festkörperforschung

Überlegungen zum Kriechen von UO_2 unter Neutronenbestrahlung

D. Brucklacher, W. Dienst, F. Thümmler



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE

Juli 1968

KFK 817
EUR 3975 d

Institut für Material- und Festkörperforschung

Überlegungen zum Kriechen von UO_2 unter
Neutronenbestrahlung

von

D.Brucklacher, W.Dienst, F.Thümmler

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe, auf dem Gebiet der schnellen Reaktoren durchgeführt.

I n h a l t

1. Indizien für erhöhte Kriechgeschwindigkeit unter Neutronenbestrahlung
2. Einfluß verschiedener diffusionsfördernder Mechanismen auf die Kriechgeschwindigkeit unter Neutronenbestrahlung
 - 2.1 Erhöhung der Punktdefektkonzentration bei Ausheilung an festen Senken
 - 2.2 Erhöhung der Punktdefektkonzentration bei Ausheilung durch Rekombination
 - 2.3 Erhöhung der Platzwechselhäufigkeit durch Temperaturblitze (thermal spikes)
 - 2.4 Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit durch Bildung eines Versetzungsnetzwerkes
 - 2.5 Zusätzlich mögliche Einflüsse nach hohem Abbrand (überstöchiometrischer Sauerstoffgehalt, amorphe Gefügebereiche)
3. Folgerungen

Zusammenfassung

Aus Literaturangaben über die Gefüge- und Dichteänderung von umhülltem porösen UO_2 unter Neutronenbestrahlung wird geschlossen, daß die Kriechgeschwindigkeit von UO_2 unterhalb von etwa 1200°C unter Bestrahlung stark erhöht wird. Die entsprechenden Kriechgeschwindigkeiten unter einer Spannung von 2 kp/mm^2 wurden abgeschätzt und der Kriechgeschwindigkeit von unbestrahltem UO_2 gegenübergestellt.

Überlegungen zum Mechanismus der Beschleunigung des Kriechens unter Bestrahlung gehen von der begründeten Annahme aus, daß in dem betrachteten Temperaturbereich ($\leq 1300^\circ\text{C}$) die Kriechgeschwindigkeit im wesentlichen durch diffusionsbedingtes quasi-viskoses Fließen bestimmt ist. Der diffusionsfördernde Einfluß verschiedener durch Bestrahlung verursachter Gitterdefekte wird quantitativ abgeschätzt. Die Ergebnisse zeigen, daß die aus der Literatur entnommenen Hinweise auf erhöhte Kriechgeschwindigkeit unter Bestrahlung vollständig nur durch die mit der Uran-spaltung verbundenen Temperaturblitze (thermal spikes) erklärt werden können. Daneben kann auch die Erhöhung der Punktdefektkonzentration einen wesentlichen Einfluß haben.

Die Überlegungen lassen den Schluß zu, daß unter den Betriebsbedingungen schneller Leistungsreaktoren die Kriechgeschwindigkeit des UO_2 -Brennstoffes unter einem Druck von 2 kp/mm^2 mindestens gleich der linearen Schwellrate durch feste und eingeschlossene gasförmige Spaltprodukte ist. Damit steht das gesamte Brennstoffporenvolumen für die Schwellung zur Verfügung, wenn die Brennstoffhülle dem erwähnten Druck im Brennstoff standzuhalten vermag. Dies gilt jedoch nur, solange die verbliebenen Poren nicht durch Spaltgasdruck in ihrem Innenraum stabilisiert werden.

Résumé

Des informations obtenues dans la littérature concernant le changement de structure et de densité de l' UO_2 gainé et poreux sous irradiation aux neutrons permettent de conclure que la vitesse de fluage d' UO_2 est considérablement augmentée sous irradiation au-dessous d'une température d'environ 1.200°C . Les vitesses de fluage correspondant à une tension de 2 kp/mm^2 ont été estimées et comparées à la vitesse de fluage de l' UO_2 non-irradié.

Les considérations portant sur le mécanisme de l'accélération du fluage sous irradiation partent de l'hypothèse bien fondée que pour la zone de température examinée ($\leq 1.300^\circ\text{C}$) la vitesse de fluage est en premier lieu déterminée par un coulement quasi-visqueux qui est conditionné par la diffusion. L'influence favorable à la diffusion qui est exercée par différents défauts réticulaires résultant de l'irradiation est soumise à une estimation quantitative. Les résultats montrent que les indications de la littérature qui portent à une augmentation de la vitesse de fluage sous irradiation, ne se trouvent complètement expliquées que par les pics thermiques associés à la fission de l'uranium. En outre, l'élévation de la concentration des défauts ponctuels peut également exercer une influence considérable.

Ces considérations permettent de conclure que dans les conditions d'opération des réacteurs rapides de puissance et à une pression de 2 kp/mm^2 la vitesse de fluage du combustible UO_2 est au moins égale au taux linéaire de gonflement atteint par les produits de fission solides et les produits de fission inclus sous forme de gaz. Ainsi, l'ensemble du volume des pores du combustible est disponible pour le gonflement à condition que la gaine puisse résister à la pression sus-mentionnée qui règne à l'intérieur du combustible. Cependant, cela n'est valable que si le reste des pores n'est pas stabilisé à l'intérieur par la pression du gaz de fission.

Abstract

It is concluded from literature dealing with changes in structure and density of canned porous UO_2 under neutron irradiation that the creep rate of UO_2 below about $1,200^\circ\text{C}$ will be considerably increased under irradiation. The corresponding creep rates for a tension of 2 kp/mm^2 were estimated and compared to the creep rate of unirradiated uranium.

Considerations of the mechanism underlying the acceleration of creep under irradiation are based on the well-founded assumption that within the examined temperature range ($\leq 1,300^\circ\text{C}$) the creep rate is primarily determined by quasi-viscous flow caused by diffusion. The diffusion promoting influence of various lattice defects caused by irradiation is estimated quantitatively. The results show that the literature information on an increased creep rate following irradiation can only be fully explained with the help of thermal spikes which accompany the fission of uranium. Apart from that, the growing concentration of point defects may also have a considerable influence.

From these considerations it can be concluded that under the operating conditions of fast power reactors the creep rate of UO_2 fuel under a pressure of 2 kp/mm^2 equals at least the linear swelling rate caused by solid and included gaseous fission products. Thus, the total fuel pore volume is available for swelling, if the fuel canning is able to resist the indicated pressure in the fuel. However, this is only applicable as long as the remaining pores are not stabilized through the fission-gas pressure prevailing in their interior.

In Kernreaktor-Brennelementen kann es auf Grund der Schwellung des Brennstoffes durch die Einlagerung von Spaltprodukten nach hohen Abbränden zu einer starken mechanischen Belastung der Brennstabhüllen kommen. Da in Hochtemperatur-Reaktoren vom Typ des Schnellen Brütters u.U. mit einer weitgehenden Versprödung des Hüllwerkstoffes zu rechnen ist, muß eine Dehnung der Hüllrohre durch den schwellenden Brennstoff möglichst vermieden werden. Die Wahl entsprechender Auslegungs- und Betriebsdaten für die Brennstäbe setzt quantitative Kenntnisse über das Kriechen des Brennstoffes unter Neutronenbestrahlung voraus.

Für UO_2 sind aus den Ergebnissen von Bestrahlungsversuchen grob gemittelte Werte für den Volumenbedarf der Brennstoffschwellung in drei breiten Probentemperaturbereichen abgeleitet worden, die implizit eine Aussage über das Kriechverhalten des Brennstoffes enthalten [1]. In diesem Bericht soll versucht werden, aus geeigneten Bestrahlungsversuchsergebnissen direkt die Kriechgeschwindigkeit von UO_2 unter Bestrahlung abzuschätzen und mit den Angaben über die Kriechgeschwindigkeit von unbestrahltem UO_2 zu vergleichen. Anschließend sind die verschiedenen Mechanismen zu diskutieren, die für eine Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit durch Bestrahlung in Frage kommen.

1. Indizien für erhöhte Kriechgeschwindigkeit unter Neutronenbestrahlung

Nach vorliegenden Literaturangaben [2, 3, 3a] beträgt die Kriechgeschwindigkeit von unbestrahltem $UO_{2,00}$ bei einer Druckspannung von 2 kp/mm^2 und 1300°C etwa $1 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-4}/\text{h}$ +). Die thermi-

+) Diese Werte wurden aus Ergebnissen von Biegekriechversuchen umgerechnet. Nach Abfassung dieses Berichtes sind den Verfassern Ergebnisse von Druckkriechversuchen bekannt geworden, deren Kriechgeschwindigkeitswerte bis zu einem Faktor 10 niedriger liegen [20]. Dadurch erscheinen die im Abschnitt 2 wiedergegebenen Abschätzungen der Kriechgeschwindigkeit unter Bestrahlung optimistisch. Die im Abschnitt 3 gezogenen Folgerungen würden durch die niedrigeren Kriechgeschwindigkeitswerte grundsätzlich nicht in Frage gestellt. Sie müßten jedoch noch stärker betonen, daß wahrscheinlich die thermal spikes die Kriechgeschwindigkeit unter Bestrahlung bestimmen, weil die Selbstdiffusion über isolierte Punktdefekte (Frenkel-Paare) zur Deutung der experimentellen Befunde nicht ausreicht.

sche Aktivierungsenergie des Kriechprozesses stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit derjenigen der Volumenselbstdiffusion überein. In dem in Bild 1 erfaßbaren Temperaturbereich ergeben die bekannten Meßwerte etwa die mit "unbestrahlt" bezeichnete Gerade für die Kriechgeschwindigkeit von unbestrahltem UO_2 unter einer Spannung von 2 kp/mm^2 . Hier und im folgenden wurden alle Umrechnungen von experimentell ermittelten Kriechgeschwindigkeiten auf die gewählte Vergleichsspannung von 2 kp/mm^2 unter der Annahme durchgeführt, daß die Kriechgeschwindigkeit der Spannung proportional ist. Das trifft in der Umgebung von 2 kp/mm^2 noch in guter Näherung zu und entspricht auch der im Abschnitt 2 vorgestellten Annahme, daß der hier untersuchte Kriechprozeß in UO_2 überwiegend durch den Nabarro-Herring-Mechanismus bestimmt ist. Die in den berücksichtigten experimentellen Untersuchungen auftretenden Kriechspannungen lagen meistens etwa zwischen 1 und 3 kp/mm^2 .

Einige Bestrahlungsversuchsergebnisse in der Literatur deuten darauf hin, daß die Kriechgeschwindigkeit von UO_2 unter Bestrahlung im Temperaturbereich von $300 - 1000^\circ\text{C}$ um Größenordnungen höher liegen kann. Sie enthalten zum Teil grobe Angaben über das Verhältnis der Kriechgeschwindigkeiten von unbestrahltem und unter Bestrahlung befindlichem UO_2 [5, 6]. Zum anderen Teil bieten sie die Möglichkeit, aus dem Aufbau von Bestrahlungsproben (u.a. Porosität, Hüllfestigkeit) und dem Verlauf ihrer Volumenänderung mit dem Abbrand die minimale Kriechgeschwindigkeit des UO_2 -Brennstoffes abzuschätzen [7, 8]. Maximalwerte für die wirkende Kriechspannung wurden dabei meistens aus der Kriechfestigkeit des Hüllmaterials abgeleitet. Im Innern von umhüllten Dispersionsbrennstoffen wurde allseitig gleiche Druckausbreitung angenommen.

Die einfach angelegten Abschätzungen sollen hier nicht im einzelnen wiedergegeben werden. Sie beruhen auf den Annahmen, daß sich die Spaltgasporen in frei schwellenden UO_2 -Teilchen unter konstantem Innendruck vergrößern, bzw. daß die Kriechgeschwindigkeit des Brennstoffes mindestens gleich der Schwellgeschwindigkeit ist. Der letzte, wichtigere Punkt bedeutet, daß die Porosität des unbestrahlten Brennstoffes für die Schwellung voll in

Anspruch genommen wird, ehe eine äußere Volumenänderung erkennbar wird; diese Annahme ist durch Gefügebilder und Dichtemessungen begründet [7, 8]. Die aus den Abschätzungen erhaltenen Kriechgeschwindigkeitswerte oder -wertbereiche sind unter Angabe der zugrundeliegenden Literaturstelle in Bild 1 eingezeichnet. Die Umrechnung auf die einheitliche Spannung von 2 kp/mm^2 erfolgte unter der Annahme, daß die Kriechgeschwindigkeit der Spannung proportional ist (s.o.). Durch lockere Schraffierung ist der Bereich angedeutet, in dem die Kriechgeschwindigkeit von UO_2 unter Bestrahlung zu erwarten ist. Zum Vergleich ist u.a. die lineare Schwellrate bei einer Abbrandgeschwindigkeit von $3 \cdot 10^{-9}/\text{s}$ (bezogen auf alle schweren Atome) eingetragen, die einer für einen Schnellen Brüter angemessenen Leistungsdichte von etwa 2 kW/cm^3 UO_2 entspricht; die Volumen-Schwellrate für die Gesamtheit der Spaltprodukte wurde mit 1% je % Abbrand angenommen.

Der Überblick in Bild 1 zeigt, daß bei Temperaturen unterhalb von 1200°C eine starke Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit von UO_2 durch Neutronenbestrahlung zu erwarten ist. Die Kriechgeschwindigkeit scheint in einem breiten Temperaturbereich von etwa 1100 bis 600°C , möglicherweise sogar bis 300°C , nur schwach von der Temperatur abzuhängen und mindestens im Intervall von $5 \cdot 10^{-6}$ bis $5 \cdot 10^{-5}/\text{h}$ zu liegen.

Über die Abhängigkeit der wirklichen Kriechgeschwindigkeit bei 2 kp/mm^2 von der Abbrandgeschwindigkeit läßt sich aus Bild 1 nichts entnehmen, weil nur minimale Werte der Kriechgeschwindigkeit eingetragen sind, die erst aus der abbrandbedingten Schwellrate abgeleitet wurden. So stammen die Meßpunkte (5), (8) und (6), (7) aus Versuchen bei Abbrandgeschwindigkeiten von etwa $3 \cdot 10^{-9}/\text{s}$ bzw. $3 \cdot 10^{-8}/\text{s}$. Einige nähere Angaben zu den Versuchsergebnissen (5, 8) deuten darauf hin, daß die hier dargestellten Kriechgeschwindigkeiten nicht nur für die in allen Fällen hohen Endabbrände ($\geq 10\%$), sondern auch für niedrige Abbrände ($< 3\%$) gültig sind.

Im folgenden werden verschiedene Mechanismen, die grundsätzlich für eine Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit in Frage kommen, bezüglich der Größenordnung und der Temperaturabhängigkeit ihres Einflusses diskutiert.

2. Einfluß verschiedener diffusionsfördernder Mechanismen auf die Kriechgeschwindigkeit unter Neutronenbestrahlung

Nach den allgemeinen Kenntnissen über das Kriechen von polykristallinen oxidkeramischen Materialien [9] kann angenommen werden, daß die Kriechgeschwindigkeit von UO_2 in dem hier interessierenden Temperaturbereich unterhalb $1200^\circ C$, bei der relativ niedrigen Spannung von 2 kp/mm^2 , durch spannungsinduzierte Diffusion bestimmt ist. Für ein überwiegendes Versetzungskriechen stehen unter diesen Bedingungen nicht hinreichend viele aktivierbare Gleitsysteme zur Verfügung. Außerdem spricht auch die durch experimentelle Ergebnisse wahrscheinlich gemachte Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit von UO_2 unter Bestrahlung (s. Abschnitt 1) gegen einen wesentlichen Einfluß des Versetzungsgleitens, weil die durch Bestrahlung hervorgerufene härtende Struktur von Versetzungsschleifen und Leerstellenclustern [z.B. 11, 12] eher eine Behinderung als eine Förderung dieses Mechanismus erwarten ließe.

~~Nach Nabarro und Herring ergibt sich durch spannungsinduzierte Diffusion ein quasi-viskoses Fließen gemäß dem Zusammenhang~~

$$\dot{\epsilon} = \frac{20 \cdot \sigma \cdot D \cdot \Omega}{G^2 \cdot k \cdot T}$$

in dem σ die äußere Spannung, D den Volumenselbstdiffusionskoeffizienten, Ω das Atomvolumen und G die Korngröße bedeutet [9]. Diese Beziehung kann bezüglich ihrer quantitativen Aussage durch das Auftreten von Korngrenzgleiten - besonders in porösem Material- und Mikrorißbildung unzutreffend werden, aber der im folgenden verwendete Zusammenhang $\dot{\epsilon} \sim D$ behält seinen Sinn unter der Annahme, daß das ebenfalls diffusionsbedingte Korngrenzgleiten unter Bestrahlung im gleichen Verhältnis beschleunigt wird, wie die Volumendiffusion.

Die folgende Abschätzung der durch diffusionsfördernde Mechanismen unter Bestrahlung bedingten Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{\text{bestr.}}$ (für $\sigma = 2 \text{ kp/mm}^2$) verwendet jeweils die Kriechgeschwindigkeit und den Diffusionskoeffizienten (ohne Bestrahlung) bei $1300^\circ C$; das ist die niedrigste Temperatur, für die zuverlässig erscheinende Werte des Volumenselbstdiffusionskoeffizienten vorliegen.

Die Diffusion von Uran-Ionen wird im Hinblick auf die sehr viel höhere Beweglichkeit der Sauerstoff-Ionen als geschwindigkeitsbestimmend angesehen. Als Mittelwert zuverlässig erscheinender Angaben für den Uran-Selbstdiffusionskoeffizienten [4] bei 1300°C wurde $D = 4,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ gewählt. Dann gilt mit $\dot{\epsilon} \sim D$

$$\dot{\epsilon}_{\text{bestr.}} / 2 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1} = D_{\text{bestr.}} / 4,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{X})$$

In dieser Beziehung ist die hier unwesentliche $1/T$ -Abhängigkeit für das strahlungsinduzierte $\dot{\epsilon}$ unberücksichtigt geblieben.

2.1 Erhöhung der Punktdefektkonzentration bei Ausheilung an festen Senken

Die im Kernbrennstoff unter Neutronenbestrahlung entstehenden Spaltfragmente hoher kinetischer Energie erzeugen durch Stöße mit Gitteratomen Frenkel-Paare (Leerstelle + Zwischengitteratom), die zum Teil nicht spontan rekombinieren und damit für eine thermische Bewegung im Gitter zur Verfügung stehen. Ihre Erzeugungsrate sei $K = K_L = K_Z$ (in Atomanteilen/s). Erfolgt die Ausheilung dieser Defekte durch Einfang an linearen festen Senken (Versetzungen), die im Gitter in einer Dichte α (in cm/cm^3) vorliegen, so stellt sich in kubischen Gittern eine Defekt-Gleichgewichtskonzentration $c_{L,Z} = K / \frac{1}{6} \alpha \cdot d^2 \cdot \nu_{L,Z}$ ein [10], wenn d der Abstand benachbarter gleicher Gitterionen und $\nu_{L,Z}$ die Sprungfrequenz einer Leerstelle bzw. eines Zwischengitteratoms (in s^{-1}) ist. Da sich der "Diffusionskoeffizient" D^* , der den Materietransport durch Bewegung der Bestrahlungsdefekte beschreibt, als

$$D^*_{L,Z} = c_{L,Z} \cdot \frac{1}{6} \cdot d^2 \cdot \nu_{L,Z} \text{ ergibt,}$$

$$\text{folgt } D^* = K/\alpha$$

für die Diffusion sowohl der Leerstellen als auch der Zwischengitteratome, wenn für beide die gleiche Senkendichte α besteht.

Zum Vergleich mit den in Bild 1 erfaßten Ergebnissen von Bestrahlungsversuchen hohen Abbrandes, wird hier eine -in Bezug auf die Versuchsbedingungen- mittlere Abbrandgeschwindigkeit

von $1 \cdot 10^{-8}/s$ zugrunde gelegt. Eigene Röntgenfeinstrukturuntersuchungen und Literaturwerte [11, 12] zeigen, daß in UO_2 mit etwa 1000 Uran-Frenkel-Paaren je Spaltung zu rechnen ist, die vorübergehend an der thermischen Bewegung im Gitter teilnehmen⁺). Durch Zwischengitteratom-Agglomeration ergibt sich schon nach sehr niedrigem Abbrand ($10^{-3}\%$) eine Versetzungsdichte von $10^{11} - 10^{12}/cm^2$, die dann nicht mehr zunimmt [11, 12]. Damit ist

$$K = 1 \cdot 10^{-5}/s, \alpha \approx 3 \cdot 10^{11}/cm^2, D^* \approx 3 \cdot 10^{-17} cm^2/s.$$

Die sich aus (α) ergebende entsprechende Kriechgeschwindigkeit unter einer Spannung von 2 kp/mm^2 ist in Bild 2 zwischen 1100 und $800^\circ C$ dargestellt ("FP, Senken"; zur Begrenzung des Temperaturbereiches s. Abschnitt 2.2).

2.2 Erhöhung der Punktdefektkonzentration bei Ausheilung durch Rekombination

Mit der Defekt-Ausheilung durch feste Senken im Gitter konkurriert die Rekombination von Leerstellen und Zwischengitteratomen. Dieser Mechanismus läßt sich im Gegensatz zur Ausheilung an festen Senken nicht in einer plausiblen groben Näherung behandeln, sondern erfordert die Auflösung des vollständigen Gleichungssystems für den stationären Gitterdefektzustand:

$$dc_L/dt = K - \nu_Z \cdot c_L \cdot c_Z - \frac{1}{6} d^2 \cdot \alpha \cdot \nu_L \cdot c_L = 0$$

$$dc_Z/dt = K - \nu_Z \cdot c_L \cdot c_Z - \frac{1}{6} d^2 \cdot \alpha \cdot \nu_Z \cdot c_Z = 0$$

$c_{L,Z}$ ist hier wieder die Konzentration, $\nu_{L,Z}$ die Sprungfrequenz von Leerstellen bzw. Zwischengitteratomen. Die drei Glieder beider Gleichungen beschreiben die Defekterzeugung sowie die Defekt-

⁺) Eine Abschätzung zeigt, daß die Frenkel-Paar-Erzeugungsrate durch Stöße schneller Neutronen in einem Schnellen Brüter in der gleichen Größenordnung liegt, wie die Erzeugungsrate durch Spaltfragmente, so daß hier diese berücksichtigt zu werden braucht.

ausheilung durch Rekombination und durch Einfang in festen Senken. In die Rekombinationsrate geht nur die Sprungfrequenz der Zwischengitteratome ν_Z ein, weil sie für die hier interessierenden Temperaturen ($\leq 1300^\circ\text{C}$) um Größenordnungen höher liegt als die Sprungfrequenz der Leerstellen.

Für die Gleichungen lassen sich Näherungslösungen für die beiden zu betrachtenden Temperaturbereiche angeben, die durch die Beziehungen $\frac{1}{6}d^2 \cdot \alpha \gg \sqrt{K/\nu_L}$ bzw. $\frac{1}{6}d^2 \cdot \alpha \ll \sqrt{K/\nu_L}$ bestimmt sind. Der Übergang zwischen beiden Bereichen liegt hier -durch die Gleichung $\frac{1}{6}d^2 \cdot \alpha = \sqrt{K/\nu_L}$ bestimmt- in der Umgebung von 725°C (Berechnung von ν_L s.u.).

Für Temperaturen oberhalb von etwa 800°C ergibt sich auch hier der Diffusionskoeffizient $D^* = \frac{1}{6}d^2 \cdot c \cdot \nu = K/\alpha$ sowohl für Leerstellen- als auch für Zwischengitterdiffusion.

Im Temperaturbereich unterhalb von etwa 650°C stimmen die Näherungslösungen für beide Diffusionskoeffizienten (f. Leerstellen- und Zwischengitterdiffusion) ebenfalls überein und haben die Form

$$D^* = \frac{1}{6}d^2 \cdot \sqrt{K \cdot \nu_L}.$$

Der Gültigkeitsbereich dieser Näherungslösungen findet seine obere Begrenzung dadurch, daß oberhalb von etwa 1100°C die Leerstellenkonzentration im Gitter in zunehmendem Maß durch thermische Leerstellen bestimmt wird. Die untere Begrenzung ergibt sich dadurch, daß die berechnete Leerstellenkonzentration bei tiefen Temperaturen im Gitter nicht mehr realisierbar ist. Sie steigt mit abnehmender Temperatur und erreicht schon bei 500°C den Wert von $4 \cdot 10^{-3}$, der nicht mehr überschreitbar sein dürfte. Im Temperaturbereich von $500 - 650^\circ\text{C}$ ist in Bild 2 ebenfalls die sich aus D^* nach (*) ergebende Kriechgeschwindigkeit eingetragen ("FP, Rekomb.").

Die Leerstellen-Sprungfrequenz ν_L , die zur Berechnung von D^* im Falle überwiegender Defektausheilung durch Rekombination bekannt sein muß, wurde berechnet als

$$\nu_L = \nu_D \cdot Z \cdot \exp(S_W/R) \cdot \exp(-Q_W/RT) ;$$

hier ist ν_D etwa die Debye-Frequenz (ca. $10^{13}/s$), Z die Koordinationszahl im Gitter, S_W die Entropieänderung und Q_W die Aktivierungsenergie für die Wanderung der vorhandenen Leerstellen. In Anlehnung an die theoretische Behandlung für kubisch-flächenzentrierte Metalle (z.B. [10]) wurde hier der Ausdruck $\nu_D \cdot Z \cdot \exp(S_W/R)$ für Uran-Leerstellen in UO_2 zu $5 \cdot 10^{14}/s$ angenommen. Für Q_W wurde der Wert 53 kcal/mol [13] gewählt.

2.3 Erhöhung der Platzwechselhäufigkeit durch "Temperaturblitze" (thermal spikes)

Für die Erzeugung der unter 2.1 und 2.2 behandelten Punktdefekte, die in einem dynamischen Gleichgewicht vorübergehend stabil sind, wird nur ein sehr kleiner Teil der bei der Uran-Spaltung freigesetzten Energie verbraucht ($< 1\%$). Der weitaus überwiegende Teil wird dagegen direkt durch Ionisierung oder durch spontane Rekombination von Frenkelpaaren in Wärme umgesetzt. Offenbar muß dieser mit außerordentlich hoher lokaler Leistungsdichte abgegebene Spaltungsenergie-Anteil in den entsprechenden Temperaturblitzen (thermal spikes) zu einer erhöhten Platzwechselhäufigkeit im UO_2 -Gitter führen, die die bei der mittleren Proben temperatur zu erwartende weit übertrifft.

Eine genaue Behandlung dieses Effektes erscheint außerordentlich schwierig. Hier soll der zu erwartende scheinbare Diffusionskoeffizient D^{**} nur durch zwei hinreichend plausible Grenzbeurteilungen eingegrenzt werden. Zuerst wird die gesamte Energieabgabe der Spaltfragmente an das Gitter durch einen Platzwechsel-"Schauer" dargestellt. Dieses Modell erhält eine gewisse Berechtigung durch die Vermutung, daß längs der Bahn der hoch ionisierten und stark ionisierenden Spaltfragmente zahlreiche Gitteratome durch Coulomb-Kräfte aus ihrer ursprünglichen Position verdrängt werden [14]. Wird nun -sehr grob- angenommen, daß die Abbrandgeschwindigkeit $10^{-8}/s$, die kinetische Energie der Spaltfragmente 170 MeV/Spaltung und der Energieaufwand je Frenkel-Paar 100eV beträgt, und daß durch Erzeugung und Rekombination von Leerstellen und Zwischengitteratomen durchschnittlich 1 Platz-

wechsel (in eine benachbarte Gitterposition) je Frenkel-Paar erfolgt, so ergibt sich eine Platzwechselhäufigkeit von $(c \cdot v)_{\text{Defekt}} = 1,7 \cdot 10^{-2}/\text{s}$. Daraus folgt ein scheinbarer Diffusionskoeffizient

$$D^{\text{xx}} = \frac{1}{6} d^2 (c \cdot v)_{\text{Defekt}} = 4,3 \cdot 10^{-18} \text{cm}^2/\text{s}.$$

Als zweites Modell der durch den lokalen Temperaturblitz nach der Uran-Spaltung geschädigten Zone wird ein für kurze Zeit geschmolzener Bereich betrachtet. Dazu wird -wieder ohne Bemühung um genauere Werte- eine einheitliche Maximaltemperatur von 3500°C (bei einer mittleren Proben-temperatur von 1000°C), eine mittlere spezifische Wärme von $0,08 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$ und eine Schmelzwärme von 20 kcal/mol angenommen. Dann ergibt sich ein Bereich von $5 \cdot 10^7$ U-Atomen/Spaltung, der etwa 10^{-11} s lang geschmolzen bleiben dürfte [15]. Wird für diese "Schmelze" ferner ein Diffusionskoeffizient von $1 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ angenommen, der etwa für Metalle dicht oberhalb des Schmelzpunktes zutrifft, so läßt sich für eine Abbrandgeschwindigkeit von $10^{-8}/\text{s}$ ein mittlerer scheinbarer Diffusionskoeffizient

$$D^{\text{xx}} = 5 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2/\text{s}$$

errechnen.

Da sich unter allseitigem Einschluß in festem UO_2 sicher keine echte Schmelze bilden kann, wird dieses Ergebnis durch Extrapolation des Diffusionskoeffizienten für festes UO_2 bis zum Schmelzpunkt kontrolliert. Wird in diesem Zusammenhang die "Lebensdauer" der auf 2800°C erhitzten Zone durch Abkühlung um 500° bei Wärmeableitung aus einem kugelförmigen Bereich im festen UO_2 definiert (bei der vorhergehenden Abschätzung wurde ein eher traubenförmiger Bereich vorausgesetzt), so ergibt sich ein Wert von ca. 10^{-9} s. Der mittlere scheinbare Diffusionskoeffizient⁺⁾ würde dann $D^{\text{xx}} = 5 \cdot 10^{-18} \text{cm}^2/\text{s}$ betragen. Die effektive Lebensdauer wird wahrscheinlich sogar länger als 10^{-9} s sein, da die für

⁺⁾ Mittelung aus den D-Werten der 2800°C -spikes und dem unbeeinflussten Anteil des UO_2 -Volumens.

D^{**} bestimmenden Fehlorderungen abschreckbar sein dürften. Dadurch ergäbe sich ein größeres D^{**} .

Aus den hier ermittelten Grenzwerten für D^{**} sind die in Bild 2 für den Fall "thermal spikes" eingetragenen Kriechgeschwindigkeiten berechnet.

2.4 Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit durch Bildung eines Versetzungsnetzwerkes

Die unter Neutronenbestrahlung gebildeten Punktdefekte -im hier interessierenden Temperaturbereich vor allem die Zwischengitteratome- agglomerieren unter Bildung von Versetzungsschleifen [11, 12]. Diese formieren sich bei zunehmender Versetzungsdichte zu einem Versetzungsnetzwerk (nach ca. 0,04% Abbrand). Das Versetzungsnetz bietet bevorzugte Diffusionswege, die zu einer erheblichen Beschleunigung der Diffusion führen müssen.

Für die Diffusion längs der Versetzungslinien ("pipe diffusion") läßt sich ein Diffusionskoeffizient D_p angeben, der folgendermaßen berechnet werden kann [16]:

Korngrenzen mit hinreichend kleinem Korngrenzwinkel lassen sich in zwei Formen beschreiben,

- a) als einheitliche Schicht der Dicke δ mit dem Korngrenzen-diffusionskoeffizienten D_b ,
- b) als ebene Anordnung von Versetzungen im Abstand d ($d = a/\sin [\theta/2]$, a Gitterebenenabstand, θ Korngrenzenwinkel) mit einem "pipe"-Querschnitt h^2 für jede Versetzung. Dann gilt

$$D_b \cdot \delta = D_p \cdot h^2/d$$

$$D_p = D_b \cdot d\delta/h^2$$

Unter Verwendung der Werte $\delta = 2a$, $d = 10a$ (entspr. $\theta = 11,5^\circ$), $h = 2a$ ergibt sich

$$D_p = 5 D_b.$$

Aus der Literatur [16] läßt sich entnehmen, daß der Korngrenzen-selbstdiffusionskoeffizient für $\theta = 10 - 15^\circ$ wahrscheinlich höchstens um den Faktor 3 kleiner ist als der Selbstdiffusionskoeffizient für Großwinkelkorngrenzen.

Der Korngrenzenselbstdiffusionskoeffizient D_b von UO_2 ist nicht bekannt. Ein Überblick über in der Literatur angegebene Vergleiche und Vergleichswerte zwischen Volumen- und Korngrenzendiffusionsgeschwindigkeit (z.B. [16, 17]) läßt es sinnvoll erscheinen, für die hier beabsichtigte Abschätzung näherungsweise anzunehmen, daß $D_{ob} \approx D_{ol}(\text{lattice})$ und $Q_b \approx 0,8 \cdot Q_1$ (Aktivierungsenergie). Dann lassen sich mit den oben angegebenen Daten ($D_1, 1300^\circ C = 4,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$, $Q_1 = 105 \text{ kcal/mol}$) D_b und $D_p \approx 2,5 D_b$ berechnen.

Der wirkliche Diffusionskoeffizient ist $D = D_p \cdot g + D_1 (1-g)$; hierin ist g das Verhältnis von gestörten Gitterplätzen (in Versetzungs-"pipes") zur gesamten Gitterplatzzahl. Für die bereits in Abschnitt 2.1 verwendete Versetzungsdichte von $3 \cdot 10^{11}/\text{cm}^2$ und Gitterplatzzahlen je Gitterebene von 4/Versetzung und $10^{15}/\text{cm}^2$ ergibt sich $g = 1,2 \cdot 10^{-3}$. Da $g \ll 1$, gilt

$$D = D_p \cdot g + D_1.$$

"Pipe diffusion" überwiegt, wenn $D_p \cdot g > D_1$. Das ist in dem betrachteten Temperaturbereich unterhalb $1300^\circ C$ der Fall. Durch Einsetzen von $D_p \cdot g$ in die Formel (*) ergibt sich die in Bild 2 als Fall "Versetzungnetzwerk" eingetragene Kriechgeschwindigkeit.

2.5 Zusätzlich mögliche Einflüsse nach hohem Abbrand (überstöchiometrischer Sauerstoffgehalt, amorphe Gefügebereiche)

Bei hohem Abbrand von UO_2 -Brennstoff ist ein Sauerstoffgradient und zumindest im Volumenbereich der niedrigeren Brennstofftemperaturen eine wesentliche Oxydation des verbliebenen UO_2 zu erwarten⁺). Sie ist hier insofern von Interesse, als die Kriech-

⁺) Diese Ansicht erscheint zwar nicht hinreichend experimentell belegt, sie wird aber als Möglichkeit in diese Betrachtungen einbezogen.

geschwindigkeit von UO_{2+x} höher liegt als für stöchiometrisches UO_2 . Sie wurde bei $1000^\circ C$ für $UO_{2,06}$ um den Faktor 10^4 , für $UO_{2,16}$ um den Faktor 10^5 erhöht gefunden. Die Aktivierungsenergie des Kriechprozesses lag bei etwa 73 bzw. 60 kcal/mol [3]. In Bild 2 ist die Kriechgeschwindigkeit für $UO_{2,06}$ eingetragen.

Bei einheitlicher Brennstofftemperatur ist eine Geschwindigkeit der Oxydation zu UO_{2+x} von $x/\text{Abbrand} \approx 0,002/\% \text{Abbr.}$ zu erwarten [6]. Sie würde nach etwa 10% Abbrand eine wesentlich erhöhte Kriechgeschwindigkeit zur Folge haben. Für die Außenzone eines UO_2 -Brennstabes mit starkem radialen Temperaturgefälle könnte das jedoch schon nach 1-2% Abbrand der Fall sein. Über den Einfluß der Gitterschäden unter Bestrahlung auf das beschleunigte Kriechen von überstöchiometrischem Urandioxid kann hier keine Aussage gemacht werden.

Abschließend soll ein weiterer Effekt nur angedeutet werden, der das Kriechen des Brennstoffes nach sehr hohem Abbrand beschleunigen könnte. Aus den Ergebnissen von Bestrahlungsversuchen hohen Abbrandes läßt sich entnehmen, daß die Spaltprodukte wenigstens teilweise aus dem UO_2 -Gitter ausgeschieden werden. Oberhalb ca. 8% Abbrand zeigen Gefügeeefekte, daß Spaltproduktausscheidungen von den Korn- und Subkorn Grenzen in die UO_2 -Körner hineinwachsen (5, 6, 18). Diese Ausscheidungen konnten auch nach sehr hohen Abbränden nicht als kristalline Phasen nachgewiesen werden. Daher erscheint die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß oxidische Spaltproduktausscheidungen amorphe Gefügebereiche bilden (18), die ein viskoses Verformungsverhalten zeigen. Für eine quantitative Abschätzung der Verformungsgeschwindigkeit in diesen Bereichen fehlen jedoch geeignete Ansatzpunkte.

3. Folgerungen

Diese Überlegungen sollten in erster Linie der Auswahl sinnvoller Versuchsbedingungen für Kriechversuche an UO_2 unter Bestrahlung dienen. In Anbetracht der Ungenauigkeit der wenigen zugrunde gelegten Versuchsergebnisse können sie noch nicht zu Aussagen wirk-

lich quantitativen Charakters führen.

Immerhin läßt sich aus den in Bild 2 dargestellten Verhältnissen folgern, daß "thermal spikes" und Bestrahlungspunktdefekte ("FP") schon bei recht niedrigen UO_2 -Brennstofftemperaturen oberhalb ca. 700°C unter einer Druckspannung von 2 kp/mm^2 zu Kriechgeschwindigkeiten führen können, die mit der linearen Schwellgeschwindigkeit durch Spaltprodukteinlagerung übereinstimmen. Damit sind die aus experimentellen Ergebnissen ermittelten Werte in Bild 1 auch theoretisch verständlich.

Daher erscheint es möglich, in Oxid-Brennstoffstäben von Schnellen Brütern bei Beginn des Abbrandes zunächst sämtliche vorhandenen Hohlräume einschließlich der Poren in den kälteren Brennstoffzonen für die Schwellung durch Spaltprodukteinlagerung verfügbar zu haben, sofern die hinreichend kriechfeste Hülle einen dauernden Druck von ca. 2 kp/mm^2 im Brennstoff auszuhalten bzw. auszuüben vermag. Diese Aussage ist grundsätzlich sehr interessant und würde bedeuten, daß das Kriechverhalten des Brennstoffes das radiale Schwellen des Brennstoffes auffangen kann, solange noch Hohlräume vorhanden sind.

Sobald solche Hohlräume als geschlossene Poren vorliegen und mit Gas gefüllt sind, treten jedoch Komplikationen auf. Die Brennstoffporen können bereits nach einem Bruchteil des angestrebten Abbrandes durch den Eintritt von Spaltgasen bei entsprechendem Innendruckaufbau gegen die Kriechverformung unter äußerem Druck stabilisiert werden. Solche Poren ständen nicht für die Kompensation des Schwellens zur Verfügung. Die technische Fragestellung muß daher auch der Möglichkeit für das Kriechen des Brennstoffes in der axialen Richtung im Brennstoffstab gelten. Im Rahmen dieser Arbeit kann hierzu nicht eindeutig Stellung genommen werden; man darf aber erwarten, daß nach Auffüllen der verfügbaren Hohlräume der Brennstoff noch axial ausweicht, sofern sich große Teile der Brennstoffsäule im "strahlungsplastifizierten" Zustand befinden.

⁺) Dieser Druck ist nicht im ganzen Brennstoffquerschnitt, sondern nur in dem "starren" äußeren Ring ($T \lesssim 1300^\circ\text{C}$) erforderlich, der keine nennenswerte thermisch bedingte Plastizität aufweist.

Die Gesamtheit der verwendeten Bestrahlungsversuchsergebnisse, die in Bild 1 wie in Bild 2 durch die entsprechenden Punkte wiedergegeben sind, kann nach dem Resultat der hier vorgelegten Überlegungen nur durch den Mechanismus der Platzwechsel in Temperaturblitzen ("thermal spikes") beschrieben werden. Diese Feststellung wird zusätzlich durch die Tatsache gestützt, daß die in Bild 1 angegebenen Kriechgeschwindigkeiten nur Mindestwerte sind. Eine Vertiefung dieser Folgerung verbietet sich zunächst mit Rücksicht auf die große Unsicherheit der Aussage über die quantitative Auswirkung der Platzwechsel in Temperaturblitzen. Auf jeden Fall läßt dieser Mechanismus im hier erfaßten Temperaturbereich (Bild 1 u. 2) auch eine relativ geringe Temperaturabhängigkeit der entsprechenden Kriechgeschwindigkeit unter Bestrahlung erwarten.

Bei der Abfassung dieses Berichtes wurde eine Arbeit bekannt, in der bereits ein Versuch zur direkten Messung der Kriechgeschwindigkeit von UO_2 unter Bestrahlung unternommen worden ist [19]. Unter den gewählten Versuchsbedingungen konnte jedoch nur eine obere Grenze der Kriechgeschwindigkeit abgeschätzt werden, die nach Umrechnung auf die in Bild 2 zugrunde gelegten Bedingungen bei $580^\circ C$ und $3,6 \cdot 10^{-6}/h$ liegt (o) und damit den Ergebnissen dieses Berichtes nicht widerspricht. Andere dort zitierte Abschätzungen sind ebenfalls in Bild 2 unter Bezeichnung ihres Ungenauigkeitsintervalles eingetragen (x). Sie liefern weitere Indizien für das beschleunigte Kriechen unter Bestrahlung.

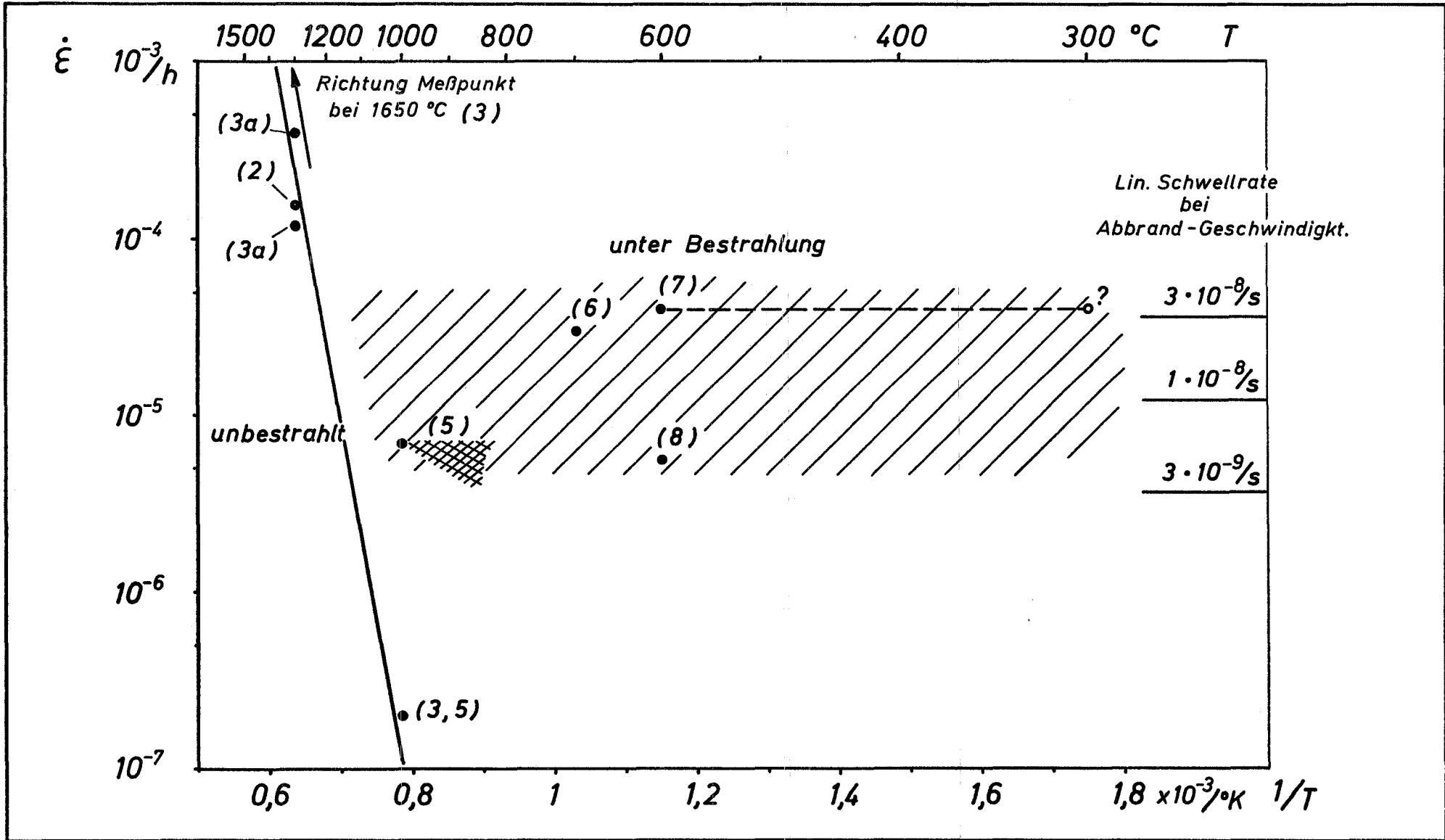
Für eine aufschlußreiche Diskussion und interessante Hinweise zu den experimentellen Ergebnissen und Annahmen, die unseren Überlegungen zugrunde liegen, danken wir Herrn J.A.L. Robertson, AECL.

Literatur

- [1] Karsten G.
Betriebsverhalten eines Brennelementstabes
KFK 700, 1967, Abschn. V
- [2] Hague J.R. u.a.
Refractory ceramics for aerospace.
A materials selection handbook.
Am. Ceramic Soc., Columbus, Ohio, 1964
- [3] Scott R., Hall A.R., Williams J.
The plastic deformation of uranium oxides
above 800°C.
J. Nucl. Mat. 1 (1959), S. 39
- [3a] Armstrong W.M., Irvine R.H., Martinson, R.H.
Creep deformation of stoichiometric uranium
dioxide.
J. Nucl. Mat. 7 (1962), S. 133
- [4] Cumming P.A., Harrop P.J.
Bibliographic review of self-diffusion in metal
oxides.
AERE-Bib. 143, 1965
- [5] Bleiberg M.L., Berman R.M., Lustman B.
Effects of high burnup on oxide ceramic fuels.
WAPD-T-1455, 1962
- [6] Childs B.G.
Fission product effects in uranium dioxide
(Review article).
J. Nucl. Mat. 9 (1963), S. 217
- [7] Barney W.K.
Irradiation effects in UO_2 at 10 to 50 % burnup
of all uranium atoms.
Progr. Nucl. Energy 3 (1961), Ser. V, S. 269

- [8] Lambert J.D.B.
The irradiation behaviour of UO_2 -stainless steel
cermets between 550 - 700°C.
Nucl. Energy (1967), S. 106
- [9] Vasilos T., Passmore E.M.
Effect of microstructure on creep mechanisms in
ceramics
in Strengthening Mechanisms - Metals and Ceramics
Syracuse University Press, Syracuse, 1966
- [10] Wechsler M.S.
Fundamental aspects of radiation effects on
diffusion-controlled reactions in alloys
ASTM Spec. Techn. Publ. Nr. 341, 1963, S. 86
- [11] Whapham A.D., Sheldon B.E.
Radiation damage in uranium dioxide
Phil. Mag. 12 (1965), S. 1179
- [12] Golyanov V.M., Pravdyuk N.F.
Behavior of thin UO_2 layers under irradiation
3rd Geneva Conf., 1964, P/338
- [13] Blank H.
Transporterscheinungen im Brennstoff
KFK 700, 1967, Abschn. VI
- [14] Noggle T.S., Stiegler J.O.
Fission fragment tracks in thin films of UO_2
ASTM Spec. Techn. Publ. Nr. 306, 1962, S. 47

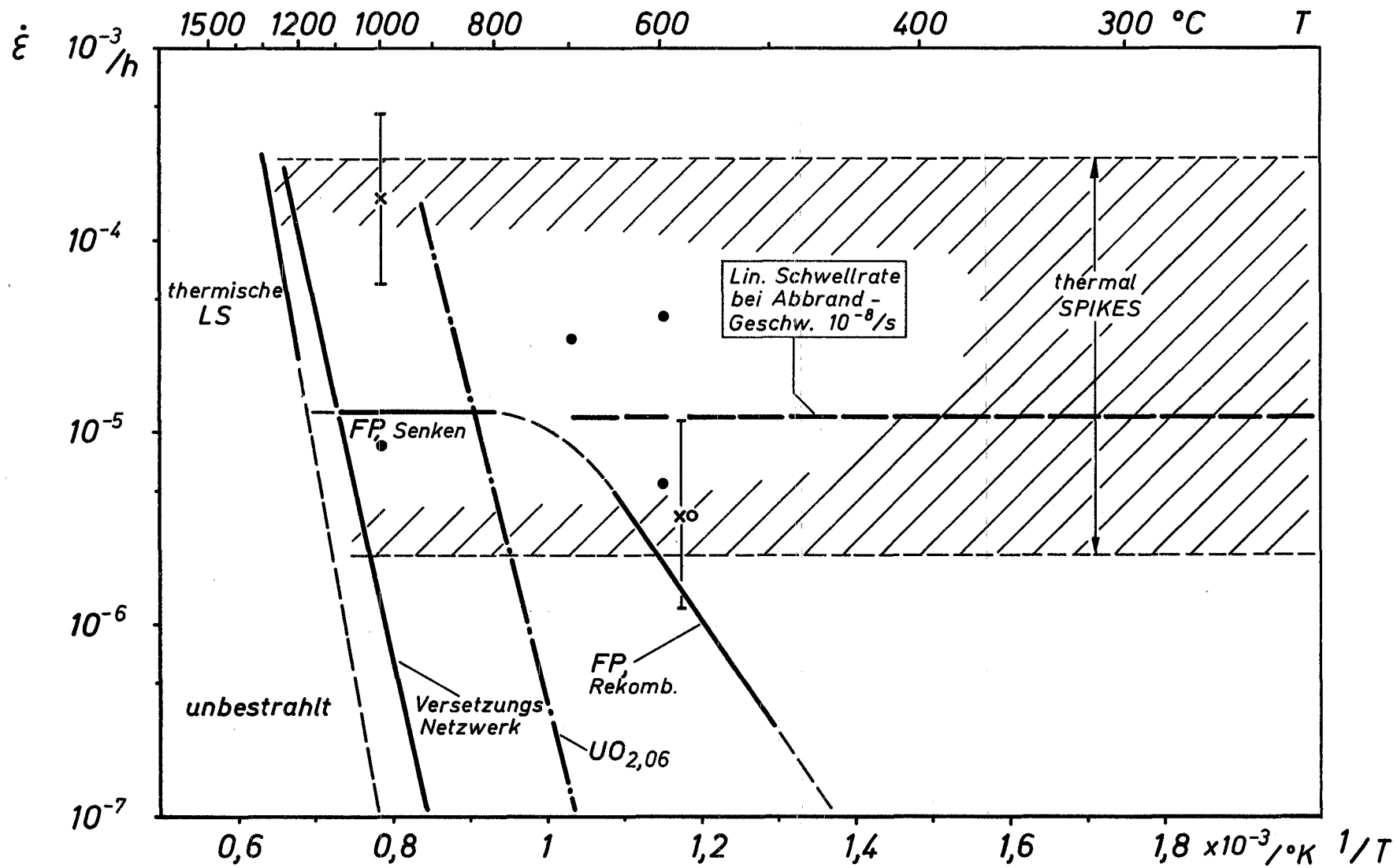
- [15] Hauser O.
Die Wirkung von Strahlung auf Festkörper -
Werkstoffe der Kerntechnik, Bd. IV
VEB Deutscher Verl. d.Wissensch., Berlin, 1963
- [16] Shewmon P.G.
Diffusion in Solids
Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1963
- [17] Linder R., Schmitz F.
Diffusion von Uran-233 in Urandioxyd
Z. Naturforschung 16a (1961), S.1373
- [18] Berman R.M.
X-ray diffraction study of irradiated fluorite type
materials
WAPD-BT-21, 1960, S.33
- [19] Germann J.D.
Analysis of in-pile creep measurements of bulk oxide
fuels (LWB-LSBR development program)
WAPD-TM-687, 1967
- [20] Wolfe A.R., Kaufman S.F.
Mechanical properties of oxide fuels (LSBR-LWB development
program)
WAPD-TM-587, 1967



D. Brucklacher
W. Dienst
F. Thümmeler

Minimale Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ von UO_2
unter Bestrahlung bei 2 kp/mm² Spannung

GfK / IMF
Karlsruhe
1968



D. Brucklacher
W. Dienst
F. Thümmeler

Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ von UO₂ unter 2 kp/mm²
Spannung für verschiedene Defekttypen unter Be-
strahlung bei einer Abbrandgeschwindigkeit v. $10^{-8}/s$

GfK / IMF
Karlsruhe
1968