

Blasenwanderung und Spaltgasabgabe aus UO₂

JOCHEN BIERSACK

 Springer

Blasenwanderung und Spaltgasabgabe aus UO_2

(Edelgase in Festkörpern, 26. Mitt.)

JOCHEN BIRSACK

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin,
Sektor Kernchemie

Eingegangen am 27. Juli 1966

Zusammenfassung. Es wird eine universelle Formel angegeben für die Geschwindigkeit von Blasen in einem Temperaturgradienten. Diese Formel wird angewendet, um die Spaltgasabgabe aus UO_2 -Zylindern infolge der Blasenwanderung zu ermitteln. In Übereinstimmung mit experimentellen Werten findet man, daß der abgegebene Bruchteil der inaktiven Gase nahezu 1 ist. Für radioaktive Gase ergeben sich jedoch Abgabewerte, die deutlich unterhalb von 1 liegen (abhängig hauptsächlich von der Temperatur und der Zerfallskonstanten). — Weiterhin wird eine Erklärung für das verschiedene starke Schwellen von keramischen und metallischen Kernbrennstoffen gegeben.

Summary. A universal formula for the velocity of bubbles in a thermal gradient is given. This formula is applied to investigate the fission gas release from UO_2 -cylinders by moving bubbles. In agreement with empirical data the fractional release is found to be close to 1 for inactive gases. However, for radioactive gases fractional release values are obtained which may lie well below 1, depending mainly on the temperature and the decay constant. — Furthermore, an explanation for the different swelling of ceramic and metallic fuels is given.

1. Blasenwanderung und Zeilenkornwachstum

1.0. Es wird hier von der Annahme ausgegangen, daß die bisher meist getrennt behandelten Vorgänge der Blasenwanderung und des Zeilenkornwachstums in zylindrischen UO_2 -Brennstäben in Wirklichkeit ein einziger Prozeß sind. Diese Annahme wurde zuvor auch schon von McEWAN und LAWSON ausgesprochen [1]. Die Vorstellung ist dabei die, daß eine (in Bewegungsrichtung stark abgeflachte) Blase in Richtung des Temperaturgradienten wandert und hinter sich einen langen Einkristall gleichen Querschnittes zurückläßt (Zeilenkorn). Der überstrichene Bereich hat dabei alle gasförmigen Verunreinigungen an die Blase abgegeben.

Die Begründung dieser Annahme beruhte im wesentlichen auf dem empirischen Material von McEWAN et al. (vgl. die Mikrofotografien in [1] und [2]). Sie wird jetzt auch durch die Theorie gestützt insofern, als das beobachtete Kornwachstum in Betrag und Richtung mit der weiter unten berechneten Blasengeschwindigkeit v übereinstimmt.

Bei stöchiometrischen UO_2 in sauerstofffreier Atmosphäre wird die Gasfreisetzung durch Blasenwanderung oberhalb von ca. 1800°C der dominierende Abgabeprozess. Die Blasenwanderung zur Stabmitte führt in kurzer Zeit zur Bildung eines zentralen Hohlraumes (Kanals), durch den die Gase das Sinter-Pellet verlassen können.

Um die Gasfreisetzung durch wandernde Blasen theoretisch zu erfassen, bedarf es primär der Kenntnis der Blasengeschwindigkeit v . Eine Blase bewegt sich im Temperaturgradienten auf Grund einer Diffusion der UO_2 -Molekel entlang der Blasenoberfläche sowie auf Grund verschieden starker UO_2 -Verdampfung an der heißen und kalten Blasenfläche. Im allgemeinen wirken beide Prozesse gemeinsam; je nach Blasengröße, Temperatur und Material kann aber ein Prozeß den anderen an Wirksamkeit weit übertreffen. Das ist der Grund, aus dem bisher verschiedene Autoren zu verschiedenen Ergebnissen hinsichtlich des Bewegungsmechanismus gelangt sind.

1.1. Ausgehend von der *Oberflächendiffusion* [3, 4] läßt sich der Blasendiffusionskoeffizient D_B und die Blasenbeweglichkeit B (die ja auf einfache Weise

durch die Nernst-Einstein-Beziehung $D_B = kT \cdot B$ verknüpft sind) ermitteln. Man erhält

$$B = \frac{1}{8\pi} \frac{D_F}{kT} \left(\frac{a_0}{b} \right)^4, \quad (1.1)$$

wo D_F den Oberflächen-Diffusionskoeffizienten und a_0 den Abstand benachbarter UO_2 -Molekel bedeuten, während b den Blasenradius bezeichnet. — Die auf die Blase wirkende Kraft ergibt sich aus $\mathbf{K} = -\text{grad } E$, wenn E die Energie des Systems Blase — Festkörper ist und der Gradient nach den Koordinaten der Blase genommen wird. Der Energieinhalt des Systems besteht im wesentlichen aus der Wärmeenergie der Festkörpersubstanz; der Energieinhalt der Gasblase und die Oberflächenenergien des Festkörpers, die sich bei einer Änderung der Blasenkoordinaten ebenfalls ändern, sind dagegen vernachlässigbar. Für die Energie des Festkörpers mit einem Blasenhohlraum am Orte \mathbf{r} erhält man unter dieser Annahme

$$E(\mathbf{r}) = E_0 - \frac{4}{3} \pi b^3 \rho c \cdot T(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

wo ρ und c die Dichte und spezifische Wärme des Festkörpers bedeuten.

Befinden sich in der Blase n Gasmoleküle, so muß im Gleichgewicht (für $b \gtrsim 100 \text{ \AA}$) der Gasdruck $n k T / \frac{4}{3} \pi b^3$ durch den Binnendruck der Oberflächenspannung $2\gamma/b$ kompensiert werden. Daraus ergibt sich der Blasenradius als Funktion der Temperatur zu

$$b = \left(\frac{3 n k T}{8 \pi \gamma} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (1.3)$$

Setzt man das in Gl. (1.2) ein, so erhält man die Energie

$$E(\mathbf{r}) = E_0 - \frac{4 \pi \rho c}{3} \left(\frac{3 n k}{8 \pi \gamma} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot T^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})$$

und daraus die Kraft $\mathbf{K} = -\text{grad } E = -dE/dT \cdot \text{grad } T$ explizit zu

$$\mathbf{K} = \frac{1}{3} \rho c b^3 \cdot \text{grad } T. \quad (1.4)$$

Diese Kraft ist dem Blasenvolumen und dem Temperaturgradienten direkt proportional. Zusammen mit Gl. (1.1) ergibt sich dann der durch die Oberflächendiffusion verursachte Anteil der Blasengeschwindigkeit

zu

$$v_F = \frac{5 \rho c D_F a_0^4}{12 k T} \frac{\text{grad } T}{b}; \quad (1.5)$$

er ist also umgekehrt proportional zum Blasenradius b .

Das steht in Einklang mit dem Ergebnis, das sich aus den Rechnungen von BARNES und MAZEY [3] gewinnen läßt, widerspricht aber der im Anhang von [4] angegebenen Beziehung von GREENWOOD und SPEIGHT, die genau genommen einen Zusammenhang $v \sim b^2$ darstellt.

1.2. Der zweite, durch Sublimation bedingte Geschwindigkeitsanteil läßt sich zurückführen auf den Transport der Dampfmolekel durch die Gasfüllung der Blase. Bei einer genaueren Analyse dieses Transportmechanismus' kommt es im wesentlichen auf den Gasdruck P innerhalb der Blase an. Zunächst muß festgestellt werden, a) ob die mittlere freie Weglänge klein gegen den Blasenradius b ist, d. h. ob die Diffusionsgleichung den Transportvorgang richtig beschreibt, und weiterhin b) in welcher Größe gegebenenfalls die Diffusionskonstante anzusetzen ist. Es soll dabei von der Annahme ausgegangen werden, daß bei den hier betrachteten hohen Temperaturen der Blasenradius sich so einstellt, daß Gasdrucke und Oberflächenspannungen im Gleichgewicht sind. Unter Vernachlässigung der kleinen Beiträge der äußeren Oberfläche und des Festkörperdampfes ergibt sich dann

$$P = P_a + 2\gamma/b, \quad (1.6)$$

wenn P_a den äußeren Druck und γ die Oberflächenspannung bezeichnet. Diese Annahme konnte bisher nur für Metalle mit Sicherheit bestätigt werden [3]. Eine experimentelle Prüfung für Ionenkristalle steht noch aus.

Die oben gestellten Fragen a) und b) lassen sich aus der Kenntnis von λ sofort beantworten. Aus dem Stoßquerschnitt σ und der Teilchendichte P/kT ergibt sich

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} P \sigma}. \quad (1.7)$$

Mit $kT \approx 3 \cdot 10^{-13}$ erg (entsprechend einer Temperatur von 2000° K), $\gamma \approx 10^3$ erg/cm² und $\sigma \approx 3 \cdot 10^{-15}$ cm² wird dann

$$\frac{\lambda}{b} = \frac{kT}{\sqrt{2} P \sigma b} \leq \frac{kT}{2\sqrt{2}\gamma\sigma} \approx \frac{1}{30} \ll 1,$$

d. h. man ist noch berechtigt, den Dampftransport durch das Gas als Diffusion aufzufassen. Für die Diffusionskonstante $D = \frac{1}{3} \bar{c} \lambda$ erhält man mit der mittleren Geschwindigkeit der Dampfmolekel $\bar{c} = \sqrt{8kT/\pi m}$ und den obigen Angaben für λ und P

$$D = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \cdot \frac{kT}{(P_a + 2\gamma/b)\sigma}. \quad (1.8)$$

Bezeichnet man mit $p(T)$ den Dampfdruck der Festkörpersubstanz und mit $N = p/kT$ die Zahl der Dampfmolekel im cm³, so wird sich unter obigen Voraussetzungen ein lineares Diffusionsprofil einstellen, wobei der Strom der Dampfmolekel durch

$$j = -D \text{ grad } N \approx -\frac{D}{kT} \frac{dp}{dT} \text{ grad } T$$

wiedergegeben wird. Da jedes durch die Blase transportierte Dampfmolekül an der heißen Blasenseite ein Volumen von a_0^3 cm³ freimacht und ein ebensolches auf der kalten Blasenseite wieder besetzt, wandert die

ganze Blase in entgegengesetzter Richtung mit der Geschwindigkeit

$$v_s = -j \cdot a_0^3 = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \frac{a_0^3}{(P_a + 2\gamma/b)\sigma} \frac{dp}{dT} \text{ grad } T. \quad (1.9)$$

Diese durch Sublimation bedingte Blasengeschwindigkeit ist bei kleinen Blasen, für die der Innendruck im wesentlichen durch die Oberflächenspannung bestimmt wird, proportional zu b ; für größere Blasen, in denen praktisch der gleiche Druck wie außen herrscht, wird sie dagegen unabhängig von der Blasengröße. Der Übergang erfolgt nach Gl. (1.6) bei einem Blasenradius $b^* = 2\gamma/P_a$, das sind ca. $2 \cdot 10^{-3}$ cm bei 1 atm, dagegen 10^{-4} – 10^{-5} cm bei den hohen Drucken (20–200 atm), die in einem eingehüllten Kernbrennstoff auftreten.

Die Blasenwanderung in Folge von Sublimation wurde bereits mehrfach in der Literatur in abweichender Form und mit anderen Ergebnissen behandelt. Generell wurde von allen Autoren der Zusammenhang (1.6) nicht berücksichtigt. Im einzelnen zeigt sich, daß MAC EWAN und LAWSON [7] die Gasfüllung der Blase völlig vernachlässigen, ROSE und FERRARI [10] der Blase eine Wasserstofffüllung von weniger als einer Atmosphäre zubilligen und DE HALAS und HORN [8] eine Gasfüllung von 1 atm Helium annehmen. Bei den hier betrachteten niedrigen Drucken sind die mittleren freien Weglängen nach Gl. (1.7) weit größer als die Blasen selbst, so daß die Anwendung der Diffusionsgleichung nicht berechtigt war. Allein die Arbeit von SPEIGHT [5] gelangt zu einem mit (1.9) vergleichbaren Resultat; hier blieb lediglich der Außendruck unberücksichtigt, so daß SPEIGHTS Ergebnis zumindest für sehr kleine Blasen, d. h. für $b \ll b^*$, gültig ist.

Für die totale Blasengeschwindigkeit v ergibt sich

$$v = v_F + v_s \quad (1.10)$$

$$= \left(\frac{5}{12} \frac{\rho}{b} \cdot \frac{c a_0^4 D_F}{kT} + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \frac{a_0^3}{(P_a + 2\gamma/b)\sigma} \frac{dp}{dT} \right) \text{ grad } T,$$

wobei — je nach Blasengröße, Temperatur und Material — der eine oder der andere Anteil stark dominieren kann*.

Generell wird eine Blase im UO_2 unmittelbar nach ihrer Entstehung aus Leerstellenagglomeraten** auf Grund des mit $1/b$ verlaufenden ersten Terms (Oberflächendiffusion) verhältnismäßig schnell wandern und mit anderen Blasen koagulieren; als begünstigender Umstand ist dabei anzusehen, daß bei so kleinen Blasen der Geschwindigkeit (1.10) noch eine starke ungeordnete (Brownische) Bewegung überlagert ist. Wächst die Blase durch Koalitionen und durch „Auswaschen“ des durchlaufenden Gitters, so wird die Bewegung zunächst geordneter und langsamer und würde bei einer erreichten Größe von $b \approx 10^{-5}$ cm praktisch zum Erliegen kommen, wenn nicht der zweite Term (Sublimation) wirksam wäre und die Blase mit zunehmender Geschwindigkeit in Richtung des Temperaturgradienten befördern würde, was letztendes zur Bildung des zentralen Hohlraums und zur Freisetzung des Gasinhaltes der Blase führt. — Hier dürfte auch die Ursache für das wesentlich geringere Schwellen keramischer Brennstoffe gegenüber den metallischen zu suchen sein. Die kleinere Wärmeleitfähigkeit keramischer Materialien (z. B. ist das Ver-

* Einige grafische Darstellungen von $v(b)$ nach Gl. (1.10) sollen in [9] für verschiedene Temperaturen und Materialien (UO_2 , U, Cu) wiedergegeben werden.

** Wie weiter oben erwähnt, wirken Leerstellenagglomerate als Edelgasfallen, d. h. sie fangen im Gitter diffundierende Spaltgase ein und geben diese mit zunehmender Größe immer seltener ans Gitter zurück.

hältnis $k_{\text{UO}_2}/k_V \approx 0,03/0,45 = 1/15$) führt zu entsprechend (15fach) vergrößerten Werten von grad T und $(T \cdot T_{\text{Rand}})$, so daß hier — im Gegensatz zu Metallen und Legierungen — die Sublimationswanderung zum Zentrum mit anschließender Gasentlassung voll wirksam werden kann. (In Metallen bleibt dagegen die Wanderung infolge von Oberflächendiffusion vorherrschend, bei der größere Blasen völlig stillgelegt werden und die beobachtete Schwellung verursachen.) — Diese Erklärung des unterschiedlichen Schwellens ist m. E. zwingender als die von GREENWOOD und SPEIGHT (in [4], Abschnitt 4) gegebene.

2. Zur Berechnung des Spaltgasaustritts aus zylindrischen Brennstoffelementen mit Zentraltemperaturen über 2100°K

2.0 In dem Fall, daß die Zentraltemperatur oberhalb von $T_1 = 2100^\circ \text{K}$ liegt, ist nach den Ausführungen des ersten Abschnittes die Gasabgabe durch Blasenwanderung zu berücksichtigen. Hier wird in einem zentralen Gebiet ($0, r_1$), in dem $T > T_1$ ist, die Blasenwanderung der dominierende Abgabeprozess, während sich gleichzeitig die Diffusionsabgabe infolge des Zeilenkornwachstums stark vermindert (D/a^2 verringert sich um Größenordnungen).

Eine genaue Theorie des dynamischen Verhaltens der Blasen (Wachstum und damit zusammenhängend die Wanderungsgeschwindigkeit) kann zur Zeit noch nicht gegeben werden. Um die Gasabgabe wenigstens näherungsweise zu beschreiben, soll hier halbempirisch vorgegangen werden, indem man eine mittlere Blasengröße den mikroskopischen Beobachtungen (etwa in [2] oder [1]) entnimmt und damit nach Gl. (1.10) die Blasen Geschwindigkeit berechnet.

In die Gl. (1.10) sind für Uranoxid die folgenden Daten einzusetzen: $\rho = 11 \text{ g/cm}^3$, $c = 0,08 \text{ cal/}^\circ \text{g}$, $a_0 = 3,4 \text{ \AA}$. Der Dampfdruck des UO_2 sollte theoretisch die Form $p(T) = A \cdot \exp(-Q/RT) \cdot T^n$ haben, wobei $n = (C_{\text{Dampf}} - C_{\text{fest}})/R > -6$ zunehmend mit steigender Temperatur sein muß*. Dies wird durch die experimentellen Dampfdruckbestimmungen von ACKERMANN [6]

$$p = 6 \cdot 10^{28} \exp(-76200/T) \cdot T^{-4} \mu\text{bar} \quad (= \text{CGS-Einheit})$$

für $T < 2000^\circ \text{K}$

und von OHSE [7]

$$p = 3,5 \cdot 10^{15} \exp(-76300/T) \mu\text{bar} \quad (2.1)$$

für $T > 2200^\circ \text{K}$

sehr gut bestätigt. — Für die Oberflächendiffusionskonstante D_F des UO_2 sind keine Meßergebnisse bekannt. Theoretisch müßte die Aktivierungsenergie $2/3$ der Verdampfungsenergie (s. o.) betragen, und der Vorfaktor D_0 in der Größenordnung von $a_0^2 \cdot \nu_D = 1,2 \cdot 10^{-15} \cdot 1,8 \cdot 10^{13} \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ liegen; man erhält also

$$D_F \approx 10^{-2} \exp(-51000/T) \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

* Zum Beispiel wird $n = -4$ bei zwei angeregten Schwingungen des UO_2 -Dampfmoleküls (Schwingungen des Urans quer zur Verbindungslinie der Sauerstoffatome); „tauen“ weitere Schwingungsmöglichkeiten auf, so steigt n weiter an ($C_{\text{fest}} = 3 \cdot 3R$).

Setzt man diese Werte in Gl. (1.10) ein, so zeigt sich, daß mit der empirisch gefundenen mittleren Blasengröße von $b \approx 10^{-3} \text{ cm}$ der erste Term (Anteil der Oberflächendiffusion) hier keinen merklichen Beitrag liefert und daher vernachlässigt werden kann. In einem zylindrischen Brennstab stellt sich bei konstanter Wärmeerzeugung Q die durch

$$\int_{T_c}^T k dT + \frac{Qr^2}{4} = 0 \quad (2.2)$$

gegebene Temperaturverteilung ein (T_c Zentraltemperatur, k Wärmeleitfähigkeit). Gl. (2.2) liefert — bei Differentiation nach T — für den Temperaturgradienten den radialen Anteil der Größe grad $T = -Qr/2k$, der in Brennelementen Werte der Größenordnung von 10^3 Grad/cm annimmt. Setzt man das in Gl. (1.10) ein und verwendet den durch Gl. (2.1) gegebenen Dampfdruck, so erhält man die Blasen Geschwindigkeit in UO_2 zu

$$v = \frac{0,7 \cdot 10^{18} \cdot \exp(-76300/T)}{(P_a + 2000/b) \sqrt{T^3}} \text{ cm/sec.} \quad (2.3)$$

In dieser Näherungsgleichung kommt die Hauptabhängigkeit von der Temperatur gut zum Ausdruck. Für den hier interessierenden Temperaturbereich $T > T_1$ ergeben sich Geschwindigkeiten von ca. 10^{-8} bis 10^{-6} cm/sec , wie sie auch experimentell gefunden wurden (vgl. etwa [8]).

2.1. Zur Berechnung der gesamten Gasabgabe durch wandernde Blasen soll modellmäßig angenommen werden, daß die Spaltgase sofort nach ihrer Bildung am Ort r von einer Blase aufgenommen und dann nach einer Laufzeit von r/v Sekunden im Zentrum freigesetzt werden. Diese Annahme entspricht den Beobachtungen, denen zufolge die Blasen in so dichter Folge das Material durchlaufen (etwa in Abständen von 10^{-2} cm), daß die Einfangzeit klein gegen die Blasenlaufzeit bleibt.

In dem genannten Modell ergibt sich für die im Abstand r vom Zentrum entstandenen Spaltgase folgender Sachverhalt: Freigesetzt ist zur Zeit t (nach der Inbetriebnahme) alles Gas, das im Zeitintervall $(0, t - r/v)$ gebildet wurde, während das später gebildete sich noch auf dem Wege befindet. Das Verhältnis von herausgeföhrt zur insgesamt gebildeten Gasmenge ergibt sich also zu

$$f(r, t) = \begin{cases} 0 & t < r/v \\ \frac{t - r/v}{t} & \text{für } t > r/v \end{cases}$$

Für den gesamten von Blasen durchlaufenen Bereich $(0, r_1)$ errechnet sich daraus der freigesetzte Gasanteil

$$F(t) = \int_0^{r_1} \left(1 - \frac{r}{vt}\right) \frac{2r dr}{r_1^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{vt}{r_1}\right)^2 \quad \text{für } t \leq \frac{r_1}{v}$$

$$F(t) = \int_0^{r_1} \left(1 - \frac{r}{vt}\right) \frac{2r dr}{r_1^2} = 1 - \frac{2}{3} \frac{r_1}{vt} \quad (2.4)$$

für $t > \frac{r_1}{v}$.

* Will man — etwa zwecks einfacherer Maschinenprogrammierung — auf die Fallunterscheidung verzichten, so bietet sich $f = \exp(-1/x^{5/4})$ als Näherung an, die den Kurvenverlauf für alle $t \in (0, \infty)$ genauer als 10% beschreibt ($x = vt/r_1$).