

KfK 2677
September 1978

Verhalten von Tritium in Zirkon und Zircaloy

Aufnahme - Diffusion - Abgabe
Literaturübersicht

H. Münzel, G.-U. Greger
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

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

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH

K E R N F O R S C H U N G S Z E N T R U M K A R L S R U H E

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 2677

PWA-Nr. 48/78

Verhalten von Tritium in Zirkon und Zircaloy

Aufnahme - Diffusion - Abgabe

Literaturübersicht

H. Münzel und G.-U. Greger

Technische Hochschule Darmstadt

Fachbereich für Anorganische Chemie und Kernchemie

Zusammenfassung

Das Verhalten von Wasserstoff in Zirkon und Zircaloy wird in Hinsicht auf Aufnahme, Diffusion und Abgabe anhand publizierter Meßergebnisse diskutiert. Sowohl die Aufnahme als auch die Abgabe des Wasserstoffs wird durch die anhaftende Oxidschicht und möglicherweise durch die Sauerstoffkonzentration im Metall wesentlich beeinflusst. Je nach Vorbehandlung der Probe ergaben sich verschiedene Aufnahme-Raten. Auch bei den Diffusionskoeffizienten weichen die publizierten Daten zum Teil erheblich voneinander ab. Dagegen ist die Übereinstimmung bei den Werten für die maximale Löslichkeit befriedigend. Die Verunreinigungen scheinen somit mehr die Beweglichkeit des Wasserstoffs als Gleichgewichtszustände zu beeinflussen.

Behavior of Tritium in Zircon and Zircaloy Uptake - Diffusion - Removal

The behavior of Hydrogen in Zircon and Zircaloy in respect to uptake, diffusion and removal is discussed using published experimental results. The uptake as well as the removal depend very much on the oxid layer at the surface of the probe and possibly also on the oxygen concentration in the metal. Accordingly, the pretreatment of the probes influences the reaction rates considerably. There are also large deviations between published diffusion coefficients, whereas the values determined for the maximum solubility agree quite well with each other. Therefore, it seems as if impurities influence mainly the mobility of the Hydrogen and not so much the equilibrium states.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Tritium-Aufnahme	4
Diffusion	10
Tritium-Abgabe	13
Literatur	23

VERHALTEN VON TRITIUM IN ZIRKON UND ZIRCALLOY

AUFNAHME - DIFFUSION - ABGABE

Eine Literaturübersicht

EINLEITUNG

In der Atmosphäre werden jährlich ca. 30×10^6 Curie Tritium durch Reaktionen der Höhenstrahlung vornehmlich mit Stickstoff erzeugt. Die daraus resultierende Dosisbelastung der Bevölkerung liegt etwa um den Faktor 100 unter dem gesetzlich erlaubten oberen Grenzwert (1). Weiterhin entstehen nennenswerte Mengen an Tritium bei der Explosion von Atombomben sowie in Kern- und Fusionsreaktionen:

- Atombomben:

Durch die in den 50er und 60er Jahren durchgeführten Atombomben-Teste ist wesentlich mehr Tritium erzeugt worden als durch die Höhenstrahlung entsteht. Die auf das Tritium zurückzuführende Personendosis wurde im Vergleich zur natürlichen Belastung um rund den Faktor 10 erhöht (1).

- Kernreaktoren:

Pro Tonne Schwermetall entstehen bei einem Abbrand von 34 Gwd etwa 700 Curie Tritium. Demnach ist z.Zt. die Gesamtbelastung der Bevölkerung durch das in Kernreaktoren erzeugte Tritium vergleichsweise sehr klein. Entsprechend der Planung über den Anstieg der Energieerzeugung in Kernreaktoren wird jedoch bereits in wenigen Jahrzehnten etwa gleichviel Tritium durch die Kernspaltung wie durch die Höhenstrahlung erzeugt werden. Weiterhin muß man hierbei natürlich beachten, daß das in Kernreaktoren erzeugte Tritium natürlich nicht gleichmäßig verteilt über die gesamte Erdoberfläche anfällt, sondern örtliche Konzentrationspitzen auftreten.

- Fusionsreaktoren:

Ein 1GW-Reaktor benötigt pro Jahr etwa $5 \cdot 10^8$ Ci Tritium, das ständige Inventar beträgt rund 10^7 Ci (2). Bei der Zerstörung einer solchen Anlage würde demnach in kürzester Zeit eine Tritium-Menge frei, die einem Drittel der natürlichen Jahresproduktion entspricht.

Aus den eben genannten Zahlen geht hervor, daß die in den Reaktoren erzeugte Tritium-Menge noch vernachlässigbar klein gegenüber der natürlichen Produktion ist, und somit spezielle Vorsichtsmaßnahmen z.Zt. nicht dringlich sind. Dagegen ist jedoch auf lange Sicht Vorsorge zu treffen, daß das künstlich erzeugte Tritium nicht oder nur in geringem Maße an die Umgebung abgegeben wird. Dazu ist es erforderlich, das Verhalten von Tritium und dessen Verteilung in den Reaktoren bzw. Kernbrennstoff-Wiederaufarbeitungsanlagen eingehend zu untersuchen, um so eine Ausbreitung gezielt und effektiv verhindern zu können.

In Leichtwasserreaktoren verbleibt etwa 50% des Tritiums in den Zircaloy-Brennelement-Hüllrohren. Es ist deshalb wichtig zu wissen, wie sich das Tritium in diesem Matrixmaterial verhält, d.h. welchen Einfluß die Umweltbedingungen auf die Aufnahme bzw. Abgabe haben. Im folgenden wird in einer Literaturstudie der heutige Kenntnisstand zu dieser Fragestellung zusammengefaßt. Ziel war dabei, eine generelle Übersicht zu geben. Eine vollständige Erfassung der Literatur wurde nicht angestrebt.

Neben dem System T/Zr ist auch im allgemeinen die Aufnahme von Wasserstoff in Zirkonlegierungen von Interesse, da bereits 10 Gew.-ppm H zur Versprödung des Materials führt (13, 24). Die vom Herstellungsprozeß her vorhandenen 20 - 100 ppm H müssen demnach zunächst durch eine Wärmebehandlung entfernt werden (13). Außerdem ist bei dem späteren Einsatz der Legierung darauf zu achten, daß keine nennenswerten Mengen an Wasserstoff aufgenommen werden können.

Wie ein kurzer Blick auf die folgenden Seiten zeigt, wird vorwiegend das System H/Zr diskutiert, obwohl eigentlich die Wechselwirkung von Tritium mit Zircaloy im Mittelpunkt des Interesses stehen sollte. Dies liegt daran, daß bislang über das System T/Zircaloy

nur wenige Publikationen vorliegen. Man sollte jedoch erwarten, daß die prozentual geringfügigen Legierungsbestandteile, wie Sn und Fe, nur wenig Einfluß auf das Verhalten der drei Wasserstoffisotope haben. So sind die Diffusionskoeffizienten für H bzw. D in Zirkon, Zircaloy 2 und Zircaloy 4 praktisch gleich (51). Über den Einfluß dieser Nebenbestandteile auf Aufnahme und Abgabe von Tritium gibt es bislang noch keine sicheren Anhaltspunkte.

Der Unterschied in der Beweglichkeit der drei Wasserstoff-Isotope sollte - wie im Abschnitt 3 noch eingehender gezeigt wird - im Vergleich zu der Unsicherheit der experimentellen Werte für die Diffusionskoeffizienten klein sein. Eine Zusammenstellung der bisherigen experimentellen Ergebnisse über die Isotopieeffekte bei der Diffusion von Wasserstoff findet sich in (3). Generell kann man für die Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten folgende Werte erwarten:

$$D_1 : D_2 : D_3 = 1 : (1/2)^{1/2} : (1/3)^{1/2} = 1 : 0,71 : 0,58.$$

D_1 , D_2 und D_3 bezeichnen die Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff, Deuterium und Tritium. Tatsächlich wurde dieses Verhältnis der Diffusionskoeffizienten bei kubisch-flächenzentriert kristallisierenden Metallen bei höheren Temperaturen auch gefunden, bei niederen Temperaturen traten jedoch Umkehrungen mit $D_1 \leq D_2$ auf. Bei kubisch-raumzentriert kristallisierenden Metallen wurden besonders bei niederen Temperaturen Werte bis zu 20 für das D_1/D_2 -Verhältnis gefunden, bei höheren Temperaturen ($\geq 200^\circ\text{C}$) nähern sich die experimentellen Ergebnisse dem Erwartungswert $2^{1/2}$. Es ist zu vermuten, daß auch bei den hexagonal dichtesten Kugelpackungen (α -Zirkon) bei erhöhten Temperaturen keine extremen Abweichungen von den genannten Erwartungswerten auftreten. Für die Diffusion in Zircaloy wurde im Temperaturbereich von 60 bis 250°C für das Verhältnis D_1/D_2 ein Wert von 1,5 gefunden (48). Die Vermutung liegt nahe, daß diese für die Systeme H/Zr und D/Zr gefundenen Ergebnisse auch auf die T-Zr-Wechselwirkung übertragbar sind. Die Untersuchungen von Ricca et al. (4, 5) zeigten, daß sich die Systeme H/Zr und D/Zr auch hinsichtlich der Löslichkeit und der Gleichgewichtsdrücke sehr ähnlich verhalten.

TRITIUM-AUFNAHME

Der Literaturzusammenstellung in dem im Jahre 1958 erschienenen Zirkon-Band des Gmelin (6) ist zu entnehmen, daß bei den Untersuchungen über die Kinetik der Wasserstoff-Aufnahme in Zirkon stark voneinander abweichende Ergebnisse erzielt wurden. So berichten z.B. Gulbransen und Andrew (7), daß H_2 ab $235^\circ C$ von Zr aufgenommen und ab $440^\circ C$ im Vakuum wieder abgegeben wird. Duktiles Zr soll nach Fitzwilliam et al. (8) ab $630^\circ C$ und geglühtes Zr-Band nach Ehrke et al. (9) erst ab $760^\circ C$ Wasserstoff aufnehmen. Dieses scheinbar erratische Verhalten verschiedener Zr-Proben hat Anfang der 50iger Jahre zu eingehenden Untersuchungen der Rate der Wasserstoffaufnahme geführt. So bestimmten Belle et al. (10) im Temperaturbereich von 250 bis $425^\circ C$ das von einer Zr-Probe bei einem H_2 -Druck von 1 bar aufgenommene H_2 -Volumen (V) in Abhängigkeit von der Zeit.

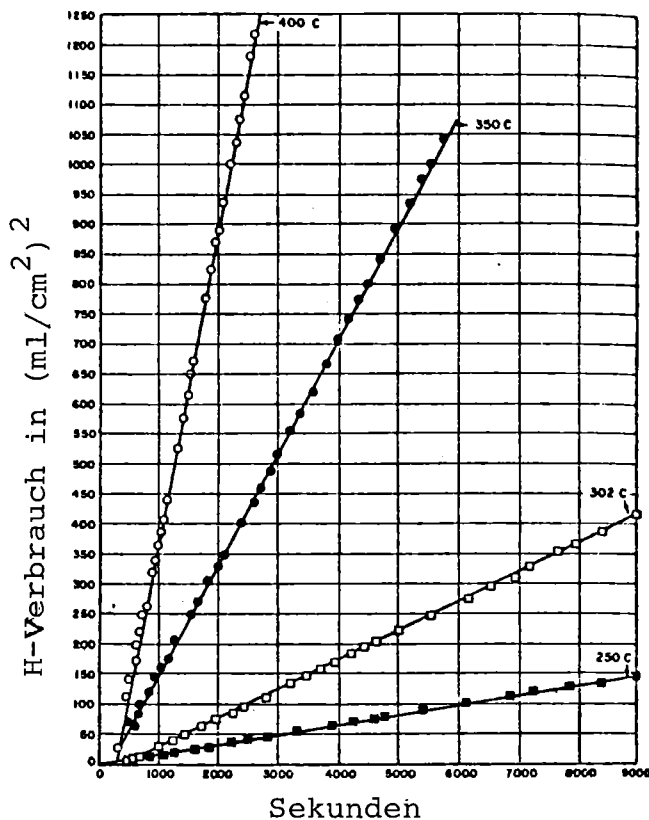


Abb. 1: Wasserstoff-Aufnahme in Zirkon für verschiedene Temperaturen (10).

Abb. 1 zeigt Beispiele für die dabei erhaltenen Ergebnisse. Nach einer kurzen Induktionsphase von einigen Minuten folgt die H_2 -Aufnahme einem parabolischen Zeitgesetz:

$$V^2 = k \cdot t$$

Wird die Zeit t in Sekunden und das aufgenommene H_2 -Volumen in $cm^3 H_2/cm^2$ -Oberfläche angegeben, so ist bei der Temperatur $t = 249^\circ C$ bzw. $424^\circ C$ die Proportionalitätskonstante k gleich $1,0 \cdot 10^{-2}$ bzw. $1,05$.

Belle et al. (10) benutzten bei ihren Untersuchungen sehr sorgfältig vorbehandelte Proben. Trotzdem erhielten sie bei einigen Experimenten Aufnahmeraten, welche offenbar erheblich höher waren als erwartet. Die Autoren weisen darauf hin, daß dies durch Risse im Material bedingt sein könnte. Daneben sind natürlich auch andere Möglichkeiten in Betracht zu ziehen. Bei der Aufnahme des Wasserstoffs in Zirkon laufen mehrere Reaktionen nacheinander ab:

- Adsorption auf der ZrO_2 -Oberfläche
- Diffusion auf der Oxid-Oberfläche
- Aufspaltung des H_2 -Moleküls
- Diffusion durch die Oxidschicht
- Übergang ZrO_2/Zr -Metalls
- Diffusion im Metall
- Bildung von Zr-H-Phasen

Welche dieser Teilreaktionen die Kinetik bestimmt, ist bislang nicht bekannt. Gulbransen und Andrew (11) zeigten, daß die Oxidschicht offensichtlich einen wesentlichen Einfluß hat. Dies ist anhand der in Abb. 2 gezeigten Kurven leicht zu erkennen. Die Probe F, bei der aufgrund der Vorbehandlung der Sauerstoff in die Metallphase eindiffundierte und somit die ZrO_2 -Schicht zumindest weitgehend entfernt wurde, nimmt Wasserstoff sehr schnell auf. Bei der Probe A ist dagegen durch einen dichten ZrO_2 -Überzug die Wasserstoff-Aufnahme erheblich gehemmt. Im Metall gelöster Sauerstoff bzw. Stickstoff beeinflussen dagegen die Aufnahmerate nur unwesentlich (11). Aus diesen Untersuchungen ergibt sich zwar in überzeugender Weise der Einfluß der Oxidschicht; welcher der in der Oxidschicht stattfindenden Teilreaktionen jedoch für diesen Einfluß verantwortlich ist, kann aus den Ergebnissen nicht abgeleitet werden.

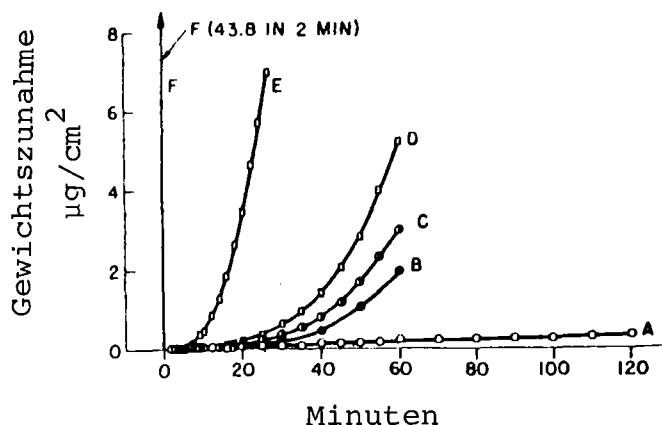


Abb. 2: Einfluß der Oxidschicht auf die Aufnahme von Wasserstoff in Zirkon (11).

A : Normale Oxidschicht auf Zr-Proben; F : Oxidschicht durch Erwärmung entfernt (Sauerstoff diffundiert in das Metall);

B bis E : Proben wie bei F vorbehandelt und nachträglich eine neue Oxidschicht aufgebracht.

Der Einfluß der Oxidschicht war auch bei einer Reihe von Korrosionsuntersuchungen zu erkennen. Hierbei wurde nicht nur der Materialabtrag, sondern auch die Aufnahme des bei der Oxidation freiwerdenden Wasserstoffs bestimmt. Das Ziel dieser Untersuchungen war, durch geeignete Vorbehandlungen die Wasserstoff-Aufnahme weitgehend zu reduzieren, um damit der Wasserstoff-Versprödung entgegenzuwirken. So zeigten Debray et al. (16), daß durch eine zusätzliche Erwärmung auf $200 - 300^{\circ}\text{C}$ vor der eigentlichen Vorbehandlung mit Dampf bei 400°C die entstandene Oxidschicht eine bessere Schutzwirkung aufweist. Weiterhin spielen Oxidationsmittel (17) und die Legierungsbestandteile (18) offenbar eine erhebliche Rolle, wenn auch zumindest bei den Legierungsbestandteilen der Mechanismus der Wirkung noch unklar ist. Durch molekularen Sauerstoff läßt sich die Wasserstoff-Aufnahme in Zircaloy 2 jedoch nicht vollständig unterdrücken (19). Dies zeigt, daß der in der Oxidschicht entwickelte Wasserstoff zumindestens zum Teil auch bei einem Überschuß des Oxidationsmittels in das Metall hineindiffundiert.

Gelöster Sauerstoff oder Stickstoff behindert zumindest im Bereich kleiner Konzentrationen ($< 0,1$ Gew.-%) die Wasserstoff-Aufnahme bei

150°C nicht (11), d.h. die Gewichtszunahme pro Zeiteinheit lag bei allen untersuchten Proben innerhalb der experimentellen Fehler.

Wie bereits erwähnt, kann die Wasserstoff-Aufnahme in mehrere Einzelreaktionen unterteilt werden: Adsorption, Diffusion in der Oxidschicht, Phasenübergang etc. In welcher Weise der Wasserstoff in der Oxidschicht vorliegt, ist nicht bekannt. In der Metallphase befindet er sich auf Zwischengitterplätzen. In der nur leicht verzerrten hexagonal dichtesten Kugelpackung des α -Zirkons gibt es pro Zr-Atom 2 Tetraeder- und 1 Octaeder-Zwischengitterplätze (4). Die maximale Löslichkeit des Wasserstoffs in Zirkon ist jedoch bereits bei einem Atomverhältnis von etwa Zr:H = 1 : 0,001 erreicht. Bei höheren Konzentrationen ist der Wasserstoff nicht mehr statistisch verteilt, sondern es bilden sich reguläre Zr-H-Strukturen aus. Die maximale Löslichkeit wurde von mehreren Autoren untersucht (s. Abb. 3). In einer Analyse der Ergebnisse kommt Kearns (20) zum Schluß (s. auch (32)), daß für den Temperaturbereich von 300 - 550°C folgende Gleichung die maximale Löslichkeit C_m des Wasserstoffs (in Gew.-ppm) sowohl in Zirkon als auch in Zirconaloy 2 und 4 beschreibt:

$$C_m = 1,2 \cdot 10^5 \exp(-4305/T) \quad T \text{ in Kelvin}$$

Die Abweichungen einiger Untersuchungen von dem durch die Gleichungen gegebenen Erwartungswert führt Kearns auf die verschiedentlich beobachtete Übersättigung (20, 25, 26) der Lösung des Wasserstoffs in Zirkon zurück. Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse (20) zeigt weiterhin, daß sich die maximalen Löslichkeiten des Wasserstoffs in Zirkon, Zirconaloy 2 und Zirconaloy 4 im Temperaturbereich von 300 - 800°C nur weniger als 10% voneinander unterscheiden.

Auch die Lösungswärmen des Wasserstoffs in den genannten Materialien sind nahezu gleich (20). Dies stimmt mit den von Erickson et al. (25) auch für andere Zirkon-Legierungen gefundenen Ergebnissen überein.

Vermutlich kann mit der o.g. Gleichung die maximale Löslichkeit mit befriedigender Genauigkeit bis zum Umwandlungspunkt des α -Zirkons (hexagonal dichteste Kugelpackung) in β -Zirkon (kubisch raumzentriertes Gitter) extrapoliert werden. Die maximale Löslichkeit in β -Zirkon

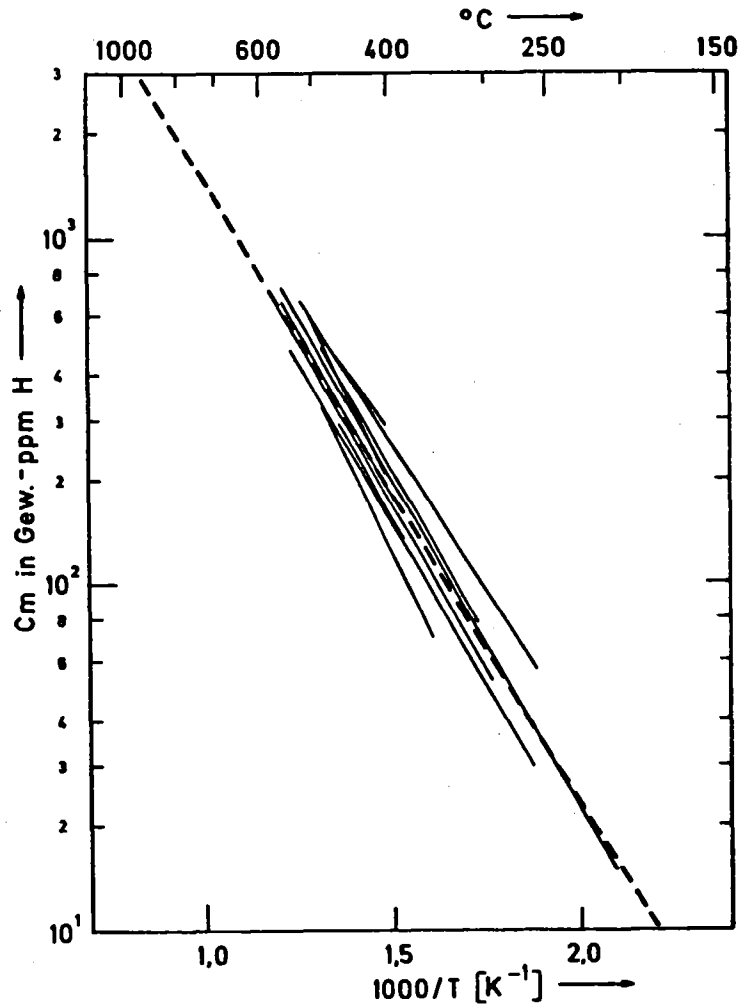


Abb. 3: Abhängigkeit der maximalen Löslichkeit von Wasserstoff in Zirkon, Zircaloy-2 und Zircaloy-4. Die Werte für die ausgezogenen Kurven wurden folgenden Publikationen entnommen:
H/Zr : (13, 14, 15, 20, 25, 38, 39, 41, 42)
H/Zircaloy-2 und -4 : (12, 20, 42, 43, 44)

Die gestrichelt eingezeichnete Kurve wurde nach der von Kearns (20) vorgeschlagenen Gleichung (s. Text) berechnet.

ist geringer als die in α -Zirkon (13). Eine Sauerstoffkonzentration von < 10 Atom-% beeinflusst zwischen 650 und 800°C die maximale Löslichkeit nur wenig (32), unterhalb 500°C geht bei hohen Sauerstoffkonzentrationen die H-Löslichkeit zurück (47). Der Einfluß von Legierungsbestandteilen auf die Löslichkeit von Wasserstoff wurde ebenfalls untersucht (20, 25, 26).

Wird die Konzentration des Wasserstoffs in dem Zirkon über die maximale Löslichkeit hinaus gesteigert, dann bilden sich Hydridphasen aus:

- γ -ZrH tetragonal
- δ -ZrH₂ kubisch flächenzentriert
- ϵ -ZrH₂ tetragonal flächenzentriert

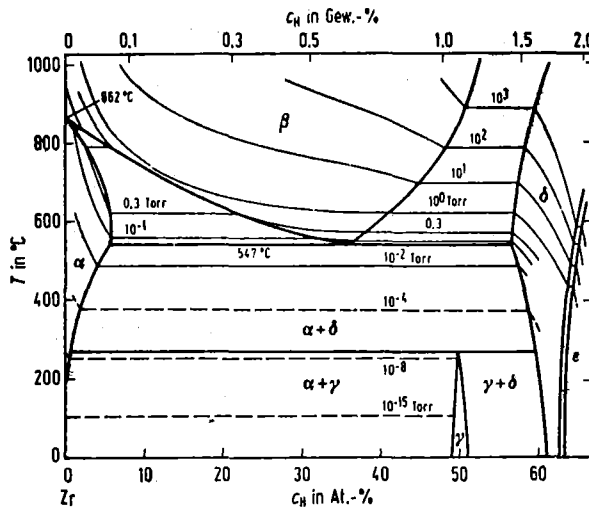


Abb. 4: Phasendiagramm für das System H/Zr (14, 32, 55, 56, 57).

Außerdem sind die Gleichgewichtsdrücke des Wasserstoffs angegeben.

In Abb. 4 ist das Phasendiagramm für das System H-Zr angegeben. Neben den Phasen sind noch die Gleichgewichtsdrücke des Wasserstoffs über dem Festkörper in dem Diagramm eingezeichnet. Diese Gleichgewichtsdrücke werden bei Diskussion der Wasserstoff-Abgabe eingehender behandelt.

Kearns (34) hat die Beständigkeit von ZrH_2 in Zircaloy 4 untersucht. Die etwa $2 \cdot 10^{-4}$ cm dicken ZrH_2 -Lamellen lösten sich beim Aufheizen auf Temperaturen über $300^\circ C$ in weniger als 300 Sekunden auf. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist durch die H-Diffusion bestimmt. Im allgemeinen erfolgt die Ausscheidung ebenfalls sehr schnell (34). Allerdings wurde bei schneller Abkühlung auch Übersättigung beobachtet (20, 25, 26).

DIFFUSION

Die Diffusion von Wasserstoff, Deuterium und Tritium in Zirkon und Zircaloy-2 wurde bereits mehrfach untersucht. Die bisher veröffentlichten Ergebnisse sind in Abb. 5 zusammengestellt. Die durchgezogenen Kurven geben den jeweils untersuchten Temperaturbereich an, die gestrichelten Kurventeile wurden durch lineare Extrapolation der Arrhenius-Geraden erhalten. Bei hohen Temperaturen stimmen die absoluten Werte der Diffusionskoeffizienten befriedigend überein. Dagegen sind erhebliche Unterschiede in den Steigungen der Geraden vorhanden. Wie die Tabelle in der Legende zu Abb. 5 zeigt, resultieren daraus erhebliche Schwankungen in der Aktivierungsenergie.

Im Bereich kleiner Temperaturen sind sowohl bei den absoluten Werten der Diffusionskoeffizienten als auch bei den Steigungen der Geraden große Abweichungen zu erkennen. Dies ist umso erstaunlicher, als mit Ausnahme der Kurven 7 (und 12) alle Werte unter Verwendung der gleichen Methode, d.h. aus experimentell untersuchten Konzentrationsgradienten ermittelt wurden. In allen Publikationen wird weiterhin auf die sehr sorgfältige Probenvorbereitung hingewiesen. Eine gesicherte Begründung für die Abweichungen wird in keiner der Publikationen gegeben. Einige Male wird jedoch darauf verwiesen, daß möglicherweise Verunreinigungen, wie Sauerstoff, Stickstoff oder Legierungsbestandteile, die Diffusion beeinflussen könnten. Kearns (51) hat jedoch keine Unterschiede im Diffusionskoeffizient für Wasserstoff in Zirkon, Zircaloy-2 und Zircaloy-4 gefunden. Kaltverformung und Korngröße beeinflussen die Diffusion ebenfalls nicht (51). Dies stimmt mit der Beobachtung von Cupp et al. (50) überein, daß die Diffusion längs der Korngrenzen vernachlässigt werden kann. Dagegen scheint die Diffusion parallel zur C-Achse des

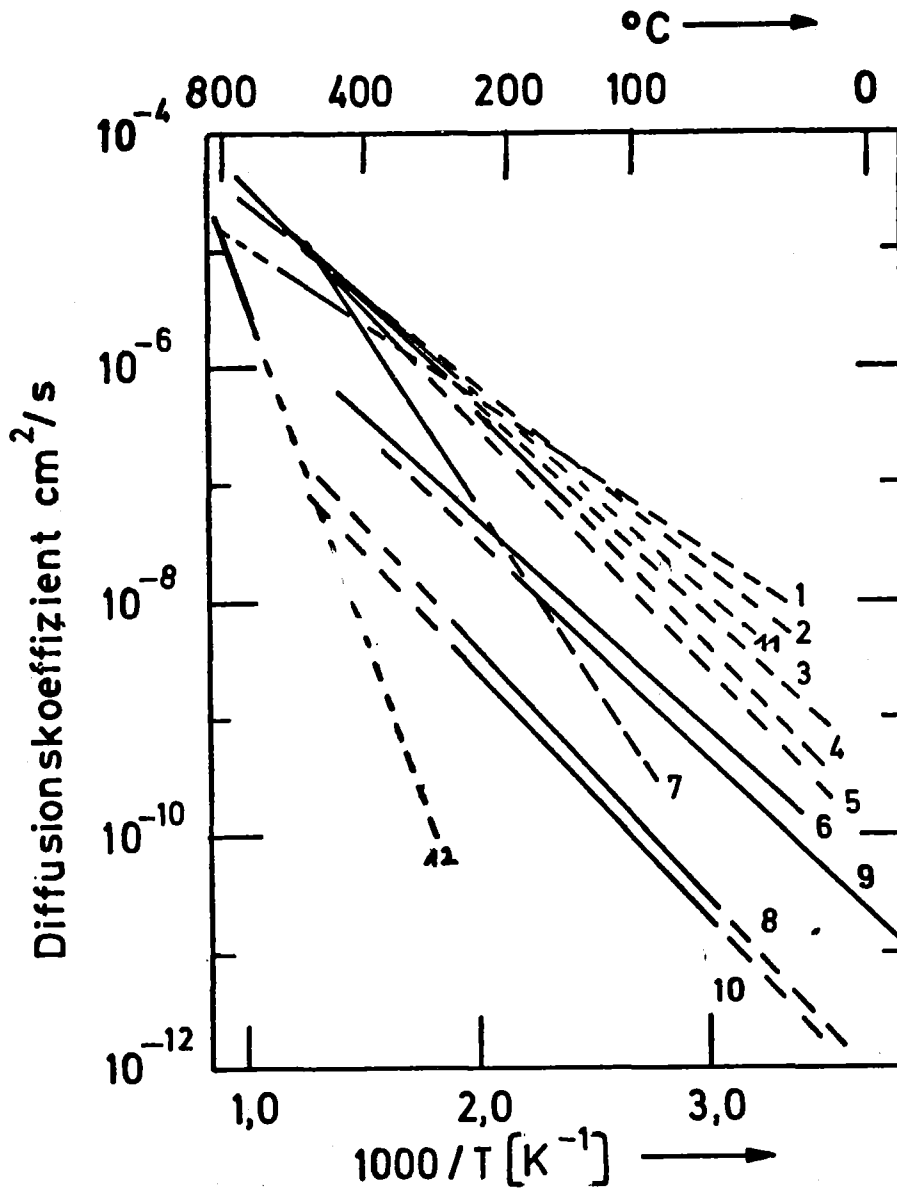


Abb. 5: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Temperatur

Kurve	Autor	Zitat	Jahr	Isotop	Material	Aktivierungsenergie kJ/mol
1	Schwartz +	(15)	54	H	Zirkon	23,9
2	Mallett +	(13)	57	H	Zirkon	29,6
3	Saważzky	(12)	60	H	Zircaloy-2	35,1
4	Cupp +	(50)	62	T	Zirkon	38,0
5	Kearns	(51)	72	H	Zirkon, Zirconaloy 2+4	44,5
6	Austin +	(49)	74	T	Zircaloy-2	35,6
7	Mazzolai +	(53)	76	H	Zirkon	
8	Gulbransen +	(48)	54	H	Zirkon	47,8
9	Elleman +	(54)	74	T	Zircaloy-2	
10	Gulbransen	(48)	54	D	Zirkon	47,8
11	Someno	(52)	60	H	Zirkon	
12	Mallett +	(13)	57	H	Zirkon	92

Kristallgitters schneller zu verlaufen als senkrecht dazu. Kearns (51) fand für das Verhältnis: $1 < D_{\parallel}/D_{\perp} < 2$.

Für das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff und Deuterium fanden Gulbransen und Andrew (48) den Wert $D_1/D_2 = 1,5$. Dies stimmt gut mit dem sich aus dem Frequenzfaktor ergebenden Erwartungswert von $\sqrt{2}$ überein. Für Tritium sollte sich danach ein Diffusionskoeffizient von $D_3 = 3^{-1/2} \cdot D_1$ ergeben. Es ist deshalb zu vermuten, daß die Abweichungen zwischen den experimentell für Tritium bestimmten Diffusionskoeffizienten (s. Kurve 4, 6 und 9 in Abb. 5) und den Werten für D_1 nur zu einem kleinen Teil durch den Isotopie-Effekt bedingt sind.

Mazzolai et al. (53) benutzten den Gorsky-Effekt um die Beweglichkeit von Wasserstoff in Zirkon zu ermitteln. Die von diesen Autoren erhaltene Temperatur-Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ist als Kurve 7 in Abb. 5 eingezeichnet. Bei 600°C stimmen die Ergebnisse gut mit den von anderen Autoren bestimmten Werten überein. Dagegen ist die Neigung der Kurve erheblich steiler. Daraus ergibt sich eine Aktivierungsenergie von etwa 70 KJ/Mol. Mazzolai et al. (53) vermuten, daß die Abweichung von dem generellen Trend bei höheren Temperaturen auf Oberflächeneffekte zurückzuführen sind. Diese Effekte sollten die durch die Bestimmung des Konzentrationsgradienten erhaltenen Ergebnisse beeinflussen, während der Gorsky-Effekt davon unabhängig ist.

Daß Vorgänge an der Oberfläche wichtig sind, vermutete auch Sawatzky (12). Die von ihm durch Ausgasung bestimmten Diffusionskoeffizienten (Kurve 12 in Abb 5) sind deutlich kleiner als die anderen Werte. Auch die Aktivierungsenergie ist mit 92 KJ/Mol ungewöhnlich hoch (s. Legende zu Abb. 5). Austin et al. (49) haben das Konzentrationsprofil für Tritium in Zircaloy-2-Proben untersucht. Ursprünglich war das Tritium in einer relativ dünnen Oberflächenschicht enthalten. Nach einer Wärmebehandlung der Probe ergab sich die in Abb. 6 gezeigte Verteilung. Man erkennt deutlich, daß die Konzentration in der Oberflächenschicht erheblich höher als in den darunterliegenden Schichten ist. Demnach muß eine starke Affinität zwischen Sauerstoff und Wasserstoff in der äußeren Schicht vorhanden sein (s. auch nächsten Abschnitt).

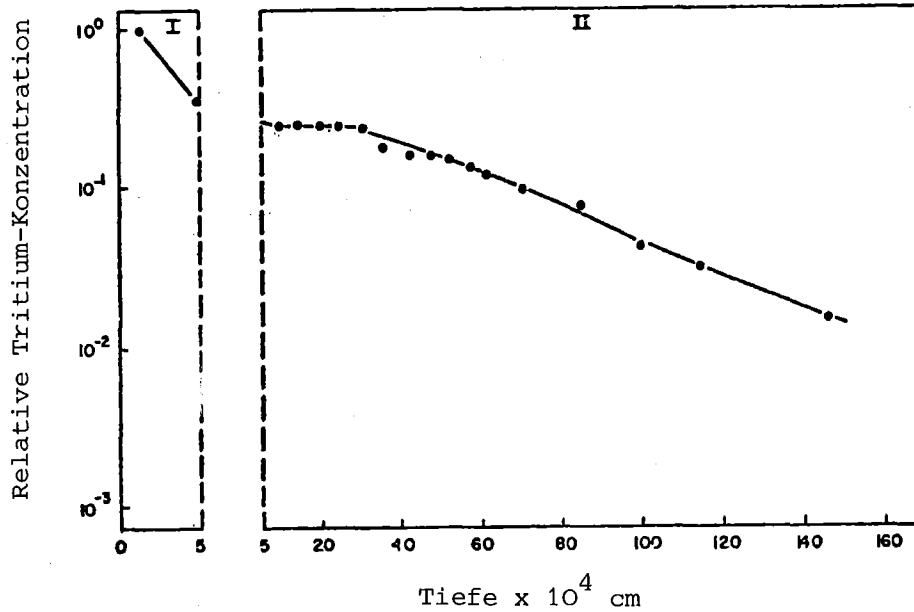


Abb. 6: Tiefenverteilung von Tritium in einer Zircaloy-2-Probe, welche für 200 Sekunden auf 200°C erhitzt wurde (49). Man beachte die Expansion der Abszissen-Skala bei kleinen Tiefen.

Die sich durch Thermodiffusion unter Berücksichtigung der ZrH_2 -Ausscheidung ergebenden Wasserprofile wurden von Sawatzky (58) untersucht.

TRITIUM-ABGABE

Zwischen der Wasserstoffkonzentration im Festkörper und in der Gasphase stellt sich ein Gleichgewicht ein. Im ersten Teil dieses Abschnittes wird zunächst aufgezeigt, wie groß diese maximal mögliche Konzentration in der Gasphase, d.h. der Gleichgewichtsdruck p , ist. Im zweiten Teil wird dann die Kinetik der Wasserstoff-Abgabe diskutiert.

Hohe Wasserstoffkonzentration

Die sich für höhere Wasserstoffkonzentrationen, d.h. $H/Zr \geq 0,01$, ergebenden Gleichgewichtsdrucke sind in dem Phasendiagramm in Abb. 4 eingezeichnet. Die daraus abgeleiteten Isobaren sind in Abb. 7 dargestellt. Weitere Untersuchungen über die sich bei hohen Wasserstoffkonzentrationen einstellenden Gleichgewichtsdrucke wurden von Morton et al. (27), Hall et al. (22), Edwards et al. (23) und Libowitz (29) durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit des Zersetzungsdruckes von

δ -ZrH₂ bestimmten Gulbransen et al. (14), Ells et al. (32) sowie Beck (33). Nach Morton et al. (27) ist der Gleichgewichtsdruck für Deuterium etwa um den Faktor 4 höher als der für Wasserstoff. Kaltverformung um 80% hat keinen Einfluß auf den Gleichgewichtsdruck (20).

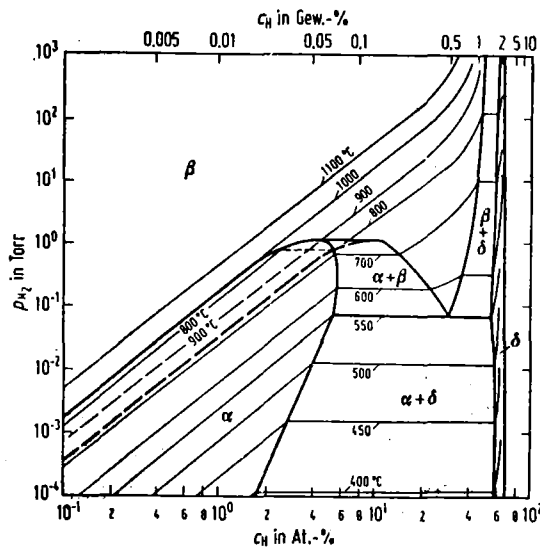


Abb. 7: Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes p von der Zusammensetzung der festen Phase für das System H/Zr (14, 32, 55; Abb. aus (40)).

Der Gleichgewichtsdruck wird durch gelösten Sauerstoff erhöht (22, 28, 30). Nach Martin und Rees (35) ist dies darauf zurückzuführen, daß der auf Oktaeder-Zwischengitterplätzen sitzende Sauerstoff (36) benachbarte Tetraeder-Zwischengitterplätze im α -Zirkon blockiert und diese damit nicht mehr für Wasserstoff-Atome verfügbar sind.

Wasserstoff-Konzentrationen unter 0,01 Atom-%

Nach Sieverts gilt für die Abhängigkeit des Wasserstoff-Gleichgewichtsdruckes p von der Zusammensetzung C der festen Phase bei kleinen Konzentrationen folgende Gleichung

$$C/p^{1/2} = k_S = A e^{-B/RT}$$

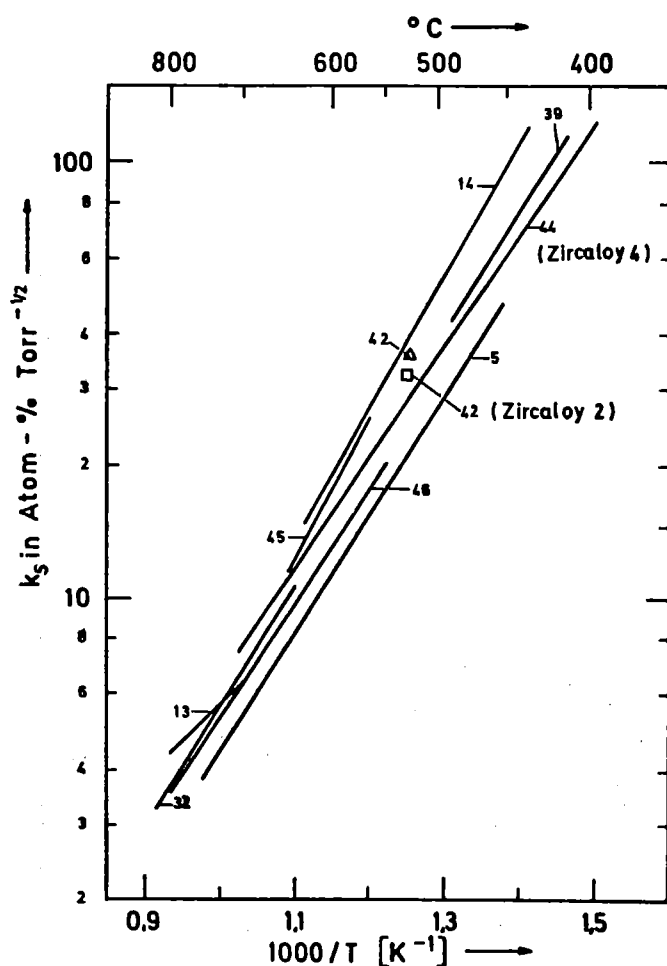


Abb. 8: Abhängigkeit der Sieverts'schen Konstante k_s von der Temperatur. Die Zahlen verweisen auf die Literaturzitate.

In Abb. 8 sind die von verschiedenen Autoren gefundenen Werte für die Sieverts'sche Konstante k_s in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Übereinstimmung der Werte im Bereich zwischen 400 und 800°C ist befriedigend.

Ricca et al. (4, 5) haben sowohl das System H/Zr als auch das System D/Zr untersucht. Dabei ergab sich, daß die Sieverts'sche Konstante k_s für D/Zr im Temperaturbereich 450 bis 750°C nur um etwa 2% größer ist als die für H/Zr ermittelte Konstante. Man kann deshalb annehmen, daß der in Abb. 8 gegebene Mittelwert auch als gute Näherung für die Sieverts'sche Konstante für die Systeme T/Zr und T/Zircaloy benutzt werden kann.

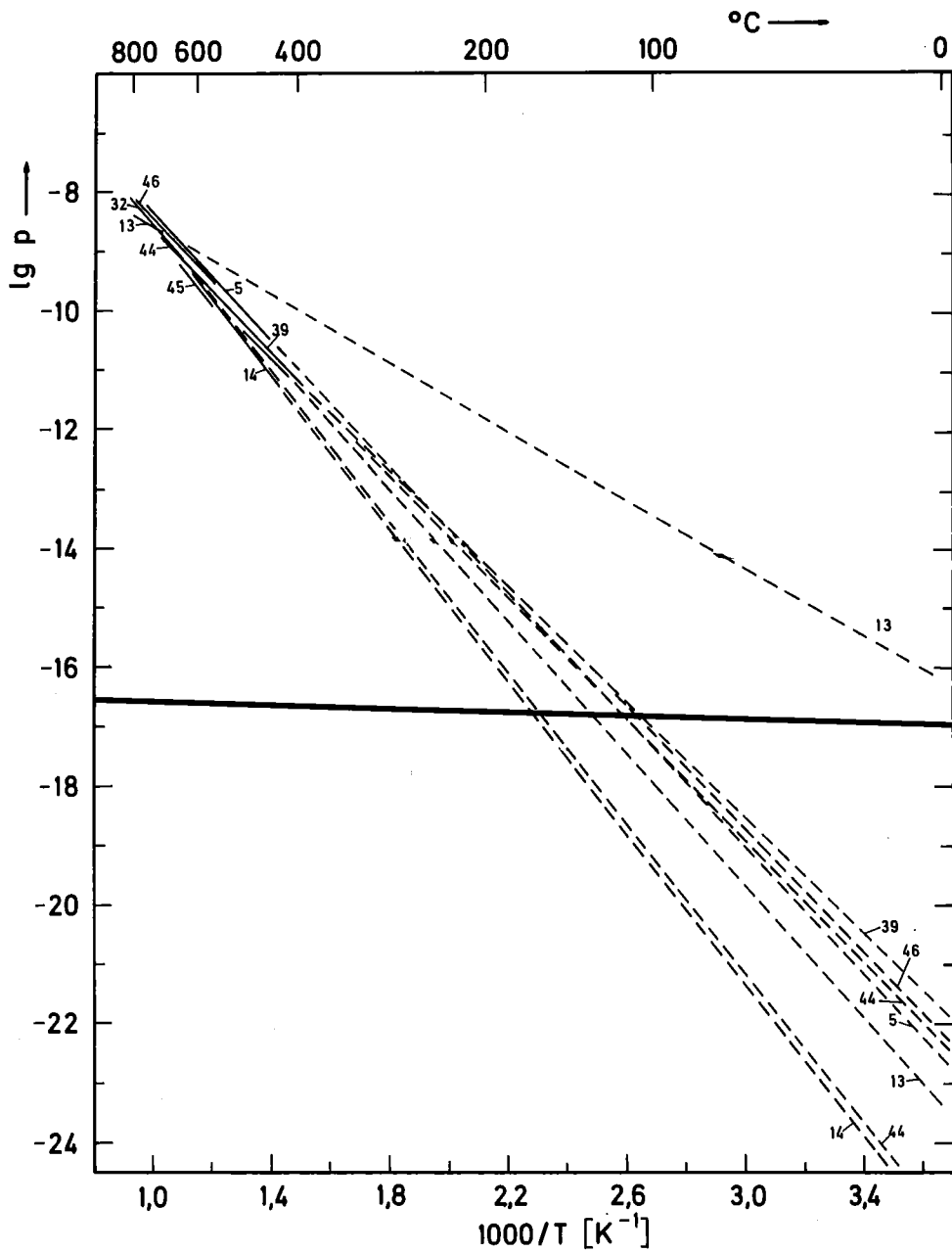


Abb. 9: Gleichgewichtsdrucke (in Torr) für eine Wasserstoffkonzentration von 0,1 Gew.-ppm. Die gestrichelten Geraden wurden durch Extrapolation der experimentellen Werte (s. Abb. 8) erhalten. Die Zahlen verweisen auf die Literaturzitate. Die nahezu horizontale Gerade bei etwa 10^{-17} Torr stellt den in der Strahlenschutzverordnung festgelegten oberen Grenzwert dar.

Nach Anderko et al. (37) ergibt sich aus der in der Strahlenschutzordnung festgelegten Maximalkonzentration folgender oberer Grenzwert für den Tritiumpartialdruck in der Atmosphäre:

$$p \leq 7,5 \cdot 10^{-15} \left(1 + \frac{\theta}{273}\right)$$

θ ist die Lagertemperatur in °C. Für die Tritium-Konzentration in bestrahlten Zircaloy-Brennelementhülsen schätzten Anderko et al. (37) einen Wert von 0,1 Gew.-ppm ab. Benutzt man diese Konzentration, so ergeben sich aus der in Abb. 8 gezeigten Sieverts'schen Konstanten die in Abb. 9 dargestellten Gleichgewichtsdrucke. Bei der Extrapolation der Geraden auf niedrigere Temperaturen ergeben sich erhebliche Unsicherheiten von mehreren Größenordnungen. Ein Vergleich mit der erlaubten Konzentration zeigt jedoch, daß bei niedrigeren Lagertemperaturen trotz der sich durch die Extrapolation ergebenden Unsicherheit keine Bedenken gegen eine "normale" Lagerung der Hülsen bestehen. Allerdings wurde bei dieser Abschätzung von der Annahme ausgegangen, daß das Tritium in der Atmosphäre nur als HT-Molekül vorliegt. Ob das Tritium durch Oxidation oder durch einen in der Oxidschicht katalysierten Austausch mit der Luftfeuchtigkeit auch als HTO an die Atmosphäre abgegeben wird, muß noch experimentell untersucht werden.

In Abb. 10 ist die Temperaturabhängigkeit der Sieverts'schen Konstante für einige α - und β -Zirkon-Proben, die sich in der Sauerstoff-Konzentration wesentlich voneinander unterscheiden, dargestellt (13). Zunächst erkennt man, daß für eine gegebene H-Konzentration der Wasserstoff-Gleichgewichtsdruck für β -Zirkon erheblich kleiner ist als sich durch Extrapolation aus dem Temperaturverlauf bei α -Zirkon ergibt. Mit steigender Sauerstoff-Konzentration nimmt der H-Gleichgewichtsdruck bei β -Zirkon erheblich zu. Dies entspricht dem bei hohen Wasserstoffkonzentrationen beobachteten Trend (s. o.). Bei α -Zirkon nimmt dagegen der H_2 -Gleichgewichtsdruck für ein vorgegebenes H/Zr-Verhältnis mit steigender Sauerstoff-Konzentration deutlich ab (s. Abb. 10). Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, daß bei kleinen H-Konzentrationen genügend Tetraeder-Zwischengitterplätze frei sind und der blockierende Effekt durch den Sauerstoff sich nicht mehr bemerkbar machen kann. Der Anstieg der Lösungswärme von Wasserstoff in α -Zirkon um

2,1 kJ/g-Atom (13) pro 0,1 Gew.-% Sauerstoff zeigt sogar, daß eine anziehende H-O-Wechselwirkung im Zr-Gitter auftreten muß, welche bei den kleinen Konzentrationen sichtbar wird.

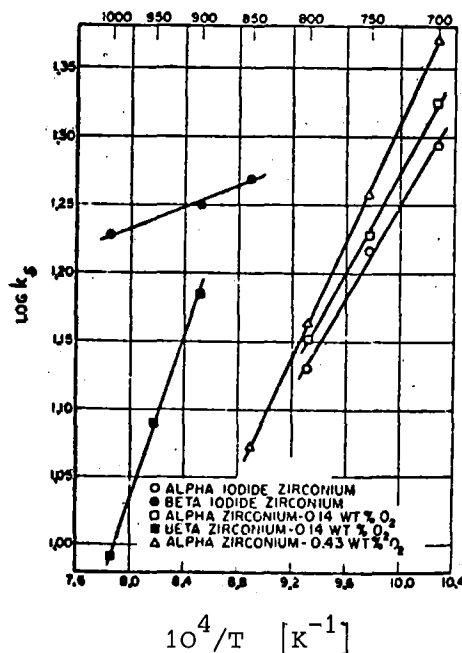


Abb. 10: Temperaturabhängigkeit der Sieverts'schen Konstante k_s (in Gew.-ppm H/(10^{-3} Torr)) für α - und β -Zirkon (13). Die Sauerstoff-Konzentration ist in Gew.-% (WT %) angegeben.

Im Abschnitt Diffusion wurde bereits gezeigt, daß die sich aus Ausgasungsversuchen (12) ergebenden Diffusionskoeffizienten (s. Kurve 12 in Abb. 5) wesentlich kleiner sind als die in anderen Untersuchungen erhaltenen Werte. Die Abgaberraten sind dementsprechend wesentlich kleiner als man aufgrund der Beweglichkeit des Wasserstoffs in Zirkon erwarten würde. Dies ist anhand der in Abb. 11 dargestellten Ergebnisse von Austin et al. (49) gut zu erkennen. Die obere ausgezogene Kurve gibt die Erwartungswerte für den an die Umgebung abgegebenen Anteil des in der Probe enthaltenen Tritiums wieder. Danach sollten bei 262°C in 100 Sekunden in der Zircaloy-Probe (\varnothing 1,27 cm) nur noch etwa 25% des Tritiums enthalten sein. Tatsächlich werden jedoch selbst bei 380°C in einem Tag (86400 Sekunden) nur 1,4‰ des Tritiums abgegeben.

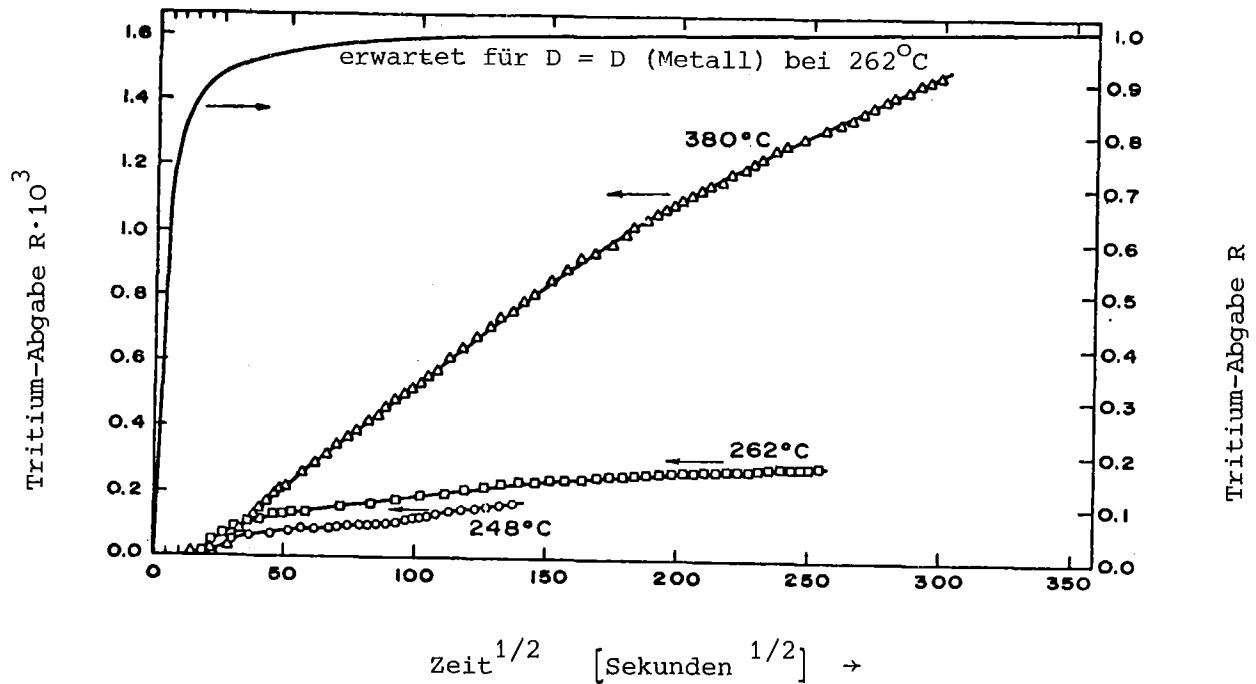


Abb. 11: Abhängigkeit des aus einer Zircaloy-2-Probe (\varnothing 1,27 cm) abgegebenen Tritium-Anteils (R) von der Zeit und der Temperatur (49).

Austin et al. (49, s. auch 59, 60 61, 62) versuchen die geringe Abgaberate durch ein 2-Schichten-Modell zu beschreiben. Aufgrund der von ihnen bestimmten Tritium-Tiefenprofile (s. Abb. 6) nehmen sie an, daß eine dünne Oberflächenschicht vorhanden ist (vermutlich ZrO_{2-x}), welche einen wesentlich kleineren Diffusionskoeffizienten als metallisches Zirkon besitzt. In Abb. 12 sind die für einige Oxidschichten bestimmten Diffusionskoeffizienten angegeben. Die Autoren vermuten, daß die Streuung der Werte durch Risse in der Oxidschicht bedingt sind. Insgesamt liegen die Werte um 8 Größenanordnungen unter den Diffusionskoeffizienten im Metall.

Ein Beispiel für die nach dem 2-Schichten-Modell zu erwartende Tritium-Abgabe ist in Abb. 13 (obere Kurve) eingezeichnet. Die experimentell gefundenen Werte folgen dem zu erwartenden Trend bis etwa 14 Stunden, danach verlaufen die beiden Kurven völlig verschieden. Nach dieser Zeit sollte sich die Diffusion des Tritiums aus den tiefen Schichten bemerkbar machen, was in den Rechnungen zu dem steilen Anstieg in der Tritium-Abgabe führt. Dieser Anstieg wird experimentell nicht beobachtet. Bei längeren Ausheizversuchen

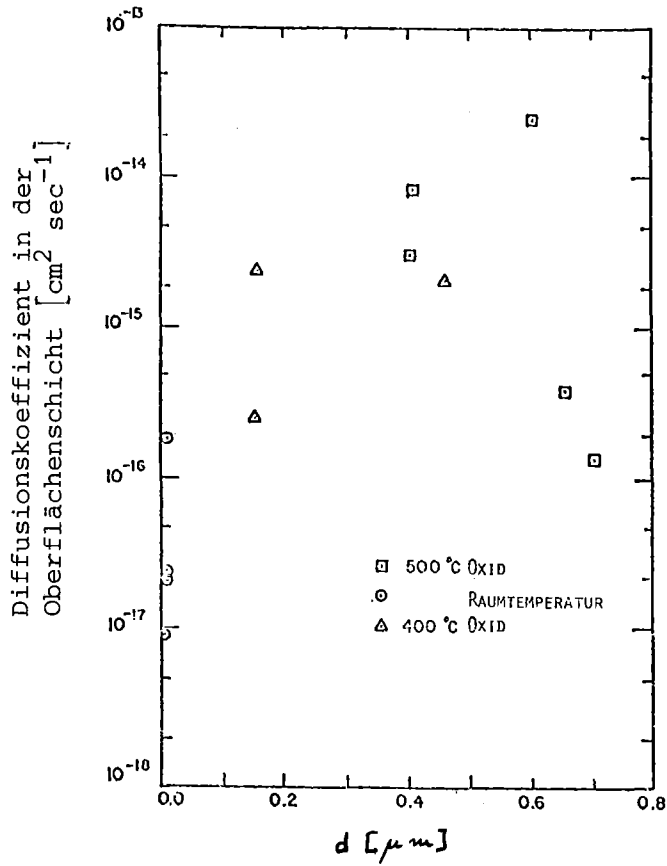


Abb. 12: Tritium-Diffusionskoeffizient für die Oberflächenschicht auf Zircaloy-2 in Abhängigkeit von der Schichtdicke d (59). Versuchstemperatur 380°C

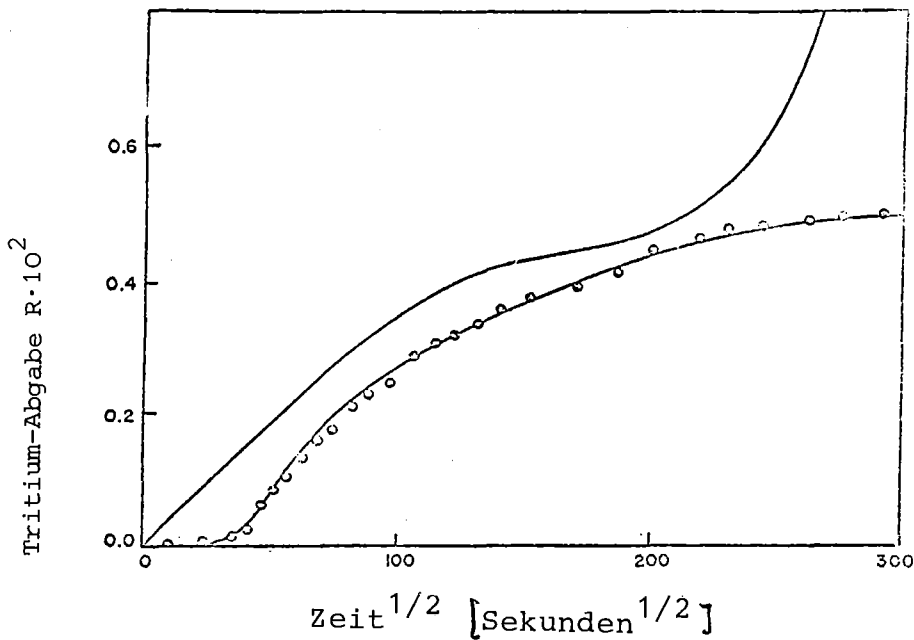


Abb. 13: Abhängigkeit des aus einer Probe (Ø 1,27 cm) abgegebenen Tritium-Anteils R von der Zeit. Versuchstemperatur 380°C. Die ober Kurve (ohne Punkte) zeigt den nach dem 2-Schichten-Modell erwarteten Verlauf. Die experimentell ermittelten Werte sind als Punkte eingetragen (59).

geht die Abgaberate auf nahezu 0 zurück (s. Abb.14), wobei die Höhe des abgegebenen Anteils offensichtlich von der Ausheiztemperatur abhängt.

Das der abgegebene Tritium-Anteil asymptotisch einem von den Versuchsbedingungen abhängigen Grenzwert zustrebt, wurde auch von Greger und Kunz (63) beobachtet. In Abb. 15 sind einige der von ihnen erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Die Kurven C und D zeigen Ergebnisse von Ausgasversuchen, bei denen als Trägergas Argon benutzt wurde. Verwendet man Wasserstoff als Trägergas, so ist die Abgabe deutlich erhöht (Kurven A und B). Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, daß die aktiven Zentren in der Oxidschicht weitgehend durch Wasserstoff abgesättigt wurden und somit das Tritium nicht mehr zurückgehalten wird.

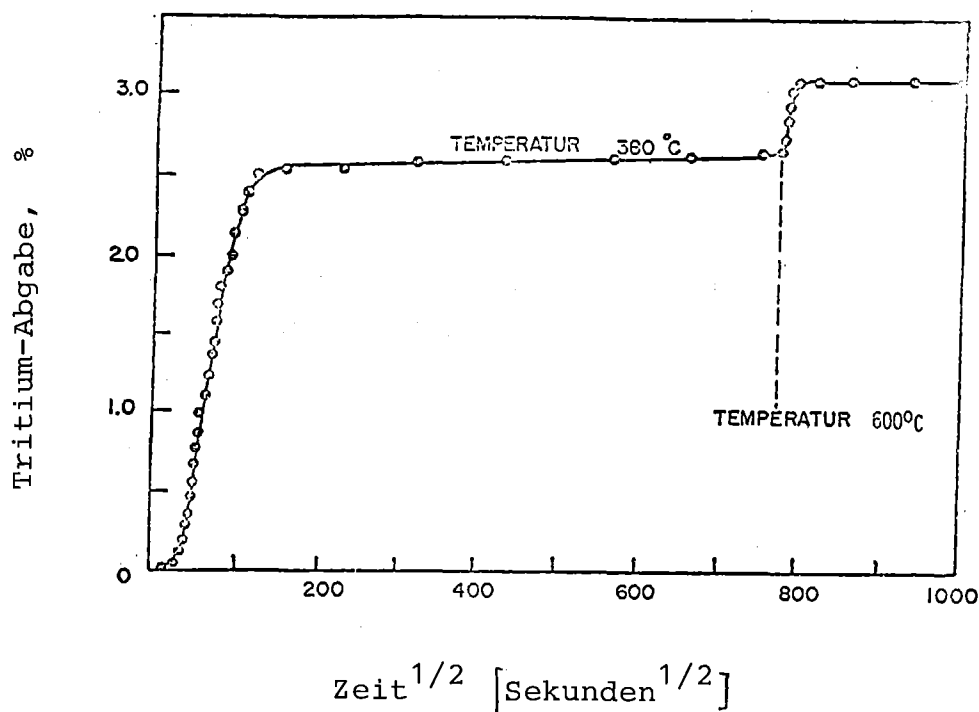


Abb.14 : Tritium - Abgabe in Abhängigkeit von der Ausheiz - Temperatur (59).

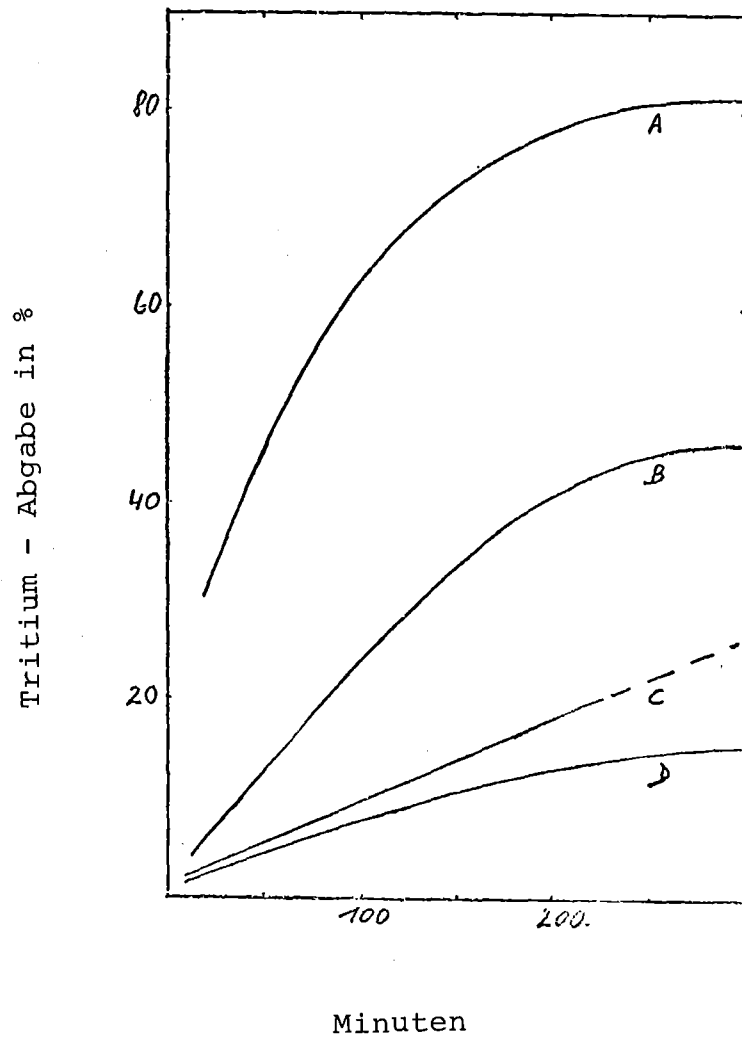


Abb. 15: Tritium-Abgabe aus verschiedenen Zirkon-Proben bei einer Ausheiztemperatur von 900°C (63).
Kurven A und B: Wasserstoff als Trägergas
Kurven C und D: Argon als Trägergas

Literatur

- 1) H. Schnez, M. Laser, E. Merz:
Jül.-1099-CT (1974)
- 2) J.E. Draley, S. Greenberg:
Int. Meeting on the Techn. of Controlling Thermonuclear
Fusion Exp., Austin, Texas, 1972
- 3) J. Völkl, G. Alefeld:
"Hydrogen Diffusion in Metals", in "Diffusion in Solids",
ed. A.S. Nowick, J.J. Burton; Academic Press, New York, 1975
- 4) F. Ricca:
J. Phys. Chem. 71 (1967) 3632
- 5) F. Ricca, T.A. Giorgi:
J. Phys. Chem. 71 (1967) 3627
- 6) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie:
Zr-Band;
Verlag Chemie, Weinheim, 1958
- 7) E.A. Gulbransen, K.F. Andrew:
J. Metals 1 (1949), 515
- 8) J. Fitzwilliam, A. Kaufmann, C. Squire:
J. chem. Phys. 9 (1941) 678
- 9) L.F. Ehrke, C.M. Slack:
J. appl. Phys. 11 (1940) 129
- 10) J. Belle, B.B. Cleland, M.W. Mallett:
J. Electrochem. Soc. 101 (1954) 211
- 11) E.A. Gulbransen, K.F. Andrew:
J. Electrochem. Soc. 101 (1954) 348
- 12) A. Sawatzky:
J. Nucl. Mat. 2 (1960) 62

- 13) M.W. Mallet, W.M. Albrecht:
J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 142
- 14) E.A. Gulbransen, K.F. Andrew:
Trans. AIME 203 (1955) 136
- 15) C.M. Schwartz, M.W. Mallett:
Trans.A.S.M. 46 (1954) 640
- 16) W. Debray, L. Stieding, U. Rösler:
J.Electrochem.Techn.4 (1966) 113
- 17) E. Hillner:
USAEC-Report WAPD-TM-411 (1964)
- 18) J.N. Wanklyn, D.R. Silverster, J. Dalton, N.J.M. Wilkins
UKAEA-Report AERE-R 3768 (1961)
- 19) J.N. Wanklyn:
J.Electrochem.Techn.4 (1966) 81
- 20) J.J. Kearns:
J.Nucl.Mat. 22 (1967) 292
- 21) J.H. De Boer, J.D. Fast:
Rec. trav. chim. 55 (1936) 350
- 22) M.N.A. Hall, S.L.H. Martin, A.L.G. Rees:
Trans. Faraday Soc. 41 (1945) 306
- 23) R.K. Edwards, P. Levesque, D. Cubicciotti:
J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 1307
- 24) E. Gebhardt, F. Thümmeler, H.D. Seghezzi:
Reaktorwerkstoffe, Teil I,
Teubner, Stuttgart, 1964
- 25) W. Erickson, D. Hardie:
J. Nucl. Mater. 13 (1964) 254

- 26) G. Slattery:
J.Inst. Metals 95 (1967) 43
- 27) J.R. Morton, D.S. Stark:
Trans. Faraday Soc. 56 (1960) 351
- 28) M.W. Mallett, E.M. Barrody, H.R. Nelson, C.A. Papp:
J. Electrochem. Soc. 100 (1953) 103
- 29) G.G. Libowitz:
J. Nucl. Mat. 5 (1962) 228
- 30) R.K. Edwards, P. Levesque:
J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 1312
- 31) Y. Mishima, S. Ishino, S. Nakajima:
J. Nucl. Mat. 27 (1968) 335
- 32) C.E. Ells, A. McQuillan:
J. Inst. Metals 85 (1957) 89
- 33) R.L. Beck:
Trans. ASM 55 (1962) 542
- 34) J.J. Kearns:
J. Nucl. Mat. 27 (1968) 64
- 35) S.L.H. Martin, A.L.G. Rees:
Trans. Faraday Soc. 50 (1954) 343
- 36) B.Holmberg, T. Dagerhamn:
Acta Chem. Scand. 15 (1961) 919
- 37) Anderko, Leistikow, Schanz: Privatmitteilung
- 38) L. Espagno, P. Azou, P. Bastien:
Comptes Rendus 248 (1959) 2003
- 39) W.H. Erickson:
J. Electrochem. Techn. 4 (1966) 205

- 40) P. Paetz, F. Sperner in:
"Gase und Kohlenstoff in Metallen",
ed. E. Fromm, E. Gebhardt; Springer-Verlag, Berlin, 1976
- 41) T.B. Douglas:
J. Amer. Chem. Soc. 80 (1958) 5040
- 42) G. Östberg:
J. Nucl. Mat. 5 (1962) 208
- 43) R. Westerman:
J. Nucl. Mat. 18 (1966) 31
- 44) A. Pebler, E.A. Gulbransen:
Privatmitteilung an J.J. Kearns (20)
- 45) L.D. La Grange, L.J. Dykstra, J.M. Dixon, U. Merten:
J. Phys. Chem. 63 (1959) 2035
- 46) D. Hardie:
J. Nucl. Mat. 17 (1965) 88
- 47) C. Roy:
J. Nucl. Mat. 13 (1964) 275
- 48) E.A. Gulbransen, K.F. Andrew:
J. Electrochem. Soc. 101 (1954) 560
- 49) J.H. Austin, T.S. Elleman, K. Verghese:
J. Nucl. Mat. 51 (1974) 321
- 50) C.R. Cupp, P. Flubacher:
J. Nucl. Mat. 6 (1962) 213
- 51) J.J. Kearns:
J. Nucl. Mat. 43 (1972) 330

- 52) M. Someno:
Nippon Kinzoku Gakkaishi 24 (1960) 249; zitiert in (53)
- 53) F.M. Mazzolai, J. Ryll-Nardzewski:
J. Less-Common Met. 49 (1976) 323
- 54) T.S. Elleman, K. Verghese:
J. Nucl. Mat. 53 (1974) 299
- 55) W.M. Mueller, J.P. Blackledge, G.G. Libowitz:
Metal Hydrides; Academic Press, New York, 1968
- 56) M. Moore, W. Young:
J. Nucl. Mat. 27 (1968) 316
- 57) S. Mishra, K.S. Sirarama Krishnan, M.K. Asundi:
J. Nucl. Mat. 45 (1972) 235
- 58) A. Sawatzky:
J. Nucl. Mat. 2 (1960) 321
- 59) P.M. Abraham, J. Davis, C.W. Pennington, T.S. Elleman,
K. Verghese:
ORO-3508-9 (1973)
- 60) P.M. Abraham, J. Austin, J. Davis, E. Driscoll,
K. Starr, T.S. Elleman, K. Verghese:
ORO-3508-8 (1972)
- 61) J.H. Austin, T.S. Elleman, K. Verghese:
J. Nucl. Mat. 48 (1973) 307
- 62) T.S. Elleman, K. Verghese:
J. Nucl. Mat. 53 (1974) 299
- 63) G.-U. Greger, W. Kunz:
Privatmitteilung