

**Spannungsinduzierte
Wasserstoffumlagerung
in Brennstabhüllrohren
während längerfristiger
Zwischenlagerung
(SPIZWURZ)**

**Spannungsinduzierte
Wasserstoffumlagerung
in Brennstabhüllrohren
während längerfristiger
Zwischenlagerung
(SPIZWURZ)**

Abschlussbericht

Aleksandra Rezchikova (GRS)
Robert Kilger (GRS)
Jürgen Sievers (GRS)

Mirco Große (KIT)
Juri Stuckert (KIT)
Mikhail Kolesnik (KIT)
Sarah Weick (KIT)
Michel Herm (KIT)

September 2025

Anmerkung:

Das diesem Bericht zugrunde liegende Eigenforschungsvorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMUKN) unter dem Förderkennzeichen RS1586A und 1501609B von der GRS und dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT) durchgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der GRS und dem KIT.

Der Bericht gibt die Auffassung und Meinung der GRS und des KIT wieder und muss nicht mit der Meinung des BMUKN übereinstimmen.

Deskriptoren

Brennlement, Bündelversuch, Hüllrohr, Hydrid, Kriechen, Versprödung, Wasserstoff, Zwischenlagerung

Kurzfassung

Zur Simulation des Verhaltens von Brennelementen in Transport- und Lagerbehältern unter Bedingungen der längerfristigen Zwischenlagerung wurden im Rahmen des SPIZWURZ-Verbundvorhabens vom KIT ein Brennstab-Bündelversuch und Einzeleffektversuche durchgeführt sowie von der GRS bestehende Rechencodes anhand der experimentellen Ergebnisse und eines internationalen Benchmarks qualifiziert und erprobt.

Die durchgeführten Einzeleffekt-Experimente liefern ein umfassendes Bild über die Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffaufnahme, Mikrostruktur und mechanischem Verhalten von Zirkonium-Hüllrohren unter verschiedenen thermischen und mechanischen Bedingungen, relevant für die trockenen Zwischenlagerungsphasen. Neutronenradiographie und Trägergasheißextraktion ermöglichen eine detaillierte Charakterisierung der wasserstoffinduzierten Veränderungen im Material.

Im SPIZWURZ-Bündeltest wurden drei verschiedene Hüllrohrmaterialien mit jeweils zwei unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen und zwei verschiedenen Stabinnendrücken verwendet. Zusammen mit den axialen und radialen Temperaturgradienten im Bündel liefert der Versuch eine Vielzahl an Materialzuständen. Im Rahmen der Nachuntersuchungen des SPIZWURZ-Bündels wurden starke Unterschiede im Kriechverhalten der untersuchten Hüllrohre und der Hydrid-Umorientierung festgestellt. Im experimentellen Aufbau wurde Verbesserungspotential identifiziert, das in künftigen Untersuchungen berücksichtigt werden soll.

In diesem Zusammenhang wurden Benchmark-Aktivitäten zum SPIZWURZ-Bündeltest initiiert, um die Modellierung des Kriechverhaltens und des Wasserstoffverhaltens in den bestehenden *Fuel-Performance-Codes* zu vergleichen. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die aktuell verfügbaren Modellierungsansätze eine solide Fähigkeit besitzen, das Kriechverhalten von unbestrahlten Zry-4 und DX D4-Hüllrohren unter Bedingungen, die für die Trockenlagerung relevant sind, ausreichend genau vorherzusagen. Die Ergebnisse zeigen jedoch deutlich, dass Kriechmodelle, welche für Zry-4 validiert wurden, nicht unmittelbar auf andere Hüllrohrmaterialien übertragbar sind. Die Simulationsansätze zum Wasserstoffverhalten liefern eine breite Spanne an Ergebnissen, die teils mit den experimentellen Trends übereinstimmen, aber gelegentlich auch erheblich abweichen. Insgesamt sind bei den entsprechenden Modellansätzen noch Verbesserungen erforderlich.

Abstract

To simulate the behavior of fuel elements in transport and storage casks under conditions of long-term interim storage, KIT conducted a fuel rod bundle test and single effect tests within the SPIZWURZ joint project, and GRS qualified and tested existing calculation codes based on the experimental results and an international benchmark.

The single effect experiments conducted provide a comprehensive picture of the interactions between hydrogen uptake, microstructure, and mechanical behavior of zirconium cladding tubes under various thermal and mechanical conditions, relevant to the dry intermediate storage phases. Neutron radiography and carrier gas hot extraction enabled a detailed characterization of the hydrogen-induced changes in the material.

In the SPIZWURZ bundle test, three different cladding materials were used, each with two different hydrogen concentrations and two different internal rod pressures. Combined with the axial and radial temperature gradients within the bundle, the test yielded a wide range of material states. During follow-up investigations of the SPIZWURZ bundle, significant differences in the creep behavior of the tested cladding tubes and in hydride reorientation were observed. In the experimental setup, potential improvement was identified, to be considered in future investigations.

In this context benchmark activities for the SPIZWURZ bundle test were initiated to compare the modeling of creep behavior and hydrogen behavior in existing fuel performance codes. In summary, the currently available modeling approaches have a solid ability to predict the creep behavior of unirradiated Zry-4 and DX D4 cladding tubes with sufficient accuracy under conditions relevant to dry storage. However, the results clearly show that creep models validated for Zry-4 are not directly transferable to other cladding materials. The simulation approaches for hydrogen behavior provide a wide range of results, some of which are consistent with the experimental trends but occasionally deviate significantly. Overall, improvements are still needed in the corresponding modeling approaches.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----|
| Kurzfassung | I |
| Abstract | III |
| Inhaltsverzeichnis | V |
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Zielsetzung | 2 |
| 1.2 Arbeitsprogramm und Berichtsstruktur..... | 3 |
| 2 Stand des Wissens | 5 |
| 3 Bestimmung der Dehnung des Hüllrohrs an einem Segment eines abgebrannten und trockengelagerten Brennstabs | 11 |
| 3.1 Material und Methoden | 11 |
| 3.1.1 Kernbrennstoff und Bestrahlungshistorie | 11 |
| 3.1.2 Präparation des Kernbrennstoffsegments..... | 13 |
| 3.1.3 Aufschluss des Kernbrennstoffs..... | 13 |
| 3.1.4 Laser-Scan Mikrometer..... | 13 |
| 3.2 Ergebnisse und Diskussion..... | 15 |
| 4 Einzeleffektuntersuchungen | 17 |
| 4.1 Untersuchungen zum Materialverhalten unter Wasserstoff | 17 |
| 4.1.1 Zugtests..... | 17 |
| 4.1.2 Häretest..... | 20 |
| 4.2 Wasserstoffdiffusion in axialer Richtung | 21 |
| 4.2.1 Probenmaterial | 21 |
| 4.2.2 Wasserstoffbeladung | 23 |
| 4.2.3 Neutronenradiographie | 29 |
| 4.2.4 Metallographie und lichtmikroskopische Untersuchung..... | 33 |
| 4.3 Wasserstoffdiffusion in Umfangrichtung..... | 34 |
| 4.4 Wasserstoffdiffusion unter elastischer Spannung..... | 40 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.5 | Einfluss der Korngröße auf Wasserstoffdiffusion und EBSD | 47 |
| 4.6 | Zirkonium Einkristalluntersuchungen | 54 |
| 5 | Bündelversuch..... | 57 |
| 5.1 | Experimentelle Aspekte | 57 |
| 5.2 | Der Bündeltest zur Simulation der Langzeit-Trockenlagerung | 61 |
| 5.3 | Ergebnisse der Untersuchungen des Bündels nach dem Test..... | 63 |
| 5.3.1 | Kriechverhalten..... | 64 |
| 5.3.2 | Hydridmorphologie..... | 67 |
| 6 | Modellierung der Hydridmorphologie | 71 |
| 7 | SPIZWURZ-Benchmark | 73 |
| 7.1 | SPIZWURZ Benchmark Teil 1 – Hüllrohrkriechen..... | 75 |
| 7.1.1 | Modellierungsansätze zum Hüllrohrkriechverhalten | 75 |
| 7.1.2 | Kriechgesetze in TESPA-ROD..... | 77 |
| 7.1.3 | Analyse und Interpretation der Benchmark-Ergebnisse | 84 |
| 7.2 | SPIZWURZ-Benchmark Teil 2 – Hydrid-Reorientierung..... | 90 |
| 7.2.1 | Modellierungsansätze für das Wasserstoffverhalten | 91 |
| 7.2.2 | Analyse und Interpretation der Benchmark-Ergebnisse zum Wasserstoffverhalten | 93 |
| 8 | Zusammenfassung und Schlussfolgerungen..... | 107 |
| | Literaturverzeichnis..... | 111 |
| | Abbildungsverzeichnis..... | 125 |
| | Tabellenverzeichnis..... | 131 |

1 Einleitung

Während des Einsatzes von Brennstäben im Reaktor lagert sich Wasserstoff in den Hüllrohren ein, der zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der als Hüllrohrmaterial genutzten Zirkoniumlegierungen führen kann. Hierbei haben speziell die während des Betriebes und der Zwischenlagerung gebildeten Hydridausscheidungen einen negativen Effekt auf das Materialverhalten. Die spannungsbedingte Umorientierung der Hydride von Umfangsrichtung zu radialer Ausrichtung sowie die Anreicherung von Wasserstoff im Spannungsfeld vor Riss spitzen führen zu einer Versprödung des Materials.

Insbesondere im Verlauf der verlängerten Zwischenlagerung von bestrahlten Brennelementen in Transport- und Lagerbehältern kann es durch spannungsindizierte Umorientierung von Hydriden in Brennstabhüllrohren oder durch chemische Wechselwirkungen an der Hüllrohr-/Brennstoffgrenzfläche zu einer erhöhten Sprödbruchempfindlichkeit bei mechanischen Belastungen bis zu nachfolgendem Hüllrohrversagen bei Handhabungsvorgängen bzw. Transporten kommen /ESK 15/. Neben der Versprödung des Hüllrohrmaterials können weitere lokale Effekte auftreten, wie z. B. der verzögerte Hydrid-Bruch (Delayed Hydride Cracking, DHC), bei dem Risse im Material trotz unterkritischer Belastung bis zum Hüllrohrversagen weiterwachsen. Während es viele phänomenologische Studien zum Thema DHC gibt /IAE 10/, scheitert bisher eine mechanistische Modellierung am nicht quantifizierten Einfluss mechanischer Spannungen auf Diffusion und Löslichkeit von Wasserstoff im Zirkoniumgitter.

Das in diesem Vorhaben untersuchte qualitative und quantitative Verständnis der Wasserstoffdiffusion auf makro- und mikroskopischer Ebene ist Grundvoraussetzung für das Verständnis und die Vorhersage der Ausbildung von Hydrid-Strukturen in Zirkonium-basierten Hüllrohrwerkstoffen und deren Einfluss auf die Hüllrohrversprödung.

Zur Simulation von Brennelementen in Transport- und Lagerbehältern unter Bedingungen der längerfristigen Zwischenlagerung wurden im Rahmen dieses Verbundvorhabens vom KIT ein Brennstab-Bündelversuch und Einzeleffektversuche durchgeführt sowie von der GRS bestehende Rechencodes anhand der experimentellen Ergebnisse qualifiziert und erprobt.

1.1 Zielsetzung

Ziel der durchgeführten Arbeiten war die experimentelle und theoretische Bestimmung der Löslichkeit und Diffusion von Wasserstoff in Hüllrohrmaterialien unter mechanischer Spannung. Daraus lässt sich der Fluss sowie das chemische Potential des Wasserstoffs in Hüllrohrmaterialien abgebrannter Brennelemente in Transport- und Lagerbehältern (TLB) bestimmen.

Die Diffusion des Wasserstoffs kann in einem Experiment mit realen Bedingungen für einzelne Brennstäbe untersucht werden. Jedoch lassen sich die Bedingungen einer längerfristigen Trockenlagerung nur unter großem Aufwand realitätsnah in Experimenten abbilden. Ursächlich sind hierfür zum einen die Zeiträume, aber auch die durch die Verwendung von bestrahlten Materialien hohen Sicherheitsvorkehrungen.

Daher wurden im Projekt folgende Ziele verfolgt:

- Untersuchung des Einflusses des Spannungszustands, der Werkstoffeigenschaften und der Bestrahlung auf den Wasserstofffluss in gängigen Hüllrohrmaterialien. Dabei wurden das chemische Potential und der Diffusionskoeffizient des Wasserstoffs in elastisch beanspruchten Zirkoniumlegierungen bestimmt. Dies umfasste die experimentelle Bestimmung des makroskopischen Verhaltens des Wasserstoffs im Hüllrohr unter repräsentativen Zwischenlagerbedingungen.
- Erzeugung von Datensätzen zur Validierung von Modellen sowie Durchführung eines internationalen Benchmarks zum makroskopischen Verhalten des Wasserstoffs in Hüllrohren.
- Zusammenführung von Einzelergebnissen zu einer konsistenten Beschreibung realer Hüllrohrmaterialien unter Bedingungen der längerfristigen Zwischenlagerung mit Bezug auf Bestrahlung und langsamen Abkühlraten sowie die Bereitstellung möglichst allgemein gültiger Gesetzmäßigkeiten in Form von Korrelationen, Formeln etc. zur Implementierung in Brennstabcodes.

Die Projektpartner des Verbundvorhabens sind in alphabetischer Reihenfolge die Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit gGmbH (GRS) und das Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), insbesondere das Institut für Angewandte Materialien (IAM) und das Institut für Nukleare Entsorgung (INE).

1.2 Arbeitsprogramm und Berichtsstruktur

Das Arbeitsprogramm des Verbundvorhabens hat die folgenden vier fachlichen Arbeitspakete (AP), wobei die federführenden Partner in Klammern genannt sind:

AP1: Wasserstoffdiffusion im Hüllrohr (KIT, GRS)

Im Rahmen dieses AP wurden vom KIT makroskopische Untersuchungen zum Wasserstofffluss an einem Brennstabbündel sowie Untersuchungen zum diffusionsbedingten Wasserstofffluss durch Zirkonium-basierte Hüllrohrmaterialien auf mikroskopischer Ebene. Weiterhin wurden im Rahmen von internationalen Benchmark-Aktivitäten bestehende Analysetools in der GRS mit denen anderer Organisationen verglichen.

AP2: Spannungszustände zwischen Kernbrennstoff und Zircaloy-Hüllrohr von bestrahlten Brennstabproben (KIT, GRS)

AP3: Zusammenführung und Auswertung der Ergebnisse (GRS, KIT)

AP4: Koordination und Austausch der fachlichen Arbeiten (GRS)

Der Bericht ist wie folgt strukturiert. Die Klammern enthalten die Zuordnung zu den Arbeitspaketen:

Nach dem Kapitel zum Stand des Wissens werden zunächst experimentelle Untersuchungsergebnisse zum Spannungs- und Dehnungszustand einer Zircaloy-4-Hüllrohrprobe aus einem Brennstab, der vier Zyklen in einem Druckwasserreaktor bestrahlt wurde, präsentiert (AP2). Danach wird über Einzeleffektuntersuchungen berichtet, insbesondere zur Wasserstofflöslichkeit und -diffusion in Hüllrohren (AP1). Kapitel 5 enthält die experimentellen Aspekte und ausgewählte Ergebnisse des Bündelversuchs, der am KIT zur Simulation des Verhaltens von Brennelementen in Transport- und Lagerbehältern durchgeführt wurde (AP1). Zum Phänomen der Umorientierung von Hydriden in Brennstabhüllrohren werden in Kapitel 6 zwei theoretische Modellansätze beschrieben (AP1). Zum Bündeltest wurde ein internationaler Benchmark durchgeführt. Ausgewählte Ergebnisse sind in Kapitel 7 zusammengefasst (AP1). In Kapitel 8 sind die Ergebnisse des Vorhabens zusammengefasst (AP3). Die durchgeführten Arbeiten zu AP4 sind im Rahmen der Halbjahresberichte dokumentiert.

2 Stand des Wissens

Bisher ist in der Literatur keine vollständige Beschreibung der Diffusion von Wasserstoff im Hinblick auf die längerfristige Zwischenlagerung verfügbar. Der Einfluss von Spannungen und Materialtextur von bestrahlten Hüllrohrmaterialien wird nicht ausreichend berücksichtigt. Ein Grund dafür liegt in den im Vergleich zur längerfristigen Zwischenlagerung (mehrere Jahrzehnte) sehr kurzen experimentellen Zeitskalen (Stunden bis Tage), wie z. B. in /KAU 18/ diskutiert. Betrachtet man langsame Abkühlprozesse, wie sie in der längerfristigen Zwischenlagerung vorkommen, so laufen die Wasserstoffdiffusion und die Hydrid-Bildung unter thermodynamischer Kontrolle als Gleichgewichtsprozesse ab und verschieben sich so zu den energetisch günstigeren Endzuständen. Ein Vergleich der Konsequenzen von unterschiedlich schnellen Abkühlprozessen ist in /KAU 18/ ausführlich beschrieben. Experimentelle Hinweise auf dieses Verhalten sind in /LAC 18/ diskutiert.

Gelöster Wasserstoff kann unter dem Einfluss von Temperatur-, Konzentrations- und Spannungsgradienten innerhalb eines Brennstab-Hüllrohres seine räumliche Verteilung durch Diffusionsprozesse verändern. Der während des Betriebs durch Hüllrohroxidation und Radiolyse aufgenommene Wasserstoff ist im Zirkonium-Metall des Hüllrohrs bis zu einer Löslichkeitsgrenze in Festkörperlösung. Bei Überschreiten der Löslichkeitsgrenze bildet er Hydridausscheidungen. Während des Betriebs führen, abhängig vom Reaktortyp, dem Hüllrohrmaterial und der Betriebsweise, Temperaturen von ca. 280 °C bis 370 °C zu einer Verteilung von Wasserstoff im Hüllrohr. Mit der Zwangskühlung der Brennelemente im Nasslager sinkt auch die Temperatur der Hüllrohre, wodurch die Mobilität der Wasserstoffatome stark eingeschränkt wird, sodass während der Nasslagerung nur ein vergleichbar geringer diffusiver Transport von Wasserstoff zu erwarten ist. Mit den geringen Temperaturen sinkt gleichzeitig die Löslichkeit des Wasserstoffes in der Zirkonium-Matrix, wodurch es binnen kurzer Zeit zu einem vermehrten Ausscheiden von Zirkoniumhydriden kommt. Bei der auf die Nasslagerung folgenden Beladung und anschließenden Trocknung des Transport- und Lagerbehälters durchlaufen die Hüllrohre erneut deutlich erhöhte Temperaturen. Die Temperaturerhöhung während der Trocknung erhöht den diffusiven Wasserstofftransport und sorgt für eine Rücklösung von Zirkoniumhydriden, sodass sich der Wasserstoff im Hüllrohr neu verteilen kann. Hierbei strebt der Wasserstoff einen Ausgleich seiner chemischen Aktivität an. Da diese u. a. temperaturabhängig ist, sammelt sich mehr Wasserstoff in kälteren Bereichen (Thermodiffusion, Soret-Effekt). Beispielhaft wäre hierfür eine diffusionsbasierte Konzentrationsänderung am kälteren Brennstabende nahe dem Behälterboden.

Wasserstoff übt einen versprödenden Effekt auf Zirkonium-basierte Werkstoffe aus /KOL 24a/. Folglich ist es für die Bewertung der Brennstabintegrität von Bedeutung, die lokale Konzentration des Wasserstoffs im Hüllrohr zu bestimmen. Die räumliche Verteilung von Wasserstoff in Festkörpern kann mit Hilfe einer Diffusionsgleichung beschrieben werden. Für gegebene Randbedingungen ist die räumliche Änderung des Flusses gleich der zeitlichen Änderung der chemischen Aktivität. Für den Fall des Hüllrohrs im Transport- und Lagerbehälter (TLB) hängt der Fluss ab von der Wasserstoffkonzentration, dem chemischen Potential, der Temperatur T , der Spannung σ und der Materialtextur. Letztere berücksichtigt Faktoren wie die Bestrahlung, die Materialzusammensetzung, Korngrenzen etc.

- **Mechanisches Brennstabverhalten**

Generelle Fragestellungen zu Sicherheitsaspekten der längerfristigen Zwischenlagerung hat die GRS in den vom BMUV geförderten Projekten 3607R02599, 3612R03300 und 4715R03310 unter Mitwirkung von BAM, Öko-Institut und dem TÜV NORD EnSys bearbeitet. Einige Ergebnisse sind in /ROW 18/ aufgelistet. Fragestellungen zum Brennstabverhalten unter Bedingung der längerfristigen Zwischenlagerung wurden im Projekt RS1552 /STU 20/ und RS1588 /NAH 23/ untersucht. Dabei wurden sowohl das Temperaturverhalten als auch das mechanische Brennstabverhalten näher betrachtet.

Ein wesentliches Analysetool zur Vorhersage des mechanischen Brennstabverhaltens ist der von der GRS entwickelte Brennstab-Code TESPA-ROD. Für die Vorhersage der axialen Wasserstoffverteilung im Brennstab ist ein vereinfachtes Diffusionsmodell entwickelt und in TESPA-ROD implementiert worden. Es berücksichtigt konzentrations- und spannungsgetriebene Diffusion zwischen verschiedenen axialen Brennstabebenen. Für die Löslichkeit von Wasserstoff im Hüllrohr wurde ein dynamisches Lösungs- und Ausscheidungsmodell entwickelt, was für Temperaturzyklen und LOCA-Transienten bereits getestet wurde /SON 18/, /SAP 25/.

- **Theoretische Beschreibung des Wasserstoffverhaltens**

Das qualitative und quantitative Verständnis der Wasserstoffdiffusion auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene ist eine Grundvoraussetzung für das Verständnis und die Vorhersage der Ausbildung von Hydridstrukturen in Zirkonium-basierten Hüllrohrwerkstoffen und deren Einfluss auf die Wasserstoffdiffusion.

Die mikroskopische Beschreibung Zirkonium-basierter Materialien zeichnet sich insbesondere durch die Anisotropie des Zirkonium-Kristallgitters aus. Zirkonium liegt im interessanten Temperaturbereich als alpha-Phase mit hexagonalem Kristallgitter vor.

Diese Phase ist bei wasserstofffreien Hüllrohrlegierungen bis zu Temperaturen von ca. 850 °C stabil. Wasserstoff senkt den Stabilitätsbereich der alpha-Phase bis auf ca. 560 °C bei einem Wasserstoffgehalt von ca. 8 at.%. Aus der hexagonalen Kristallstruktur resultiert eine Anisotropie bezüglich vieler Materialeigenschaften des Zirkoniums in Abhängigkeit der Ausrichtung der Kristalle. Laut kerntechnischer Regeln muss die c-Achse (Achse senkrecht zur Basisebene des hexagonalen Kristallgitters) der Kristallite im Bereich $\pm 15^\circ$ zur Axialrichtung des Hüllrohrs orientiert sein. Neben Auswirkungen auf die thermische Ausdehnung, die Zugfestigkeit und Wärmeleitfähigkeit des Materials hat die Anisotropie Auswirkungen auf das Wasserstoff-Diffusionsverhalten durch das Material, womit die Wasserstoffdiffusion in Zirkonium richtungsabhängig wird.

Zirkonium basierte Hüllrohrmaterialien bestehen aus einem polykristallinen Materialgefüge, in dem sich die einzelnen Kristalle aufgrund der Bearbeitungshistorie des Materials in eine Vorzugsrichtung ausrichten. Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff in Hüllrohrmaterialien bilden die Gesamtdiffusion durch das Material ab, nicht jedoch den mikroskopischen Fluss innerhalb einzelner Kristalle und entlang der Korngrenzen /BUI 18b/. Aus den mikroskopischen Unterschieden der Wasserstoffdiffusionsgeschwindigkeiten innerhalb des Gefüges resultieren lokal unterschiedliche Wasserstoffkonzentrationen, wobei die Überschreitung der lokalen Wasserstoff-Löslichkeit zur Ausbildung von Zirkonium-Hydrid-Ausfällungen führt.

Die Beschreibung und Vorhersage der Wasserstoffdynamik im Brennstabhüllrohr auf meso- und makroskopischer Ebene ist für eine Hüllrohr-Integritätsbewertung unerlässlich /HAN 12/. Die Änderung der Wasserstoffkonzentration in einem gegebenen Hüllrohrabschnitt kann durch das chemische Potential beschrieben werden. Formal definiert ist es zum Beispiel in einem kanonischen Ensemble, also bei vorgegebener Temperatur, vorgegebenem Druck und vorgegebener Teilchenzahl, als die partielle Ableitung der freien Energie nach der Teilchenzahl. Die Bestimmung der freien Energie ist jedoch nicht trivial, da mikrostrukturelle Entwicklungen und Phasenübergänge in legierten Materialien nicht von der Entwicklung der Zusammensetzung innerhalb desselben Materials entkoppelt werden können. Dies gilt insbesondere für die Entwicklung von mehrphasigen Materialien oder für Phasentransformationen in Materialien, die durch Diffusionskinetiken, wie die Ausfällung von Zirkonium-Hydriden in Zr-basierten Materialien begrenzt sind. Diese Kopplung resultiert aus der Tatsache, dass die lokale Mikrostruktur, die oft nur in Form von Körnern, Korngrenzen, Orientierungen usw. ausgedrückt wird, auch durch die lokale Zusammensetzung definiert werden kann. Darüber hinaus werden diese mikrostrukturellen und kompositorischen

Felder stark von einer Reihe thermischer und thermomechanischer Parameter beeinflusst, die treibende Kräfte für ihre Entwicklung induzieren /HUM 04/, /JAN 07/. Das in /TIK 14/ beschriebene Modell zur Bestimmung der Zustandsgleichung benutzt eine Kombination von typischen Zustandsgleichungen, mit dem Vorteil, dass eine Simulation komplexer gekoppelter Systeme effizient und effektiv ermöglicht wird und so die makroskopische Berechnung aus Sicht des zeitlichen Aufwands und hinreichenden Detailierungsgrades ermöglicht wird. Die Modellierung beruht auf einer Kombination von Potts-Monte-Carlo-Methode und der Phase-Field-Methode. Die daraus resultierenden Hybridmethoden sind zur Lösung unterschiedlicher Problemstellungen in der Literatur beschrieben (siehe z. B. /JAN 07/ und /TIK 14/ und Referenzen darin).

- Bestimmung der Wasserstoffverteilung

Es gibt verschiedene Methoden zur Bestimmung von Wasserstoff in Hüllrohrmaterialien. Neben zerstörenden Methoden wie z. B. Heißextraktion oder Gaschromatographie wurden in den letzten Jahren verstärkt neutronenbasierte Methoden angewendet /BRA 17/. Da der mikroskopische totale Neutronenquerschnitt von Wasserstoff sehr viel größer ist als der des Zirkoniums, führen selbst geringe Wasserstoffkonzentrationen zu einem messbaren Kontrast im Neutronenradiographiebild. Ein Meilenstein für die Anwendung bildgebender neutronographischer Verfahren für die Untersuchung von Wasserstoff in Hüllrohrlegierungen waren die Arbeiten des Projektpartners KIT /GRO 06/, in denen der lineare Zusammenhang zwischen totalem makroskopischen Neutronenquerschnitt und Wasserstoffgehalt theoretisch begründet und mittels Neutronenradiographie experimentell nachgewiesen wurde. Die pixelweise gemessene Intensität im Neutronenradiographiebild wird durch die lokalen Schwächungen des Neutronenstrahles bestimmt, was durch die Lamberts-Beer-Gleichung beschrieben wird. Der totale makroskopische Neutronenquerschnitt ergibt sich aus der Summe der mikroskopischen totalen Neutronenquerschnitte multipliziert mit der Teilchendichte aller Isotope in der Probe.

Seitdem wurden bildgebende neutronographische Methoden von verschiedenen Gruppen weltweit genutzt, um die Konzentrationsverteilung des Wasserstoffs in Zirkoniumlegierungen zu untersuchen. So wurde z. B. die Wasserstoffdiffusion in Zircaloy-4 sowohl in-situ bei hohen Temperaturen /GRO 12/ als auch ex-situ bei Temperaturen gemessen, die relevant für die Langzeit-Trockenlagerung sind /BUI 18/. Hierbei gelang eine Genauigkeit der Wasserstoffbestimmung im einstelligen ppm-Bereich.

Die Methode erlaubt Messungen mit einer Ortsauflösung von 0,025 mm bei ex-situ-Messungen. Die Ortsauflösung für in-situ-Messungen hängt von der gewünschten Zeitauflösung ab. Je höher die Zeitauflösung, desto geringer ist die Ortsauflösung. Am Paul Scherrer Institut in Villigen (Schweiz) wurde ein Neutronenmikroskop in Betrieb genommen, welches Ortsauflösungen im einstelligen Mikrometerbereich bietet (ex-situ). Erste Versuche zur Messung der Wasserstoffdiffusion in gedehntem Zircaloy-4 wurden in /GON 18/ publiziert. Die Radiographie-Ergebnisse zeigten hier eine gute qualitative Übereinstimmung mit Finite-Element-Rechnungen.

Bisher sind keine in-situ Neutronenradiographie-Experimente anderer Gruppen an elastisch gedehnten Zirkoniumlegierungen bekannt. Für solche Untersuchungen wurde von der Firma Zwick-Roell die INCHAMEL-Anlage für das KIT gebaut.

- Untersuchungen an bestrahlten Hüllrohren

Im Hinblick auf die verlängerte Zwischenlagerung abgebrannter Brennelemente fehlen insbesondere verlässliche Messdaten zur mechanischen Wechselwirkung zwischen Pellet und Hüllrohr, insbesondere für hochabgebrannte UO_2 - ($> 45 \text{ GWd/t}_{\text{SM}}$) und MOX-Brennstäbe /CAR 13/. Das KIT verfügt über Zircaloy-4-Hüllrohrproben aus bestrahlten UO_2 - und MOX-Brennstäben, die in den Druckwasserreaktoren Obrigheim (Deutschland) bzw. Gösgen (Schweiz) in den 1980er Jahren bestrahlt wurden. Die Bestrahlungshistorie ist hinreichend bekannt. Das UO_2 -Brennstabsegment wurde 2012 umfangreich untersucht (siehe /GON 14/, /MET 12/ und /MET 13/).

3 Bestimmung der Dehnung des Hüllrohrs an einem Segment eines abgebrannten und trockengelagerten Brennstabs

Bei abgebranntem Kernbrennstoff (engl.: SNF) mit hohem durchschnittlichem Abbrand ($> 40 \text{ GWd/t}_{\text{HM}}$) schließt sich der anfängliche Spalt zwischen der Brennstofftablette (engl.: Pellet) und dem Hüllrohr als Folge des Anschwellens des Pellets im Reaktor und dem Kriechverhalten des Hüllrohrs. Eine weitere Volumenausdehnung des SNF-Pellets während der Trockenlagerung wird durch Effekte wie einer Ausdehnung der Brennstoffgitterparameter z. B. durch Strahlenschäden und einer Heliumausfällung in der Brennstoffmatrix durch fortwährenden Alphazerfall erwartet /WIS 14/, /PRI 11/.

Diese Phänomene führen zu chemischen und mechanischen Wechselwirkungen zwischen dem Pellet und dem Hüllrohr. Um ein Versagen des Hüllrohrs während der Trockenlagerung von SNF zu verhindern, sind Spannungs-/Dehnungskriterien gesetzlich festgelegt, z. B. darf in Deutschland die maximale Umfangsspannung während der Lagerung 120 MPa und die maximale Umfangsdehnung 1 % nicht überschreiten /SPY 18/. Ziel der Arbeiten war es, den Spannungszustand von bestrahlten Brennstabproben nach etwa 33 Jahren Lagerung im Hinblick auf die mechanische Wechselwirkung zwischen Pellet und Hüllrohr zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde eine Zircaloy-4-Hüllrohrprobe, welche in Kontakt mit UO_2 -Brennstoff war, präpariert und der Durchmesser vor und nach dem Entfernen des Brennstoffs gemessen. Der Unterschied im Hüllrohrdurchmesser ist proportional zur elastischen Dehnung und ermöglicht die Berechnung der Umfangsspannung mit Hilfe des Elastizitätsmoduls. Außerdem wurden die experimentellen Ergebnisse mit ab initio berechneten und modellierten Daten verglichen.

3.1 Material und Methoden

3.1.1 Kernbrennstoff und Bestrahlungshistorie

Die untersuchte Brennstoffprobe mit Zircaloy-4-Hüllrohr wurde aus dem Brennstabsegment N0204 des Brennstabs SBS1108 entnommen, der während vier Zyklen im Druckwasserreaktor Gösgen (KKG, Schweiz) bestrahlt wurde. Der Brennstab wurde im Mai 1989 aus dem Reaktor entladen und hat einen durchschnittlichen Abbrand von 50,4 GWd/t_{HM} erreicht. Der Brennstoff des Segments N0204 und der angrenzenden Segmente wurde von der Kraftwerk Union AG (KWU, heute Framatome GmbH) hergestellt. Das Hüllrohr wurde von der Nuklearrohrgesellschaft hergestellt. Mit Ausnahme von zwei

Natururanpellets waren alle Brennstoffpellets des Segments N0204 ursprünglich mit 3,8 Gew.-% U-235 angereichert. In das Plenum des Brennstabsegments wurde eine Feder aus rostfreiem Stahl eingesetzt. Die relevanten charakteristischen Parameter des bestrahlten Materials sind in Tab. 3.1 aufgeführt.

Tab. 3.1 Charakteristika und Bestrahlungsgeschichte des untersuchten Brennstoffsegments

| | |
|----------------------------------|--|
| Reaktor | Typ: Druckwasserreaktor Thermische Leistung: 3002 MW |
| Hüllrohr | Material: Zircaloy-4 Hüllrohrdurchmesser: 10,75 mm Wandstärke: 0,725 mm |
| UO₂ Brennstoff | Initiale Anreicherung: 3,8 % U-235 Herstellverfahren: NIKUSI Pellet Durchmesser: 9,3 mm Pellet Höhe: 11 mm Pellet Dichte: 10,41 g cm ⁻³ |
| Bestrahlungshistorie | Durchschnittlicher Abbrand: 50,4 GWd/t _{HM} Zyklen: 4 Durchschnittliche lineare Stableistung: 260 W/cm Maximale lineare Stableistung: 340 W/cm Entladung: 27. Mai 1989 Vollasttage: 1226 |

Das Segment N0204 wurde bis 2012 gasdicht und trocken gelagert und ab 2012 charakterisiert und zerlegt. Hierzu wurden zunächst Gasproben aus dem Plenum (Puncturing) sowie Brennstoffpellets, Plenumhüllrohr und die Edelstahlfeder entnommen. Der initiale Hüllrohrinnendruck betrug 21,5 bar He. Der gemessene Innendruck beim Puncturing im Jahr 2012 betrug 37,155 bar. Der Druckanstieg wird durch freigesetzte Spaltgase hervorgerufen. Da der innere Gasüberdruck durch das Zerlegen des Brennstabsegments im Jahr 2012 bereits abgebaut wurde, verbleibt nur noch die von den Pellets verursachte Eigenspannung. Die Ergebnisse der zerstörungsfreien Charakterisierung wie Bestimmung der ZrO₂-Dicke, Gamma-Scan entlang des Brennstabsegments und der Gasprobenahme sind in Berichten von JRC-KA und KIT-INE enthalten /GON 12/, /WEG 12a/, /WEG 12b/, /WEG 12c/, /GON 16/.

3.1.2 Präparation des Kernbrennstoffsegments

Aufgrund der hohen Dosisleistung erfolgten alle Arbeiten in der abgeschirmten Boxenlinie (ABL) des KIT-INE mittels Fernhantierung. Ein 8 mm langes Segment wurde mit einer langsam laufenden Säge (Isomet 11-1180, Bühler Ltd.), die mit einem Diamantsägeblatt ausgestattet war, trocken geschnitten. Das Schneiden erfolgte sehr langsam (30 – 40 Minuten), um eine Überhitzung der Proben zu vermeiden. Die Masse und Dosisleistung der Probe wurden mit einer Analysenwaage (MS304S, Mettler-Toledo International Inc.) und einem Dosisleistungsmessgerät (6150AD6, automess – Automation und Messtechnik GmbH) gemessen. Die Probe hatte eine Masse von 6,037 g und eine Dosisleistung von ca. 3 Sv/h in Kontakt. Fotos der Probe sind in Abb. 3.1 zu sehen.



Abb. 3.1 Das präparierte Segment mit Hüllrohr und Kernbrennstoff

3.1.3 Aufschluss des Kernbrennstoffs

Der Kernbrennstoff wurde mittels eines sauren Aufschlusses bei Raumtemperatur über mindestens zwei Tage hinweg aus dem Hüllrohr herausgelöst. Hierzu wurde die Probe in einem Erlenmeyerkolben mit 100 ml 50 % HNO_3 kontaktiert. Anschließend wurde das verbleibende Hüllrohr mehrfach mit Reinstwasser gespült und im Argon-Strom getrocknet.

3.1.4 Laser-Scan Mikrometer

Der Außendurchmesser des untersuchten Segments wurde mit einem Laser-Scan-Mikrometer (Mitutoyo LSM-503) gemessen, das eine Linearität von $\pm 1,0 \mu\text{m}$ und eine Re-

produzierbarkeit von $\pm 0,11 \mu\text{m}$ aufweist. Das in Abb. 3.2 gezeigte Laser-Scan-Mikrometer wurde für die Fernhantierung modifiziert und in der ABL installiert. Vor der Verwendung wurde das Laser-Scan-Mikrometer mittels Standardkörper kalibriert. Die Messungen wurden an fünf axialen und acht Umfangspositionen durchgeführt, indem das Segment in einem speziell angefertigten Probenhalter eingespannt wurde, um die Durchmessermessung in einer reproduzierbaren Position zu ermöglichen (siehe Abb. 3.3). Die Probe wurde angekratzt, um eine Nullposition zu erhalten, und mit Hilfe einer Mikrometerschraube in Längsrichtung in Schritten von $1 \mu\text{m}$ bewegt. An jeder Position wurden bis zu sechs unabhängige Messungen vor und nach der Entfernung des Kernbrennstoffs durchgeführt und ein Mittelwert berechnet.

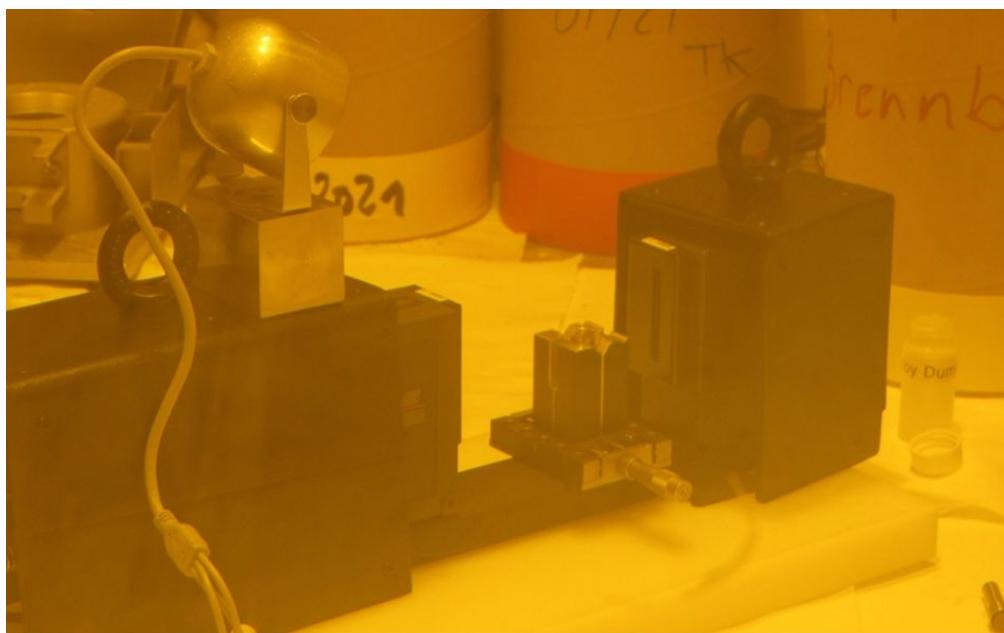


Abb. 3.2 Das Laser-Scan-Mikrometer in der abgeschirmten Boxenlinie mit Kamera

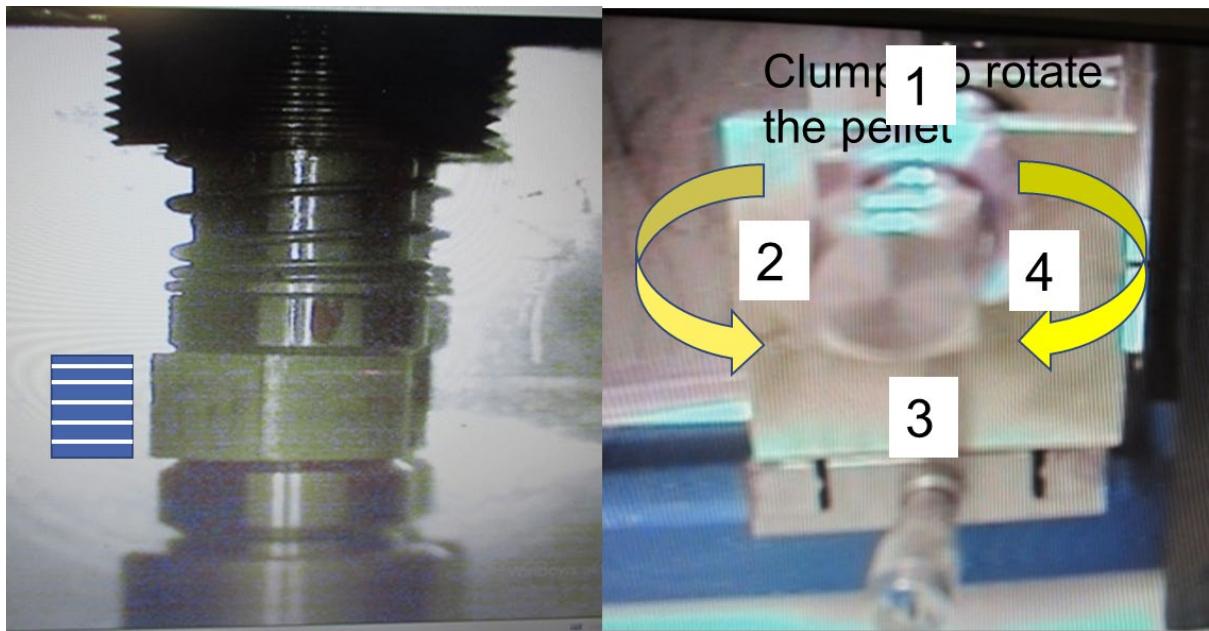


Abb. 3.3 Zu untersuchendes Segment in einem speziell angefertigten Probenhalter

Links: im Probenhalter eingespanntes Pellet mit fünf axialen Positionen zur Vermessung. Die axialen Positionen wurden mittels Mikrometerschraube angefahren. Rechts: Schraube zum Verdrehen des Pellets in Umfangsrichtung. Insgesamt wurde an acht Umfangspositionen gemessen (vier Positionen eingezeichnet + Zwischenpositionen).

3.2 Ergebnisse und Diskussion

Die ausgewählte Zircaloy-4-Hüllrohrprobe in Kontakt mit UO₂-Brennstoff wurde erfolgreich an fünf Längs- und acht Radialpositionen mit dem Laser-Scan-Mikrometer vor und nach der Entfernung des Kernbrennstoffs charakterisiert. Ergebnisse zeigen einen ovalen Querschnitt mit Unterschieden zwischen den maximalen und minimalen gemessenen Durchmessern von etwa 30 – 50 µm vor der Entfernung des Kernbrennstoffs. Messungen nach der Entfernung des Kernbrennstoffs ergeben eine durchschnittliche Abweichung des Durchmessers von 3,3 µm. Die Genauigkeit der mit Standardkörpern ermittelten Messungen beträgt 1,7 µm. Die Unsicherheit des Durchmessers aufgrund der Positionierung der Probe während der Messungen beträgt jedoch etwa 3,1 µm, während die Standardabweichung der Mehrfachmessungen pro Position 2,7 µm beträgt. Die Variation des Durchmessers aufgrund der Entfernung des Kernbrennstoffpellets liegt innerhalb der experimentellen Unsicherheiten und kann nicht größer als etwa 6 µm sein (Variation des Durchmessers + Auswirkung der Unsicherheit der Positionierung).

Der mittlere Durchmesser des Segments ist mit 10,70 mm etwas geringer als der nominale Ausgangsdurchmesser aber noch innerhalb der Unsicherheit von $\pm 0,05$ mm

/WUN 90/. Auf der Grundlage des ursprünglichen Nenndurchmessers wird die plastische Dehnung des Hüllrohrs durch das Pellet auf 0,5 bis 1 % geschätzt.

Die ab initio TESPA-ROD-Berechnungen zeigen, dass die durch die Kernbrennstoff-Entfernung verursachte Variation $\leq 20 \mu\text{m}$ beträgt. Dies überschätzt den experimentellen Befund. Diese höheren berechneten Werte könnten jedoch auf eine starre Pellet-Modellierung zurückzuführen sein, bei der das Pellet-Schwellen nicht eingeschränkt ist, sowie auf Unsicherheiten im Zusammenhang mit den Lagerungsrandbedingungen.

4 Einzeleffektuntersuchungen

Ziel der Untersuchungen zur Wasserstofflöslichkeit und -diffusion in Hüllrohren ist die experimentelle Bestimmung von Zusammenhängen zwischen Temperatur, Materialtextur und mechanischen Spannungen auf die Diffusionsgeschwindigkeit und die Löslichkeit von Wasserstoff in Hüllrohrmaterialien. Dabei sollen die Korrelationen in sogenannten Einzeleffektuntersuchungen überwiegend an 20 mm langen Proben bestimmt werden. Dementsprechend wurde die Abhängigkeit der Wasserstoffdiffusion von der Temperatur, der Textur und der mechanischen Spannung ermittelt. Hierfür wurden hauptsächlich Zry-4-Hüllrohrsegmente genutzt.

4.1 Untersuchungen zum Materialverhalten unter Wasserstoff

4.1.1 Zugtests

Zugtests werden allgemein zur Bestimmung von mechanischen Materialeigenschaften verwendet. Dabei wird ein Material an dessen Enden unter konstanter Geschwindigkeit gezogen, bis es bricht. Das Ergebnis ist eine Spannungs-Dehnungs-Kurve. Die Spannung σ ist dabei das Verhältnis von der Last L zur Querschnittsfläche A und die Dehnung ϵ ist dabei das Verhältnis der Streckung der Probe zu der Ausgangslänge der Probe. Bis hin zur Streckgrenze (*Yield Strength*) kann das elastische Materialverhalten durch das lineare Hook'sche Gesetz (4.1) beschrieben werden, wobei der Elastizitätsmodul (*Young's Modulus*) E eine elastische Konstante und die Dehnung ϵ des Materials noch reversibel ist:

$$\sigma = E\epsilon \quad (4.1)$$

Um zu prüfen, ob es ohne eine Wasserstoffbeladung der Hüllrohr-Proben bereits durch den Einfluss der Temperatur zu Änderungen der mechanischen Eigenschaften des Materials kommt, wurde für die Temperaturen 450 °C, 500 °C, 590 °C, 750 °C ein Zugversuch an einer jeweils 80 mm langen Hüllrohr-Probe durchgeführt. Hierzu wurden die Proben in fließendem 6N-Argon vorgeglüht und danach bei stagnierender Atmosphäre in 6N-Argon geglüht. Wasserstoff wurde nicht eingesetzt, da ausschließlich der Temperatureinfluss auf das Material berücksichtigt werden sollte. Für die 450 °C-Probe wurde eine Vorglühzeit von 2 h und eine Glühzeit von 11,5 h gewählt, für die 590 °C- und 750 °C-Proben wurde eine Vorglühzeit von 1 h und eine Glühzeit von 30 min gewählt. Die 500 °C-Probe wurde 16 h in Argon geglüht. Eine Referenzprobe wurde unbehandelt

unter gleichen Bedingungen verwendet. Für den Test wurden speziell angefertigte Stopfen an beiden Hüllrohrenden fest in die Probe gedrückt (Abb. 4.1), um später das Herausrutschen der Probe unter Zuglast zu vermeiden und um das eigentliche Rohr einspannen zu können.

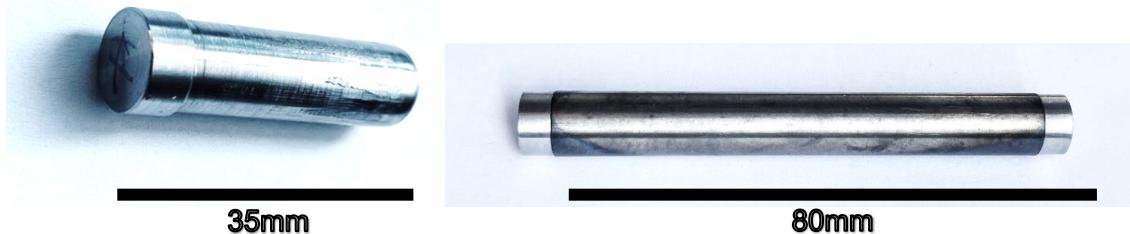


Abb. 4.1 Edelstahl-Stopfen (links) zum Einsatz in Hüllrohre (rechts) für Zugversuche

Es wurde jeweils der E-Modul, die Streckgrenze, die Zugfestigkeit und die Bruchfestigkeit für die jeweils 80 mm langen Hüllrohrproben bestimmt. Wie in Abb. 4.2 dargestellt, haben sich die mechanischen Eigenschaften nach einer Wärmebehandlung bei 450 °C nicht signifikant geändert. Die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung sind im Vergleich zum Ausgangszustand der Probe jedoch leicht reduziert. Die 750 °C-Probe weist anhand ihrer Spannungs-Dehnungs-Kurve eine deutliche Änderung der Materialeigenschaften auf. Die Zugfestigkeit ist um ca. 200 MPa niedriger als im Ausgangszustand und die Streckgrenze wurde ungefähr halbiert. Die Probe, die bei 450 °C geäglüht wurde, zeigt ein ähnliches Spannungs-Dehnungs-Diagramm wie die Originalprobe (Zry-4).

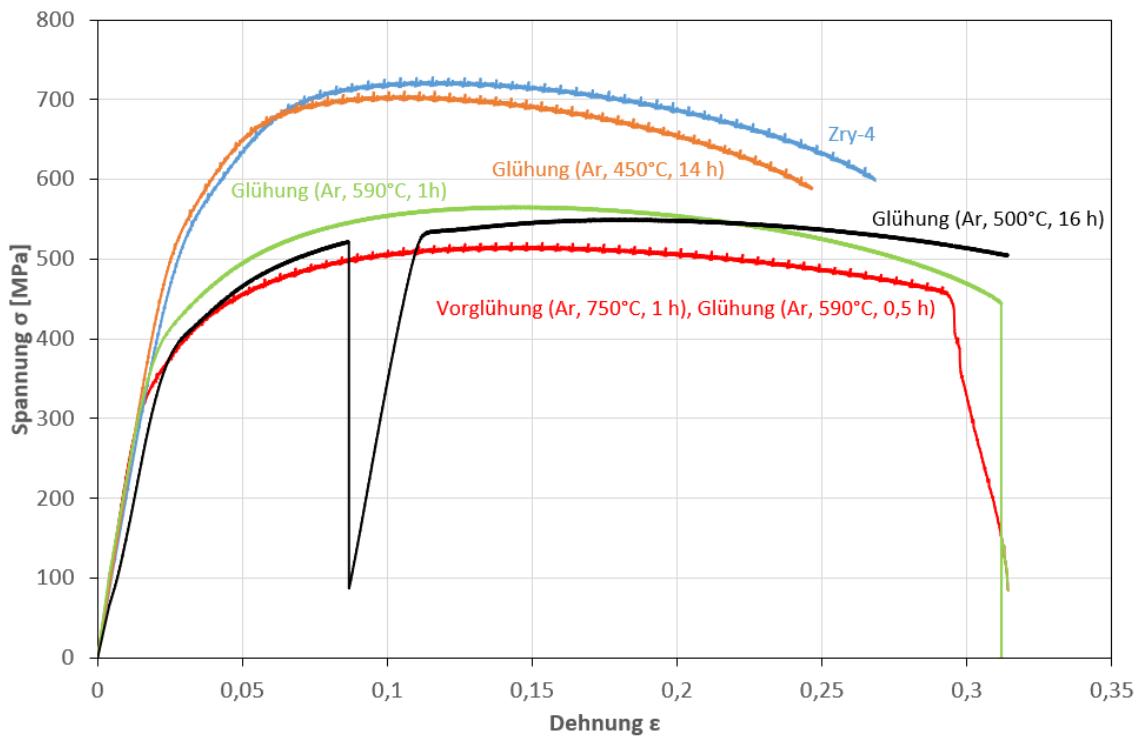


Abb. 4.2 Spannungs-Dehnungs-Diagramm 80 mm langer Zry-4-Hüllrohr-Proben im Ausgangszustand und die in Argon bei 450, 500, 590 oder 750 °C unterschiedlich lange geeglüht wurden

Die durchgeführten Zugversuche an Zry-4-Hüllrohrproben unter verschiedenen Wärmebehandlungsbedingungen zeigen deutlich, dass die mechanischen Eigenschaften des Materials stark temperaturabhängig sind. Während die bei 450 °C geeglühte Probe nur geringfügige Abweichungen in Zugfestigkeit und Bruchdehnung im Vergleich zur unbehandelten Referenzprobe aufweist, deuten die Ergebnisse bei höheren Temperaturen auf signifikante strukturelle Veränderungen hin. Insbesondere die bei 750 °C geeglühte Probe zeigt eine drastische Reduktion der Streckgrenze und Zugfestigkeit, was auf eine temperaturinduzierte Phasenumwandlung oberhalb von ca. 550 °C zurückgeführt werden kann. Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme belegen, dass bereits ab 500 °C eine beginnende Beeinträchtigung der mechanischen Integrität vorliegt, die sich bei 590 °C weiter verstärkt. Die Wahl von 450 °C als Referenztemperatur für nachfolgende Wasserstoffbeladungen im Rahmen des SPIZWURZ-Projekts ist daher begründet, da bei dieser Temperatur keine signifikanten Veränderungen der mechanischen Eigenschaften beobachtet wurden.

4.1.2 Härtetests

Härtemessungen wurden als Möglichkeit zur lokalen Bestimmung der wasserstoffbedingten Änderungen der mechanischen Eigenschaften geprüft. Durch einen Konzentrationsgradienten im Hüllrohr sollte dann die Hydriddichte in Abhängigkeit zur Materialhärte bestimmt werden. Gegenüber der ebenfalls zerstörenden Methode der Trägergasheißextraktion (TGHE), liegt der Vorteil vor allem in der besseren Ortsauflösung, der kürzeren Analysezeit und der geringeren Präparationszeit.

Ein Vickers-Härtetest gibt Informationen über den Materialwiderstand gegenüber plastischer Deformation. Zur Bestimmung des Wasserstoffeinflusses auf das Hüllrohrmaterial in Bezug zur Materialhärte, bzw. zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der ausgeschiedenen Zirkoniumhydride, wurden Vickers-Härtetests an Hüllrohrproben gemacht. Hierzu wurden Hüllrohrproben mit verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen beladen, um später die Hydriddichte in Abhängigkeit zur Materialversprödung bzw. Materialhärte setzen zu können. Da Hydride spröde sind, verschlechtern sie die mechanischen Eigenschaften der Zirkoniumlegierungen. Die makroskopische Härte nimmt mit zunehmender Hydriddichte zu.

Das in Abb. 4.3 gezeigte Diagramm sollte einen monotonen Verlauf in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration zeigen. Für die Wasserstoffkonzentrationen, die für das Projekt relevant sind, ist das Verfahren demnach zu ungenau, da Hydridausscheidungen lokal stark in ihrer Dichte variieren können. Zudem ist die Streuung der Härtewerte für eine präzise Ermittlung der Wasserstoffkonzentration für Werte unterhalb von 500 ppm zu hoch.

Die durchgeführten Vickers-Härtemessungen an einer Zry-4-Hüllrohrprobe mit Wasserstoffkonzentrationsgradienten zeigt, dass die makroskopische Härte des Materials mit zunehmender Hydriddichte ansteigt. Dies bestätigt die sprödigkeitsinduzierende Wirkung der Zirkoniumhydride, die lokal die plastische Verformbarkeit des Werkstoffs reduzieren. Allerdings zeigen die Ergebnisse auch, dass die Härtemessung bei niedrigen Wasserstoffkonzentrationen (< 500 ppm) mit einer hohen Streuung behaftet ist. Die lokal inhomogene Verteilung der Hydride führt zu einer eingeschränkten Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Messwerte. Der erwartete monotone Zusammenhang zwischen Wasserstoffkonzentration und Härte ist daher in den für das Projekt relevanten Konzentrationsbereichen nicht eindeutig nachweisbar.

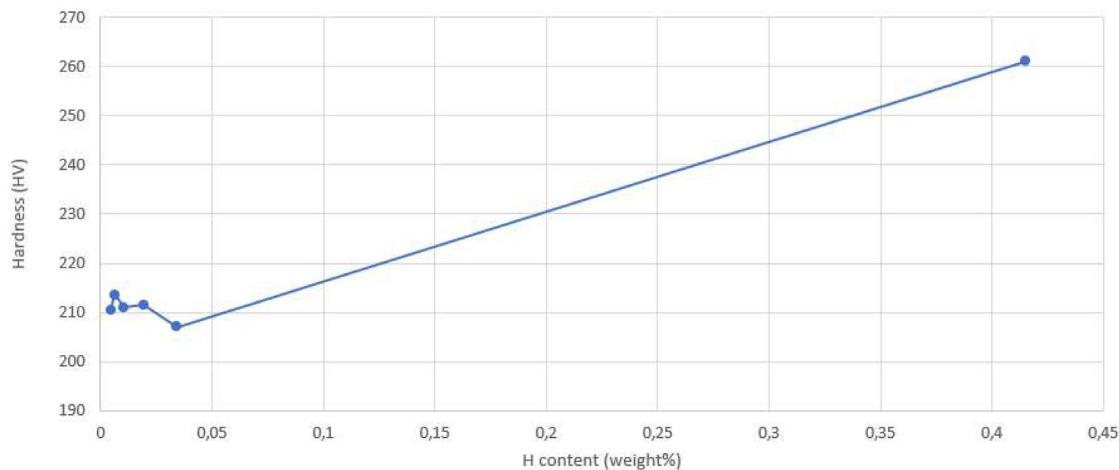


Abb. 4.3 Härtemessung nach Vickers für eine mit durch ZrH_2 -Pulver beladene Probe mit internem Wasserstoffkonzentrationsgradienten

4.2 Wasserstoffdiffusion in axialer Richtung

4.2.1 Probenmaterial

Für die Einzeleffektuntersuchungen wurden 20 mm lange Hüllrohrsegmente folgender Legierungen verwendet: Zircaloy-4, opt. ZIRLO, DX D4. Die jeweiligen Hüllrohre haben die gleichen Abmessungen und das gleiche Gewicht ($m \approx 3 \text{ g}$), bis auf opt. ZIRLO, welches sich unterscheidet. Die jeweiligen Abmessungen (Höhe h , Wanddicke b , Außenradius R , Innenradius r , Außendurchmesser D , Innendurchmesser d , Oberfläche O , Querschnittsfläche A , Mantel M) können Abb. 4.4 und Tab. 4.1 entnommen werden. Für die opt. ZIRLO-Proben mit einer geringeren Masse als die Zry-4- und DX D4-Proben ist die Wasserstoffaufnahme tendenziell geringer.

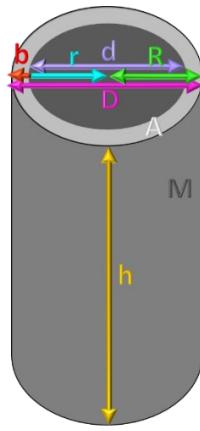


Abb. 4.4 Skizze einer Hüllrohrprobe mit Höhe h, Wanddicke b, Außenradius R, Innenradius r, Außendurchmesser D, Innendurchmesser d, Querschnittsfläche A, Mantel M

Tab. 4.1 Hüllrohrmaterialien mit Abmessungen

Höhe h, Wanddicke b, Außenradius R, Innenradius r, Außendurchmesser D, Innendurchmesser d, Oberfläche O, Querschnittsfläche A

| | h [mm] | b [mm] | D [mm] | d [mm] | R [mm] | r [mm] | O [mm ²] | A [mm ²] |
|------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Zry-4 | 20 | 0,725 | 10,75 | 9,3 | 5,375 | 4,65 | 1305,45 | 22,83 |
| DX D4 | 20 | 0,725 | 10,75 | 9,3 | 5,375 | 4,65 | 1305,45 | 22,83 |
| opt. ZIRLO | 20 | 0,5715 | 9,5 | 8,357 | 4,75 | 4,1785 | 1052,05 | 16,03 |

Einige Proben werden vor der Wasserstoffbeladung voroxidiert, damit sich eine dickere (ca. 4 µm), schützende Zirkoniumoxid-Schicht bildet. Diese Oxidschicht verhindert die Wasserstoffaufnahme vom Metall, weshalb sie erst lokal mit SiC-Papier (SiC-800) an den Stellen, an denen die Wasserstoffaufnahme erfolgen soll, abgeschliffen werden muss. Abb. 4.5 veranschaulicht den farblichen Unterschied einer unbehandelten zu einer stärker voroxidierten Probe.

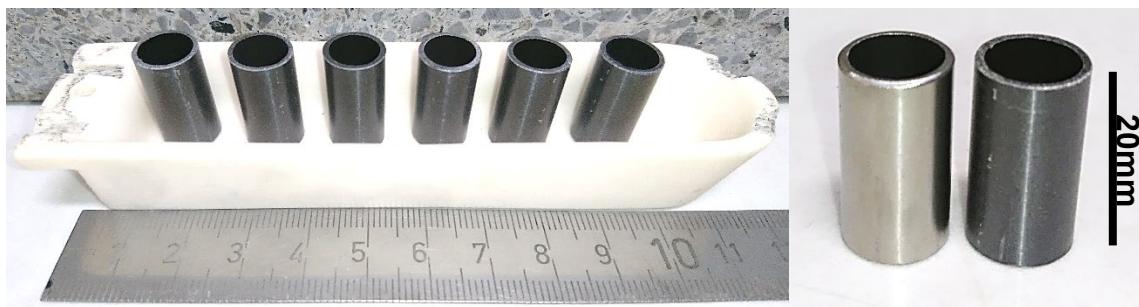


Abb. 4.5 An Luft bei 450 °C voroxidierte Zry-4-Hüllrohr-Proben im Schiffchen (*links*) und vergleichend eine unbehandelte Probe mit dünnerer Zirkoniumoxid-Schicht neben einer zusätzlich voroxidierten Probe mit dickerer Zirkoniumoxid-Schicht (*rechts*)

4.2.2 Wasserstoffbeladung

Für die Wasserstoffbeladung von Proben zur Untersuchung durch Einzeleffekt-Experimente wurde am KIT/IAM-AWP die sogenannte SICHA-Apparatur (Sieverts Chamber for Hydrogen Absorption) entwickelt und konstruiert. Mit diesem Ofeneinsatz konnten bereits erfolgreich Hydride in Umfangsrichtung der Hüllrohrproben gebildet werden. Die dafür notwendigen Parameter – wie Vorglühzeit und -temperatur, Glühzeit und -temperatur sowie die Abkühlrate – wurden systematisch optimiert. Eine Hochvakuumpumpe ermöglicht ein Vakuum von 7×10^{-3} bar, wodurch Hüllrohrproben innerhalb weniger Minuten nach dem Einlassen von Wasserstoffgas mit 100 – 300 ppm Wasserstoff beladen werden können.

Neben der SICHA-Apparatur wurden weitere Methoden zur Wasserstoffbeladung getestet:

- Kontakt mit ZrH_2 -Pulver: Die Beladung kann gezielt in Umfangsrichtung oder axialer Richtung des Hüllrohres erfolgen. Hierzu wurden ex-situ und in-situ Neutronenradiographie-Experimente durchgeführt.
- Kontakt mit hydrierten Zirkoniumblechen (21.000 ppm): Diese Methode erfolgt an 4 mm langen Hüllrohr-Proben zur Wasserstoff-Beladung in Umfangsrichtung.

4.2.2.1 Wasserstoffbeladung aus der Gasphase

Das Ofeninlet in Abb. 4.6 als Rohrofen-Einsatz hat ein definiertes Gasvolumen von 0,158 l. Mit diesem Ofeninlet wurde eine reproduzierbare Methodik verwendet, die eine

definierte Wasserstoffaufnahme von Hüllrohrproben aus Zirkonium-Werkstoffen unter ausgewählten Druck- und Temperatur-Bedingungen ermöglicht. Das Ofeninlet wurde mit mehreren Gasanschlüssen und einer Vorvakuum-pumpe versehen, sodass sowohl eine fließende als auch eine stagnierende Gasatmosphäre im Inneren erzeugt werden kann. Nach dem Sievert'schen Gesetz für niedrige Gaskonzentrationen im Zusammenhang mit der Wasserstoffaufnahme von Metallen, wurde das Ofeninlet mitsamt Erweiterungen „Sieverts Chamber for Hydrogen Absorption“ (SICHA) genannt.



Abb. 4.6 Sieverts Chamber for Hydrogen Absorption (SICHA) mit Bronkhorst-Druckaufzeichnungsgerät

Mit einem elektronischen Druck-Messgerät kann der Druckverlauf in Abhängigkeit der Zeit aufgezeichnet werden. Dies ist notwendig, um eine zeitliche Abschätzung der Auflösung der Zirkonium-Oxidschicht an der Hüllrohroberfläche bzw. der Wasserstoffaufnahme zu erhalten. Letztere korreliert mit dem Druck-Abfall und kann aufgrund des Sievert'schen Gesetzes mit Abb. 4.7 verglichen werden. Hier ist eine temperaturabhängige Korrelation des Druckabfalls gegen die zu erwartende Wasserstoffkonzentration innerhalb der Probe nach der Wasserstoffaufnahme (Probenmasse 3 g) aufgetragen.

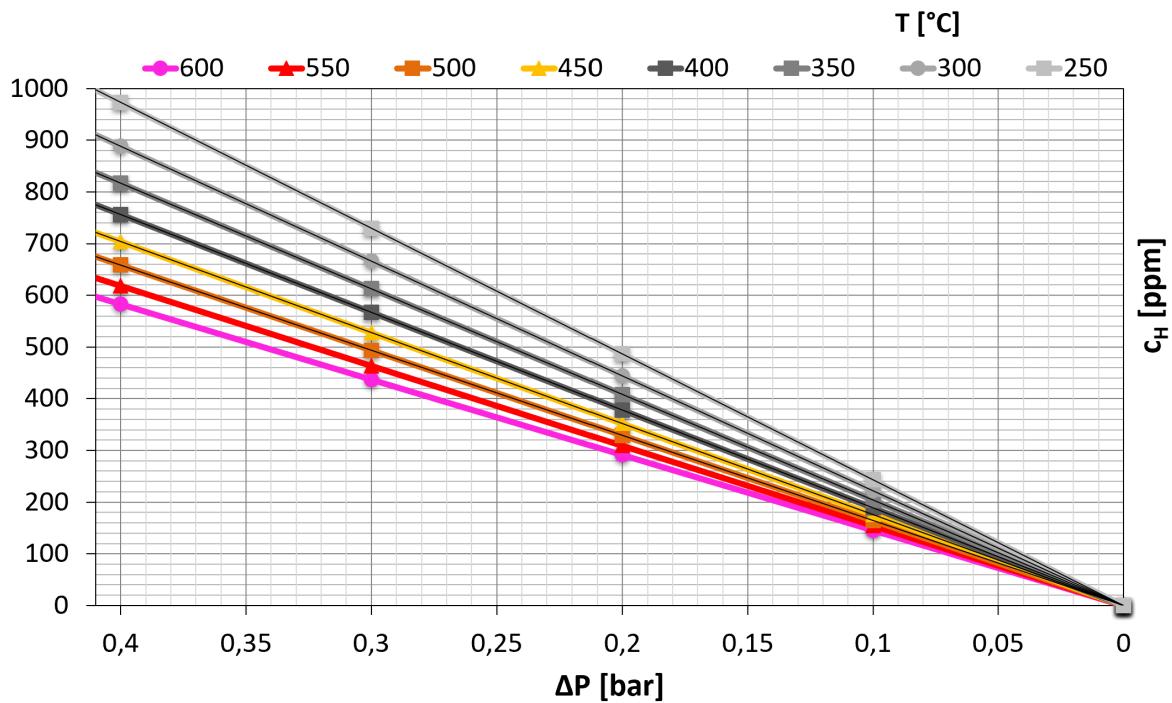


Abb. 4.7 Temperaturabhängige Korrelation des Druckabfalls in Abhängigkeit der zu erwartenden Wasserstoffkonzentration innerhalb der Probe nach der Wasserstoffsaunahme (Probenmasse 3 g)

Zu beachten ist hierbei, dass die SICHA kein abgeschlossenes System ist und stetig Gas eintritt. Ursache der Leckage-Rate von ca. 2 mbar/h sind Gasanschlüsse am Ofen-inlet. Bei Verwendung der SICHA muss der Unterschied zwischen der Nominaltemperatur (Zieltemperatur des Ofens) und der Realtemperatur (Temperatur in der SICHA) beachtet werden. Die Differenz der Nominaltemperatur des XERION-Rohrofens und der Realtemperatur in der SICHA ist in Abb. 4.8 aufgetragen. Um die Wasserstoffsaunahme der Proben steuern zu können, müssen diese jeweils in die Position des Temperatur-Maximums innerhalb des jeweiligen Ofens bzw. innerhalb der SICHA gebracht werden. Da sich die zur Wasserstoffbeladung verwendeten Rohröfen XERION (44 cm Länge) und LORA 1800 (66 cm Länge) in ihrer Rohrlänge unterscheiden, unterscheidet sich deren horizontales Temperaturprofil innerhalb der Röhrenmitte voneinander.

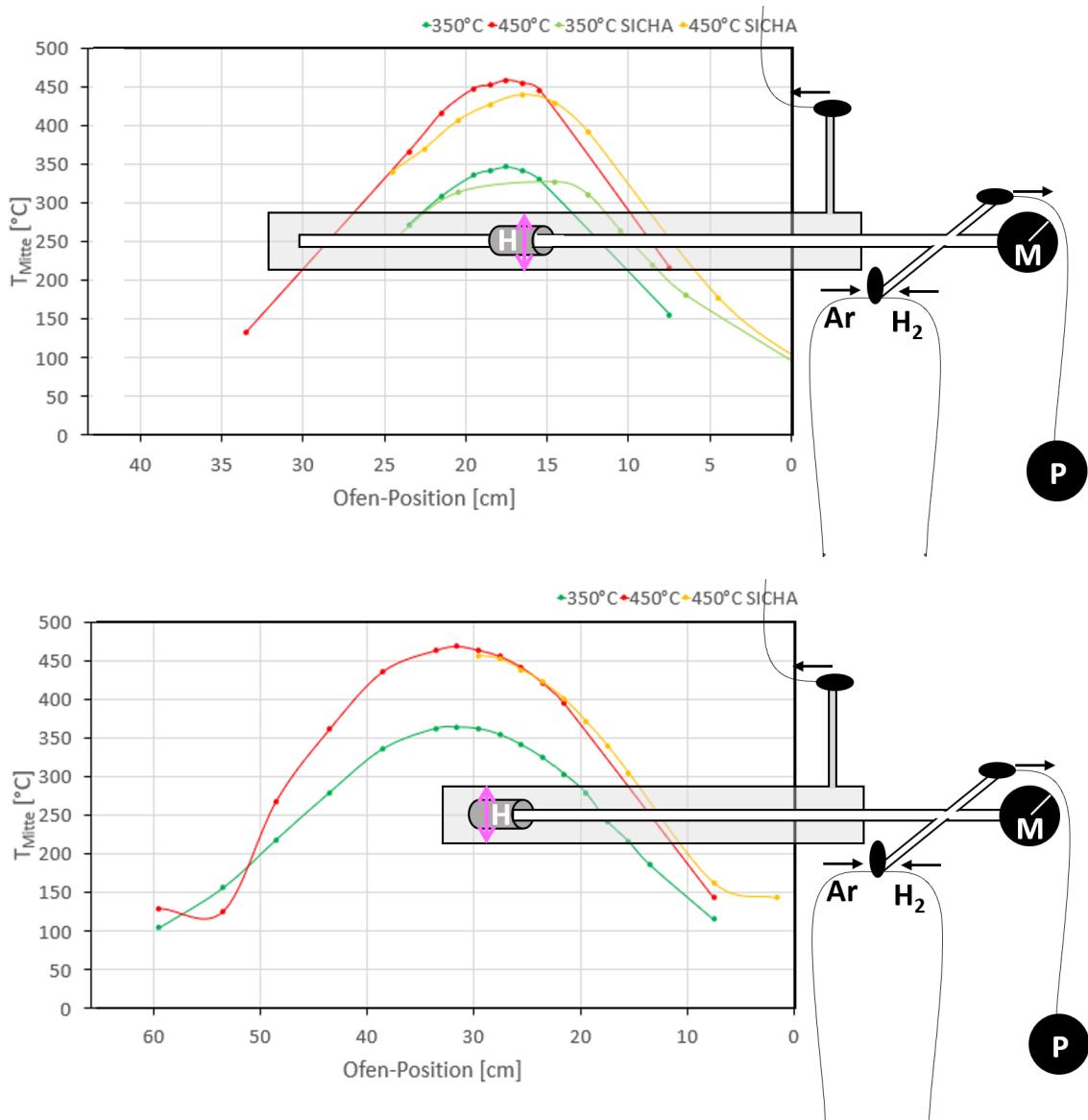


Abb. 4.8 Schematische Darstellung der Rohröfen XERION (oben) und LORA (unten)

Mit SICHA (Ofeninlet mit Gas-Einlassventilen, Gas-Auslassventil, Ventil zur Pumpe (P) und Manometer (M)), an der Stelle der maximalen Temperatur eingesetzter Hüllrohrprobe (H) und horizontal aufgenommenem Temperaturprofil bei 350 °C und 450 °C jeweils mit und ohne SICHA. Das vertikale Temperaturprofil innerhalb der SICHA (pinker Pfeil) ist homogen.

Um das Wasserstoffaufnahme-Verhalten von Hüllrohr-Proben bei verschiedenen Temperaturen zu beobachten, wurde der Druck in der SICHA ab dem Einlass des Wasserstoffs aufgezeichnet. Hierbei wurden große Unterschiede für verschiedene Temperaturen und verschiedene Probenvorbehandlungen (ungeschliffen oder mit SiC-800 geschliffene Querschnittsfläche) registriert. In Abb. 4.9 sind alle Druck-Zeit-Kurven der

Untersuchungen für $t_{\max} = 16.000$ s dargestellt. Die Proben im Inlet wurden unter fließender Gasatmosphäre mit 6N-Argon-Gas vorgeglüht. Das Gas enthält einen Sauerstoffanteil von weniger als 0,5 ppm. Die bereits in den Zirkonium-Legierungen gelöste Menge an Sauerstoff ist um einen Faktor von ca. 104 höher als die in der Gasphase antransportierte Menge. Sauerstoffverunreinigungen im 6N-Argon-Gas können daher für die Wasserstoff-Beladung aus der Gasphase vernachlässigt werden.

Das in Abb. 4.9 gezeigte Diagramm besteht aus vier P-t-Diagrammen (Druck-Zeit-Diagrammen), die den Verlauf des Wasserstoffpartialdrucks während der Beladung von Zry-4-Proben bei unterschiedlichen Temperaturen darstellen. Die Messungen wurden unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt, um das Diffusionsverhalten von Wasserstoff in Zry-4 bei verschiedenen thermischen Parametern zu analysieren. Die 750 °C-Proben zeigen einen starken Druckabfall, was auf eine schnelle Wasserstoffaufnahme hindeutet. Für 590 °C-Proben ist der Druckabfall weniger steil, was auf eine geringere Diffusionsgeschwindigkeit als bei 750 °C hinweist. Bei 450 °C-Proben ist der Druckabfall deutlich flacher, sogar nahezu parallel, was auf eine deutlich verlangsamte Diffusion hinweist. Bei noch niedrigeren Temperaturen ist der Druckabfall minimal oder kaum vorhanden. Unterhalb von ca. 375 °C findet keine nennenswerte Wasserstoffdiffusion in Zirkonium statt.

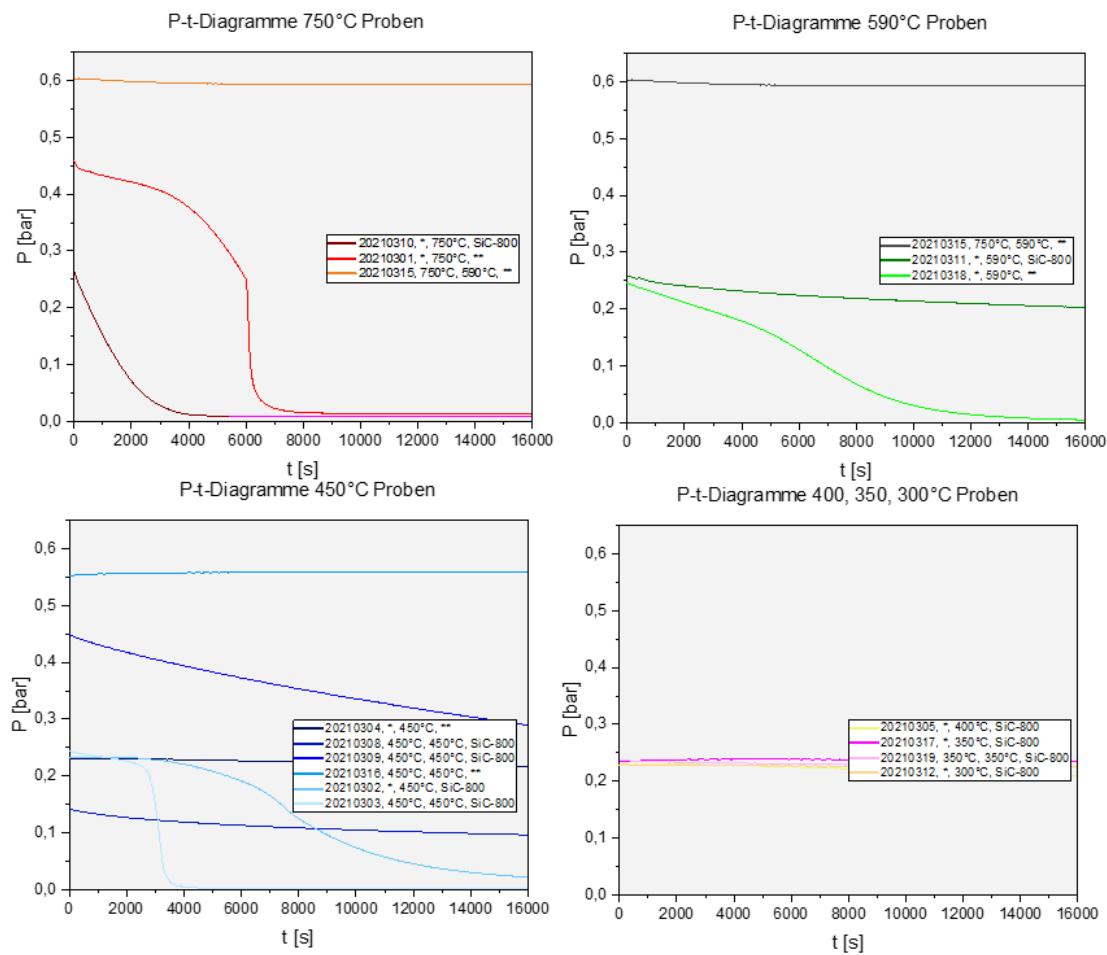


Abb. 4.9 P-t-Diagramme zur Beobachtung der Wasserstoffaufnahme von Zircaloy-4-Proben ($t_{\max} = 16.000$ s). Legende: Probenummer, $T_{\text{Vorglühung}}$, $T_{\text{Wasserstoffbeladung}}$, Schleifung

4.2.2.2 Wasserstoffbeladung mit ZrH_2 -Pulver

Mit einer Beladung aus der Gasphase gestaltet sich die Beobachtung des Diffusionsprozesses und somit ein Wasserstoff-Konzentrationsgradient innerhalb der Probe als schwierig, da die Wasserstoffaufnahme aus der Gasphase langsamer ist als die Diffusion. Deshalb wurden Untersuchungen zum Diffusionsprozess mit der Wasserstoff-Beladung durch die Glühung bei direktem Kontakt der Probe zu ZrH_2 -Pulver (150 μm Teilchengröße, Reinheit 99,5 % von Goodfellow) durchgeführt. Dazu werden die Hüllrohr-Proben an der Kontaktfläche mit SiC-80 und SiC-320 geschliffen und in ein mit dem Pulver befülltes Schiffchen gestellt (Abb. 4.10). Das Hüllrohr-Eigengewicht reicht aus, um die Probe gravitationsbedingt mit der Querschnittfläche an das Pulver zu pressen, wodurch die Wasserstoffdiffusion zwischen Pulver und Probe aufgrund des Wasserstoffkonzentrationsgradienten unter den Versuchsbedingungen stattfinden kann.

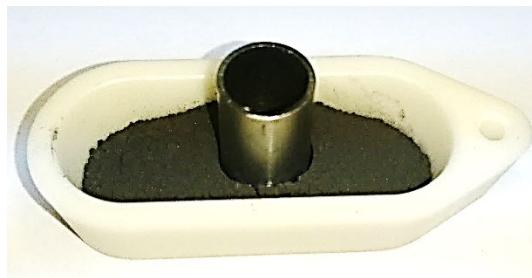


Abb. 4.10 Zry-4-Hüllrohrprobe in ZrH₂-Pulver als Wasserstoffreservoir

Die TGHE-Analyse der Wasserstoffkonzentration wurde in der chemischen Analytik des IAM-AWP durchgeführt. Hierzu wurden an Luft bei 450 °C für 24 h voroxidierte Proben erst in axialer Richtung mit Wasserstoff (verschiedene Temperatur-Zeit-Bedingungen) beladen, längs geteilt und dann in ca. 2 mm breite Stücke ($m = 50 – 100$ mg) gesägt (Abb. 4.11). Hierbei ist Position 1 die Seite, von der aus die Wasserstoffbeladung an der geschliffenen Fläche erfolgte, weshalb zu Beginn der Wasserstoffdiffusion an dieser Stelle die lokal höchste Wasserstoffkonzentration zu erwarten ist.

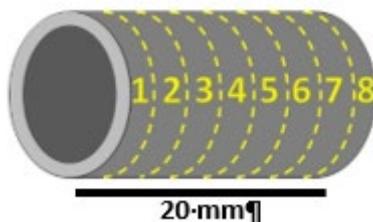


Abb. 4.11 Schematische Darstellung der Hüllrohr-Schnittflächen für die Wasserstoffkonzentrationsanalyse via TGHE

4.2.3 Neutronenradiographie

Zur Charakterisierung des Diffusionsvorgangs von Wasserstoff in den Hüllrohrproben wurde die zerstörungsfreie Neutronenradiographie (NR) angewandt. An der ICON-Beamline konnten bereits Messungen durchgeführt werden. Die ICON (Imaging with Cold Neutrons)-Anlage ist verbunden mit der kalten Neutronenquelle am SINQ des Paul Scherrer Instituts (PSI) in der Schweiz. Die makroskopischen Neutronenquerschnitte für Wasserstoff sind aufgrund der Energieabhängigkeit des Absorptions- und Streuquerschnitts /KAE 11/ für kalte Neutronen größer als für thermische Neutronen. Deshalb können mit kalten Neutronen noch höhere Kontraste erzeugt werden, was besonders geeignet ist, um Wasserstoff in Zirkonium abzubilden. Da Wasserstoff im Gegensatz zum

Zirkonium Neutronen stark streut und sich dadurch als dunkler Kontrast in den Neutronenbildern zeigt, kann die Wasserstoffkonzentration lokal in der Probe ermittelt werden. Zu sehen ist dies u. a. in den Neutronenradiographie-Aufnahmen der Kalibrationsproben mit bekannter Wasserstoffkonzentration. Diese haben eine unterschiedliche homogene Wasserstoffkonzentration und sind in Abb. 4.12 mit ihrem N_H/N_{Zr} -Teilchenzahldichtenverhältnis in Abhängigkeit ihres makroskopischen Neutronenquerschnittes aufgetragen.

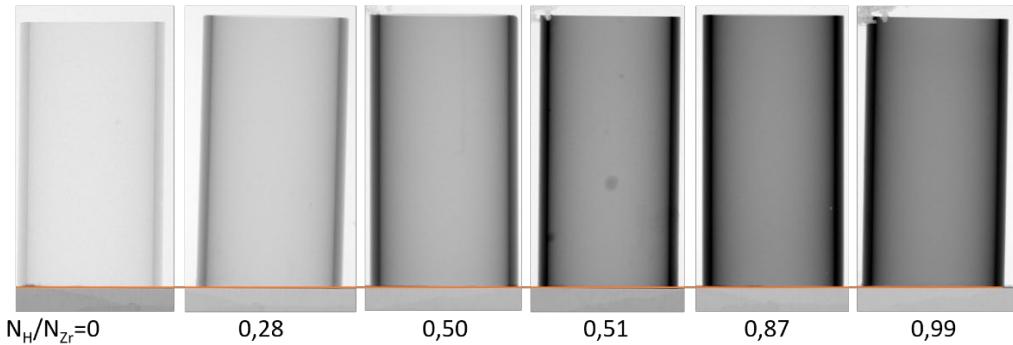


Abb. 4.12 An der ICON-Anlage des PSIs aufgenommene Neutronenradiographien der Kalibrationsproben mit deren Teilchenzahldichtenverhältnissen von Wasserstoff zu Zirkonium (N_H/N_{Zr})

Für die Kalibrationsproben wurde durch die gemessenen Intensitäten die Transmission T bestimmt und eine Kalibrationskurve erstellt, die eine lineare Steigung ergeben muss, wie in Abb. 4.13 dargestellt.

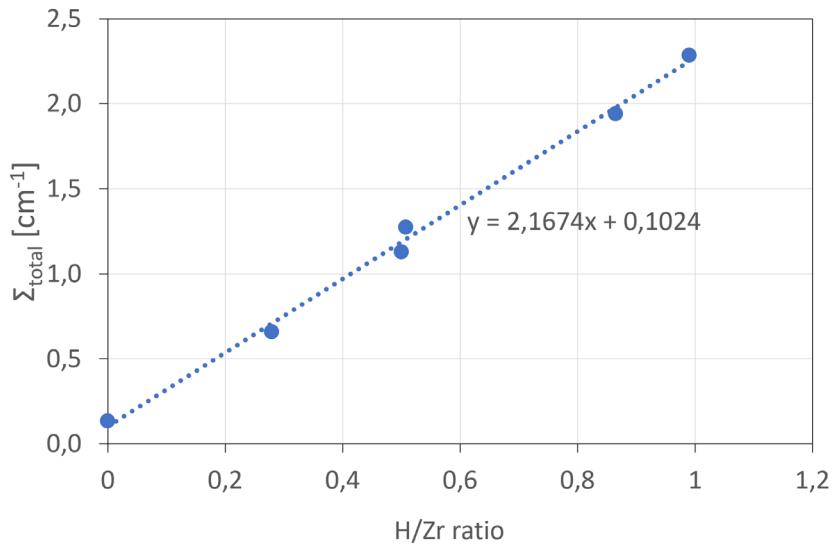


Abb. 4.13 Kalibrationskurve aus den in der Messzeit an der ICON-Anlage des PSIs verwendeten Kalibrationsproben

Der gesamte makroskopische Neutronenquerschnitt Σ_{total} ist in Abhängigkeit des Teilchenzahldichtenverhältnisses von Wasserstoff zu Zirkonium $N_{\text{H}}/N_{\text{Zr}}$ aufgetragen.

Zur Validierung der Ergebnisse der NR-Experimente mit sehr guter Ortsauflösung wurden die resultierenden Wasserstoffkonzentrationen mit den Messungen der TGHE verglichen. Letztere hingegen ist nicht für lokale Konzentrationsbestimmungen geeignet, da pro Segment ein Probenbereich von ca. 10 % der Probengesamtlänge (20 mm) gemessen wird. Da die NR-Messungen qualitativ sehr genau sind, wurde das ermittelte Wasserstoffkonzentrationsprofil nur absolut verschoben. Es wurde an das der Trägergas-heißextraktion angeglichen, um die fluktuiierenden Untergrundintensitäten der NR zu korrigieren (Abb. 4.14). In allen Diagrammen zeigen die TGHE-Daten (rot) und die NR-Daten (schwarz) ähnliche Trends, was auf eine gute Übereinstimmung der beiden Methoden hinweist. Die Wasserstoffkonzentration variiert jedoch entlang der Probenlänge, was auf Konzentrationsgradienten durch die Wasserstoffbeladung hinweist.

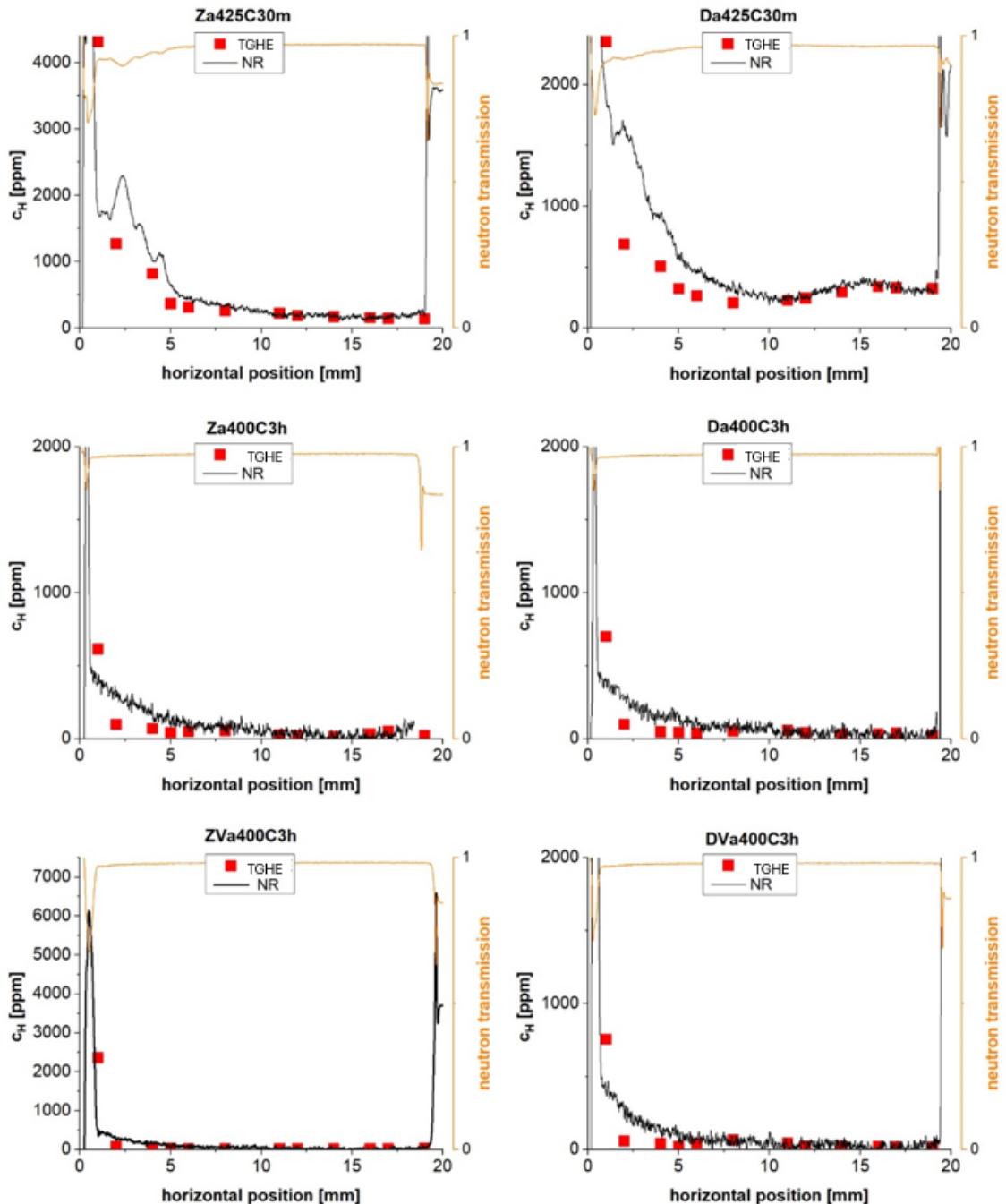


Abb. 4.14 Wasserstoffkonzentration ausgewählter Proben vergleichend aus den Ergebnissen der NR-Analyse und der TGHE

In Abb. 4.15 werden zwei der zuvor gezeigten Proben miteinander verglichen. Die rote Kurve entspricht dem Fit nach Anwendung des 2. Fick'schen Gesetzes (4.2) bei Annahme einer konstanten Wasserstoffkonzentration bei $x = 0$ für den Fall eines unendlichen Wasserstoffnachschnitts ($c(x,t) = \text{aktuelle Konzentration}$; $c_0 = \text{konstante Oberflächenkonzentration}$; $x = \text{Distanz zur Oberfläche}$; $D = \text{Diffusionskoeffizient}$; $t = \text{Zeit}$, $c_i = \text{initiale Wasserstoffkonzentration im Material vor der Glühung}$):

$$c(x, t) = c_0 \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) + c_i \quad (4.2)$$

Für den Fit wurde jeweils der Diffusionskoeffizient D angepasst. Im Vergleich: Kearns 1972 /KEA 72/ gibt einen Diffusionswert in Zircaloy von $3,54 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 300°C an. Der Diffusionskoeffizient konnte nicht errechnet werden, da die Dauer der Auflösung der Zirkonium-Oxidschicht t_o unbekannt ist. Dies ist nur durch in-situ NR-Experimente möglich. Dann kann die Zeit t für die Diffusion aus der Differenz der Glühzeit t_t und dem Beginn der Diffusion t_o errechnet werden (4.3):

$$t = t_t - t_o \quad (4.3)$$

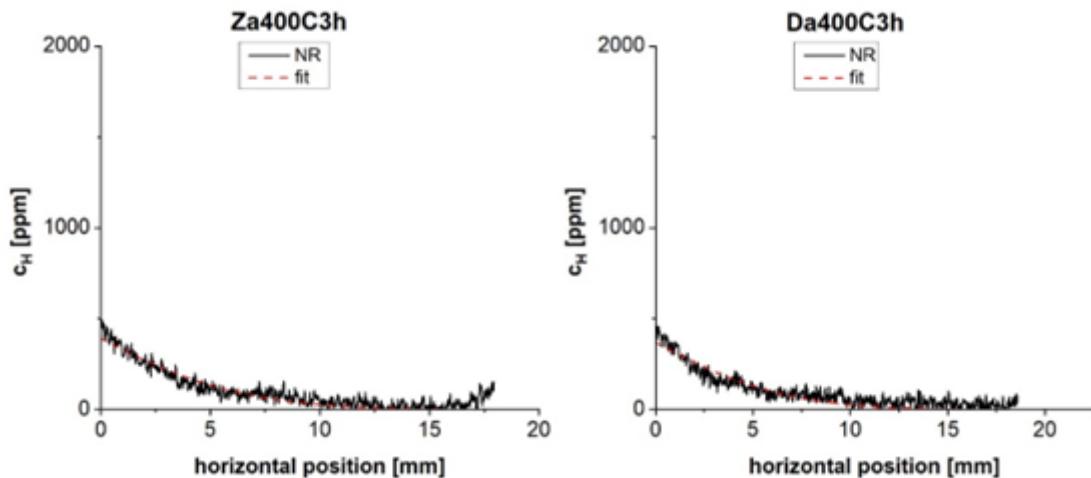


Abb. 4.15 Wasserstoffkonzentration ausgewählter Proben vergleichend aus den Ergebnissen der TGHE und der NR

Durch das Fitting (rote Kurve) konnte jeweils der Diffusionskoeffizient D grob abgeschätzt werden, jedoch nicht präzise genug.

Der Vergleich mit der TGHE zeigt eine gute Übereinstimmung der Konzentrationsprofile, wobei die NR durch ihre hohe Ortsauflösung eine deutlich detailliertere Darstellung der Wasserstoffverteilung erlaubt.

4.2.4 Metallographie und lichtmikroskopische Untersuchung

Die Proben werden vor dem Sägen in Epoxidharz eingebettet (Abb. 4.16), um oxidierte und spröde gewordene Proben vor der Absplitterung von Material zu bewahren. Danach

werden sie geschliffen, poliert und mit der Endpolitur (520 ml Oxid-Poliersuspension der Korngröße 0,06 µm + 80 ml H₂O₂ + 20 ml HNO₃ + 1 ml HF) fertiggestellt.



Abb. 4.16 Reihenfolge der metallographischen Präparationsschritte für eingebettete Hüllrohr-Proben

Nach der Probenpräparation werden die Proben mit dem Lichtmikroskop auf ihre Hydride hin untersucht (Abb. 4.17). Eine zusätzliche Ätzung der Probenoberfläche ist dabei optional, aber nicht zwingend notwendig, um die Hydride sichtbar zu machen. Die vorherige Endpolitur mit HF-beigesetzter OPS-Lösung reicht bereits aus.



Abb. 4.17 LM-Aufnahme im Dunkelfeld von Hydriden in einer ungeätzten Zry-4-Probe

4.3 Wasserstoffdiffusion in Umfangrichtung

Ein mit Wasserstoff beladenes Zirkoniumblech wurde als Wasserstoffquelle eingesetzt (Abb. 4.18). Hierfür wurde es in kleine Stücke (10 x 2 x 1 mm³) geschnitten und mit ca. 21.000 ppm Wasserstoff aus der Gasphase heraus bei 900 °C für 1 h bei fließendem Argon (46 l/h) und fließendem Wasserstoffgas (4 l/h) beladen. In eine Hüllrohrprobe der Länge von 4 mm wurde eine Seite in axialer Richtung eingesägt, in der das Metallblech ohne Spielraum eingesetzt wurde. Danach wurden die Proben in den INNRO-Ofen gegeben und für unterschiedliche Zeitspannen in fließendem Argon geglüht.

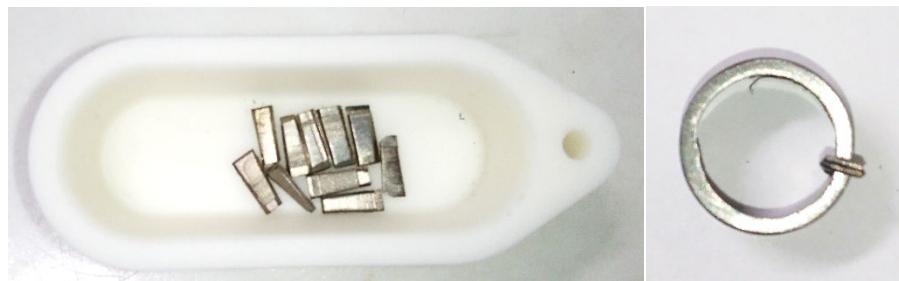


Abb. 4.18 Links: Stücke des Zirkonium-Blechs mit 21.000 ppm Wasserstoff; rechts: Zry-4-Probe mit Blech-Stück

Die Methode wurde anhand einer Testserie bei 450 °C für unterschiedliche Haltezeiten (30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h) an 4 mm langen Proben getestet. Erfolgreich war diese Art der Wasserstoffbeladung mit geschliffener Probeneinschnittsfläche (30 s, SiC320) und geschliffenem Zr-Blech (3 min, SiC320). Die Analyse der Wasserstoffkonzentration bzw. des Wasserstoffkonzentrationsgradienten wurde mittels TGHE durchgeführt. In Abb. 4.19 sind die Wasserstoffkonzentrationen der an den Einschnittsflächen geschliffenen Proben in Abhängigkeit der Entfernung zur Wasserstoffquelle aufgeführt. Die Probennamen beschreiben die Wasserstoffbeladungsbedingungen der Proben. Die Probe ZuGBG375C29h ist z. B. eine Zry-4-Probe („Z“), die in Umfangsrichtung („u“) geschliffen („G“) wurde und mit einem geschliffenen Blech („BG“) bei 375 °C für 29 h mit Wasserstoff beladen wurde. Die Proben wurden bei 500, 450, 400 und 375 °C in Umfangsrichtung des Hüllrohres mit Wasserstoff durch den Kontakt zu einem 21.000 ppm haltigen Zirkonium-Blech beladen. Der horizontale Fehler gibt die Breite des Probensegmentes an, welches gemessen wurde. Die Wasserstoffbeladung bei 450 °C ist am vielversprechendsten, sowohl mit als auch ohne zuvor geschliffenem Blech.

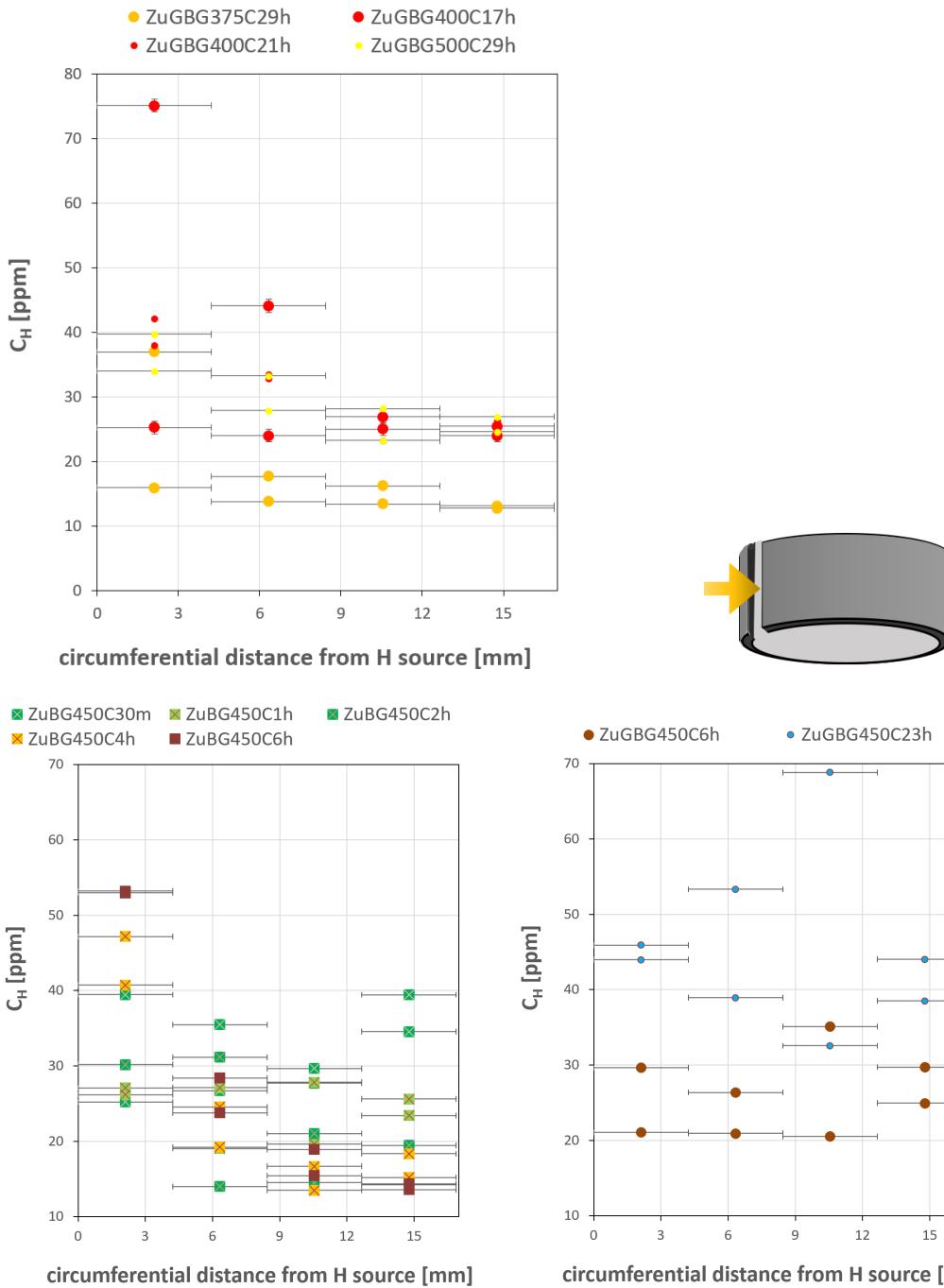


Abb. 4.19 Ergebnisse der Trägergasheißextraktion von an den Einschnittsflächen geschliffenen Proben

Die Proben wurden bei 500, 450, 400 und 375 °C in Umfangrichtung des Hüllrohres mit Wasserstoff durch den Kontakt zu einem 21.000 ppm haltigen Zirkonium-Blech beladen. Der horizontale Fehler gibt ungefähr die Breite des Probensegmentes an, welches gemessen wurde. Die Wasserstoffbeladung bei 450 °C ist am vielversprechendsten.

Wasserstoffbeladungen bei Temperaturen von ≤ 375 °C sind nicht zielführend, was bereits bei NR-Messzeiten und von Ma et al., 2015 /MIN 15/ mit Thermogravimetrie- und

Thermodesorptionsspektroskopie-Messungen festgestellt wurde. Wie in Abb. 4.20 deutlich wird, konnten auch Heuser et al., 2019 /HEU 19/ oberhalb von 400 °C bzw. unterhalb von 400 °C unterschiedliche Diffusivitäten für die Zirkonium-Legierung Zircaloy-2 ermitteln.

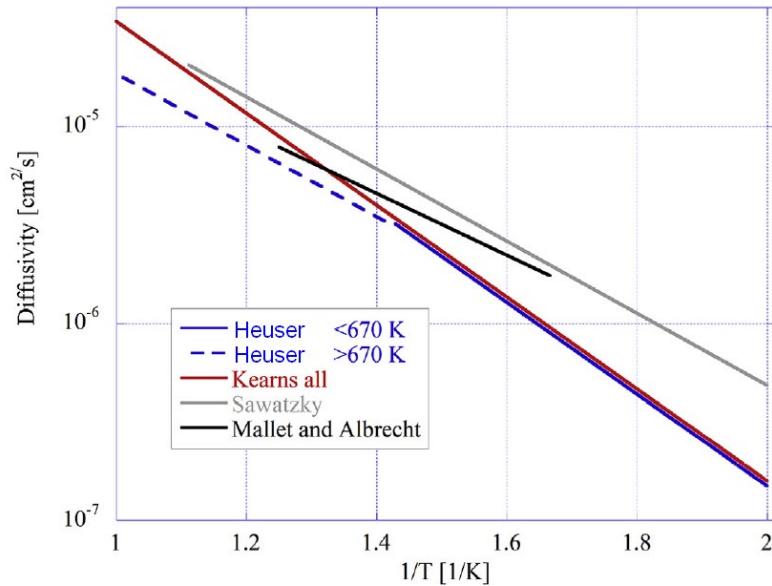


Abb. 4.20 Arrhenius-Plots der Temperaturabhängigkeit der Diffusion aus der Literatur (verändert nach /GON 12/)

Die Geschwindigkeit, mit der sich der Wasserstoff in der Zirkonium-Struktur bewegt, hängt von der Aktivierungsenergie E_a [eV] ab /FUK 05/. Diese berechnet sich nach (4.4) für einen Temperaturbereich von 227 – 927 °C aus der universellen Gaskonstante R [J/(mol K)] und den Diffusionskoeffizienten D_1 und D_2 [(cm²)/s] der Temperaturen T_1 und T_2 [K]:

$$E_a = 2,3 R \left[\frac{\log D_1 - \log D_2}{1/T_1 - 1/T_2} \right] \quad (4.4)$$

Experimentell ermittelte Aktivierungsenergien von Kearns (10,83 kcal/mol) stimmen mit nach der Formel (4) errechneten Aktivierungsenergien von Siripurapu et al., 2014 /SIR 14/ (11,3 kcal/mol) überein. Bei 375 °C, unabhängig von der Aufheizrate, ist die temperaturabhängige Diffusion nicht groß genug.

Bei den 4 mm langen Hüllrohrproben mit Einschnitt war die NR-Auswertung kompliziert. Diese musste wie in Abb. 4.21 dargestellt manuell erfolgen. Dazu wurden mit dem Roi-Manager in der Software ImageJ zum Mittelpunkt der Probe orientierte Linien entlang

des Querschnitts der Probe gelegt und dann die Intensitätsverteilungen entlang der Schnitte exportiert.

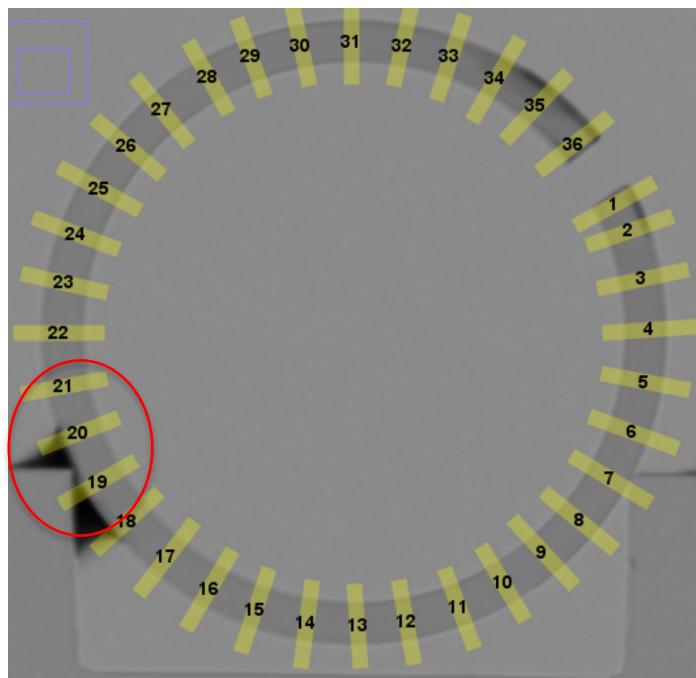


Abb. 4.21 Manuelle Auswertung der Proben, die in Umfangrichtung mit Wasserstoff beladen wurden (von 1 nach 36); hier: Probe Zu450C1h

Der Bereich mit Klebstoff (rot), durch den die Probe am Probenhalter fixiert wurde, wurde für die Auswertung ausgeschlossen.

Bereiche, in denen die Probe am Probenhalter angeklebt war, wurden entfernt, da der Klebstoff wie Wasserstoff in den Neutronen-Radiographien einen dunklen Kontrast zeigt und an dieser Stelle die gemessene Intensität beeinflusst. Die Transmissionen und die korrelierende Wasserstoffkonzentration sind in Abb. 4.22 jeweils für Zry-4- und DX D4-Proben für gleiche experimentelle Bedingungen dargestellt. Die jeweiligen Peaks zeigen Probenbereiche mit erhöhter Hydridkonzentration.

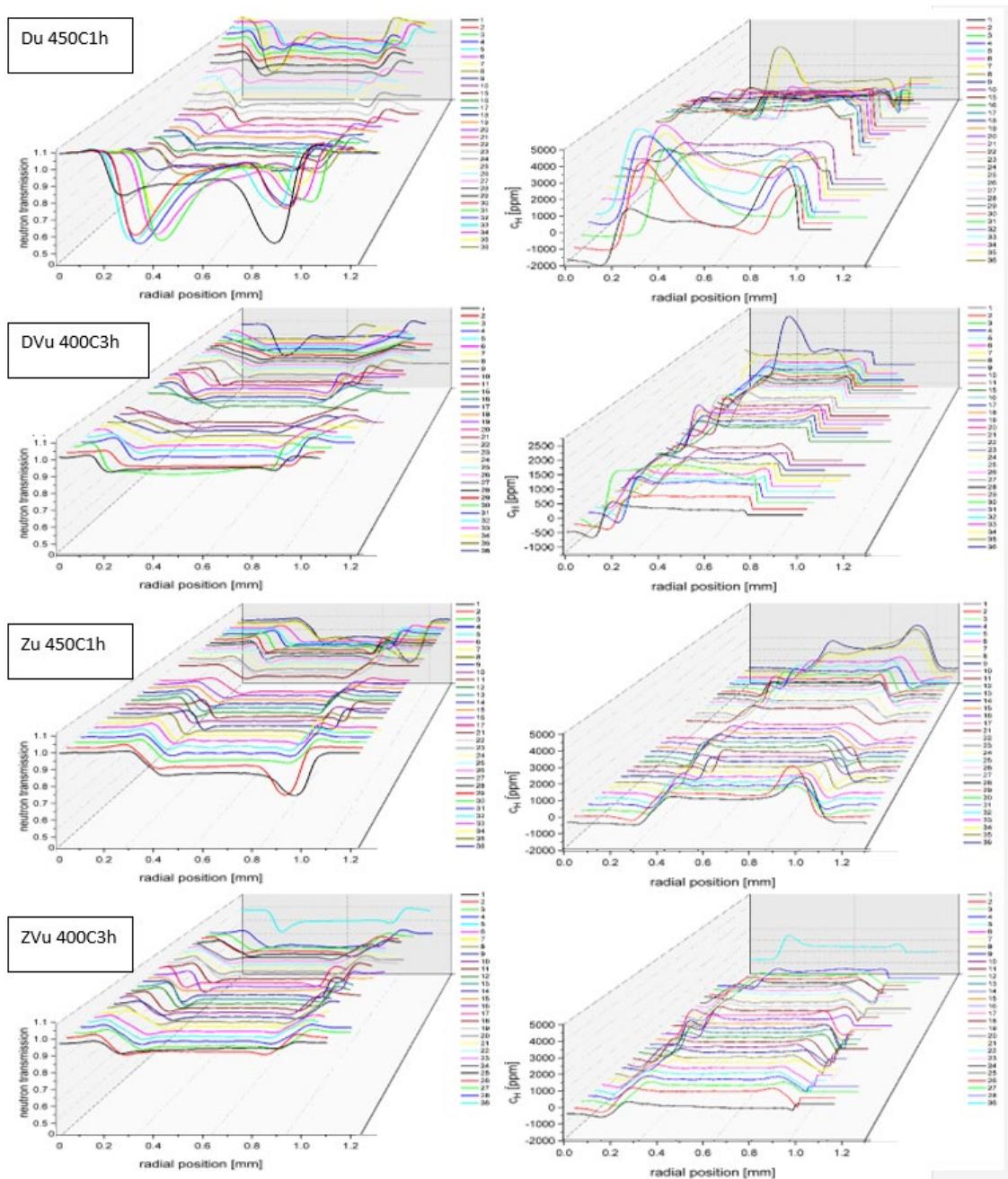


Abb. 4.22 Transmission (links) und Wasserstoffkonzentration (rechts) ausgewählter Proben aus den Ergebnissen der Neutronen-Radiographie-Analyse (NR)

Die Wasserstoffbeladung von Zry-4-Hüllrohrproben durch direkten Kontakt mit einem hoch wasserstoffhaltigen Zirkoniumblech hat sich als effektive Methode zur Erzeugung axialer Wasserstoffkonzentrationsgradienten erwiesen. Temperaturen unterhalb von 375 °C erwiesen sich als ungeeignet, da die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in der Zirkoniumstruktur zu gering ist, um eine relevante Beladung zu ermöglichen. Diffusionskoeffizienten müssen, wie in axialer Probenrichtung, durch in-situ Experimente errechnet werden.

4.4 Wasserstoffdiffusion unter elastischer Spannung

Für Zugversuche bei definierter Temperatur bis 500 °C in Kombination mit in-situ Neutronenradiographie-Messungen wurde gezielt für diesen Einsatz eine Anlage gemeinsam mit der Fa. ZwickRoell entwickelt und von dieser gebaut: die INCHAMEL (In-situ Neutron Radiography Chamber with Mechanical Load)-Anlage (Abb. 4.23). Sie wurde speziell für die Anforderungen der Neutronen-Radiographie konstruiert. Deshalb sind überwiegend eisenfreie Komponenten, z. B. Aluminium, verbaut. Die maximale Nennkraft des Prüfsystems beträgt 1 kN. Das verbaute Video-Extensometer videoXtens 1-32 HP/TZ und das Pyrometer benötigen keinen Kontakt zur Probe. Mit dem eingesetzten Induktionssystem können Temperaturen zwischen 250 und 500 °C in der Probe erzielt werden. Zugversuche bei Raumtemperatur sind ebenfalls möglich.

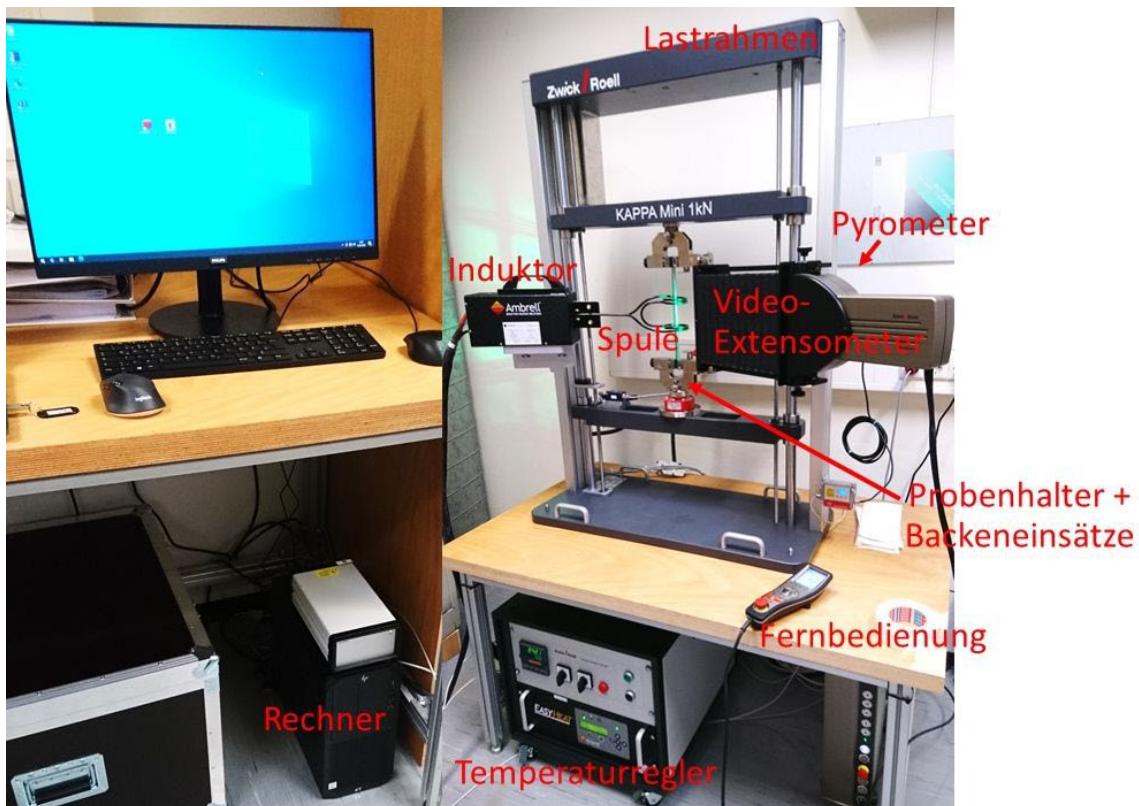


Abb. 4.23 INCHAMEL-Anlage nach der Inbetriebnahme mit allen Komponenten

Die Wärmebildkamera vom Typ GTC 600 C verfügt über einen Temperaturmessbereich von -20 bis 600 °C, eine Messgenauigkeit von ± 2 °C und eine Auflösung von 0,1 °C. Die Spule der INCHAMEL-Anlage wurde um 90° gedreht und mit der Wärmebildkamera wurde ein homogenes Temperaturfeld zwischen den Induktionsschleifen aufgenommen (Abb. 4.24).

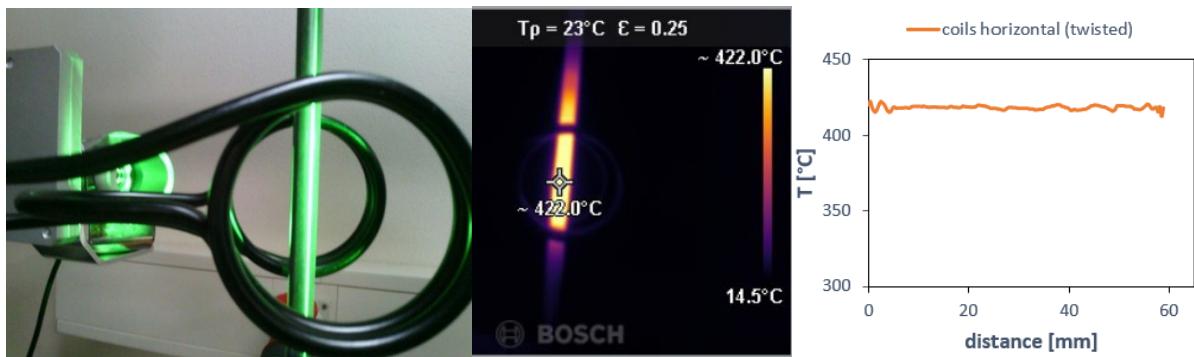


Abb. 4.24 Aufnahme mit der Wärmebildkamera der Probe bei einem Emissionsgrad von $\epsilon = 0,25$ für Zry-4 mit der um 90° gedrehten Spule

Das Anlegen einer externen Spannung im elastischen Bereich erhöht die Löslichkeit und das Diffusionsvermögen von Wasserstoff. Die Hüllrohre sind während der Transport- und Zwischenlagerungsphase verschiedenen Spannungen (elastische, thermische Spannungen und Kriechen) ausgesetzt. Z. B. entstehen Spannungen im Hüllrohr durch den Innendruck von 70 bis 150 bar, der sich durch die Bildung von gasförmigen Spaltprodukten aufbaut. Abhängig von der Spannung können sich Hydride auch aus gelöstem Wasserstoff in radialer Richtung bilden, wenn die Wasserstofflöslichkeitsgrenze lokal überschritten wird.

Die Messzeit mit der Inbetriebnahme der INCHAMEL-Anlage an der ICON-Anlage an der SINQ-Neutronenquelle des PSI, wurde erfolgreich durchgeführt. Anhand von in-situ Experimenten sollte das Wasserstoffdiffusionsverhalten in Abhängigkeit der Temperatur und der Zeit unter externem Spannungseinfluss an Zirkonium-Flachproben mit jeweils unterschiedlichem Querschnitt in axialer Richtung (Abb. 4.25) untersucht werden.



Abb. 4.25 Nicht hydrierte Zirkonium-Flachprobe für die Untersuchung des Spannungseinflusses auf die Wasserstoff-Löslichkeit in Zirkonium

Nach der Beladung mit Wasserstoff wurden die Flachproben in speziell konstruierte Backeneinsätze eingespannt (Abb. 4.26), um in der INCHAMEL-Anlage während eines Zugversuchs im elastischen Bereich in-situ mit Neutronen untersucht zu werden.

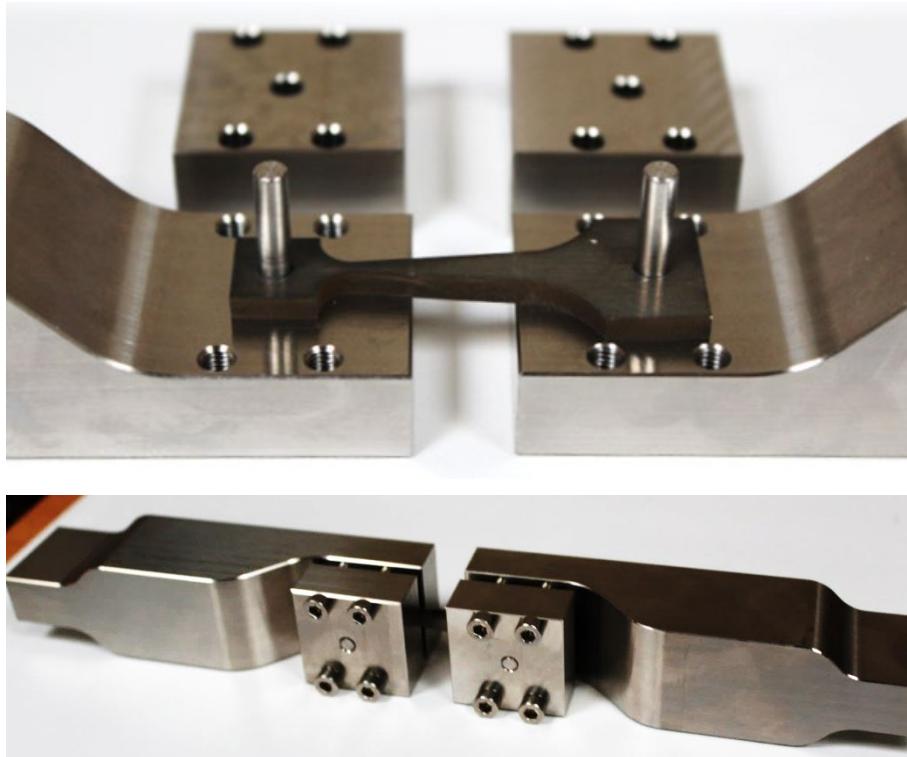


Abb. 4.26 Spannbackeneinsätze mit Flachprobe

Um einen möglichen Temperaturgradienten während der Experimente innerhalb der Proben auszuschließen, wurde die Temperatur einer Referenz-Flachprobe aus Zirkonium während des Aufheizvorganges mit einer Wärmebildkamera überwacht. Die Temperaturverteilung innerhalb der Probe ist homogen (Abb. 4.27), sodass der Zugversuch direkt nach dem Erreichen der Zieltemperatur gestartet werden kann, da die Diffusion im Ausgangszustand der Probe weder thermisch noch konzentrationsgesteuert ist. Die Wasserstoffkonzentration innerhalb der Probe ist ebenfalls homogen.

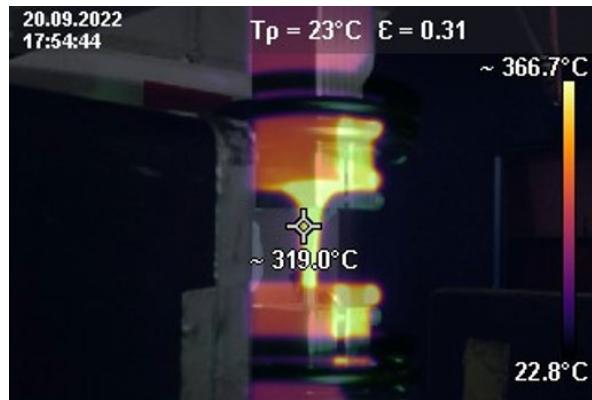


Abb. 4.27 Wärmebildkamera-Aufnahme einer Referenz-Flachprobe aus Zirkonium, eingespannt in die INCHAMEL-Anlage während des Aufheizvorganges

Die Temperaturverteilung innerhalb der Probe ist homogen.

Für die Probe 20220808 mit einem Wasserstoffgehalt von ca. 160 ppm wurde eine Temperatur von 375 °C gewählt und eine Kraft von 660 N angelegt, um im elastischen Bereich die Probe zu dehnen. Obwohl bei 375 °C keine signifikante Wasserstoffaufnahme von Zircaloy-Hüllrohren erfolgt, ist für Proben unter Zugspannung zu erwarten, dass der gelöste Wasserstoff im Material mobil genug ist, um sich aufgrund eines Spannungsgradienten im Material umzuverteilen. Eine Ermittlung der Diffusionslängen für relevante Temperaturen wie in Abb. 4.28 gibt diesbezüglich Klarheit. Demnach könnte ohne einen Spannungsgradienten innerhalb einer Probe der Wasserstoff innerhalb eines Tages bei 375 °C ca. 4 mm weit diffundieren. Die Diffusionslängen werden wie folgt berechnet:

$l = \sqrt{D(T) * t}$. Der Diffusionskoeffizient D kann nach Zhang et al., 2016 /ZHA 16/ durch Einsetzen des temperaturunabhängigen Frequenzfaktors D_0 [m^2/s] und der Aktivierungsenergie E_a [eV] mit der Arrhenius-Gleichung (4.5) wie folgt berechnet werden (Boltzmannkonstante k_B , Temperatur T [K]):

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.5)$$

$$D = 1,08 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{0,46}{k_B T}\right) \quad (4.6)$$

Der von Zhang et al. /ZHA 16/ durch Modellierungen ermittelte Frequenzfaktor und die ermittelte Aktivierungsenergie beziehen sich auf ein ideales Material, d. h. ein Material ohne Korngrenzen, Defekte usw.

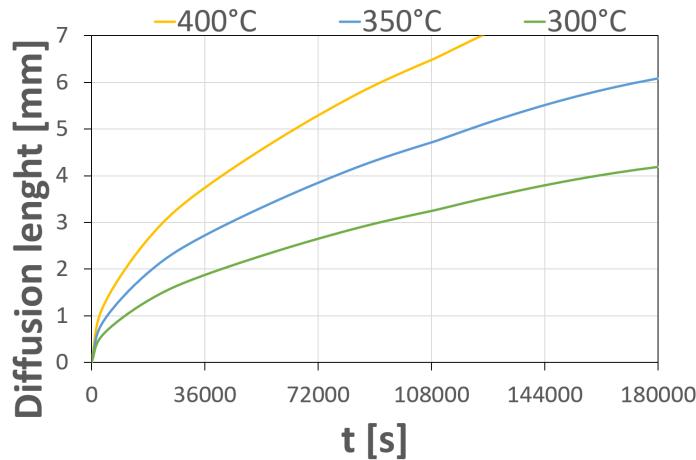


Abb. 4.28 Diagramm der Diffusionslängen von Wasserstoff in α -Zirkonium in Abhängigkeit der Zeit

Diese Abschätzungen zeigen, dass bei den Versuchen mit der INCHAMEL-Anlage eine Wasserstoffumverteilung in der Millimeterskala zu erwarten war. Die Ortsauflösung von 100 μm ist daher ausreichend, um die Umverteilung zu detektieren.

Aufgrund der Probengeometrie mit lokalen unterschiedlichen Probenquerschnitten wird während des Zugversuches an der INCHAMEL-Anlage ein Spannungsgradient innerhalb der Probe erzeugt (Abb. 4.29). Die Spannung kann mit der Kraft F und dem Probenquerschnitt A berechnet werden: $\sigma = F/A$ [N/mm^2]. Sie ist dabei für eine Zugkraft von 660 N an der Stelle des kleinsten Probenquerschnittes am größten (90 MPa) und an der Stelle des größten Probenquerschnittes am kleinsten (5 MPa).

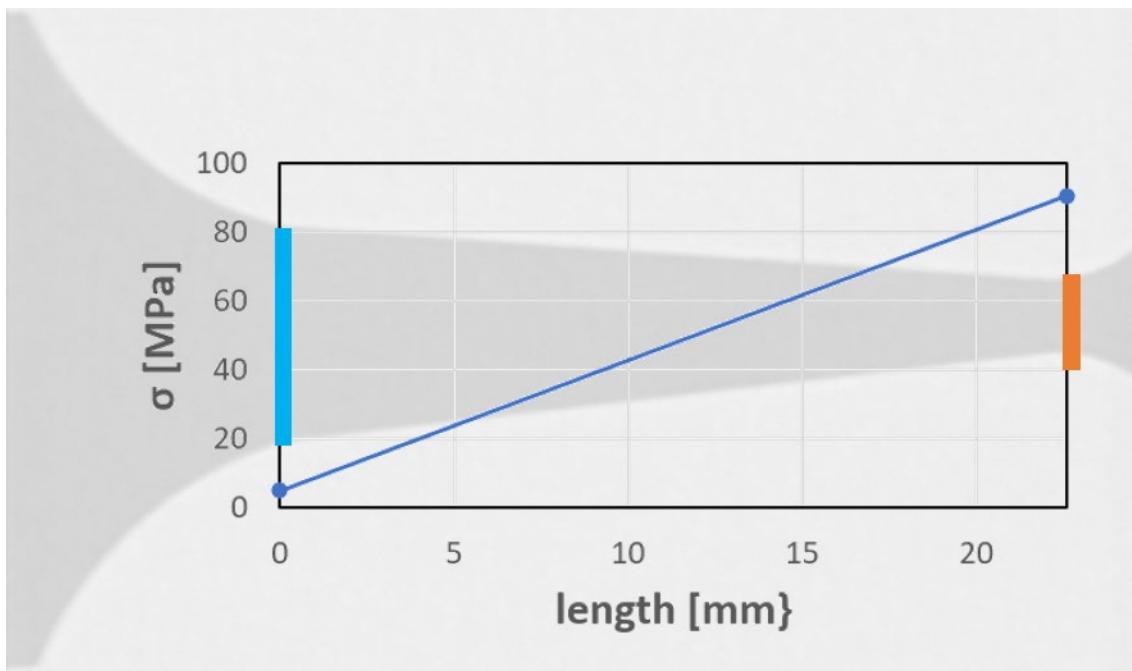


Abb. 4.29 Kleinster (orange) und größter Probenquerschnitt (hellblau) der Flachzugproben mit der Spannungsverteilung bei einer Kraft von 660 N

Die Probe 20220815 wurde mit ca. 300 ppm Wasserstoff beladen und es wurden während des in-situ Experimentes vier unterschiedliche Temperatur- und Spannungs-Settings ausgewählt, da stichprobenartige Überprüfungen der Wasserstoffverteilung während des Experimentes keine Wasserstoffumverteilung gezeigt hatten. Zunächst wurde die Probe im Originalzustand via NR analysiert. Es folgte eine Glühung bei 320 °C für 43 h mit einer Zugkraft von 725 N, bzw. einer Spannung von 99 MPa an der Stelle mit dem kleinsten Probenquerschnitt. Die NR zeigten keine Änderung der Wasserstoffverteilung. Deshalb wurde die Probe ebenfalls für eine Glühung bei 450 °C für 24 h mit einer Zugkraft von 530 N bzw. einer Spannung von 73 MPa an der Stelle mit dem kleinsten Probenquerschnitt genutzt. Da es auch hierbei zu keiner Änderung der Neutronentransmissionsverteilung kam, wurde die Temperatur auf 500 °C erhöht und die Zugkraft von 530 N beibehalten (plastische Dehnung). Es wurde bei diesen Bedingungen Kriechen beobachtet, was nach ca. 100 min zur Einschnürung und zum Bruch der Probe führte. Da der Probenquerschnitt durch die Einschnürung in diesem Bereich verkleinert wurde, ist der Effekt der spannungsabhängigen Wasserstoffverlagerung in diesem Bereich besonders gut zu beobachten. Der Effekt der Einschnürung auf die Wasserstoffkonzentration innerhalb der Probe ist, dass sich der Wasserstoff aus dem Bereich geringerer Spannung in Richtung höhere Spannung bewegt – was zu erwarten ist, da an dieser Stelle die Kristallstruktur durch die Dehnung aufgeweitet wurde.

Die Wasserstoffkonzentration innerhalb der Proben 20220808 und 20220815 hat sich während der Experimente mit der INCHAMEL-Anlage verändert. In Abb. 4.30 sind die Ergebnisse der Trägergasheißextraktion gezeigt. Probe 20220815 zeigt im Bereich des geringsten Probenquerschnitts den größten Unterschied in der Wasserstoffkonzentration im Vergleich zur initialen Konzentration nach der Wasserstoffbeladung. Im Bereich des Probenkopfes mit dem größeren Querschnitt ist die Wasserstoffkonzentration am höchsten. Dieser Bereich wurde während des Experiments mit der NR jedoch nicht untersucht, da dieser Bereich von den Probenhaltern und Spannbacken verdeckt ist. Relevant ist der Bereich der Probenmitte (gelber Bereich zwischen 12 – 41 mm). Dieser zeigt eine Konzentration, die im Bereich des kleinsten Querschnitts (39 mm) am höchsten ist. Dieser Effekt ist zu erwarten, da in diesem Bereich durch den geringeren Querschnitt im Vergleich zum Rest der Probe die Spannung am größten ist und sich der Wasserstoff in Richtung höhere Spannung umverteilt. Für Probe 20220808 ist jedoch ein konträres Verhalten zu Probe 20220815 zu beobachten. Eine Möglichkeit ist, dass die Temperatur innerhalb der Probe nicht wie anhand der Wärmebildkamera homogen war und die Wasserstoffdiffusion während des Experiments somit durch einen Temperaturgradienten gesteuert wurde. D. h., eine eventuelle Fehlmessung mit der Wärmebildkamera könnte durch einen starken Temperaturunterschied zwischen Probe und Hintergrund (RT) zu stande gekommen sein. Da die Probe nicht in-situ und nur ex-situ via NR gemessen wurde, kann der Diffusionsvorgang selbst nicht bewertet werden, nur der Zustand der Probe vor und nach der Messung. Die Wasserstoffkonzentration am Ende des Experiments ist jedoch an beiden Probenenden nicht so stark voneinander abweichend.

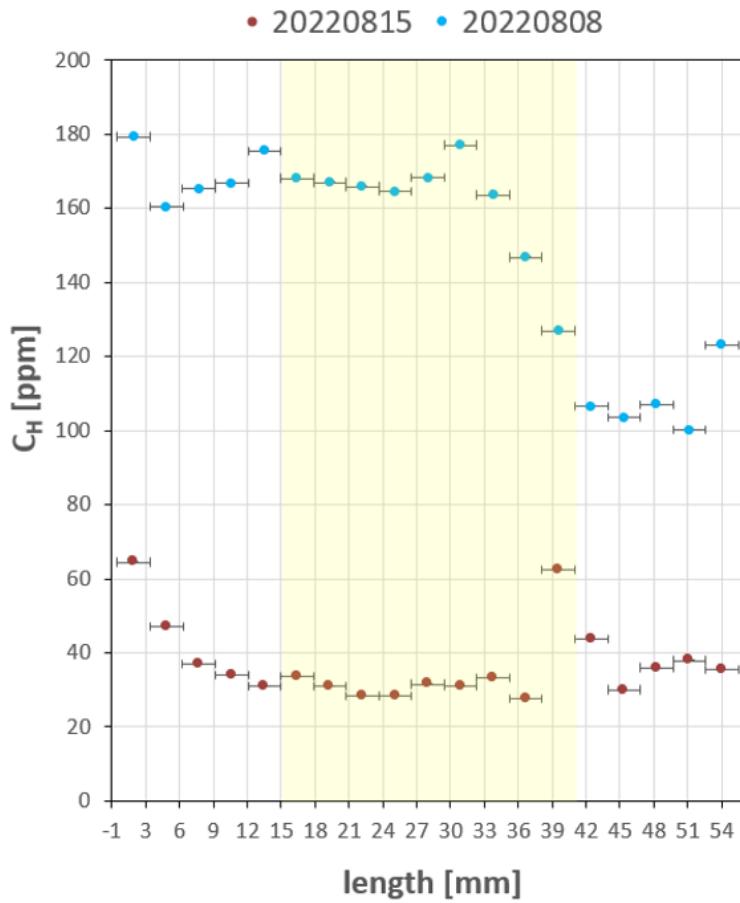


Abb. 4.30 Mit der TGHE gemessene Wasserstoffkonzentrationen der Proben 20220808 und 20220815 in Abhängigkeit der Probenlänge nach den Experimenten in der INCHAMEL-Anlage

Die INCHAMEL-Anlage erlaubt es, das Diffusionsverhalten von Wasserstoff unter mechanischer Belastung in-situ zu untersuchen. Spannungsgradienten innerhalb der Probe – erzeugt durch gezielte Variation des Probenquerschnitts – führen zu einer gerichteten Umverteilung von gelöstem Wasserstoff. Dieser Effekt wurde insbesondere bei Temperaturen ≥ 450 °C beobachtet, wobei sich der Wasserstoff bevorzugt in Bereiche mit erhöhter mechanischer Spannung verlagerte, jedoch konnten zunächst nur kurze Testzeiträume gewählt werden (Stunden), sodass noch keine Aussagen für niedrigere Temperaturen (>375 °C) gemacht werden können.

4.5 Einfluss der Korngröße auf Wasserstoffdiffusion und EBSD

Der Einfluss der Wärmebehandlung (Glühtemperatur, und -dauer) auf die Wasserstoffdiffusion und die Ausbildung von Hydriden in Zircaloy-4-Proben wurde experimentell untersucht. Metallographische Untersuchungen zeigten Unterschiede in Hydridlänge und -

anzahl. Erste EBSD-Messungen (Electron Backscatter Diffraction) an den erzeugten Proben wurden erfolgreich durchgeführt. Die Methodik der Probenpräparation für EBSD-Messungen an Zirkoniumlegierungen wurde trotz Oxidschichtbildung an Luft optimiert. Zusätzlich wurden die Proben zerstörungsfrei mittels Neutronenradiographie untersucht. 20 mm lange Zry-4-Proben wurden bei 400 oder 450 °C unterschiedlich lange geäglüht und anschließend unter identischen Bedingungen (400 °C, 3 h) mit Wasserstoff beladen. Dabei wurden als Vorglühzeiten 1, 2, 4, 12, 24 oder 96 h gewählt.

Eine Wärmebehandlung führt im Material zur Erholung und Rekristallisation (Bildung neuer, spannungsfreier Kristallite). Sowohl Temperatur als auch Glühdauer beeinflussen die Korngröße und damit die Ausbildung und Morphologie der Hydride, wobei die Temperatur einen größeren Einfluss auf die Korngröße hat. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Korngröße. Je größer die Korngröße, desto langsamer ist die Wasserstoffdiffusion und desto längere Hydride werden gebildet, aber mit geringerer Hydriddichte. Für 450 °C-Proben ist ein signifikantes Kornwachstum zu beobachten, das mit steigender Glühdauer zunimmt. Die lichtmikroskopische Untersuchung (Abb. 4.31) verdeutlicht, dass eine längere Vorglühzeit und damit eine größere Korngröße der Zry-4-Proben zur Ausbildung längerer Hydride und damit einer höheren Interkonnektivität, aber dafür zu einer geringeren Hydriddichte führt. Des Weiteren veranschaulicht Abb. 4.32, dass die Homogenität der Hydride mit längerer Vorglühzeit steigt, d. h. ab ca. 96 h Vorglühung stellt sich im Material eine einheitliche Korngröße ein, unabhängig von der einseitigen Wasserstoffbeladung.

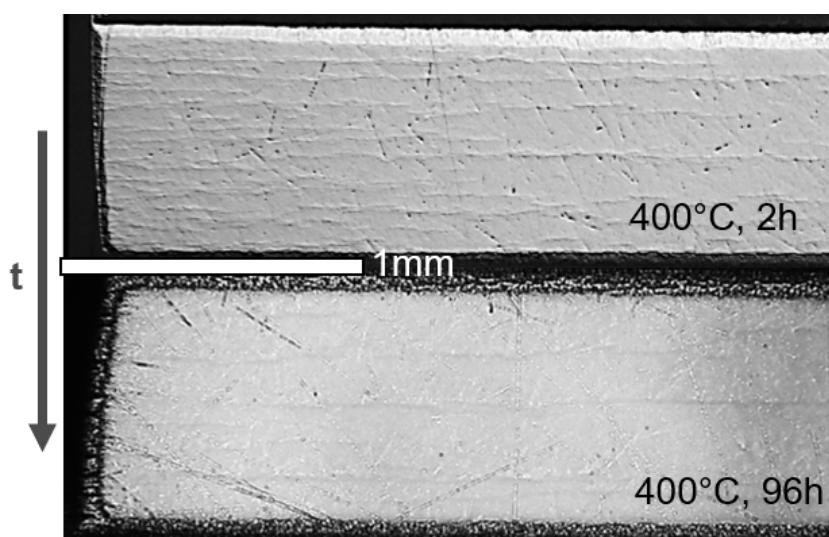


Abb. 4.31 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Zry-4-Proben, bei 400 °C für unterschiedliche Zeitintervalle vorgeglüht (2 h, 96 h) und dann unter identischen Bedingungen mit Wasserstoff beladen (3 h, 400 °C)

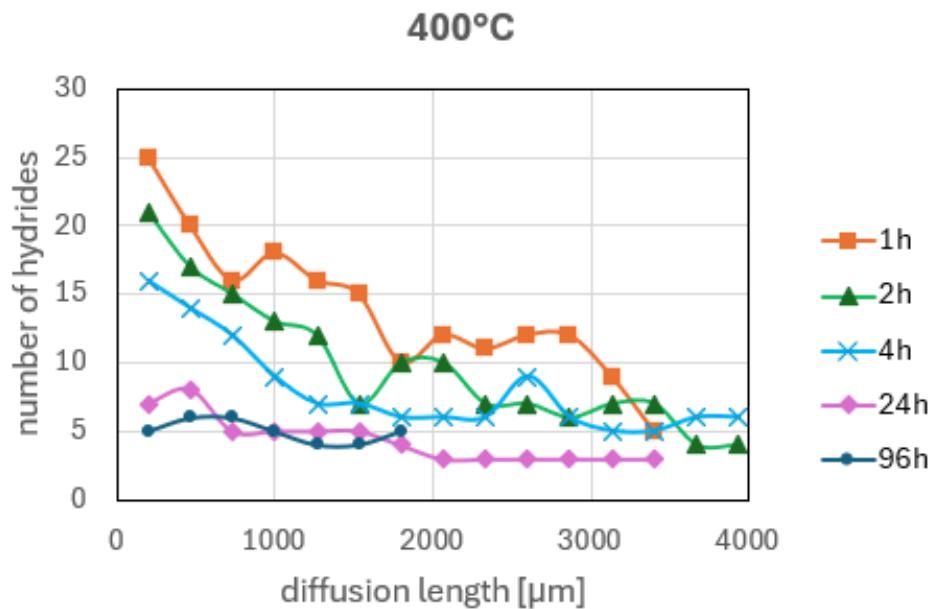


Abb. 4.32 Diffusionsprofile der bei 400 °C vorgeglühten Proben

Die experimentellen Untersuchungen zeigen, dass die Wärmebehandlungstemperatur und -dauer einen signifikanten Einfluss auf die Mikrostruktur von Zry-4 und damit auf die Diffusionseigenschaften von Wasserstoff sowie die Morphologie der gebildeten Hydride haben. Mit zunehmender Glühtemperatur und -dauer kommt es zu Kornwachstum, das wiederum die Hydridausbildung beeinflusst: größere Körner begünstigen die Bildung langerer, aber weniger dichter Hydride, während kleinere Körner zu einer höheren Hydriddichte führen. Bei höheren Temperaturen (450 °C) tritt ein stärkeres Kornwachstum auf als bei niedrigeren (400 °C), insbesondere bei längeren Glühzeiten. Ab einer Glühdauer von etwa 96 h stellt sich eine homogene Korngrößenverteilung ein, was zu einer gleichmäßigeren Wasserstoffverteilung und Hydridbildung führt.

Electron Backscatter Diffraction (EBSD) basiert auf der Beugung von rückgestreuten Elektronen an den atomaren Netzebenen eines kristallinen Festkörpers. Wird die Probe im Rasterelektronenmikroskop unter einem flachen Winkel (typischerweise 70° zur Elektronenstrahlachse) positioniert, so erzeugt der Elektronenstrahl rückgestreute Elektronen, die an den Netzebenen des Kristalls elastisch gestreut werden. Diese Elektronen interferieren konstruktiv und erzeugen ein Kikuchi-Muster, ein charakteristisches Beugungsmuster, das Informationen über die Orientierung der Kristallgitterebenen relativ zum Detektor enthält. Somit kann die lokale Kristallorientierung bestimmt werden. Abb. 4.33 zeigt eine Zry-4-Probe, die durch mechanisches Schleifen und Polieren bis zu einer sehr glatten Oberfläche vorbereitet und danach elektrolytisch poliert wurde.

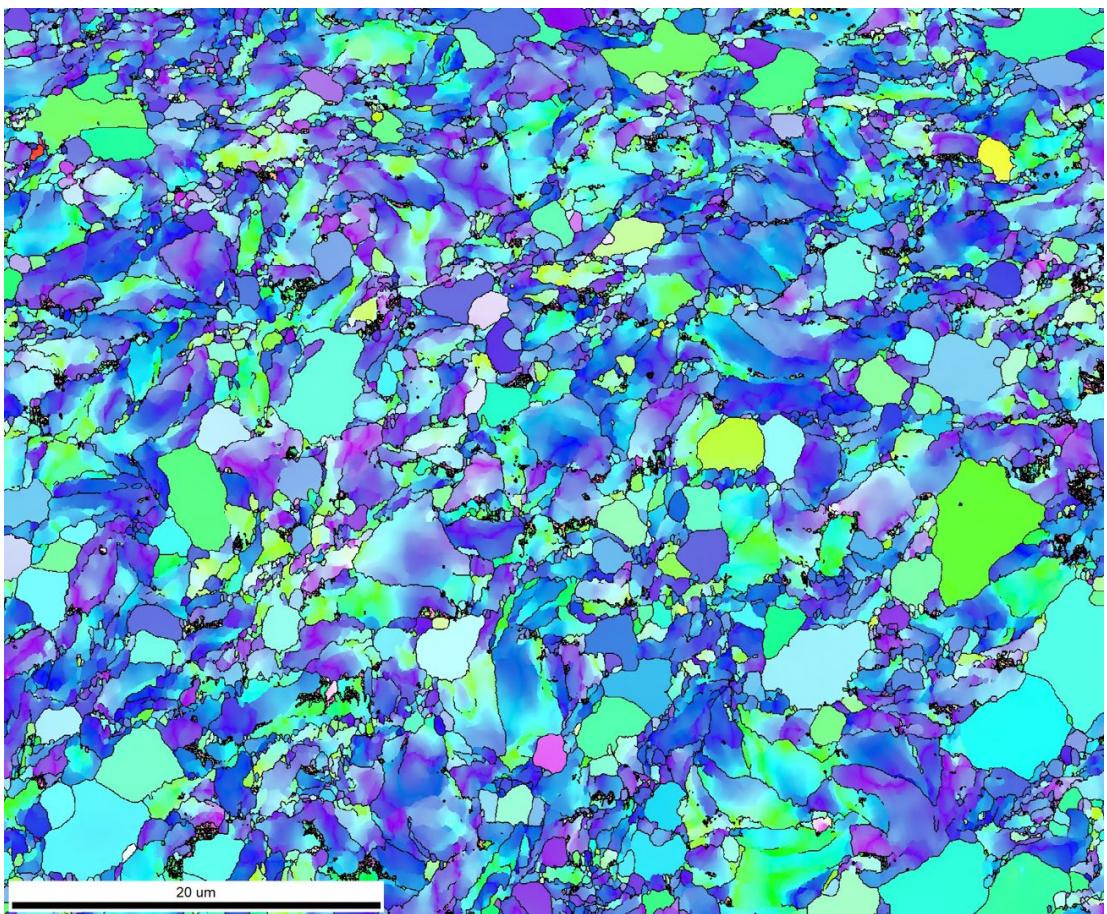


Abb. 4.33 EBSD-Aufnahme von Zry-4 in c-Achsen Richtung des Hüllrohrs

Durch das Mapping der Probenoberfläche kann dann die Korngrößenverteilung, wie Abb. 4.34 gezeigt, bestimmt werden.

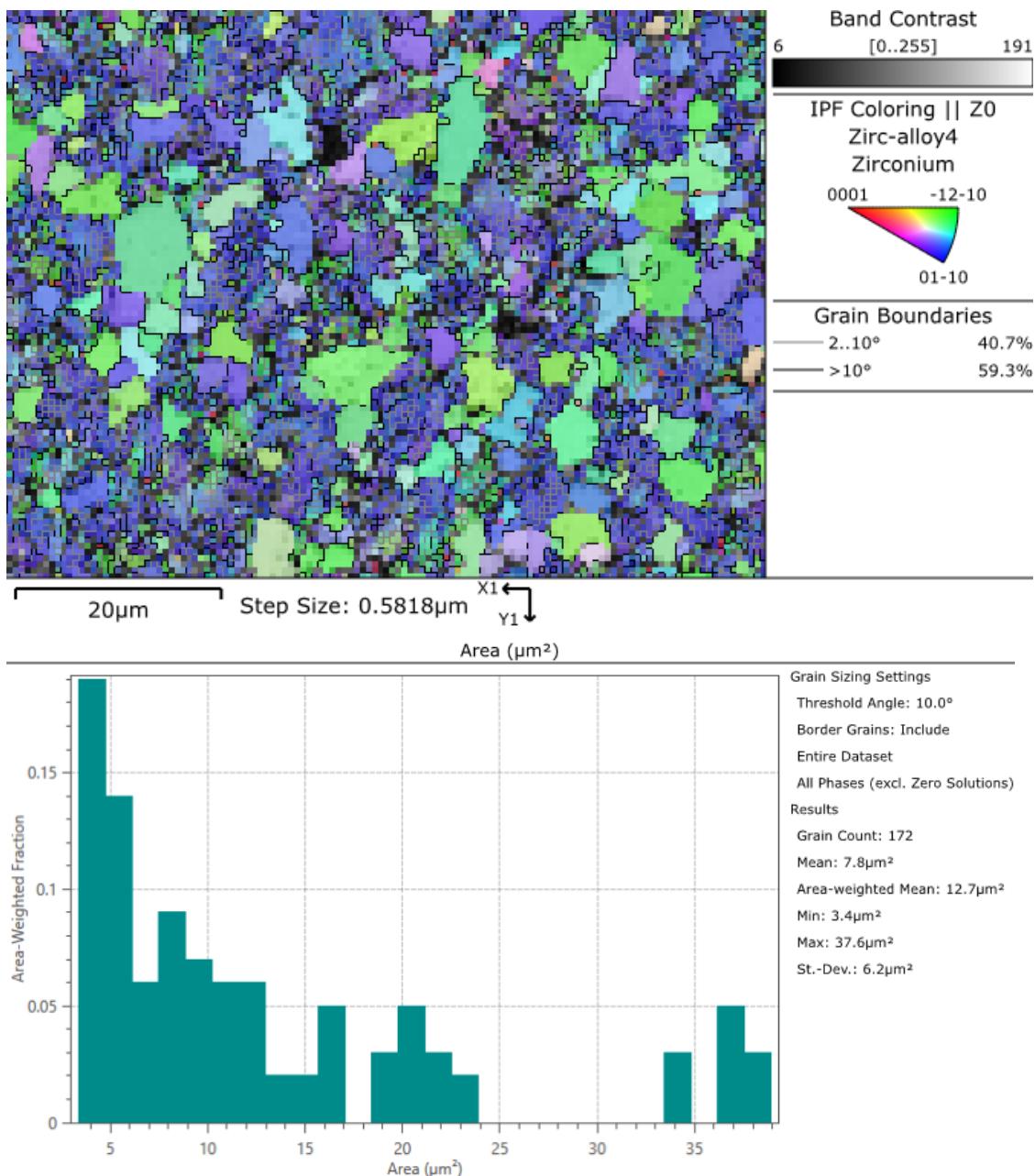


Abb. 4.34 EBSD-Aufnahme in c-Achsen Richtung des Hüllrohrs (oben) von einer bei 400 °C für 2 h in Argon vorgeglühten Zry-4-Probe, die für 3 h bei 400 °C mit Wasserstoff beladen wurde, mit Korngrößenverteilung (unten)

Für die Proben aus Abb. 4.31, welche in Argon für 2 h (Abb. 4.34), bzw. 96 h (Abb. 4.35) geglüht wurden, bevor sie für 3 h bei 400 °C mit Wasserstoff beladen wurden, kann durch diese Methodik die Korngrößenverteilung präzise bestimmt werden. Die Hydride werden in den Darstellungen optisch vernachlässigt. Die maximale Korngröße ist im Vergleich zur Referenzprobe (Abb. 4.36) für beide hydrierte Proben nahezu identisch. Der Wert der durchschnittlichen Korngröße sollte zur Interpretation der Daten vernachlässigt werden, da Hydride nicht miterfasst wurden und diesen Wert ggf. verfälschen.

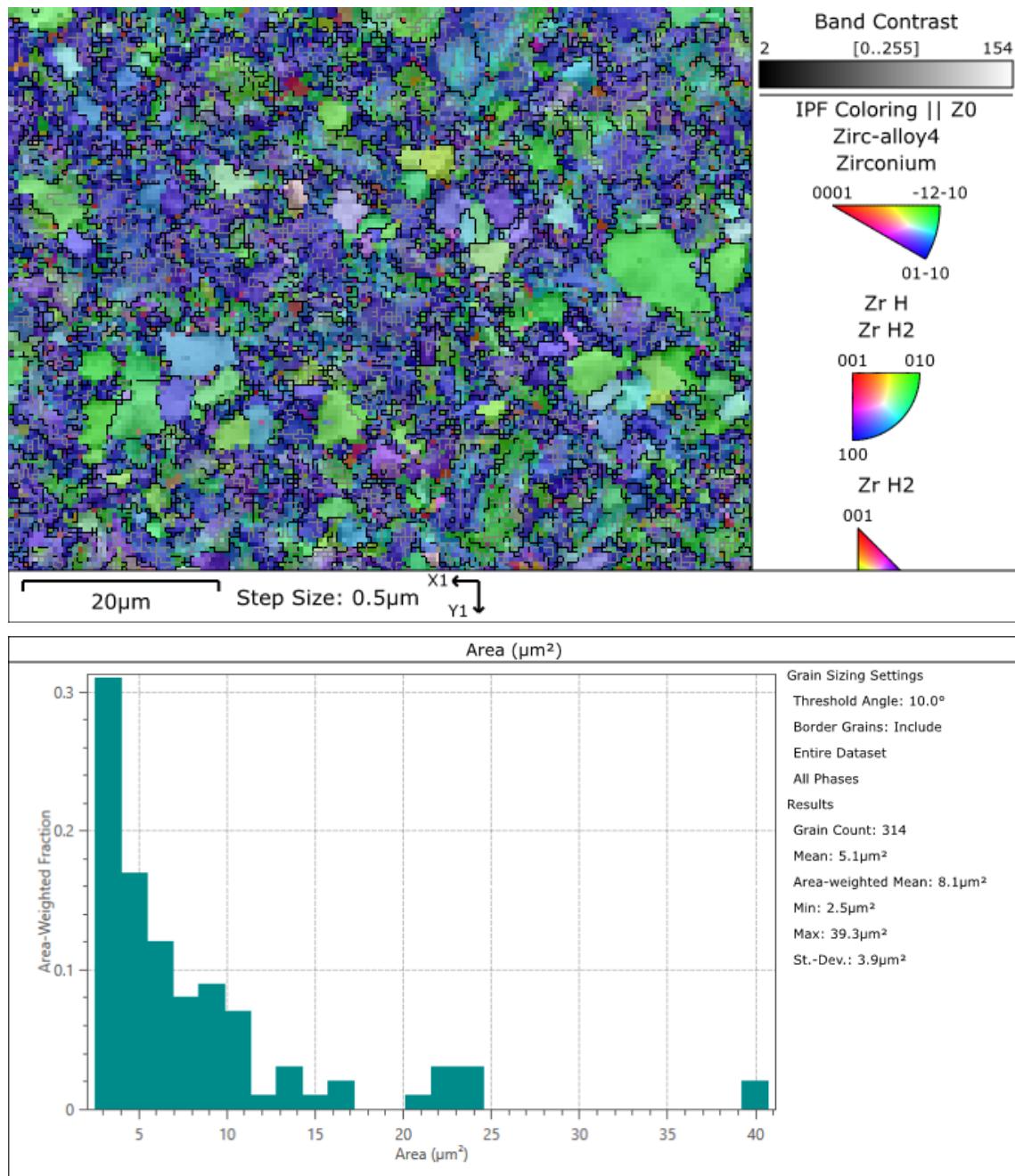


Abb. 4.35 EBSD-Aufnahme in c-Achsen Richtung des Hüllrohrs (oben) von einer bei 400 °C für 96 h in Argon vorgeglühten Zry-4-Probe, die für 3 h bei 400 °C mit Wasserstoff beladen wurde, mit Korngrößenverteilung (unten)

Nur die Korngrößen scheinen bei der 96h-Probe (Abb. 4.35) homogener verteilt zu sein, da diese in verschiedenen Bild-Ausschnitten eine ähnlichere Korngrößenverteilung aufweisen.

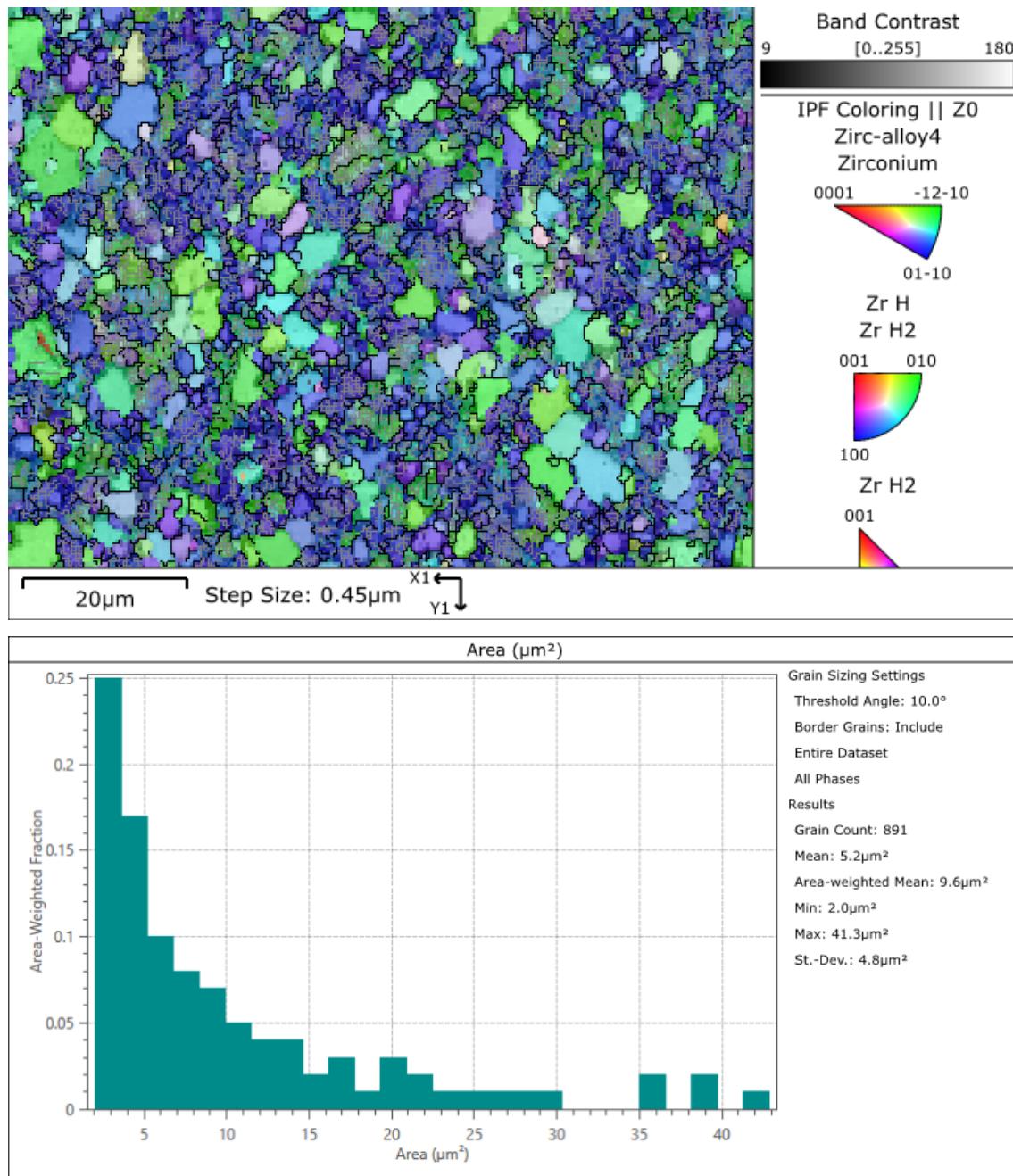


Abb. 4.36 EBSD-Aufnahme von Zry-4 in c-Achsen Richtung des Hüllrohrs (oben) mit Korngrößenverteilung (unten)

Die EBSD-Messungen zeigen, dass die Wärmebehandlung der Proben einen deutlichen Einfluss auf die Mikrostruktur hat. Während Zry-4 eine heterogene Korngrößenverteilung aufweist, führen längere Glühzeiten (96 h) zu einer homogeneren Kornstruktur. Dies wird deutlich durch das kleinere Korngrößenspektrum in Abb. 4.34 und Abb. 4.35. Die homogenerne Kornstruktur ermöglicht wiederum weniger Unterbrechungen in den Hydrid-Ketten.

4.6 Zirkonium Einkristalluntersuchungen

Für die Untersuchung der anisotropen Wasserstoffdiffusion wurden 40 Zirkonium-Einkristalle mittels Röntgendiffraktion (XRD) charakterisiert (20 in (0001)- und 20 in (10-10)-Richtung).

Während einer Messzeit am STFC Rutherford an der IMAT-Strahllinie am ISIS (UK) wurden Einkristalle ex-situ untersucht. Ziel war die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten entlang der c (0001)- und a (10-10)-Achse von Wasserstoff in Zirkonium. Hierzu wurden Zirkonium-Einkristalle (Abb. 4.37) mit hexagonaler Struktur geschliffen und anschließend in (0001)- und (10-10)-Richtung hydriert. Dazu wurde eine gasdichte Probenkapsel in einer Handschuhbox vorbereitet und bei 400 – 500 °C für 20 oder 30 min geglüht. Die Neutronenradiographien zeigten, dass die Diffusion bei 500 °C nach 20 min und bei 475 °C nach 30 min einsetzt. Unterschiede in der Diffusionsgeschwindigkeit zwischen den Kristallrichtungen wurden festgestellt.

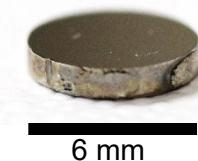


Abb. 4.37 1 mm dicke Zirkonium-Einkristallprobe

Zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten mussten die Proben im Zustand der Wasserstoffdiffusion „eingefroren“ werden, bevor eine Homogenisierung der Wasserstoffkonzentration einsetzte. Daher wurden Zirkoniumkristalle (Abb. 4.38) mit planarer Oberfläche in (0001)- und (10-10)-Richtung in gasdichte Probenkapseln mit Argonatmosphäre und in Kontakt zu ZrH_2 -Pulver eingesetzt. Die Hydrierung erfolgte in einem Rohrofen bei unterschiedlichen Temperatur-Zeit-Bedingungen ($T = 400 – 500 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 20 – 30 \text{ min}$).

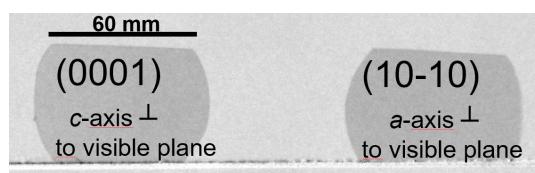


Abb. 4.38 Neutronenradiographien vor dem Experiment zweier unterschiedlich hydrierter Zirkonium-Einkristalle, aufgenommen an der ICON-Strahllinie des Paul Scherrer Instituts (PSI) in der Schweiz

Nach Auswertung der Neutronentransmissionen aller Proben konnte ein Anstieg der Wasserstoffkonzentration im Vergleich zum Ausgangszustand nur bei einer Beladungs dauer von 30 Minuten und einer Mindesttemperatur von 475 °C festgestellt werden. Daraus ergibt sich, dass die Wasserstoffdiffusion in Zirkonium-Einkristallen bei etwa 475 °C nach 25 – 30 Minuten einsetzt. Wie in Abb. 4.39 dargestellt, ist die Wasserstoffdiffusion in (0001)- und (10-10)-Richtung in derselben Größenordnung. Die Diffusionsgeschwindigkeit in (10-10)-Richtung ist geringfügig höher.

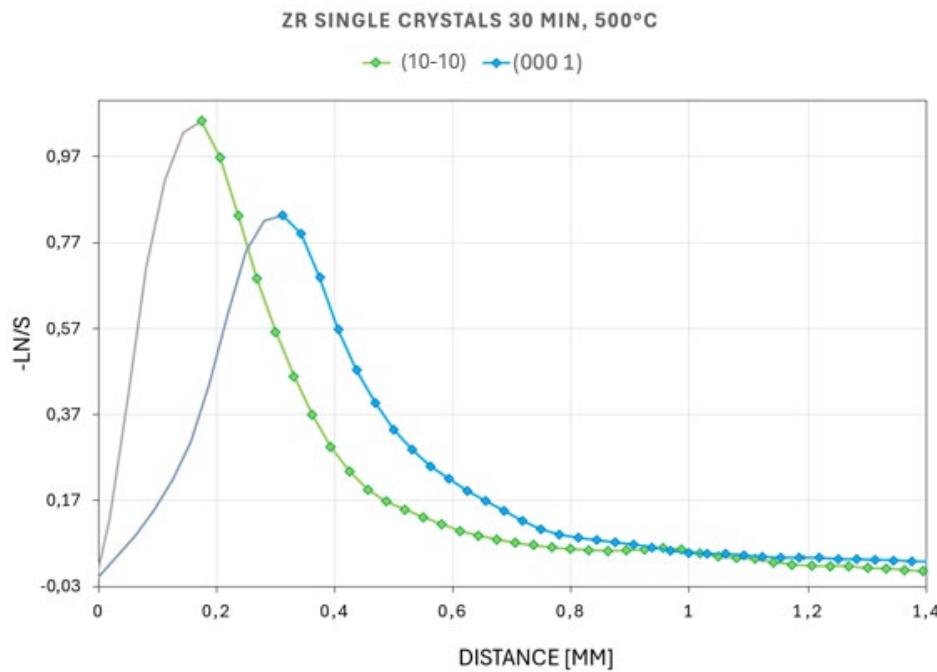


Abb. 4.39 Wasserstoffkonzentrationen von Zirkonium-Einkristallen mit planarer Oberfläche in (0001)- und (10-10)-Richtung, geglüht für 30 Minuten bei 500 °C in Kontakt mit ZrH_2 -Pulver, bestimmt mittels Neutronenbildgebung

Die durchgeführten Experimente zur anisotropen Wasserstoffdiffusion in Zirkonium-Einkristallen belegen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff richtungsspezifisch ist, jedoch in beiden untersuchten Kristallrichtungen – (0001) (c-Achse) und (10-10) (a-Achse) – in vergleichbarer Größenordnung liegt. Die Diffusion setzt in Einkristallen in beiden Kristallrichtungen bei Temperaturen ab ca. 475 °C nach etwa 25 – 30 min ein. Die leicht höhere Diffusionsgeschwindigkeit in (10-10)-Richtung deutet auf eine geringfügige Anisotropie im Diffusionsverhalten hin, was mit der hexagonalen Kristallstruktur von Zirkonium konsistent ist.

5 Bündelversuch

Dieses Kapitel enthält einen Überblick über den SPIZWURZ-Bündeltest. Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsanlage, des Tests und dessen Ergebnisse wird in /STU 25/ gegeben.

5.1 Experimentelle Aspekte

Der Test wurde mit der LICAS-Anlage des KIT durchgeführt. Das Bündel besteht aus 21 Brennstabsimulatoren mit einer Hüllrohrlänge von jeweils 2,2 m. Abb. 5.1 zeigt ein Schema des Bündelquerschnitts. Es wurden drei Arten von kommerziellen Hüllrohrlegierungen verwendet: Optimiertes ZIRLO™, Zircaloy-4 und DX D4. Tab. 5.1 enthält die chemischen Zusammensetzungen der verwendeten Legierungen. Die Hüllrohre sind mit ZrO_2 -Ringpellets und einem elektrisch beheizten Wolframstab von 4,6 mm Durchmesser gefüllt. Die Stäbe wurden mit Kryptongas gefüllt. Der Gasinnendruck wurde individuell auf 103 (p_{\min}) und 142 bar (p_{\max}) eingestellt, was Ringspannungen in der Umhüllung von 66 bzw. 91 MPa entspricht. Der Solldruck sollte konstant bleiben. Da es jedoch mit abnehmender Temperatur und kleinen Leckagen zu kleinen Druckabfällen kam, wurden diese vorübergehenden Druckabfälle durch Nachfüllen von Gas ausgeglichen.

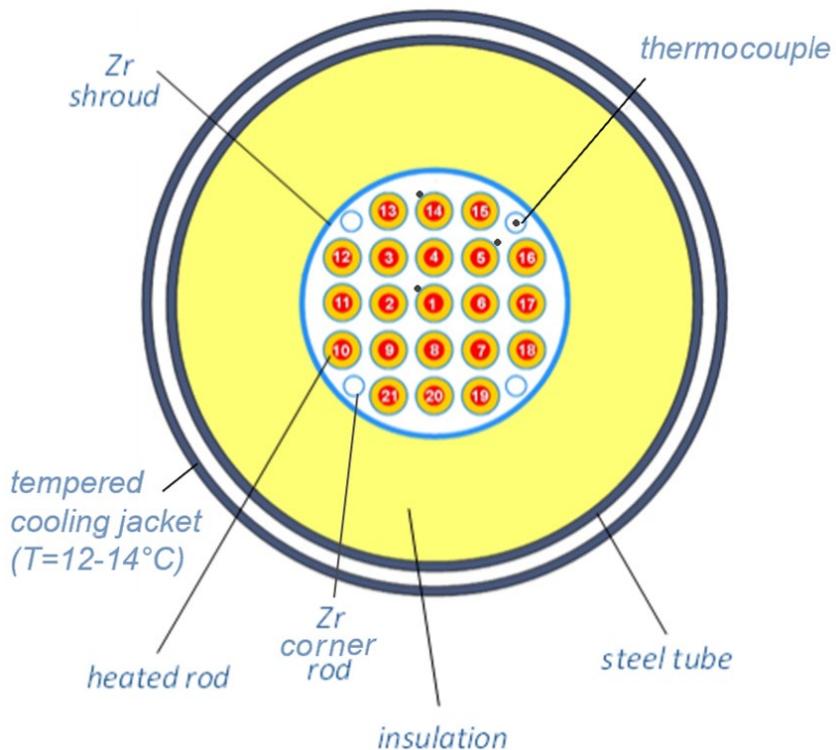


Abb. 5.1 Schematische Darstellung des Brennstabbündels in der LICAS-Anlage

Tab. 5.1 Chemische Zusammensetzung der untersuchten Hüllrohrmaterialien in %, (Zr balance)

| Material | Sn | Nb | Fe | Cr |
|-----------------------------|------|------|------|-------|
| Zry-4, DX D4-Grundwerkstoff | 1,5 | 0,01 | 0,21 | 0,1 |
| Opt. ZIRLO™ | 0,75 | 1,0 | 0,11 | <0,02 |
| DX D4-Liner | 0,5 | 0,01 | 0,5 | 0,2 |

Das Bündel war von einer Zirkonium-Hülle (Shroud, siehe Abb. 5.1), einer porösen ZrO_2 -Wärmedämmung (offene Porosität 92 %) und einem INCONEL-Doppelkühlmantel mit einem Kühlspalt zwischen zwei INCONEL-Rohren umgeben. Das Volumen zwischen den Stäben sowie das Volumen zwischen dem Shroud und dem Doppelkühlmantel wurden mit einem Gemisch aus 80 % Argon und 20 % Sauerstoff bis zum Systemdruck von 1,2 bar gefüllt. Um sicherzustellen, dass die Bündeltemperaturen unabhängig von den Schwankungen der Umgebungstemperatur bleiben, wurde eine externe Kühlung installiert, die die Temperatur des Doppelkühlmantels auf konstanten 13 °C hält.

Vor dem Bündelversuch wurden die Hüllrohre in einem speziell für diese Anwendung vorgesehenen Ofen (HoKi-Ofen, siehe Abb. 5.2) von der Innenseite her mit Wasserstoff bis zu Wasserstoffkonzentrationen von etwa 100 und 300 ppm, c_{\min} bzw. c_{\max} , beladen. Vorher wurde die Innenfläche des gesamten 2,2 m langen Rohrs poliert, um die Oxidschicht, die sich bei der Lagerung des Rohrs gebildet hatte, zu entfernen. Die Hüllrohre wurden dann in einer Sauerstoffatmosphäre außerhalb, aber in einem Vakuum ($4 \cdot 10^{-3}$ mbar) innerhalb des Rohrs auf 450 °C (Temperatur des mittleren Teils des Rohres mit einer Länge von 1200 mm) erhitzt. Diese Behandlung vergrößert die äußere Oxidschicht, die ein späteres Ausgasen von Wasserstoff verhindert. Dann wurden 40 ml gasförmiger Wasserstoff in das Rohr injiziert, was einem Gesamtgasdruck von 0,6 bar im auf maximal 450 °C aufgeheizten Rohr entspricht. Diese Wasserstoffmenge wurde von der Zry-4-Röhre innerhalb von etwa 100 s absorbiert, wie in Abb. 5.3 dargestellt. Die Absorptionszeit für die opt. ZIRLO-Röhren war mehr als dreimal so lang. Um die angestrebten Wasserstoffkonzentrationen zu erhalten, musste der Hüllrohrinnenraum mehrmals mit Wasserstoff aufgefüllt werden. Dieser Teil des Verfahrens dauert zwischen 0,3 und 3 h, je nach Material und gewünschter Wasserstoffkonzentration. Die Glühung wurde 4 Stunden lang bei der Hydriertemperatur (450 °C) fortgesetzt, um eine homo-

gene Wasserstoffkonzentration in Zry-4 und opt. ZIRLO zu erreichen. Bei DX D4 diffundierte der Wasserstoff teilweise in den Liner und insbesondere an die Schnittstelle Liner/Substrat. Anschließend wurde das Rohr 18 Stunden lang auf etwa 50 °C abgekühlt.



Abb. 5.2 Der HoKi-Ofen zur Hydrierung von 2,5 m langen Hüllrohren (Die hydrierte Länge beträgt 2,2 m)

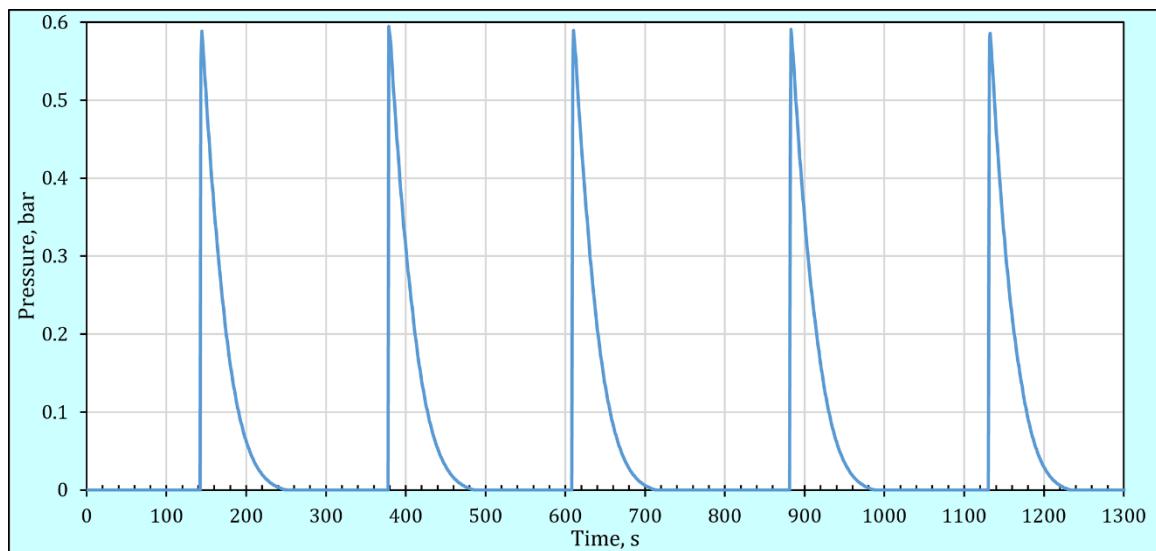


Abb. 5.3 Wasserstoff-Partialdruck (Signal des Drucksensors) während der Hydrierung von einem Zry-4-Hüllrohr zu einer Wasserstoffkonzentration von 100 ppm.

Die gewählten Konzentrationen liegen unter bzw. über der Löslichkeit von Wasserstoff in den Zirkoniumlegierungen von etwa 200 ppm bei der Starttemperatur des Bündeltests von 400 °C. In den Hüllrohren mit der höheren Konzentration waren nicht alle der nach dem Hydrieren gebildeten Umfangshydride gelöst, während in den c_{\min} -Hüllrohren zu Beginn der Prüfung der gesamte Wasserstoff in Lösung war.

Im Versuchsbündel gibt es sowohl axiale als auch radiale Temperaturgradienten. Abb. 5.4 zeigt die axiale Temperaturverteilung des zentralen Stabes (#01) am Anfang des Versuches, die mit Hilfe des von der GRS und dem IKE Stuttgart entwickelten und für Unfälle mit schweren Kernschäden validierten ATHLED-CD-Codes berechnet wurde; diese Temperaturverteilung wurde während des Versuches bestätigt. Zu Beginn des Versuchs ist der zentrale Stab etwa 15 K heißer als die inneren Stäbe (#02 .. #09). Im Gegenzug sind die inneren Stäbe ebenfalls 15 K heißer als die peripheren (#10 .. #21). Am Ende des Versuchs sanken diese Temperaturunterschiede zwischen den drei Stabgruppen auf 10 K. Zusätzlich zu den Unterschieden bei den Maximaltemperaturen sind die Abkühlungsraten der peripheren Stäbe geringer als die der inneren. Die Stäbe unterscheiden sich also durch das Material, den Innendruck, die Wasserstoffkonzentrationen, die maximalen Temperaturen und die Abkühlungsraten. Tab. 5.2 gibt einen Überblick über die Testmatrix. Aufgrund von undichten Dichtungen im Stab #18 blieb der Druck während des gesamten Versuchs auf dem Niveau von 1,5 bar. Dies führte dazu, dass die typischen mechanischen Spannungen im Hüllrohr fehlten und es folglich zu keiner Hydrid-Umorientierung kam. Dieser Stab kann als Probe betrachtet werden, mit der der Einfluss der Temperaturverteilung während des Tests untersucht werden kann. Da aufgrund des fehlenden Innendrucks weder Kriechen noch eine Hydrid-Umorientierung stattfand, wurde dieser Stab aus den Benchmark-Aufgaben zur Modellierung der Hydrid-Umorientierung herausgenommen.

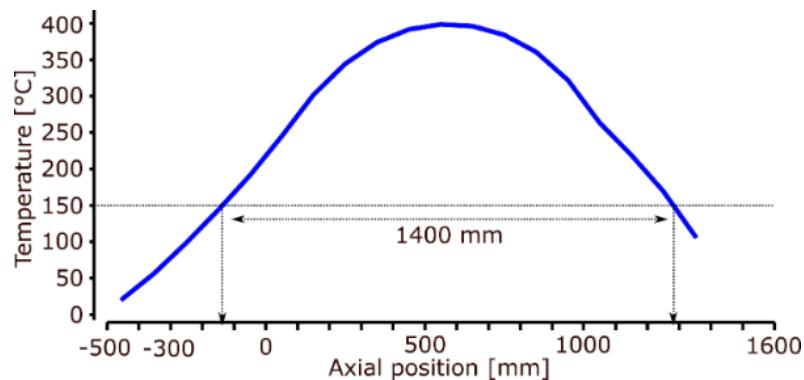


Abb. 5.4 Vorausrechnung der axialen Temperaturverteilung für den Zentralstab #01 zu Beginn des Tests mittels des ATHLET-CD-Codes

Tab. 5.2 Übersicht über die Hüllrohrlegierungen, Innendrücke, Wasserstoffkonzentrationen und Stabpositionen

rot: innere Stäbe, höhere Temperaturen; blau: peripherie Stäbe, niedrigere Temperaturen; Zentralstab #01 – höchste Temperatur; Stab #18: Zry-4, c_{min} , $p = 1,5$ bar

| Material | $p_{min},$ c_{min} | $p_{min},$ c_{max} | $p_{max},$ c_{min} | $p_{max},$ c_{max} |
|-------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Zry-4 | 4, 14 | 6, 17 | 8 | 2, 11 |
| Opt. ZIRLO™ | 13, 15 | 5, 16 | 3, 12 | 7, 10 |
| Dx D4 | 19 | 9 | 21 | 1, 20 |

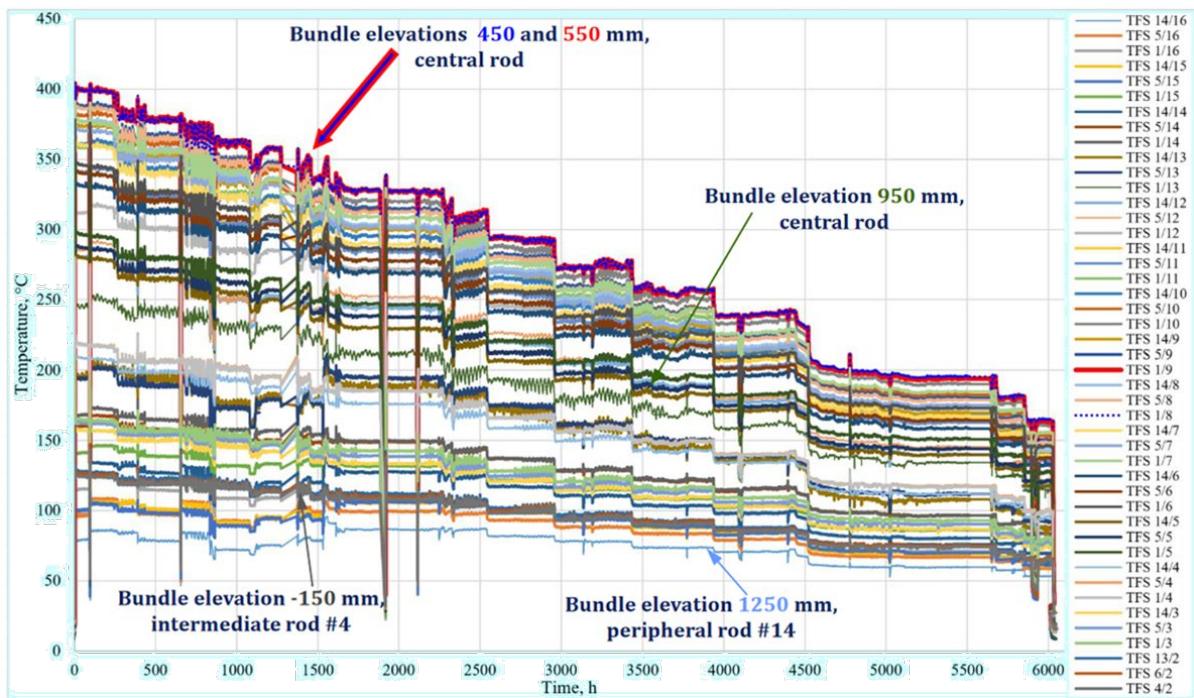
5.2 Der Bündeltest zur Simulation der Langzeit-Trockenlagerung

Der Langzeitbündelversuch begann mit dem Aufheizen auf die anfängliche Spitzenhülltemperatur von 405 °C an der heißesten axialen Position des zentralen Stabs #01. Sobald diese Temperatur erreicht war, wurde mit der Abkühlung des Bündels mit einer durchschnittlichen Rate von 7 K/Woche begonnen. Die Dauer des Versuchs betrug 250 Tage. Abb. 5.5 a) zeigt die Messwerte der an verschiedenen Stäben an unterschiedlichen axialen Positionen während des Versuchs angebrachten Thermoelemente. Es wurde eine schrittweise Abkühlung durchgeführt, da selbst die minimale Leistungsstufe des Generators zu groß für eine annähernd kontinuierliche Abkühlung war. Die Leistungsreduktionen bewirkten jedoch keine stufenförmige Temperaturabsenkung. Die maximalen Abkühlraten betrugen zu Beginn bis zu 5 K/h. Bei niedrigeren Temperaturen waren die Abkühlraten geringer.

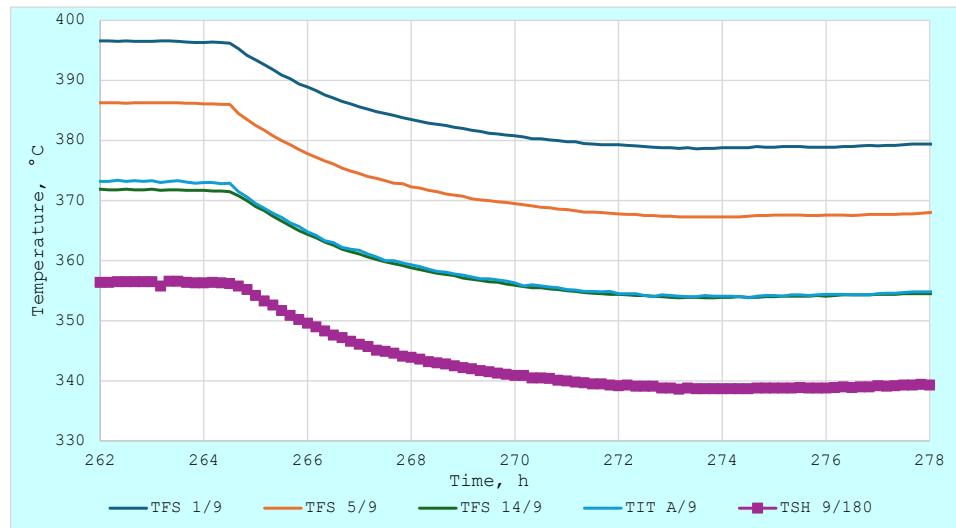
Darüber hinaus wurden Temperaturabfälle durch unbeabsichtigte Stromausfälle verursacht. Diese dauerten nur wenige Sekunden oder gar nur Bruchteile einer Sekunde. Diese Zeit hatte allerdings genügt, dass sich die Steuerelektronik der Generatoren abgeschaltet hat. Da die Generatoren vor Ort per Hand wieder hochgefahren werden mussten, dauerte der Ausfall der Stromversorgung der Heizer zwischen 20 min und 2 h. Der höchste Wert trat am Wochenende auf, als noch in das Institut gefahren werden musste, um die Generatoren wieder einzuschalten. Während des Stromausfalls übertraf die Abkühlrate des Bündels die geplante Abkühlrate deutlich. Wenn die Temperatur zum Zeitpunkt des Stromausfalls über der Auflösungstemperatur der Hydride (TSSd) lag, hatten diese Temperaturabfälle keine Auswirkungen, da beim Wiedererreichen der Temperatur der Wasserstoff wieder komplett gelöst wurde. Lag die Temperatur unterhalb TSSd, muss erwartet werden, dass sich infolge der vergleichsweise hohen Abkühlgeschwindig-

keiten sehr kleine Hydride gebildet haben. Mechanistische thermodynamische Modellierungen dieser Abkühl- und Aufheizphasen ergaben, dass die TSSd dieser kleinen Hydride kaum oberhalb der Temperatur der Hydridausscheidung (TSSp) liegen. Daher lösten sich diese kleinen Hydride bei Wiederherstellung der vorgegebenen Stromwerte auf, ohne die Morphologie der zuvor gebildeten großen Hydride signifikant zu verändern.

Die Innendrücke der Stäbe wurden konstant gehalten. Geringe Druckverluste, die durch die Abkühlung und kleine Leckagen entstanden, wurden durch Nachfüllen von Krypton in die Stäbe ausgeglichen.



a)



b)

Abb. 5.5 Thermoelement-Signale während des gesamten Bündeltests (a) und an ausgewählten Positionen während der ersten Leistungsreduzierung (b).

5.3 Ergebnisse der Untersuchungen des Bündels nach dem Test

Nach der Prüfung wurde das Bündel demontiert. Zerstörungsfreie Messungen wie die Messung der Außendurchmesser bei Raumtemperatur mit einem Laserscanner wurden

durchgeführt, gefolgt von zerstörenden Nachprüfungen wie Heißgasextraktionsmessungen oder metallografischen Untersuchungen.

5.3.1 Kriechverhalten

Die Laserscanner-Messungen wurden bei Raumtemperatur mit Umfangswinkelschritten von 3° pro Axialposition und Axialschritten von 2 mm durchgeführt. Die Rohrdehnung an jeder Messebene des Rohres wurde aus dem Mittelwert über die 120 verschiedenen Winkelpositionen berechnet, die vor und nach dem Bündelversuch gemessen wurden. In Abb. 5.6 a – c ist die Kriechdehnung für die drei Rohrlegierungen in Abhängigkeit von der Höhe (axiale Position) dargestellt. Die Dehnungsskala ist für alle Diagramme gleich. Die Temperaturen waren für alle Druck- und Wasserstoffkonzentrationsbedingungen der Zry-4-Hüllrohre ähnlich, da die Daten von den entsprechenden Innenstäben stammen. Die Werte p_{\min} , c_{\min} Zustand von opt. ZIRLO und für die Duplex-Zustände p_{\max} , c_{\min} und p_{\min} , c_{\min} wurden an peripheren Stäben und der Zustand p_{\max} , c_{\max} am zentralen Stab mit den höchsten Temperaturen gemessen. Sie hatten niedrigere Maximaltemperaturen und Abkühlungsraten als die inneren Stäbe.

Einige der Kurven zeigen eine Dehnungsverteilung, die nicht der axialen Temperaturverteilung folgt, z. B. für Zry-4 mit einer Spannung von 91 MPa und einer Wasserstoffkonzentration von 100 ppm, Zry-4 mit 66 MPa und 300 ppm Wasserstoff und den opt. ZIRLO-Stab mit 91 MPa Ringspannung und 300 ppm Wasserstoff. Metallografische Untersuchungen zeigen, dass die Ursache hierfür ein starker Kontakt zwischen den Pellets und der Ummantelung war. Dies geschah an einem Stab über die gesamte Länge (Zry-4, 91 MPa, 100 ppm) oder lokal wie z. B. bei Zry-4, 66 MPa, 300 ppm oder bei opt. ZIRLO, 91 MPa, 300 ppm.

Die Pellets in diesen Positionen weisen mehrere Risse auf. Der Grund für diese starke mechanische Beanspruchung könnte 1) die höhere Wärmedehnungsrate des Pellets im Vergleich zur Dehnung des Hüllrohrs und 2) das Aufquellen einiger Pellets aufgrund der Freisetzung von Gas aus dem organischen Bindemittel (das bei der Herstellung der Pellets vor dem Sinterprozess verwendet wurde) sein. Eine leicht elliptische Form an diesen axialen Positionen des Ausgangsrohrquerschnitts kann die Befunde nicht vollständig erklären.

Aus den Daten, die an den Stäben ohne starke Pellet-Hüllrohr-Wechselwirkung gewonnen wurden, lassen sich die folgenden Erkenntnisse ableiten:

- Es gibt große Unterschiede im Kriechverhalten der verschiedenen Materialien. Das maximale Kriechen in optimiertem ZIRLO ist bis zu viermal höher als das von Zry-4 und Duplex.
- Die Kriechdehnung hängt wie erwartet vom Innendruck ab.
- Eine eindeutige Abhängigkeit der Kriechdehnung von der Wasserstoffkonzentration lässt sich aus den Ergebnissen für die drei untersuchten Hüllmaterialien nicht ableiten.

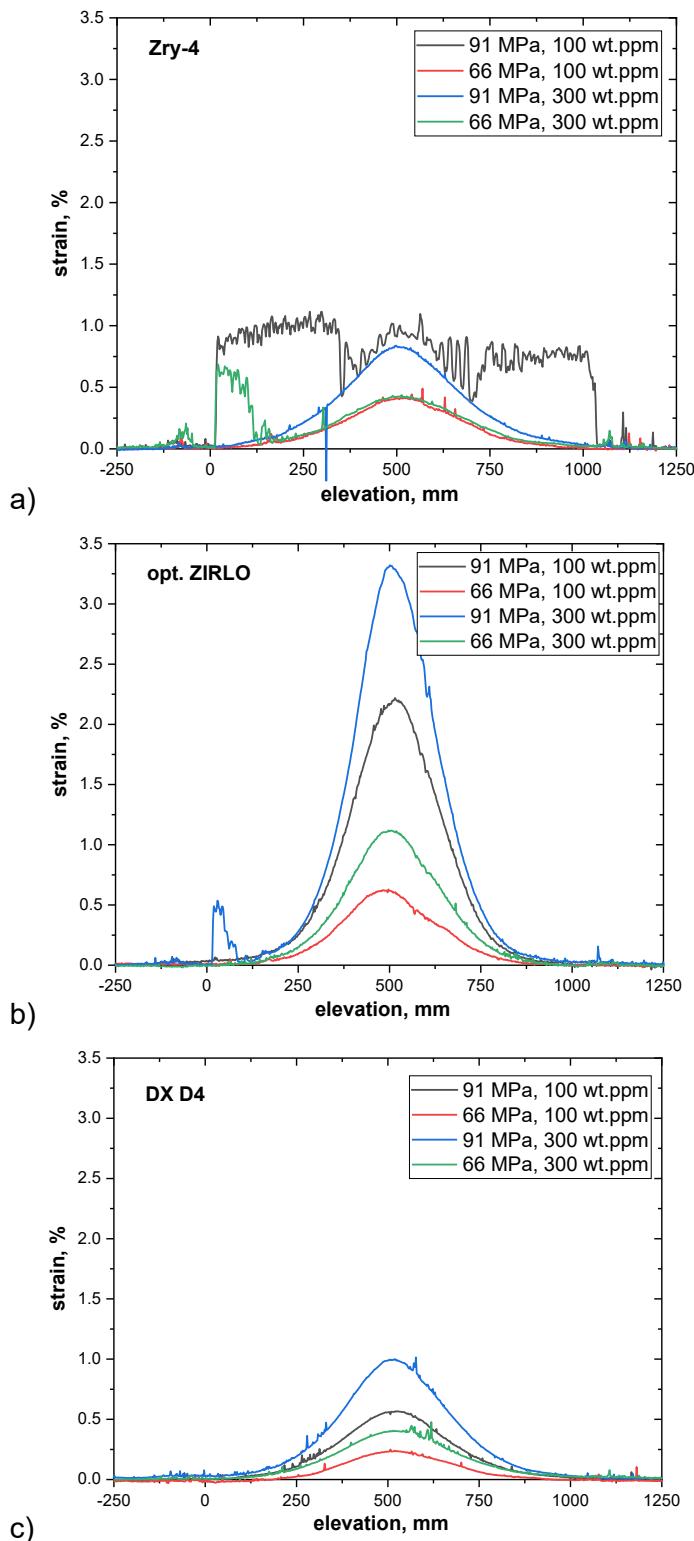


Abb. 5.6 Abhängigkeit der Kriechdehnung von der axialen Position im Bündel

- (a) (alle aus der inneren, heißeren Zone), Zry-4
- (b) (alle aus der inneren, heißeren Zone außer pmin, cmin), opt. ZIRLO
- (c) (pmax, cmax ist der Zentralstab mit den höchsten Temperaturen, pmin, cmax ist aus der inneren, heißeren Zone und pmax, cmin und pmin, cmin sind kühлere peripherie Stäbe), DX D4

5.3.2 Hydridmorphologie

Die metallographischen Untersuchungen der Hydridorientierungen wurden an sechs Axialebenen jedes Rohres durchgeführt /KOL 25a/. Abb. 5.7 zeigt lichtoptische Schliffbilder der drei verschiedenen Hüllmaterialien bei einem Druck von 142 bar.

Die Hydride in Zry-4 sind sowohl in Umfangsrichtung als auch in radialer Richtung ausgerichtet. Das Verhältnis zwischen diesen beiden Ausrichtungen wird durch die Wasserstoffkonzentrationen gesteuert. Bei 100 ppm Wasserstoff dominieren die radialen Hydride, während die meisten Hydride im Material mit 300 ppm Wasserstoff in Umfangsrichtung orientiert sind. Der Materialzustand für die 100 ppm Wasserstoffkonzentration muss jedoch sorgfältig betrachtet werden, da dieser Stab die in Abb. 5.6 a) gezeigte starke Wechselwirkung zwischen Hüllrohr und Pellet aufweist. Es muss davon ausgegangen werden, dass die Ringspannung in diesem Stab größer ist als die 91 MPa, die sich aus dem inneren Gasdruck ergeben.

In den opt. ZIRLO-Hüllrohren sind nur sehr wenige radiale Hydride zu finden, unabhängig von der Wasserstoffkonzentration. Die Ergebnisse für opt. ZIRLO stimmen gut mit der Hydridstruktur überein, die in /WEG 12b/ für das nicht bestrahlte ZIRLO beobachtet wurde.

Eine sehr hohe Hydriddichte ist in der Auskleidung des Duplex-Hüllrohres zu beobachten. Es ist bekannt, dass das chemische Potenzial von Wasserstoff in Zirkoniumlegierungen mit steigendem Zinngehalt zunimmt /BAR 15/. Außerdem bewirkt die frühere Ausscheidung von Hydriden, dass das Wasserstoffpotenzial niedrig gehalten wird. Diese beiden treibenden Kräfte bewirken, dass Wasserstoff in den Liner diffundiert, was zu einer Wasserstoffverarmung des Substrates führt.

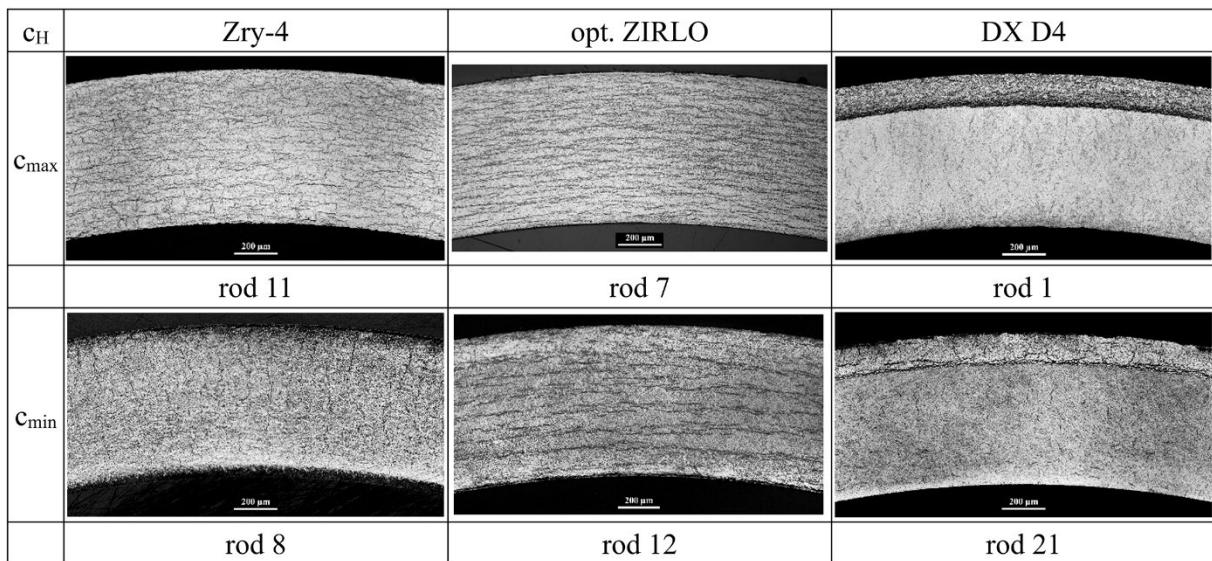


Abb. 5.7 Beispiele für Metallographie-Bilder von Hüllrohren mit 91 MPa Umfangsspannung

Tab. 5.3 zeigt den Anteil an radialen Hydriden (RHF) und den Radial Hydrid Continuation Path (RHCP) für die heißeste Position einiger analysierten Stäbe. Für die Bestimmung von RHF und RHCP wurde der in /AUZ 22/ beschriebene Code verwendet. Aus diesen begrenzten Daten lässt sich ableiten, dass sowohl RHF als auch RHCP mit steigender Wasserstoffkonzentration abnehmen.

Tab. 5.3 Anteil der radialen Hydride (RHF) und Radial Hydride Continuation Path (RHCP) für die axial heißeste Position der Hüllrohre

Die Werte wurden mittels eines /AUZ 22/ beschriebenen Codes bestimmt.

| Alloy | $\sigma_{\text{hoop, Mpa}}$ | c_H | RHF | RHCP |
|-------------------|-----------------------------|------------|------|------|
| Zry-4 | 91 | c_{\max} | 0,24 | 0,31 |
| | 91 | c_{\min} | 0,63 | 0,42 |
| | 66 | c_{\max} | 0,07 | 0,20 |
| | 66 | c_{\min} | 0,18 | 0,20 |
| opt. ZIRLO | 91 | c_{\max} | 0,08 | 0,28 |
| | 91 | c_{\min} | 0,19 | 0,28 |
| | 66 | c_{\max} | 0,02 | 0,11 |
| | 66 | c_{\min} | 0,03 | 0,16 |
| DUPLEX (Substrat) | 91 | c_{\max} | 0,40 | 0,28 |
| | 91 | c_{\min} | 0,61 | 0,29 |
| | 66 | c_{\max} | 0,24 | 0,17 |
| | 66 | c_{\min} | 0,11 | 0,14 |

Allerdings passen die Werte für DX D4 zu dieser Korrelation nicht immer, da das Substrat stark wasserstoffverarmt ist. Die Daten für opt. ZIRLO zeigen auch die bekannte Abhängigkeit der RHF von der Ringspannung. Ausgewählte Ergebnisse wurden auf der TopFuel-Konferenz im September 2024 /WEI 24/ und dem *21st International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry* im April 2025 präsentiert /GRO 25/.

6 Modellierung der Hydridmorphologie

Die Experimente werden von Modellierungen begleitet, um die Umorientierung der Hydride zu verstehen. Desquines stellt in /DES 14/ ein phänomenologisches Modell für den radialen Hydridanteil auf. Es definiert zwei Schwellenspannungen für die Wasserstoffausscheidung. Oberhalb der höheren Spannungsschwelle scheiden sich nur radiale Hydride aus, unterhalb der niedrigeren Schwelle werden keine radialen Hydride gebildet. Zwischen diesen beiden Schwellenspannungen hängt der radiale Hydridanteil linear von der Spannung ab. Kritik an diesem phänomenologischen Ansatz wurde in /KOL 25b/ und /KOL 25c/ dargelegt. In /KOL 25c/ ist das Konzept einer „repräsentativen“ Spannungsschwelle vorgeschlagen, die durch die relative Menge an Wasserstoff in umorientierten Hydriden definiert wird.

Am KIT wurde ein Ab initio-Modell für die radiale Hydridausscheidung verbessert. Es wird im Folgenden beschrieben: Die Morphologie von makroskaligen Hydriden entsteht durch die Agglomeration von mikroskaligen Hydriden und hat eine komplexe "Corn-Flake"-Oberfläche in drei Dimensionen, die mit Methoden der Röntgen- /DES 14/ und Neutronentomographie /FAN 17/ visuell rekonstruiert werden konnte. In der physikalischen Modellierung werden Hydride in der Regel als Platten approximiert, die durch ihre Länge, Dicke, Volumendichte und Ausrichtung spezifiziert werden können. Darüber hinaus kann das Hydridnetzwerk durch seine Konnektivität charakterisiert werden, z. B. das RHCP /AUZ 22/.

Die Simulation von Hydridmorphologie-Parametern im Rahmen des SPIZWURZ-Projekts wurde am KIT auf der Grundlage von zwei theoretischen Ansätzen durchgeführt. Der erste Ansatz (beschrieben in /KOL 25b/) basiert auf der numerischen Lösung des kinetischen gewöhnlichen Differentialgleichungssystems (ODE) und ähnelt dem in /MEY 24/ beschriebenen Ansatz. Der momentane Anteil der radial orientierten Hydride während der Ausscheidung

$$f_r = \frac{1 - f_{tex}}{1 + f_0 \cdot \exp(-\sigma \cdot \Delta\Omega/kT)} + f_{tex} \quad (6.1)$$

wobei σ die augenblickliche Spannung, T die augenblickliche Temperatur, k die Boltzmann-Konstante und f_0 und $\Delta\Omega$ Modellparameter sind, die durch Reorientierungsexperimente verifiziert wurden und die Empfindlichkeit der Hydrid-Reorientierung gegenüber

äußereren Spannungen charakterisieren. f_{tex} ist der Texturfaktor. Das Modell der Reorientierung von Hydriden ist ein kinetisches Modell. Es wird davon ausgegangen, dass sich die Wasserstoffkonzentration im Mischkristall C_s während der Auflösung und Ausfällung der Hydride auf ihr Gleichgewicht C_e zubewegt:

$$dC_s = (C_e - C_s) \cdot dt / \tau_0 \quad (6.2)$$

hier ist τ_0 die charakteristische Diffusionszeit, die als $\tau_0 = \Delta^2 / \alpha^2 D_H$ geschätzt wird, wobei Δ – der Abstand zwischen den Hydriden, $\alpha = 0,2$ – Geometriefaktor, D_H – Wasserstoffdiffusionskoeffizient ist.

Dieser auf dem Modell /MEY 24/ basierende Ansatz simuliert die Mittelwerte des RHF, die Länge und die Volumendichte der Hydride, aber nicht die Hydridkonnektivität. Die lokale Hydridkonnektivität (und damit das lokale Hydridversprödungsniveau) ist der stochastische Wert, der durch die zufällige räumliche Anordnung der Hydride bestimmt wird. Der Bruchzustand wird durch den höchstmöglichen Wert der lokalen Hydridkonnektivität bestimmt. Die lokalen Konnektivitätsmetriken und ihre statistische Verteilung können mit dem in /KOL 21/, /KOL 23/ beschriebenen MORPHYD-Tool (ein Akronym für MORPHology of HYDrides) simuliert werden. Es simuliert die zufällige Keimbildung und das Wachstum von scheibenförmigen Hydriden in einem 3D-Bereich. Jede Hydrid-Morphologie-Metrik kann auf dem Querschnitt dieser virtuellen Domäne auf die gleiche Weise gemessen werden wie auf den Bildern von Mikrografien in Experimenten. Die statistische Verteilung dieser Metriken wird mit der Monte-Carlo-Methode simuliert, indem die unabhängigen Simulationen eine statistisch signifikante Anzahl von Malen wiederholt werden.

Beide theoretische Ansätze wurden angewandt, um die Hydridmorphologie in Proben während des SPIZWURZ-Bündeltests zu simulieren. Die Berechnungen wurden für die heißeste axiale Zone in den Stäben 2, 4, 6 und 8 aus Zry-4 durchgeführt. Mit diesem Probensatz lassen sich alle möglichen Kombinationen mit den beiden Wasserstoffkonzentrationen abdecken /KOL 24b/.

7 SPIZWURZ-Benchmark

Um die Modellierung des Kriechverhaltens und des Wasserstoffverhaltens in den bestehenden *Fuel-Performance-Codes* zu validieren und weiterzuentwickeln, wurde im Rahmen des SPIZWURZ-Projekts der SPIZWURZ-Benchmark initiiert. Dieser Benchmark stützt sich auf experimentelle Daten aus dem SPIZWURZ-Bündelversuch. Die Koordination der SPIZWURZ-Benchmark-Aktivitäten erfolgt durch die GRS. Der Benchmark wurde so konzipiert, dass er sowohl eine Blindphase als auch eine offene Phase umfasst.

Die Blindphase des SPIZWURZ-Benchmarks wurde im Rahmen des SPIZWURZ-Projekts realisiert, während die offene Phase im Vorhaben UMRS1625 BREZL-III fest eingeplant ist. In der Blindphase erfolgte eine systematische Evaluierung des Reifegrads der vorhandenen numerischen Modelle durch Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten, wobei diese Messergebnisse den Modellierern nicht offengelegt wurden. Ziel ist die objektive Beurteilung der Modellgenauigkeit und -zuverlässigkeit unter realen Randbedingungen. Die offene Phase hingegen ist auf die Modellkalibrierung und -optimierung fokussiert, bei der die experimentellen Messwerte zur Validierung und Verbesserung der physikalischen Beschreibung von Kriech- und Wasserstoffverhalten genutzt werden.

Die Blindphase des SPIZWURZ-Benchmarks wurde im April 2024 gestartet und umfasst elf Beiträge von zehn Organisationen aus sieben Ländern.

- AXPO Power AG (AXPO), Schweiz;
- The Centre for Energy, Environmental and Technological Research (CIEMAT), Spanien;
- The National Atomic Energy Commission (CNEA), Argentinien;
- Électricité de France SA (EDF), Frankreich;
- Framatome GmbH, Deutschland;
- Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH, Deutschland;
- Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Deutschland;
- Paul Scherrer Institut (PSI), Schweiz;
- Seoul National University (SNU), Südkorea;
- The Nuclear Research Institute ÚJV Řež (UJV), Tschechische Republik.

Allen teilnehmenden Institutionen wurde eine Benchmark-Spezifikation /REZ 24/ zur Verfügung gestellt, welche eine detaillierte Beschreibung des zugrunde liegenden Experiments, den numerischen Simulationsaufbau einschließlich Geometrie und Materialdefinitionen, die anzusetzenden Randbedingungen sowie eine strukturierte Übersicht der einzureichenden Ergebnisgrößen und Ausgabedaten umfasst.

Der axiale Rechenbereich jedes Brennstabs wurde in 14 diskrete Zonen unterteilt, die sich über eine Bündelhöhe von -100 mm bis $+1300$ mm erstrecken. Die Zoneneinteilung wurde so gewählt, dass sich jeweils ein Thermoelement mittig innerhalb jeder Zone befindet, wodurch eine direkte Zuordnung experimenteller Temperaturdaten zu den entsprechenden Rechenzonen ermöglicht wird (vgl. Abb. 7.1).

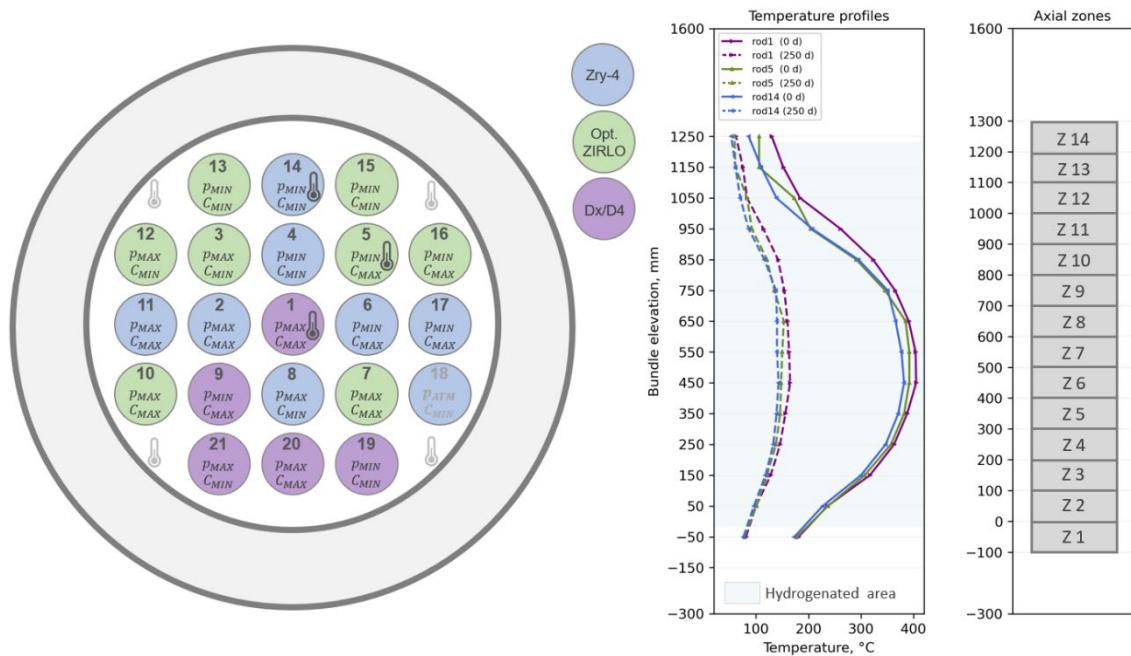


Abb. 7.1 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus (links), axiale Temperaturprofile zu Beginn und am Ende des Experiments (Mitte), axiale Zonen-einteilung für den Benchmark (rechts)

Für die Benchmark-Berechnungen wurden die gemessenen zeitabhängigen Stabinnen-drücke, die zeitliche Entwicklung der Hüllrohroberflächentemperaturen sowie die zonenweise gemittelten Wasserstoffkonzentrationen /STU 23/ als Randbedingungen für jede axiale Rechenzone bereitgestellt. Den Benchmark-Teilnehmern wurde die Wahl zwischen der Verwendung der originalen Messdaten und einem gefilterten Datensatz überlassen. Im Rahmen der Filterung wurden vier Zeitintervalle mit Stromausfällen sowie eine kurzzeitige Druckentlastung in sechs Brennstäben – infolge undichter Dichtungen – aus den originalen Messdaten ausgeschlossen, um numerische Instabilitäten durch

abrupt auftretende Gradienten zu vermeiden. Weitere Informationen sind in der Benchmark-Spezifikation /REZ 24/ enthalten. Gefordert waren Rechenergebnisse zur zeitlichen und axial zonenaufgelösten Entwicklung der Wasserstoffverteilung, der Hydridkonzentrationen sowie der Umfangsdehnungen der Hüllrohre zur quantitativen Bewertung der Modellgüte.

Die eingereichten Ergebnisse wurden analysiert und mit den experimentellen Daten verglichen. Damit werden die Ergebnisse des Blind-Benchmarks in zwei Teile unterteilt: Der erste Teil des Benchmarks ist dem Kriechen der Hüllrohre gewidmet, der zweite Teil der Reorientierung der Hydride.

7.1 SPIZWURZ Benchmark Teil 1 – Hüllrohrkriechen

An den Blind-Benchmark-Berechnungen, die sich auf die Analyse der Stabverformung durch Kriechen während der Langzeitabkühlung konzentrieren, beteiligten sich neun Benchmark-Teilnehmer.

7.1.1 Modellierungsansätze zum Hüllrohrkriechverhalten

AXPO verwendete zur Berechnung der Kriechverformungen von Zry-4- und DX D4-Hüllrohren den intern entwickelten 1,5D-Code *DSTL*, der das Verhalten eines Brennstabs während der Trockenlagerung beschreibt. Für die Modellierung von DX D4 im SPIZWURZ-Experiment wurde die Korrelation von Cappelaere et al. /CAP 12/ mit einer benutzerdefinierten Parametrisierung angewendet, während für Zry-4-Hüllrohre die generische Korrelation von Spilker et al. /SPI 97/ zum Einsatz kam. Der Einfluss von Wasserstoff auf die Kriechrate von Zircaloy wurde gemäß der Studie von Mallipudi et al. /MAL 12/ berücksichtigt.

CIEMAT berechnete die Kriechverformung der Hüllrohre ausschließlich für die Zry-4-Stäbe anhand des von CIEMAT /FER 11/ abgeleiteten Kriechgesetzes, das in FRAPCON-xt implementiert ist /FER 15/. Dieses Programm ist eine Erweiterung des Brennelementverhaltenscodes FRAPCON zur Simulation der Trockenlagerung.

DIONISIO ist ein Brennelementverhaltenscode, der in der Abteilung für Codes und Modelle der Nationalen Atomenergiekommission Argentiniens (CNEA) entwickelt wurde. Der Code simuliert das Verhalten von Kernbrennstoffen unter Bestrahlung während des normalen Reaktorbetriebs sowie unter Bedingungen eines Kühlmittelverluststörfalls. Es

können sowohl Brennstäbe aus Kernkraftwerken (DWR, SWR, PHWR und SMR) als auch Brennstoffe aus Forschungsreaktoren analysiert werden. DIONISIO umfasst zu dem ein Modul zur Simulation von Experimenten ohne Einfluss von Bestrahlung, das speziell für die SPIZWURZ-Simulationen eingesetzt wurde. Die Kriechberechnungen erfolgten mithilfe gefilterter Eingabedaten unter Verwendung des CREPR-Modells von FRAPCON-4.0 /GEL 15/, das auf dem Modell von Limbäck und Andersson /LIM 96/ basiert. Für Zry-4 und DX D4 wurden Modellparameter für spannungsarmgeglühte (SRA) Hüllrohrmaterialien verwendet, während für opt. ZIRLO™ dieselben Parameter mit einem Reduktionsfaktor von 0,8 angewendet wurden /SAB 94/.

EDF setzte für die Simulationen den 1,5D-Code SICRAC /ELA 24/ ein – ein Simulationsprogramm, das speziell zur Modellierung des Hüllrohrkriechens unter Bedingungen der Zwischenlagerung entwickelt wurde. Das Verhalten der Hüllrohrmaterialien Zry-4 und opt. ZIRLO™ wurde anhand von Kriechkorrelationen nach Cappelaere et al. /CAP 12/ simuliert.

Für die Benchmark-Simulationen von Zry-4- und DX D4-Hüllrohren mit gefilterten Eingabedaten wurde eine spezielle Entwicklungsversion des Codes eingesetzt, mit der das Kriechen anhand eines auf experimentellen Kriechdaten von Framatome validierten Modells berechnet wurde.

GRS verwendete den selbst entwickelten Code TESPA-ROD für die Benchmark-Berechnungen. TESPA-ROD ermöglicht die Analyse des Brennstabverhaltens unter verschiedenen Störfallbedingungen, im Normalbetrieb sowie unter Langzeitlagerungsbedingungen /SON 18/, /SAP 25/. Zur Berechnung der Kriechverformungen von Zry-4- und DX D4-Stäben wurde die CIEMAT-Korrelation /FER 11/ angewendet. Für die Modellierung der opt. ZIRLO™-Hüllrohre wurde diese Korrelation an experimentelle Kriechdaten von unbelasteten opt. ZIRLO™-Hüllrohren angepasst /AND 20/. Eine detaillierte Beschreibung des Modellierungsansatzes folgt im nächsten Abschnitt.

PSI berechnete das mechanische Verhalten der Brennstäbe mit zwei verschiedenen Codes: Falcon V1.5 /YAG 15/ und OFFBEAT /SCO 20/. Falcon ist ein 2D-Finite-Elemente-Code, der gemeinsam vom Electric Power Research Institute (EPRI) und PSI entwickelt wurde und in der Lage ist, SWR- und DWR-Brennstabdesigns unter verschiedenen Szenarien zu modellieren. Zur Modellierung des Kriechens wurde das Bouffoux-Modell verwendet, das speziell für Bedingungen der Trockenlagerung ausgelegt ist /BOU 05/. Alle Brennstäbe wurden als Zry-4 behandelt, da für die aktuelle Code-Version

keine thermo-mechanischen Parameter für opt. ZIRLO™ und DX D4 vorliegen. OFFBEAT ist ein multidimensionaler thermo-mechanischer Brennelementverhaltenscode, der von der EPFL und PSI in der Schweiz gemeinsam entwickelt wurde und auf OpenFOAM basiert. Für alle Brennstäbe wurde Zry-4-Material zugrunde gelegt, und das Kriechen wurde mit dem Modell von Limbäck und Andersson /LIM 96/ berechnet. Die für jede axiale Zone eingereichten Kriechwerte entsprechen der volumengemittelten Umfangskomponente des Verzerrungstensors. Für alle Brennstäbe wurden originale, ungefilterte Eingabedaten verwendet – mit Ausnahme von DX D4, die mit gefilterten Daten berechnet wurden.

UJV beteiligte sich an den Benchmark-Berechnungen mit dem Code TRANSURANUS – einem Brennelementverhaltenscode, der im Besitz des Joint Research Centre (JRC) der Europäischen Kommission ist und von Forschungszentren, nuklearen Aufsichtsbehörden, Universitäten und industriellen Partnern genutzt wird /LAS 92/. Der Code ermöglicht eine thermische und mechanische Analyse von Brennstäben in verschiedenen Reaktortypen (SWR, DWR und WWER) unter Normalbetrieb-, Betriebsabweichungs- und Störfallbedingungen. Zur Berechnung des Kriechverhaltens von DX D4- und Zry-4-Stäben wurde das Standard-Zircaloy-Modell von TRANSURANUS verwendet, während für opt. ZIRLO™ ein internes Kriechmodell von UJV zum Einsatz kam.

7.1.2 Kriechgesetze in TESPA-ROD

Der in der GRS entwickelte 1,5D-Code TESPA-ROD wurde ursprünglich konzipiert, um das Verhalten von Brennstäben unter verschiedenen Bedingungen von Auslegungsstörfällen im Reaktorbetrieb zu modellieren. Später wurde er erweitert, um auch das Verhalten von Brennstäben während der längerfristigen Zwischenlagerung abzubilden.

Herranz et al. /HER 10/ zeigten, dass Kriechmodelle, die auf experimentellen Daten unter Bedingungen des Reaktorbetriebs oder von Unfallszenarien basieren, dazu neigen, die Kriechverformungen während einer langfristigen Zwischenlagerung zu unterschätzen. Diese Erkenntnis macht deutlich, dass eine sorgfältige Validierung und gegebenenfalls Anpassung bestehender Kriechmodelle erforderlich ist, wenn sie für die Beschreibung von Materialverhalten unter den deutlich niedrigeren Temperaturen und verlängerten Zeiträumen der Zwischenlagerung eingesetzt werden sollen. Aus diesem Grund wurden die im TESPA-ROD-Code enthaltenen Kriechmodelle, die ursprünglich für den Einsatz im Reaktorbetrieb entwickelt wurden, zunächst einer umfassenden Über-

prüfung unterzogen. Dabei erfolgte ein Abgleich mit aktuellen experimentellen Daten sowie mit in der wissenschaftlichen Literatur beschriebenen Modellen, um ihre Eignung und Genauigkeit unter den spezifischen Bedingungen der Zwischenlagerung zu evaluieren.

Die im TESPA-ROD-Code bereits implementierten Kriechgesetze für den Reaktorbetrieb stehen für die Werkstoffe Zry-2, Zry-4, Duplex, ZIRLO™, M5®, E110 und das ATF/FeCrAl-Material C35M zur Verfügung. Das Kriechverhalten unter Reaktorbedingungen ergibt sich dabei aus dem kombinierten Einfluss von thermischem Kriechen und Bestrahlungskriechen, wobei auch der Verfestigungseffekt infolge der Neutronenbestrahlung berücksichtigt wird. Das Bestrahlungskriechen, wie in /BOL 20/ beschrieben, tritt ausschließlich unter Neutronenbestrahlung auf und ist daher für Zwischenlagerungsbedingungen nicht relevant.

Im ursprünglichen Modellierungsansatz wird die stationäre thermische Kriechgeschwindigkeit anhand einer Potenzgesetz-Arrhenius-Gleichung berechnet, die in der Fachliteratur auch als Norton-Gleichung bezeichnet wird. Dieses Modell beschreibt die Kriechrate als Funktion von Temperatur und mechanischer Beanspruchung. Dabei folgt die Kriechgeschwindigkeit einer Potenzfunktion der effektiven Spannung, multipliziert mit einem temperaturabhängigen Faktor, der durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben wird. Mathematisch lässt sich die Kriechgeschwindigkeit wie folgt ausdrücken:

$$\dot{\varepsilon} = A e^{\frac{-Q}{kT}} \sigma^n, \quad (7.1)$$

wobei $k = 8,314 \text{ J/mol K}$ die universelle Gaskonstante und T die Hüllrohrtemperatur in Kelvin ist. Die effektive Spannung wird unter Verwendung der Näherung für dünnwandige Rohre berechnet $\sigma = p R / \delta$ in MPa, wobei p den Differenzdruck über die Hüllrohrwand, R den mittleren Radius und δ die Wandstärke des Hüllrohrs bezeichnet. Für Zry-4 beträgt der Spannungs-Exponent $n = 5,89$ und die Aktivierungsenergie $Q = 321000 + 24,69 (T - 923,15) \text{ J/mol}$, basierend auf /ERB 82/. Der Strukturparameter $A = 1487 \text{ MPa}^{-n} \text{s}^{-1}$ wurde aus den PNL-Experimenten abgeleitet.

Kriechgesetze, die speziell zur Modellierung des Kriechverhaltens von Brennstabhüllrohren während der Zwischenlagerung entwickelt wurden, wurden im Rahmen dieser Arbeit eingehend untersucht und mit den Simulationsergebnissen des TESPA-ROD-Codes verglichen. Im Fokus standen dabei zwei Modelle: Das von Herranz und Feria vorgeschlagene Modell /HER 10/, im Folgenden als CIEMAT-Modell bezeichnet, sowie

das von Bouffoux entwickelte Modell /BOU 05/, das im Weiteren als EDF-Modell bezeichnet wird.

Beide Modelle basieren auf der gleichen experimentellen Datenbasis /BOU 05/, die Versuche an sowohl unbehandeltem als auch bestrahltem SRA (Stress Relief Anneal) Zry-4-Material umfasst. Die zugrundeliegenden Experimente wurden in einem Temperaturbereich von 350 °C bis 400 °C durchgeführt und untersuchten das Kriechverhalten unter Ringspannungen (hoop stresses) zwischen 55 MPa und 225 MPa.

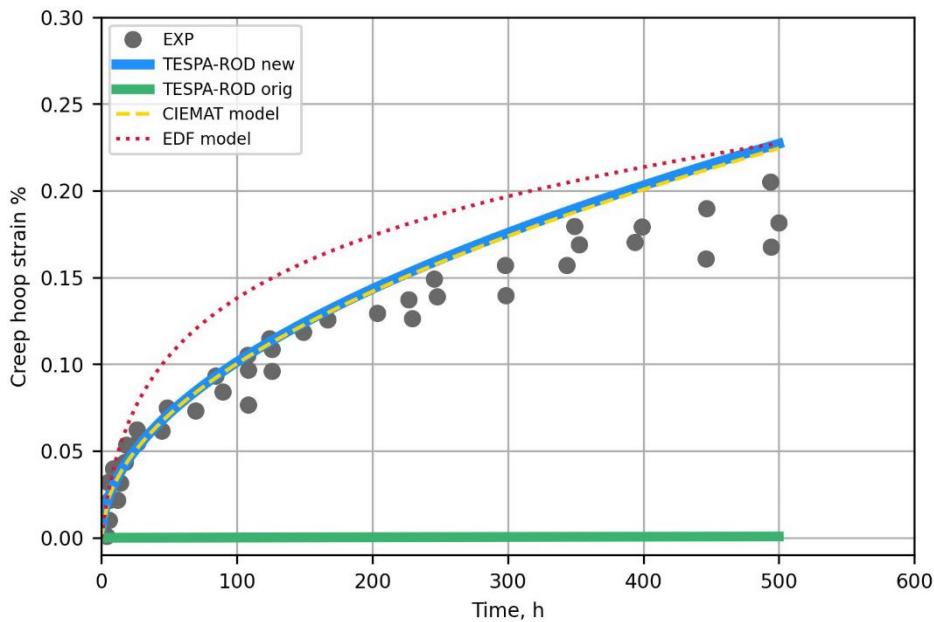


Abb. 7.2 Kriechdehnung von Zry-4 bei 350 °C und 100 MPa. Vergleich der TESPA-ROD-Ergebnisse mit verfügbaren Modellen und experimentellen Daten (siehe /HER 10/)

Wie in Abb. 7.2 deutlich zu erkennen ist, weichen die mit dem ursprünglichen TESPA-ROD-Modell berechneten Kriechdehnungen erheblich von den experimentellen Messwerten ab. Das ursprüngliche Modell prognostiziert nahezu keine Kriechverformung, mit einer berechneten Kriechdehnung von lediglich etwa $3 \cdot 10^{-5} \%$, was im starken Gegensatz zu den gemessenen Werten steht. Im Vergleich dazu liefern die Kriechgesetze der EDF- und CIEMAT-Modelle eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und können das tatsächliche Kriechverhalten der Brennstabhüllrohre während der Zwischenlagerung wesentlich genauer abbilden.

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurde das CIEMAT-Modell ausgewählt und in den TESPA-ROD-Code integriert, um die Simulationen zu verbessern. Die mit der neuen

Implementierung erzielten Ergebnisse sind in Abb. 7.2 unter der Bezeichnung „TESPA-ROD new“ dargestellt. Durch die Integration des CIEMAT-Modells wurde die Fähigkeit des TESPA-ROD-Codes zur realistischen Vorhersage von Kriechdehnungen unter den spezifischen Bedingungen der Zwischenlagerung deutlich erhöht.

Ein wesentlicher Unterschied zum ursprünglichen Modellierungsansatz besteht darin, dass die neu implementierte Korrelationsgleichung nicht nur das sekundäre Kriechen (stationärer Zustand der Kriechrate) berücksichtigt, sondern zusätzlich auch das primäre Kriechen (zeitlich abnehmende Kriechrate zu Beginn der Belastung) mit einbezieht. Dadurch wird das zeitabhängige Kriechverhalten wesentlich umfassender und physikalisch realistischer beschrieben. Die mathematische Formulierung dieser erweiterten Kriechkorrelation lautet wie folgt:

$$\dot{\varepsilon} = f_1(\sigma)f_2(T)f_3(\phi t)t^{-0.5} \quad (7.2)$$

Wobei gilt $f_1(\sigma) = 1/2 a \sigma^b$, $f_2(T) = e^{-\frac{c}{T}}$, $f_3(\phi t) = e^{-d\phi t}$. Dabei ist t die Zeit in Stunden und die schnelle Neutronenflussdichte ϕt in n/cm^2 . Für unbestrahltes Zry-4-Hüllrohrmaterial sind die Parameter wie folgt definiert:

- $a = 6 \times 10^4$,
- $b = 1,84$,
- $c = 1,5 \times 10^4$,
- $d = 0$.

Da Zry-4 die Basisschicht der DX D4-Hüllrohre bildet und maßgeblich zum mechanischen Verhalten beiträgt, wird das CIEMAT-Kriechgesetz auch für die Simulationen von DX D4 verwendet. Dies ermöglicht eine konsistente Modellierung des Kriechverhaltens unter Zwischenlagerungsbedingungen, solange keine spezifischen Kriechdaten für DX D4 vorliegen.

Experimentelle Daten zum Kriechverhalten von opt. ZIRLO™ sind bislang nur in begrenztem Umfang verfügbar. Die von Andersson /AND 20/ berichteten Kriechdehnungen wurden herangezogen, um die Anwendbarkeit der für Zry-4 entwickelten Kriechgesetze auf opt. ZIRLO™ zu überprüfen.

Abb. 7.3 zeigt, dass sowohl das EDF-Modell (gepunktete Linie) als auch das CIEMAT-Modell (gestrichelte Linie) die Kriechverformung der opt. ZIRLO™-Hüllrohre deutlich unterschätzen. Aus diesem Grund wurden die Parameter des CIEMAT-Kriechgesetzes kalibriert, um eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erzielen. Das angepasste Kriechgesetz, das in Abb. 7.3 durch die durchgezogene Linie dargestellt ist, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Messwerten.

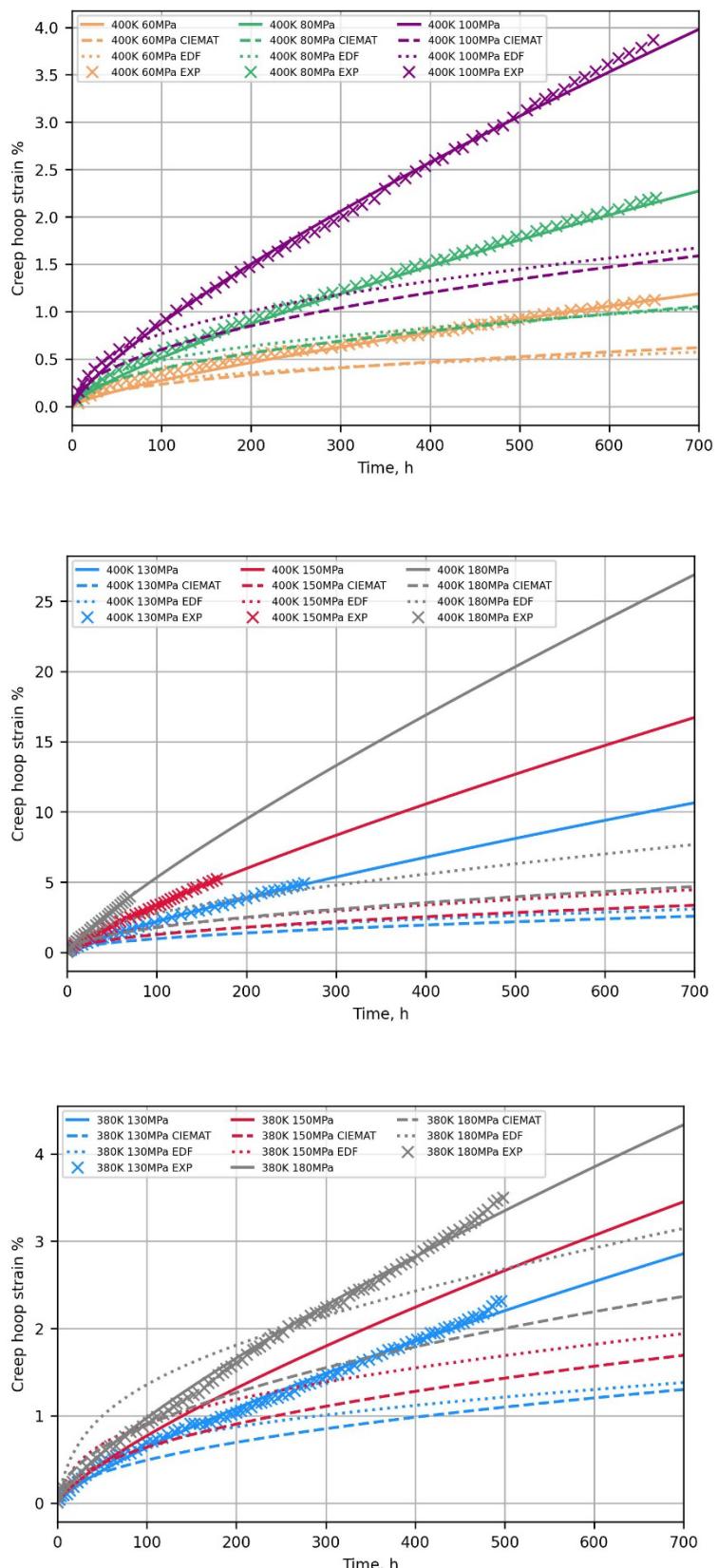


Abb. 7.3 Kriechdehnung von unbestrahltem opt. ZIRLO™ bei 380 – 400 °C und 60 – 180 MPa. Vergleich der Modelle mit den experimentellen Daten aus /AND 20/

Für unbestrahlte Hüllrohre vereinfacht sich die Kriechdehnungskorrelation nach dem CIEMAT-Modell zu folgender Form:

$$\varepsilon = a \sigma^b e^{\frac{-c}{T}} t^{0,5}. \quad (7.3)$$

Da der Parameter $d = 0$ für unbestrahlte Hüllrohre ist, entfällt der Einfluss des Neutronenflusses, wodurch sich die Korrelation auf die oben genannte Form reduziert.

Zwar ist das CIEMAT-Modell mit weniger Parametern ausgestattet als das EDF-Modell, was es grundsätzlich einfacher und übersichtlicher macht. Diese Einfachheit führt jedoch auch zu einer geringeren Flexibilität, insbesondere wenn es auf Materialien mit abweichendem Kriechverhalten angewendet werden soll. Die experimentellen Kriechdaten für unbestrahltes opt. ZIRLO™ konnten nicht allein durch Variation der ursprünglichen Parameter a , b und c zufriedenstellend abgebildet werden. Daher wurde das CIEMAT-Kriechgesetz erweitert: Ein zusätzlicher Parameter s wurde eingeführt, um die ausgeprägtere Einflussnahme der Spannung auf das primäre Kriechen zu berücksichtigen. Darüber hinaus wurde der Zeiteinfluss leicht modifiziert, indem der Exponent der Zeitfunktion angepasst wurde, um der zeitlichen Entwicklung der Kriechdehnung besser gerecht zu werden. Damit ergibt sich für unbestrahlte opt. ZIRLO™-Hüllrohre die folgende, erweiterte Form des Kriechgesetzes:

$$\varepsilon = a \sigma^{b+s} e^{\frac{-c}{T}} t^{0,6 \cdot s}. \quad (7.4)$$

Dabei gelten die Parameterwerte $a = 6 \times 10^4$ und $c = 1,5 \times 10^4$ wie in der ursprünglichen CIEMAT-Korrelation, während $b = 1,27$ gesetzt wurde. Ein einheitlicher, fester Wert für den Parameter s , der sowohl über den gesamten betrachteten Temperaturbereich als auch über die gesamte Spannungsbandbreite hinweg eine gute Anpassung an die experimentellen Daten ermöglicht, konnte nicht gefunden werden. Es zeigt sich, dass unterschiedliche Werte von s erforderlich sind, um die experimentellen Kriechdehnungen in verschiedenen Spannungsbereichen korrekt zu modellieren. Dies spiegelt die komplexe Wechselwirkung zwischen Temperatur, Spannung und Materialverhalten wider, die in der modifizierten CIEMAT-Korrelation berücksichtigt werden muss.

Für den Bereich ab 400 °C ergeben sich somit die folgenden spezifischen Werte für den dimensionslosen Parameter s :

$$s = \begin{cases} 5,0 \times 10^{-4}\sigma + 1,295, & \sigma \geq 150 \text{ MPa} \\ 1,0 \times 10^{-3}\sigma + 1,220, & \sigma \geq 130 \text{ MPa und } \sigma < 150 \text{ MPa} \\ 1,8 \times 10^{-3}\sigma + 1,112, & \sigma \geq 100 \text{ MPa und } \sigma < 130 \text{ MPa} \\ 1,0 \times 10^{-4}\sigma + 1,195, & \sigma < 100 \text{ MPa} \end{cases}$$

Für Temperaturen von 380 °C und darunter nimmt der Parameter folgende Werte an:

$$s = \begin{cases} -2,2 \times 10^{-4} \cdot 180 + 1,316, & \sigma \geq 180 \text{ MPa} \\ -2,2 \times 10^{-4} \cdot \sigma + 1,316, & \sigma \geq 130 \text{ MPa und } \sigma < 180 \text{ MPa} \\ -2,2 \times 10^{-4} \cdot 130 + 1,316, & \sigma < 130 \text{ MPa} \end{cases}$$

Zwischen 380 °C und 400 °C wird der Wert des Parameters linear zwischen den bei 380 °C und 400 °C bestimmten Werten interpoliert. Dadurch wird eine kontinuierliche und realistische Übergangsabbildung des Kriechverhaltens im Temperaturbereich zwischen diesen beiden Punkten gewährleistet.

Die oben beschriebene Kriechkorrelation wurde in der aktuellen Version des TESPA-ROD-Codes implementiert und findet Anwendung in den Benchmark-Berechnungen für opt. ZIRLO™. Die erzielten Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

Für zukünftige Arbeiten wird empfohlen, das EDF-Kriechgesetz für TESPA-ROD weiter anzupassen, da es durch seine größere Anzahl an Parametern eine höhere Flexibilität bietet und somit die Entwicklung eines noch konsistenteren Kriechmodells ermöglicht. Zudem sollten Kriechmodelle für bestrahlte Hüllrohre implementiert und umfassend anhand aktueller experimenteller Daten validiert werden, beispielsweise unter Verwendung der neuesten Versuchsergebnisse zum Kriechen von unbestrahltem opt. ZIRLO™ aus dem Projekt SCIP-IV. Darüber hinaus sollten künftig auch weitere Hüllrohrmaterialien in den Code integriert werden, um eine umfassendere Modellierung und Bewertung verschiedener Werkstoffe unter Zwischenlagerungsbedingungen zu ermöglichen.

7.1.3 Analyse und Interpretation der Benchmark-Ergebnisse

Die Analyse der Stabverformung durch Kriechen während der Langzeitabkühlung ist abhängig von mehreren Parametern, u. a. dem Wasserstoffgehalt, dem Innendruck und der Stabposition im Bündel. Zum Zweck des Vergleichs zwischen den Brennstäben wird die Analyse so durchgeführt, dass jeweils nur ein Parameter variiert wird und alle übrigen konstant gehalten werden.

Die Nachuntersuchungen zeigen erhebliche Abweichungen zwischen dem ursprünglich aus den Durchmessermessungen abgeschätzten Wasserstoffgehalt und den mittels Heißvakuumextraktion gemessenen Wasserstoffkonzentrationen bei einigen Brennstäben. Dieser Umstand erschwert den Vergleich zwischen Benchmark- und Mess-Ergebnissen im Hinblick auf die Reorientierung von Hydriden, da diese stark vom initialen Wasserstoffgehalt abhängen. Die Kriech-Ergebnisse werden dadurch jedoch nicht wesentlich beeinflusst, da nahezu alle in dieser Studie berücksichtigten Modelle keine explizite Abhängigkeit des Kriechverhaltens vom Wasserstoffgehalt aufweisen.

Die y-Achse der nachfolgenden axialen Kriechprofile stellt die Bündelhöhe dar, während auf der x-Achse die Kriechdehnung aufgetragen ist. Die experimentellen Ergebnisse sind in Schwarz dargestellt, numerische Ergebnisse farblich gekennzeichnet und den jeweiligen Organisationen zugeordnet. „PSI-F“ und „PSI-O“ bezeichnen hierbei die Ergebnisse, die von PSI mit den Codes Falcon bzw. OFFBEAT berechnet wurden.

Eine gängige Modellierungsstrategie für das Kriechverhalten von DX D4-Hüllrohren besteht darin, die für Zry-4 abgeleiteten Kriechkorrelationen zu verwenden. Dieser Ansatz wird durch die Bündelversuche gestützt, da die experimentellen Ergebnisse unter identischen Randbedingungen ein vergleichbares Kriechverhalten von Zry-4- und DX D4-Stäben zeigen. So erreichen beispielsweise die an der Bündelperipherie positionierten Stäbe Zry-4 (Stab 11) und DX D4 (Stab 20) mit hohem Wasserstoffgehalt und maximalem Innendruck (c_{max} , p_{max}) nach 250 Tagen jeweils eine Kriechdehnung von 0,6 % (siehe Abb. 7.4). Auch die Stäbe 6 (Zry-4) und 9 (DX D4) mit p_{min} , c_{max} , die im inneren Bereich des Bündels angeordnet sind, zeigen in Abb. 7.5 eine ähnliche Kriechdehnung.

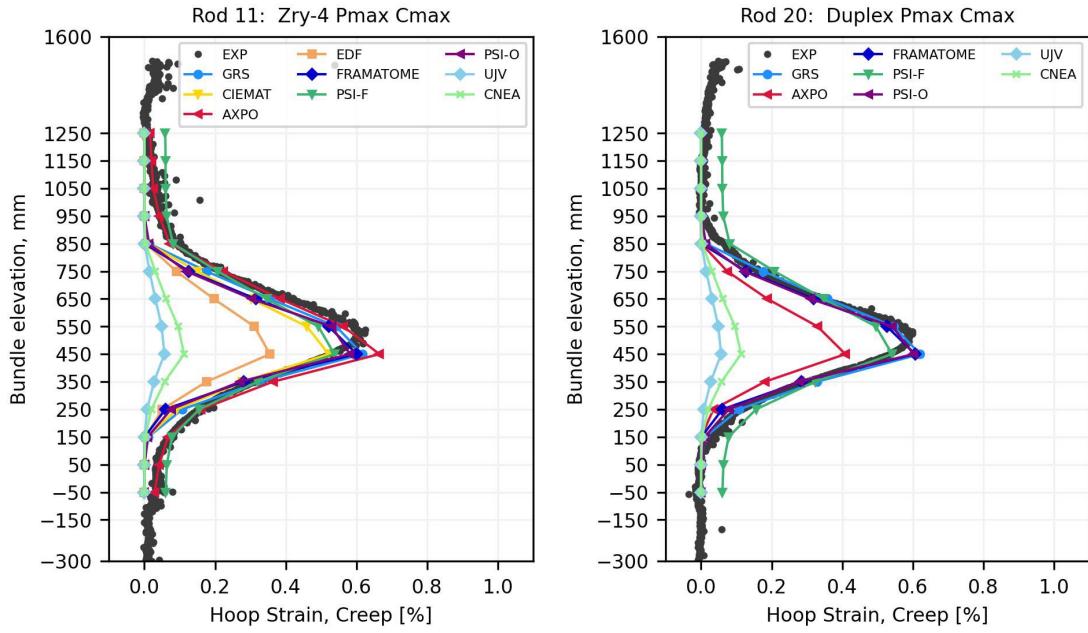


Abb. 7.4 Axiale Kriechdehnungsprofile. Links: Stab 11 (Zry-4, pmax, cmax, äußerer Stab). Rechts: Stab 20 (DX D4, pmax, cmax, äußerer Stab)

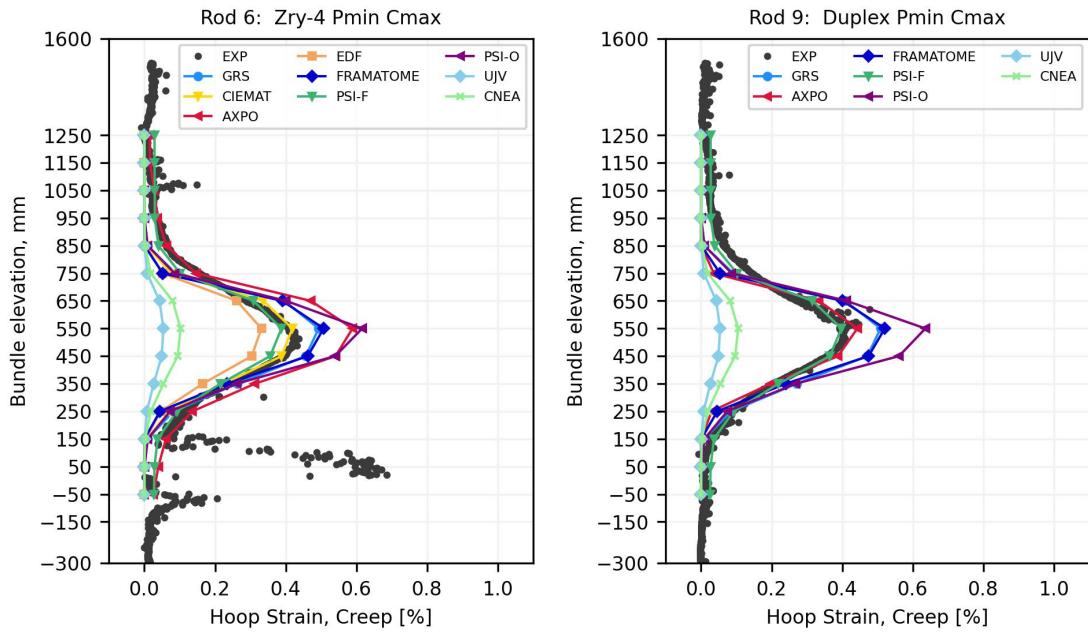


Abb. 7.5 Axiale Kriechdehnungsprofile. Links: Stab 6 (Zry-4, pmin, cmax, innerer Stab). Rechts: Stab 9 (DX D4, pmin, cmax, innerer Stab)

Die Mehrheit der eingereichten Ergebnisse zeigte eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Kriechdehnungen und belegt damit die Fähigkeit der vorhandenen Codes, das Kriechverhalten von Zry-4-Hüllrohren unter zwischenlagerungsähnlichen Bedingungen zuverlässig zu modellieren. Die durch das axiale Temperaturprofil entlang des

Brennstabsimulators verursachte glockenförmige Ausprägung der Kriechdehnungsverteilung wurde von den Modellen auch gut reproduziert.

Die im Benchmark von CNEA und UJV berechneten niedrigeren Kriechdehnungen sind vermutlich auf die Verwendung von Kriechmodellen zurückzuführen, die für Reaktorbetriebsbedingungen entwickelt wurden und das Kriechverhalten unter Trockenlagerbedingungen tendenziell unterschätzen /FER 11/. Der Modellierungsansatz von AXPO prognostiziert hingegen ein geringeres Kriechen des Hüllrohrmaterials DX D4 im Vergleich zu Zry-4. Die experimentellen Ergebnisse zeigen jedoch ein vergleichbares Kriechverhalten beider Hüllrohrwerkstoffe (Zry-4 und DX D4), siehe Abb. 7.4 und Abb. 7.5.

Aufgrund der Temperaturunterschiede von etwa 10 – 15 °C zwischen den inneren und äußeren Stäben hat die Position eines Stabs im Bündel einen wesentlichen Einfluss auf das Kriechverhalten. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass dieser Temperaturunterschied zu bis zu 1,5-fach höheren Kriechdehnungen der Zry-4- und DX D4-Hüllrohre führen kann. Dieser Temperatureinfluss auf die Kriechdehnung wird von den Modellen gut abgebildet, wie in Abb. 7.6 (Zry-4, pmin, cmin) und Abb. 7.7 (Zry-4, pmax, cmax) dargestellt.

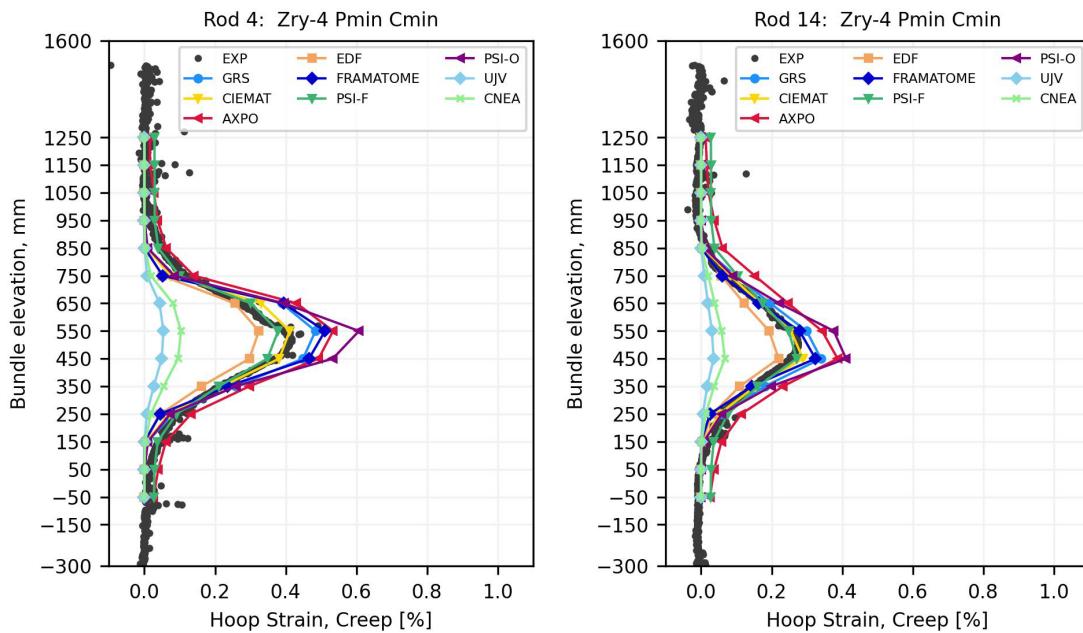


Abb. 7.6 Axiale Kriechdehnungsprofile. Links: Stab 4 (Zry-4, pmin, cmin, innerer Stab). Rechts: Stab 14 (Zry-4, pmin, cmin, äußerer Stab)

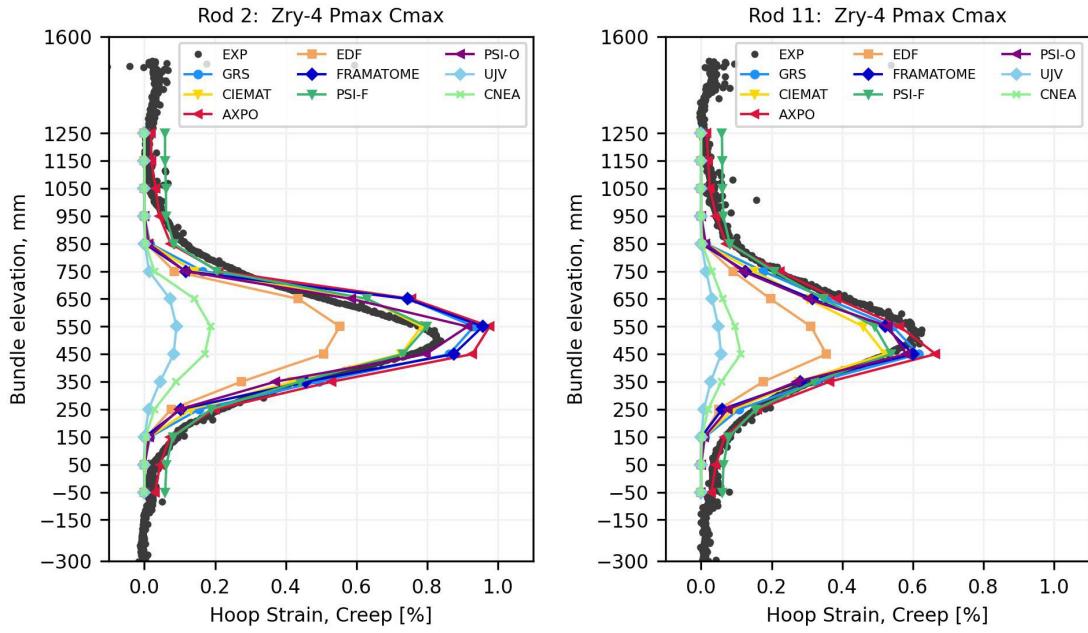


Abb. 7.7 Axiale Kriechdehnungsprofile. Links: Stab 2 (Zry-4, pmax, cmax, innerer Stab). Rechts: Stab 11 (Zry-4, pmax, cmax, äußerer Stab)

Die maximale Kriechdehnung von Zry-4- und Duplex-Stäben mit pmax war etwa doppelt so hoch wie diejenige von Stäben mit pmin. Dies lässt sich auch anhand des Vergleichs zwischen Stab 2 (Zry-4, pmax, cmax, innerer Stab) in Abb. 7.7 und Stab 4 (Zry-4, pmin, cmin, innerer Stab) in Abb. 7.6 erkennen. Ein direkter Vergleich ist hier trotz unterschiedlicher Wasserstoffgehalte möglich, da sich die Kriechdehnungen von Zry-4- und DX D4-Hüllrohren bei variierender Wasserstoffbeladung als nahezu identisch erwiesen haben.

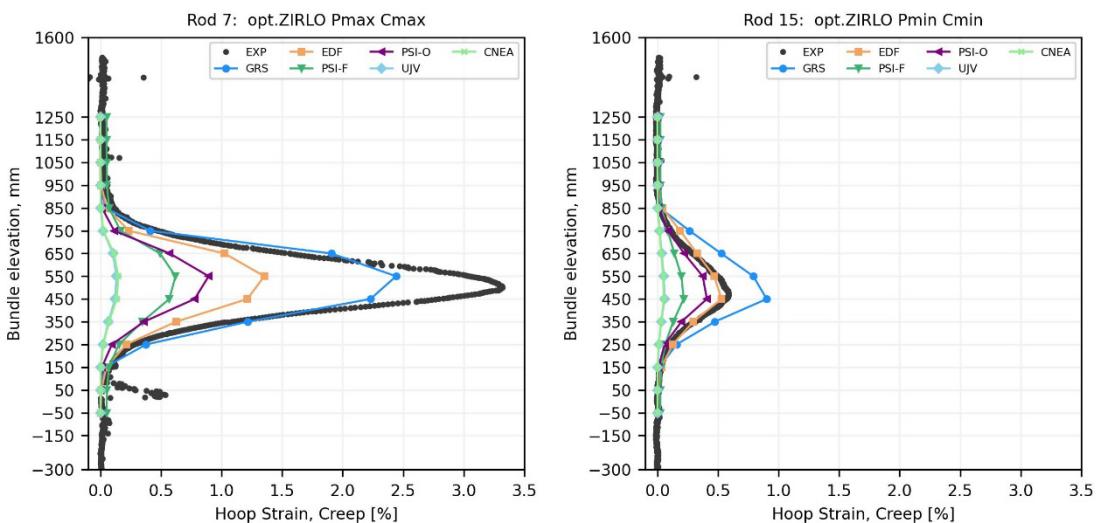


Abb. 7.8 Axiale Kriechdehnungsprofile. Links: Stab 7 (opt. ZIRLO™, pmax, cmax, innerer Stab). Rechts: Stab 15 (opt. ZIRLO™, pmin, cmin, äußerer Stab)

Das SPIZWURZ-Bündelexperiment zeigt deutliche Unterschiede im Kriechverhalten zwischen opt. ZIRLO™- und Zry-4/DX D4-Hüllrohren. Abhängig von der jeweiligen Parameterkombination wurden bei opt. ZIRLO™-Stäben maximale Kriechdehnungen gemessen, die 1,9- bis 4-mal höher ausfallen als bei Zry-4-Stäben. Die höchste Kriechdehnung von 3,3 % wurde bei Stab 7 (opt. ZIRLO™, pmax, cmax) erreicht – ein Wert, der dem Vierfachen der bei Stab 2 (Zry-4, identische Bedingungen) gemessenen Dehnung entspricht.

Alle numerischen Ansätze unterschätzen tendenziell das Kriechverhalten der opt. ZIRLO™-Hüllrohre. Zwar sagen die Simulationen von EDF und GRS höhere Kriechraten für opt. ZIRLO™ im Vergleich zu Zry-4 voraus (vgl. Kriechverhalten von Stab 2 in Abb. 7.7 und Stab 7 in Abb. 7.8), jedoch konnte keines der Modelle das ausgeprägte Kriechen von Stab 7 quantitativ korrekt abbilden. Unter allen opt. ZIRLO™-Stäben wurde die geringste maximale Kriechdehnung von 0,59 % bei Stab 15 (pmin, cmin) gemessen, der sich an der Peripherie des Bündels befindet.

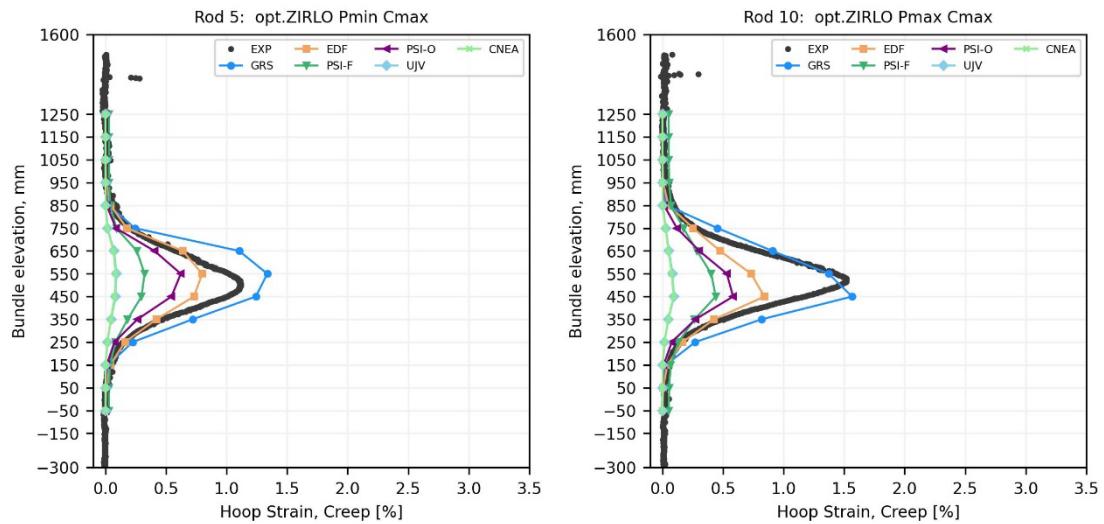


Abb. 7.9 Axiale Kriechdehnungsprofile. Links: Stab 5 (opt. ZIRLO™, pmin, cmax, innerer Stab). Rechts: Stab 10 (opt. ZIRLO™, pmax, cmax, äußerer Stab)

Während die internen Zry-4-Stäbe gegenüber den peripheren Stäben eine bis zu 1,5-fach höhere Kriechdehnung zeigten, fällt die Positionsabhängigkeit bei opt. ZIRLO™-Hüllrohren deutlich stärker aus: Die Kriechdehnungen der innenliegenden Stäbe können sich im Vergleich zu den äußeren nahezu verdreifachen. So erreicht beispielsweise der interne Stab 7 (siehe Abb. 7.8) eine 2,2-fach höhere Kriechdehnung als der an der Peripherie positionierte Stab 10 (Abb. 7.9). Zudem zeigen opt. ZIRLO™-Stäbe eine ausgeprägte Sensitivität gegenüber dem Innendruck: Der Vergleich zwischen Stab 7 mit pmax

und Stab 5 mit pmin ergibt eine Differenz der maximalen Kriechdehnung um den Faktor 3 (siehe Abb. 7.8 und Abb. 7.9). Im Allgemeinen zeigen die in dieser Studie untersuchten Modellierungsansätze für opt. ZIRLO™ eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für die Stäbe an der Bündelperipherie mit entsprechend niedrigeren Temperaturen oder die Stäbe mit pmin.

Höhere Wasserstoffkonzentrationen scheinen das Kriechverhalten von opt. ZIRLO™-Hüllrohren zu begünstigen. Eine eindeutige Bewertung ist jedoch erschwert, da die entsprechenden Stäbe entweder durch Pelletverformungen beeinflusst wurden oder zu Beginn des Experiments eine kurzzeitige Druckentlastung infolge eines Dichtungsversagens erfahren haben. Zur belastbaren Modellierung des Einflusses des Wasserstoffgehalts auf das Kriechen sind daher weiterführende experimentelle Daten erforderlich.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die aktuell verfügbaren Modellierungsansätze eine solide Fähigkeit besitzen, das Kriechverhalten von unbestrahlten Zry-4 und DX D4-Hüllrohren unter Bedingungen, die für die Trockenlagerung relevant sind, ausreichend genau vorherzusagen. Die Ergebnisse zeigen jedoch deutlich, dass Modelle, welche für Zry-4 validiert wurden, nicht unmittelbar auf andere Hüllrohrmaterialien übertragbar sind, da das Kriechverhalten infolge unterschiedlicher mechanischer Eigenschaften materialabhängig ist. Aus diesem Grund ist eine Erweiterung und Anpassung der bestehenden Modellierungsansätze an die spezifischen Charakteristika weiterer Werkstoffe, wie beispielsweise opt. ZIRLO™, erforderlich. Um zuverlässige und materialgerechte Modelle zu entwickeln, sind darüber hinaus umfangreiche experimentelle Untersuchungen mit verschiedenen Hüllrohrmaterialien notwendig. Nur durch eine fundierte Datengrundlage lassen sich die physikalischen Mechanismen des Kriechens besser verstehen und in die Modelle integrieren, was letztlich zu einer verbesserten Vorhersagegenauigkeit für das Langzeitverhalten von Brennelementhüllrohren unter Trockenlagerbedingungen führt. Ausgewählte Ergebnisse wurden auf dem *21st International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry* im April 2025 präsentiert /GRO 25/.

7.2 SPIZWURZ-Benchmark Teil 2 – Hydrid-Reorientierung

Im Rahmen des blinden SPIZWURZ-Benchmarks zur Modellierung des Wasserstoffverhaltens wurden insgesamt neun Beiträge von acht verschiedenen Organisationen eingereicht. Die von den Benchmark-Teilnehmern eingesetzten Simulationswerkzeuge sind

nachfolgend aufgeführt, wobei die Organisationen in alphabetischer Reihenfolge angeordnet sind.

7.2.1 Modellierungsansätze für das Wasserstoffverhalten

AXPO

Um das Wasserstoffverhalten in Zry-4- und DX D4-Hüllrohren zu simulieren, verwendete AXPO den firmeneigenen Code HyReL, der sowohl die Wasserstoffdiffusion als auch die Hydridausscheidung und -auflösung modelliert. Es wurde ein zweidimensionaler Ansatz implementiert, um die radiale und axiale Diffusion abzubilden, was die Analyse von Duplex- und Liner-Hüllrohren ermöglicht.

Für die Benchmark-Berechnungen wurde das von Lacroix /LAC 19/ entwickelte Modell zur Wasserstoffkeimbildung, -wachstum und -auflösung (Hydrogen Nucleation, Growth, and Dissolution, HNGD) angewendet. Die Hydridorientierung wurde mithilfe des EPRI-Modells /RAS 05/ bestimmt, das um einen Strukturfaktor erweitert wurde, der das Vorhandensein bereits vorhandener Hydride in der Hüllrohrwand berücksichtigt.

Für die Simulationen wurden folgende Materialeigenschaften verwendet: Wasserstoffdiffusionskoeffizient aus /ZHA 17/, Thermodiffusionskoeffizient aus /LAC 19/, terminale feste Löslichkeit für die Auflösung (TSSd – Terminal Solid Solubility for dissolution) aus /KEA 67/ und für die Ausscheidung (TSSp – Terminal Solid Solubility for precipitation) aus /TOR 14/ für Zry-4. Für DX D4 wurden die Werte der terminalen festen Löslichkeit aus /ZEM 21/ übernommen.

CIEMAT

Das Wasserstoffverhalten in Zry-4-Hüllrohren wurde von CIEMAT mithilfe des Programms HYDCLAD analysiert, das die Wasserstoffdiffusion und -ausscheidung sowie die radiale Hydridorientierung berücksichtigt /FER 20/. Die Wasserstoffausscheidung wurde dabei mit dem HNGD-Ansatz modelliert /PAS 21/.

CNEA

CNEA nahm an den Benchmark-Berechnungen mit dem hauseigenen Brennstoffverhaltenscode DIONISIO unter Verwendung der gefilterten Eingabedaten teil. Die Wasserstoffdiffusion sowie die Hydridausscheidung und -umorientierung wurden mit dem HNGD-Modell /PAS 21/ modelliert, gekoppelt mit dem von Kolesnik et al. vorgeschlage-

nen Umorientierungsmodell /KOL 18/. Für TSSp und TSSd wurden die Löslichkeitskurven von Zanellato et al. /ZAN 12/ für Zry-4 und DX D4 angewandt, während die Daten von Kim et al. /KIM 20/ für opt. ZIRLO™ verwendet wurden.

GRS

Für alle Benchmark-Berechnungen wurde der hauseigene Code TESPA-ROD verwendet. Die Simulationen basieren auf dem von Boldt /BOL 19/ implementierten Modell zur Wasserstoffauflösung und -ausscheidung, welches die kinetischen Effekte von Wachstum und Nukleation berücksichtigt, wie sie experimentell von Lacroix et al. /LAC 18/ beobachtet wurden. Die Hydridorientierung im Modell wird durch eine Schwellenspannung, die von der Umfangsspannung ausgeht und von Cinbiz et al. /CIN 15/ identifiziert wurde, beschrieben. Der Diffusionskoeffizient orientiert sich an den von Kearns /KEA 72/ bereitgestellten Daten, während die Transportwärme für Wasserstoff im Zirkonium gemäß /DOE 18/ bestimmt wurde. Dieser Modellierungsansatz wurde auf alle drei betrachteten Hüllrohrtypen angewandt.

Framatome

Die Wasserstoffdiffusion und Hydridausscheidung wurden von Framatome unter Verwendung des inhouse entwickelten Codes HYDRA simuliert. Der zweidimensionale Code basiert auf den Arbeiten von Marino /MAR 72/ und /MAR 74/ und berücksichtigt die unterschiedliche Löslichkeit der Materialien sowohl in axialer als auch in radialer Richtung, wodurch der Code besonders für Duplex-Hüllrohre geeignet ist. Da nur der gesamte Hydidgehalt angegeben ist, ohne zwischen Umfangs- und Radialhydriden zu unterscheiden, werden die Ergebnisse von Framatome ausschließlich in Form von Grafiken präsentiert, die die gesamte und gelöste Wasserstoffkonzentration abbilden.

KIT

KIT modellierte die Hydridmorphologie in den Zry-4-Stäben 2, 4, 6 und 8 unter Verwendung des MORPHYD-Codes (ein Akronym für MORPHology of HYDrides), wie in den Publikationen /KOL 23/ und /ALI 23/ beschrieben. Die Modellparameter, welche die Neigung der Hydride zur Reorientierung charakterisieren, wurden anhand der experimentellen Daten aus /KIM 14a/ kalibriert. Der Wasserstoffdiffusionskoeffizient wurde aus /KEA 72/ übernommen, die Wasserstofflöslichkeit in Zircaloy-4 aus /KIM 14b/. Als Eingabedaten wurden gefilterte Werte verwendet. Die Hüllrohrtemperaturen für den inneren Stab wurden nicht, wie in der Benchmark-Spezifikation beschrieben, aus Stab 5 übernommen, sondern als Mittelwert aus Stab 1 und Stab 5 angesetzt. Dies führte zu einem

um ca. 6 °C höheren Temperaturinput im Vergleich zu den anderen Benchmark-Teilnehmern.

PSI

Für den zweiten Teil des Benchmarks wurden vom Paul Scherrer Institut zwei Beiträge eingereicht: einer unter Verwendung des OFFBEAT-Codes und ein weiterer unter Einsatz des hauseigenen Simulationswerkzeugs HYPE. In den Plots sind diese entsprechend als PSI-O beziehungsweise PSI-H gekennzeichnet. Während sowohl das Kriech- als auch das Wasserstoffverhalten mit OFFBEAT modelliert wurden, stützte sich HYPE für die Simulation des Wasserstoffverhaltens auf die Ausgabedaten von Falcon.

In beiden Ansätzen wurde das HNGD-Modell /PAS 21/ zur Beschreibung der Hydrid-Löse- und Ausscheidungsprozesse angewandt. Die Reorientierung der Hydride wurde gemäß dem von Desquines et al. /DES 14/ beschriebenen Ansatz modelliert. Für alle drei Hüllrohrmaterialien wurden der gleiche Wasserstoffdiffusionskoeffizient nach Kearns /KEA 72/ sowie der von Kang /KAN 23/ abgeleitete Wärmetransportwert verwendet. Die TSSd- und TSSp-Kurven waren jedoch materialspezifisch. Für Zry-4 und das DX D4-Substrat wurden Daten von Kammenzind /KAM 96/ verwendet, für opt. ZIRLO™ kamen Werte aus Kim /KIM 20/ zur Anwendung, und die Werte für das DX D4-Liner-Material wurden aus experimentellen Daten von Gong et al. /GON 19/ abgeleitet.

SNU

Die Seoul National University nahm am Benchmark mit dem GIFT-Code teil, einem speziell für Leichtwasserreaktoren (LWR) entwickelten, hauseigenen Brennstoffleistungsanalyseprogramm der SNU. Für die Hüllrohre aus Zry-4 und opt. ZIRLO™ wurde das transiente Verhalten der Wasserstoffausscheidung mithilfe des HNGD-Modells /PAS 21/ modelliert. Die Reorientierung der Hydride erfolgte entsprechend der Methodik, wie sie in /JOC 24/ beschrieben ist.

7.2.2 Analyse und Interpretation der Benchmark-Ergebnisse zum Wasserstoffverhalten

Die Benchmark-Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt mit experimentellen Ergebnissen verglichen.

Der experimentelle Datensatz umfasst Ergebnisse der Heißvakuum-Gasextraktion (HVGE), die an sechs unterschiedlichen axialen Positionen entlang jedes Brennstabs

durchgeführt wurden, sowie Werte der radialen Hydridfraktion (RHF), die aus metallografischen Bildanalysen abgeleitet wurden. Für jede axiale Position wurden mindestens vier metallografische Querschnitte im Winkelabstand von 90° aufgenommen. Insgesamt wurden 504 metallografische Bilder analysiert.

Zum Zeitpunkt der Berichterstellung lagen metallografische Analysen für die Stäbe 2, 3, 8, 10 und 20 vor. Dementsprechend werden in diesem Bericht nur die Ergebnisse dieser Stäbe dargestellt. Der vollständige Datensatz wird im abschließenden Benchmark-Bericht veröffentlicht.

Beim Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit dem simulierten Wasserstoffverhalten aus dem Blindbenchmark müssen potenzielle Unterschiede in den als Eingangsgrößen bzw. als Anfangsrandbedingungen verwendeten Wasserstoffkonzentrationen berücksichtigt werden. In den Berechnungen des Blindbenchmarks wurde der Wasserstoffgehalt innerhalb jedes Stabs basierend auf Durchmesseränderungs-Messungen geschätzt, die vor und nach der Wasserstoffbeladung durchgeführt wurden, wie in der Benchmark-Dokumentation angegeben. Die Unsicherheit dieser Schätzungen ergibt sich hauptsächlich aus messtechnischen Einschränkungen, da die Durchmesserzunahme, die 100 ppm Wasserstoff entspricht, etwa im gleichen Größenbereich wie die Messgenauigkeit liegt. Darüber hinaus wurde die Korrelation zwischen Durchmesseränderung und Wasserstoffaufnahme aus einer begrenzten Anzahl von Proben abgeleitet, die nach der Wasserstoffbeladung und vor den Bündeltests einer zerstörenden Analyse unterzogen wurden. Die am Ende des Experiments mittels Hot-Vacuum-Gas-Extraction (HVGE) ermittelten Wasserstoffkonzentrationen gelten als repräsentativer gegenüber den als Eingangsgrößen verwendeten Schätzwerten, da bei den untersuchten Temperaturen nur eine geringe axiale Wasserstoffdiffusion zu erwarten ist.

Ein weiterer zu berücksichtigender Faktor ist das Auftreten von Pellet-Cladding-Interaktionen (PCI), die bei einigen wenigen Stäben beobachtet wurden. Der Kontakt lässt sich am wahrscheinlichsten auf eine leichte Ovalität der Stäbe zurückführen in Verbindung mit einem höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten der in dieser Charge verwendeten Zirkoniumoxidpellets – ein Effekt, der im Versuchsaufbau nicht berücksichtigt wurde. Diese PCI-Effekte traten nur bei einer kleinen Anzahl von Stäben auf und werden in der Diskussion der betroffenen Fälle gesondert erwähnt. Im Folgenden werden die Ergebnisse für jeden Stab einzeln diskutiert.

Stab 2: Zry-4 Pmax Cmax

Das Hüllrohr des Simulationsstabs 2 besteht aus dem Material Zry-4 und wurde unter maximalen Druckbedingungen getestet (Umfangsspannung etwa 90 MPa) mit einer Ziel-Wasserstoffkonzentration von 300 wppm. Dieser Stab gehört zur internen Stabgruppe, bei der die Maximaltemperatur von 392 °C zu Beginn des Experiments in der Nähe der Stabmitte erreicht wird – ungefähr in einer Bündelhöhe zwischen 450 und 550 mm. Diese Region entspricht den Zonen 6 und 7 der Diskretisierung des Simulationsgebiets (siehe Abb. 7.1).

Die Anfangswerte für die Wasserstoffkonzentration zeigen eine leichte axiale Variation, sind jedoch im Allgemeinen mit den mittels HVGE gemessenen Werten konsistent, wie in Abb. 7.10 dargestellt. Stab 2 war nicht von Pellet-Cladding-Interaktion betroffen, wodurch er sich als Referenzfall für den Vergleich eignet.

Laut den meisten Simulationsergebnissen beträgt zu Beginn des Experiments der gelöste Wasserstoff im zentralen Bereich (Zone 7) etwa 185 ppm. Die restliche Wasserstoffmenge liegt in Form von Hydriden vor, die gemäß Probenuntersuchungen vor dem Bündeltest, umfangsgerichtet orientiert sind.

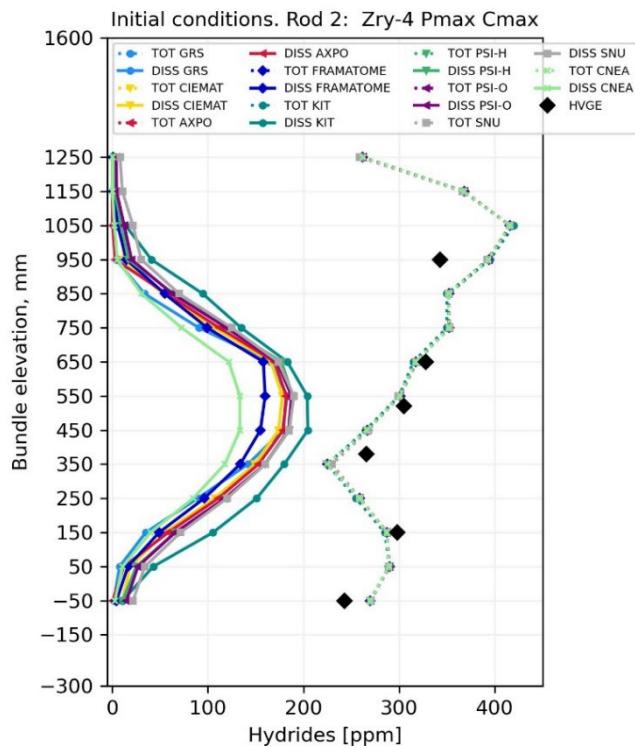


Abb. 7.10 Anfangsverteilung der axialen Konzentration von gelöstem und gesamtem Wasserstoff in Stab 2. Numerische Ergebnisse im Vergleich zu Daten der Heißvakuum-Gas-Extraktion (HVGE).

Im obigen Diagramm entspricht der Anfangszustand des gelösten Wasserstoffs der Zeit $t = 1,5$ d, zu welchem Zeitpunkt die Heiztransiente abgeschlossen ist und alle Berechnungen eine anfängliche stationäre Lösung erreicht haben, wie in Abb. 7.11 dargestellt.

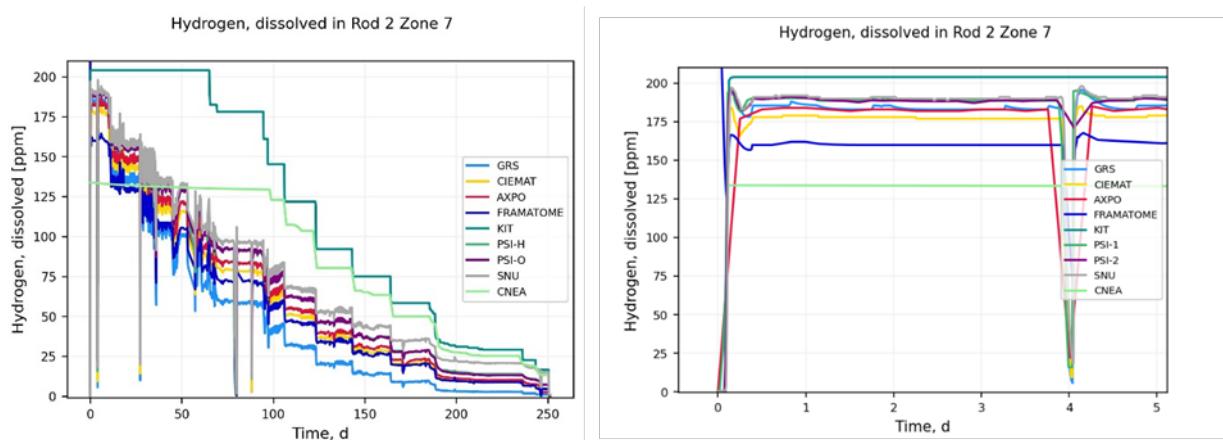


Abb. 7.11 Zeitliche Entwicklung des gelösten Wasserstoffs in Zone 7 von Stab 2. Rechts: Detailansicht der ersten fünf Tage des Experiments

Da der Wasserstoffgehalt, der als initiale Eingabedaten genutzt wurde, entlang der Stablänge variiert, zeigt auch der Anteil der nicht gelösten Umfangs-Hydride eine axiale Variation. Zur umfassenderen Darstellung zeigt Abb. 7.12 sowohl den radialen Hydridanteil als auch die absoluten Radial- und Umfangs-Hydride.

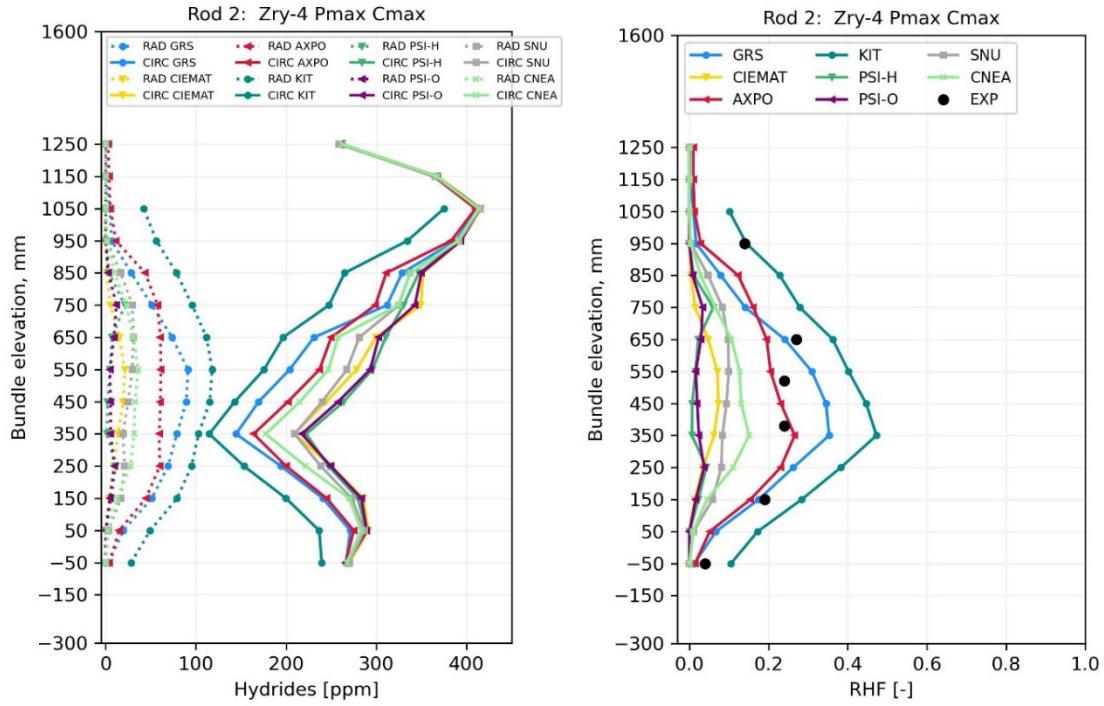


Abb. 7.12 Axiale Profile in Stab 2: Radiale und Umfangs-Hydride (links) sowie radialer Hydridanteil (rechts)

Während die metallografischen Bilder zeigen, dass die Mehrheit der Hydride in Umfangsrichtung orientiert ist und etwa 20 % radiale Hydride vorhanden sind, sagen die Simulationen einen breiteren Bereich von RHF-Werten voraus, der von null bis über 40 % reicht.

Stab 8: Zry-4 Pmax Cmin

Stab 8 ist ebenfalls ein Zry-4-Stab aus der internen Stabgruppe, unter Druck Pmax, jedoch mit einer Ziel-Wasserstoffkonzentration von 100 wppm. Wie in Abb. 7.13 gezeigt, ist zu Beginn der Simulation der gesamte Wasserstoff gelöst. Allerdings scheinen die Wasserstoffkonzentrationen, die als initiale Randbedingungen verwendet wurden, höher zu sein als ursprünglich geschätzt.

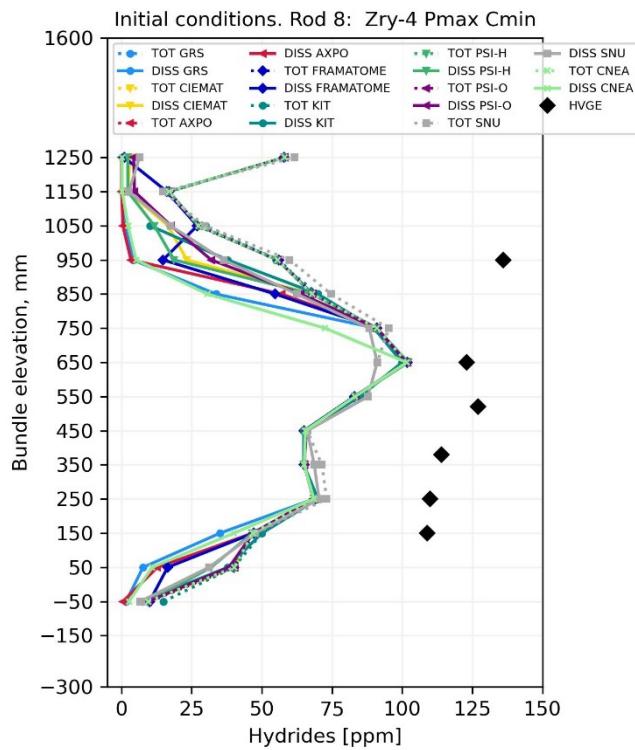


Abb. 7.13 Anfangsverteilung der axialen Konzentration von gelöstem und gesamtem Wasserstoff in Stab 8. Numerische Ergebnisse im Vergleich zu Daten der Heißvakuum-Gas-Extraktion (HVGE)

Stab 8 war von der Pellet-Hüllrohr-Wechselwirkung betroffen. Abb. 7.14 zeigt das gemessene axiale Kriechprofil, das eine erhebliche Streuung aufweist. Im zentralen Bereich des Stabs konnten sich die Pellets frei bewegen und fielen bei der Probenvorbereitung für die metallografische Untersuchung einfach heraus. Im Gegensatz dazu waren die Pellets an den Stabenden im Hüllrohr eingeklemmt, wie das metallografische Bild bei 950 mm zeigt. Ein Kontakt zwischen den Pellets und dem Hüllrohr im zentralen Bereich des Stabs kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Daher könnten die zusätzlichen durch die Pellets induzierten Spannungen potenziell die Orientierung der Hydride in diesem Stab beeinflussen.

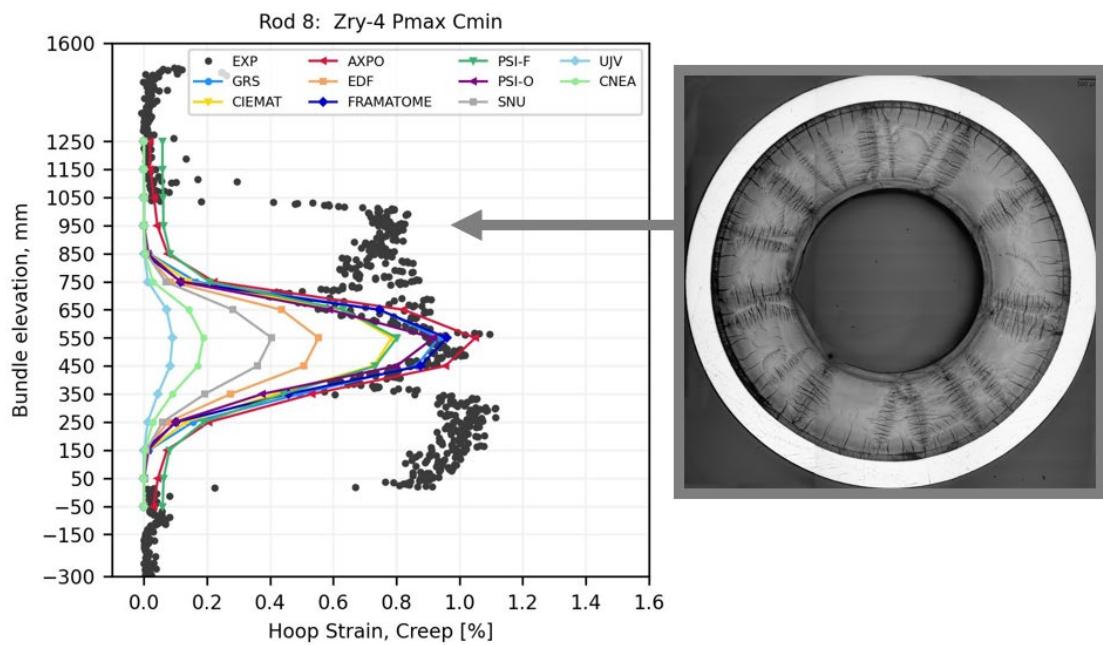


Abb. 7.14 Axiales Kriechprofil von Stab 8 mit Nachweis der Pellet-Hüllrohr-Wechselwirkung bei 950 mm

Die aus den metallografischen Bildern bestimmte radiale Hydridfraktion liegt über 60 %, wie rechts in Abb. 7.15 dargestellt. Dieser hohe Wert ist auf das Fehlen vorbestehender Hydride sowie die relativ hohen Umfangsspannungen zurückzuführen. Allerdings kann auch die zuvor beschriebene Pellet-Hüllrohr-Wechselwirkung einen Einfluss haben. Zur endgültigen Bewertung sind weitere Untersuchungen an zusätzlichen Zry-4-Stäben erforderlich. Die Simulationen zeigen erneut eine breite Spannweite der RHF-Werte von 0 % bis nahezu 80 %.

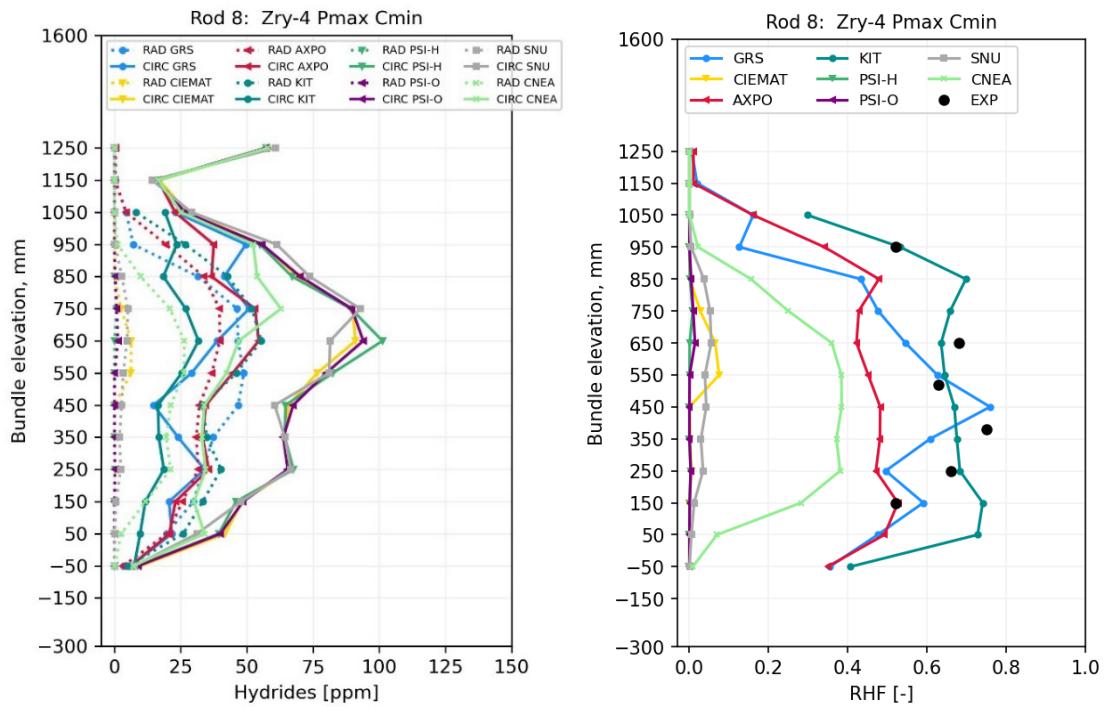


Abb. 7.15 Axiale Profile in Stab 8: Radiale und Umfangs-Hydride (links) sowie Radialer Hydridanteil (rechts)

Stab20: DX D4 Pmax Cmax

Stab 20 ist ein DX D4-Stab, der mit Pmax beaufschlagt wird, und gehört zur peripheren Stabgruppe, in der die Temperaturen im Vergleich zur inneren Stabgruppe etwas niedriger sind und zu Beginn des Tests etwa 382 °C erreichen. Der mittels HVGE gemessene Wasserstoffgehalt liegt leicht unter den geschätzten Werten und zeigt eine gleichmäßige Verteilung entlang des Hüllrohrs.

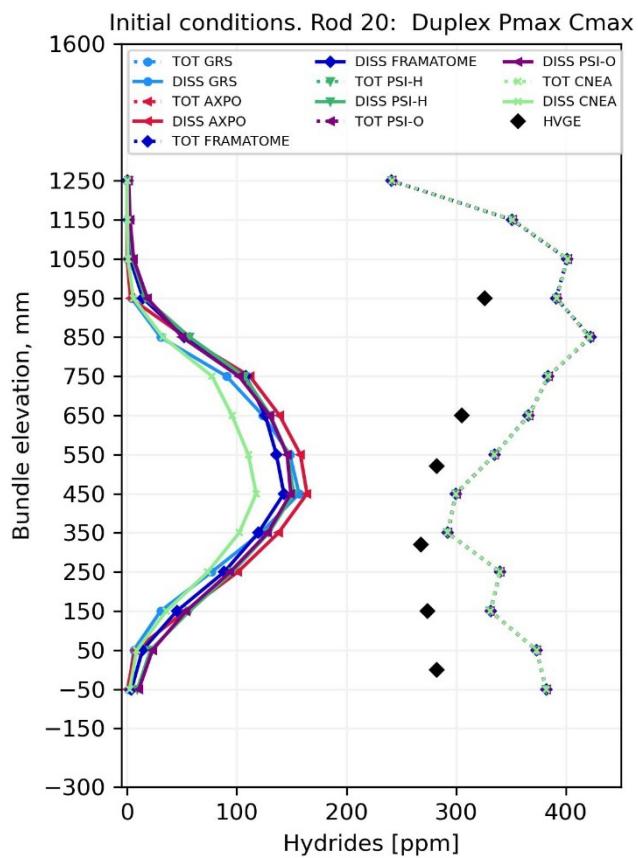


Abb. 7.16 Anfangsverteilung der axialen Konzentration von gelöstem und gesamtem Wasserstoff in Stab 20. Numerische Ergebnisse im Vergleich zu Daten der Heißvakuum-Gas-Extraktion (HVGE)

Die hier dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf das Grundmaterial des Duplex-Hüllrohrs.

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass die anfängliche Konzentration des gelösten Wasserstoffs im zentralen Bereich des Stabs bei etwa 150 wppm lag. Die in Abb. 7.16 dargestellten Anfangsprofile entsprechen einem Simulationszeitpunkt von 1,5 Tagen nach Testbeginn.

Die metallografischen Bilder weisen auf eine signifikante Wasserstoffmigration in den Liner sowie auf das Vorliegen radial orientierter Hydride im Grundmaterial hin, ähnlich wie bei dem Zry-4-Stab 2 unter vergleichbaren Bedingungen beobachtet.

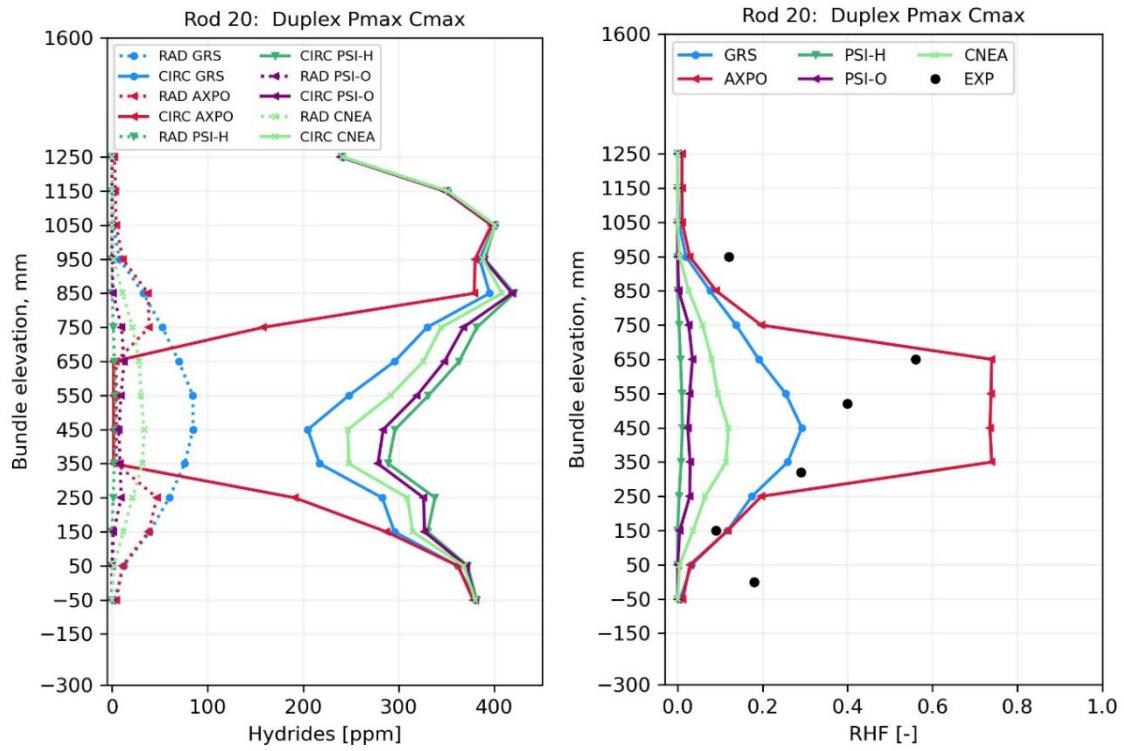


Abb. 7.17 Axiale Profile in Stab 20: Radiale und Umfangs-Hydride (links) sowie Radialer Hydridanteil (rechts)

Die Simulationsergebnisse zeigen stets eine große Streuung der prognostizierten Werte. Der hohe durch AXPO vorhergesagte RHF-Wert im zentralen Bereich sollte mit Vorsicht interpretiert werden, da nahezu der gesamte Wasserstoff in den Liner gewandert ist und im Grundmaterial nur noch etwa 6 wppm Wasserstoff verbleiben.

Stab 10: opt. ZIRLO™ Pmax Cmax

Der opt. ZIRLO™-Stab 10 gehört zur inneren Stabgruppe und wurde auf Pmax beaufschlagt. Laut HVGE-Messungen wurde die Ziel-Wasserstoffkonzentration von 300 wppm im zentralen Bereich des Stabs erreicht und liegt im unteren Teil des Stabs etwas höher. Während die geschätzten Wasserstoffkonzentrationen dem gleichen Trend wie die HVGE-Werte folgen, werden sie im Allgemeinen überschätzt.

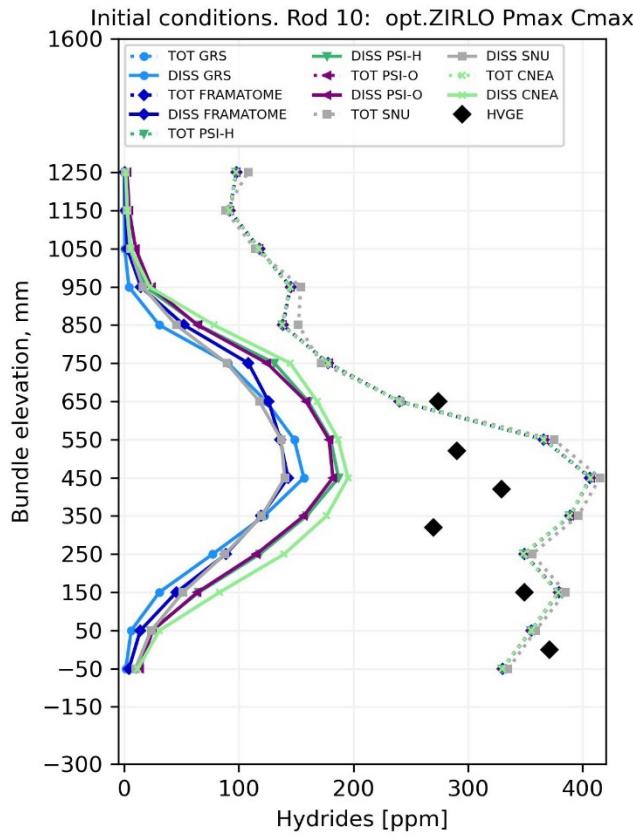


Abb. 7.18 Anfangsverteilung der axialen Konzentration von gelöstem und gesamtem Wasserstoff in Stab 10. Numerische Ergebnisse im Vergleich zu Daten der Heißvakuum-Gas-Extraktion (HVGE)

Die Simulationen zum Wasserstoffverhalten ergeben für opt. ZIRLO™ teilweise eine geringe Präsenz radialer Hydride, was mit experimentellen Daten zufriedenstellend übereinstimmt. Die Streuung der Ergebnisse ist jedoch relativ groß. Im Gegensatz zu den Zry-4- und Duplex-Stäben unter vergleichbaren Bedingungen weist das Material opt. ZIRLO™ nahezu keine radial orientierten Hydride auf. Die Simulationen, die für diesen Fall eine geringe Präsenz radialer Hydride vorhersagen, lieferten ähnliche Prognosen für Zry-4. Während der Vergleich dieser Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten für opt. ZIRLO™ zufriedenstellend ist, zeigt er bei Anwendung auf Zry-4 unter ähnlichen Bedingungen Abweichungen auf.

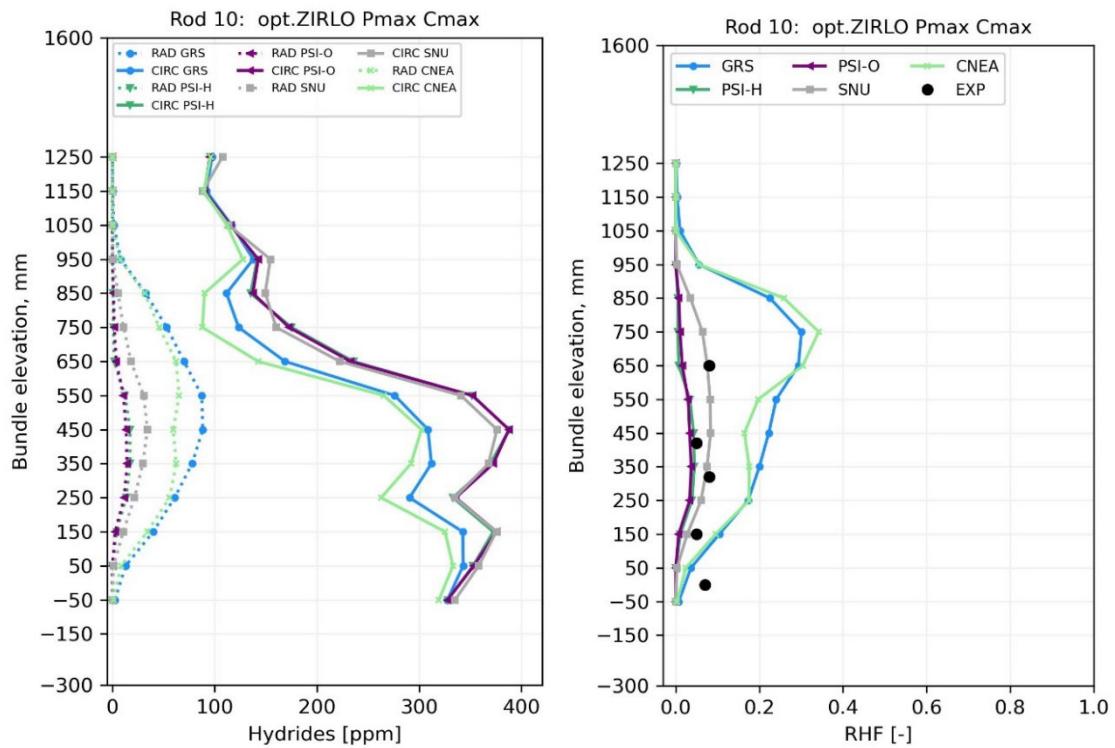


Abb. 7.19 Axiale Profile in Stab 10: Radiale und Umfangs-Hydride (links) sowie Radialer Hydridanteil (rechts)

Stab 3: opt. ZIRLO™ Pmax Cmin

Der opt. ZIRLO™-Stab 3 gehört ebenfalls zur inneren Stabgruppe und wurde mit Pmax beaufschlagt. Die Ziel-Wasserstoffkonzentration von 100 wppm wurde leicht überschritten, was zu einem gemessenen Wasserstoffgehalt von etwa 110 bis 125 wppm im zentralen Bereich führte. Der geschätzte Wasserstoffgehalt wurde unterschätzt, was darauf hinweist, dass die tatsächlichen Wasserstoffwerte höher sind als die in den Simulationen als Randbedingungen verwendeten.

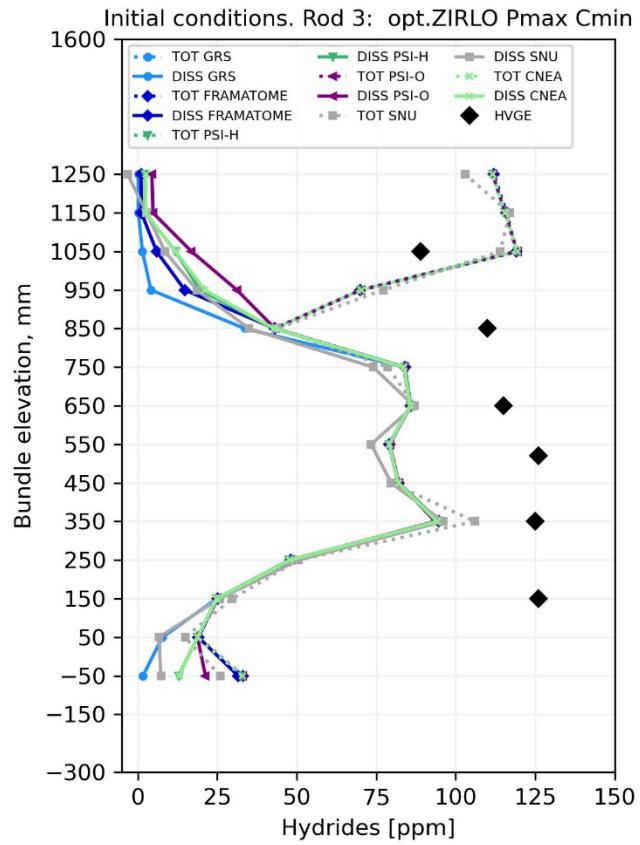


Abb. 7.20 Anfangsverteilung der axialen Konzentration von gelöstem und gesamtem Wasserstoff in Stab 3. Numerische Ergebnisse im Vergleich zu Daten der Heißvakuum-Gas-Extraktion (HVGE)

Ähnlich wie der opt. ZIRLO™-Stab mit hohem Wasserstoffgehalt weist auch dieser opt. ZIRLO™-Stab einen geringen Anteil radial orientierter Hydride von etwa 15 % auf, was etwas höher ist als bei Stab 10 mit hohem Wasserstoffgehalt. Dennoch liegt dieser Wert deutlich unter der radialen Hydridfraktion, die bei dem Zry-4-Stab 8 unter vergleichbaren Bedingungen gemessen wurde.

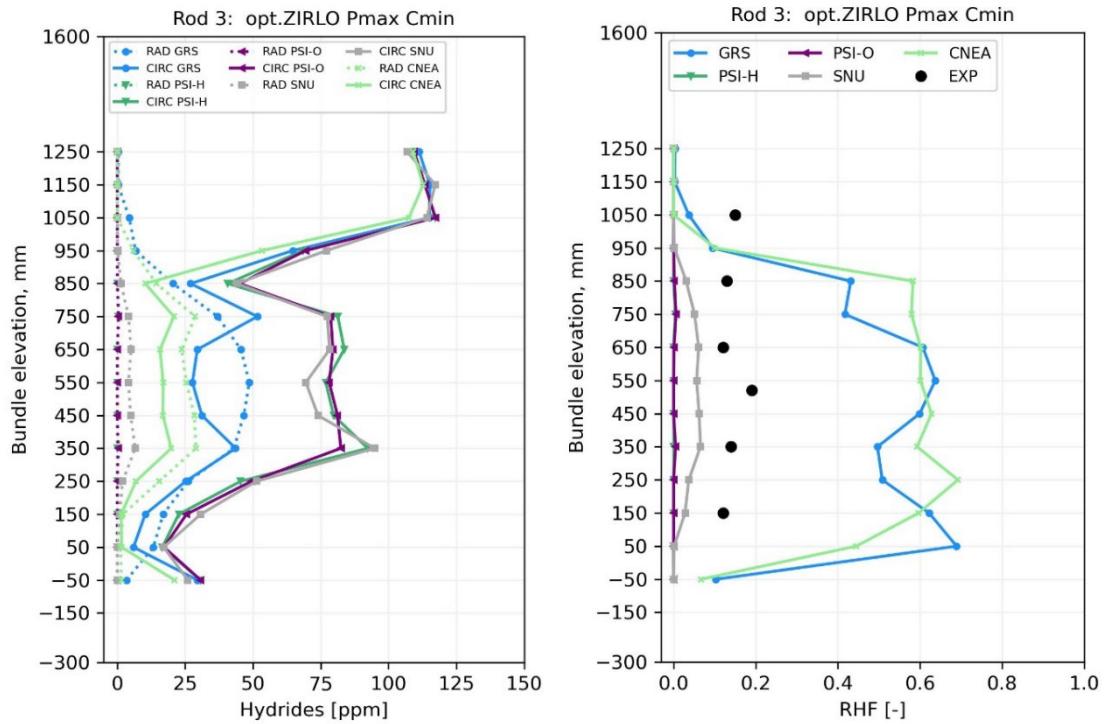


Abb. 7.21 Axiale Profile in Stab 3: Radiale und Umfangs-Hydride (links) sowie Radialer Hydridanteil (rechts)

Zusammenfassend zeigen die oben dargestellten Ergebnisse ein materialspezifisches Verhalten: Unter den betrachteten Bedingungen neigt Zry-4 dazu, mehr radial orientierte Hydride zu bilden als opt. ZIRLO™. Die Simulationsansätze liefern eine breite Spanne an Ergebnissen, die teils mit den experimentellen Trends übereinstimmen, aber gelegentlich auch erheblich abweichen. Derzeit wenden numerische Modelle häufig ähnliche Vorgehensweisen für unterschiedliche Materialien an, was den Bedarf an Anpassungen unterstreicht, um das materialspezifische Verhalten besser abzubilden. Diese Ergebnisse werden durch Analysen der verbleibenden Stäbe ergänzt und im Blind-Benchmark-Bericht zusammengefasst.

8

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Im Rahmen des SPIZWURZ-Projekts wurden mehrere Aspekte untersucht, die für das Verhalten des Hüllrohrmaterials während der langfristigen Trockenlagerung relevant sind.

Eine bestrahlte Hüllrohrprobe mit UO_2 -Kernbrennstoff wurde erfolgreich mittels eines Laser-Scan-Mikrometers vor und nach dem Herauslösen des Kernbrennstoffs an mehreren axialen und Umfangspositionen vermessen. Die Ergebnisse aus dieser Untersuchung zeigen, dass die ab-initio-Berechnungen die gemessene, durch das Pellet verursachte Hüllrohrspannung an dieser Brennstabprobe überbewerten. Die gemessene elastische Dehnung beträgt weniger als 6×10^{-4} . Daher kann die durch das Pellet induzierte elastische Eigenspannung hier als nicht relevant angesehen werden.

Die durchgeführten Einzeleffekt-Experimente liefern ein umfassendes Bild über die Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffaufnahme, Mikrostruktur und mechanischem Verhalten von Zirkonium-Hüllrohren unter verschiedenen thermischen und mechanischen Bedingungen, relevant für die Trocken- und Zwischenlagerungsphase. Neutronenradiographie und Trägergasheißextraktion ermöglichen eine detaillierte Charakterisierung der wasserstoffinduzierten Veränderungen im Material. Weitere analytische Methoden sind optional anwendbar in Bezug auf spezifische Fragestellungen. Die Versuche mit isolierten Hüllrohrsegmenten und Zirkonium-Proben liefern folgende zentrale Erkenntnisse in Bezug auf:

- Einfluss der Wärmebehandlung: Die Glühtemperatur und -dauer beeinflussen maßgeblich die Korngröße und damit die Hydridmorphologie. Höhere Temperaturen und längere Glühzeiten führen zu Kornwachstum, was wiederum die Hydriddichte reduziert, aber die Hydridlänge erhöht. Eine homogene Korngrößenverteilung begünstigt eine gleichmäßige Wasserstoffverteilung und somit eine Ausbildung von langkettigeren Hydriden.
- Wasserstoffaufnahme und -verteilung: Die Wasserstoffbeladung aus der Gasphase (SICHA) mit ZrH_2 -Pulver oder hydrierten Zirkoniumblechen zeigt, dass die Beladungstemperatur ($> 375^\circ\text{C}$) entscheidend für die Diffusionstiefe und -geschwindigkeit ist.

- Mechanische Eigenschaften: Zugversuche zeigen, dass Wärmebehandlungen oberhalb von 500 °C zu einer signifikanten Reduktion der Streckgrenze und Zugfestigkeit führen. Härtemessungen bestätigen, dass mit steigender Hydriddichte die makroskopische Härte zunimmt.
- In-situ-Neutronenradiographie unter Last (INCHAMEL): Die INCHAMEL-Anlage ermöglicht die Beobachtung der Wasserstoffumverteilung unter mechanischer Spannung in-situ. Gelöster Wasserstoff bewegt sich in Richtung höherer Spannung.
- Anisotrope Diffusion: Untersuchungen an Zirkonium-Einkristallen zeigen, dass die Diffusion entlang der (10 -10)-Richtung (a-Achse, radiale Richtung) und der (0001)-Richtung (c-Achse, axiale Richtung) vergleichbar ist mit einer leicht höheren Diffusionsgeschwindigkeit in (10 -10)-Richtung. Der Diffusionsbeginn wurde bei ca. 475 °C nach 25 – 30 min beobachtet. In Umfangsrichtung ist sie langsamer als in axialer Richtung.
- Mikrostrukturanalyse mittels EBSD: EBSD ermöglicht die präzise Bestimmung der Korngrößenverteilung und zeigt, dass hydrierte Proben mit längerer Glühzeit (96 h) im Vergleich zur Referenzprobe gleichmäßiger verteilte Korngrößen aufweisen.

Im SPIZWURZ-Bündeltest wurden drei verschiedene Hüllrohrmaterialien mit jeweils zwei unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen und zwei verschiedenen Stabinnendrücken verwendet. Zusammen mit den axialen und radialen Temperaturgradienten im Bündel liefert der Versuch eine Vielzahl an Materialzuständen. In den Nachuntersuchungen wurden 126 verschiedene Materialzustände analysiert.

Die Hauptergebnisse der Nachuntersuchungen des SPIZWURZ-Bündels sind:

Starke Unterschiede wurden im Kriechverhalten und der Hydrid-Umorientierung im Bündelversuch mit unbestrahlten Hüllrohren festgestellt:

- Opt. ZIRLO™ zeigt nach dem Versuch eine bis zu viermal höhere Kriechdehnung als Zry-4 oder DX D4.
- Der Anteil der im SPIZWURZ-Bündelversuch gebildeten radialen Hydride ist für opt. ZIRLO™ der geringste. Während in Zry-4 der Anteil der radialen und in Umfangsrichtung orientierten Hydride großenordnungsmäßig gleich ist, überwiegen in DX D4-Hüllrohren die radialen Hydride.

- Generell lässt sich ableiten, dass der radiale Hydridanteil umso höher ist, je kleiner die Hydridkonzentration und je höher die Ringspannung ist.

Im Rahmen des Vorhabens wurden Benchmark-Aktivitäten zum SPIZWURZ-Bündeltest initiiert, um die Modellierung des Kriechverhaltens und des Wasserstoffverhaltens in den bestehenden *Fuel-Performance-Codes* zu vergleichen. In der ersten Phase des SPIZWURZ-Benchmarks (Blindphase) waren den Teilnehmern die Messdaten zum Kriechverhalten und Wasserstoffverhalten nicht bekannt. Von den zehn teilnehmenden Organisationen aus sieben Ländern wurden elf Beiträge zum Vergleich eingereicht.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die aktuell verfügbaren Modellierungsansätze eine solide Fähigkeit besitzen, das Kriechverhalten von unbestrahlten Zry-4- und DX D4-Hüllrohren unter Bedingungen, die für die Trockenlagerung relevant sind, ausreichend genau vorherzusagen. Die Ergebnisse zeigen jedoch deutlich, dass Modelle, welche für Zry-4 validiert wurden, nicht unmittelbar auf andere Hüllrohrmaterialien übertragbar sind, da das Kriechverhalten infolge unterschiedlicher mechanischer Eigenschaften materialabhängig ist. Aus diesem Grund ist eine Erweiterung und Anpassung der bestehenden Modellierungsansätze an die spezifischen Charakteristika weiterer Werkstoffe, wie beispielsweise opt. ZIRLO™, erforderlich. Um zuverlässige und materialgerechte Modelle zu entwickeln, sind darüber hinaus experimentelle Untersuchungen mit verschiedenen Hüllrohrmaterialien notwendig. Nur durch eine fundierte Datengrundlage lassen sich die physikalischen Mechanismen des Kriechens besser verstehen und in die Modelle integrieren, was letztlich zu einer verbesserten Vorhersagegenauigkeit für das Langzeitverhalten von Brennelementhüllrohren unter Trockenlagerbedingungen führt. Im Rahmen der Untersuchungen zum Wasserstoffverhalten ergab sich, dass im Gegensatz zu den Zry-4- und Duplex-Stäben unter vergleichbaren Bedingungen das Material opt. ZIRLO™ nahezu keine radial orientierten Hydride aufweist. Die Simulationsansätze zum Wasserstoffverhalten liefern eine breite Spanne an Ergebnissen, die teils mit den experimentellen Trends übereinstimmen, aber gelegentlich auch erheblich abweichen. Insgesamt sind bei den entsprechenden Modellansätzen noch Verbesserungen erforderlich.

Die im Vorhaben erzielten Ergebnisse stellen einen wichtigen Schritt im Gesamtkontext der Untersuchungen zur Hüllrohrintegrität bzw. der Beschreibung und Vorhersage des Brennelementverhaltens während der verlängerten Zwischenlagerung sowie anschlie-

ßendem Transport und möglicher Konditionierung dar. Aufbauend auf diesen Ergebnissen können präzisere Vorhersagen zu Hydridbildungen und somit zum Materialverhalten getroffen werden.

Durch den Vergleich zwischen Simulationen und Experimenten wurde die Leistungsfähigkeit von Codes und Datenbasen bezüglich ihrer Anwendbarkeit auf Fragestellungen zur verlängerten Zwischenlagerung abgebrannter Brennelemente im Rahmen eines Benchmarks bewertet und Defizite in den jeweils verwendeten Codes aufgezeigt.

Im nächsten Schritt ist insbesondere geplant:

- den Einfluss der Hüllrohrlegierung auf die Kriech- und Versprödungsneigung zu untersuchen,
- den Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf die Bildung von radialen Hydriden und die damit verbundene Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften zu bestimmen,
- weitere Messungen der vom Pellet induzierten elastischen Verformungen von abgebrannten und Langzeit-zwischengelagerten Brennstabsegmenten durchzuführen,
- im Rahmen eines weiteren Bündeltests die in den Abschnitten 5.1 und 5.2 beschriebenen experimentellen Schwierigkeiten beim Versuchsablauf durch geeignete Verbesserungsmaßnahmen zu vermeiden,
- Einzelergebnisse zu einer konsistenten Beschreibung realer Hüllrohrmaterialien unter Bedingungen der längerfristigen Zwischenlagerung mit Bezug auf Bestrahlung und langsame Abkühlraten zusammenzuführen und
- die internationalen Benchmark-Aktivitäten unter Berücksichtigung der Anregungen der Teilnehmer fortzusetzen.

Literaturverzeichnis

/ALI 23/ Aliev, T., Kolesnik, M.: Evolution of an approach to the modeling of zirconium hydrides morphology based on Monte-Carlo method in 3D representation, Lett. Mater., vol. 13, no. 2, pp. 143 – 148, 2023, doi: 10.22226/2410-3535-2023-2-143-148.

/AND 20/ Andersson, B., Anghel, C., Jinnestrand, M.: Dry storage of spent nuclear fuel (S. p. 426 – 433), 2020, Institute for Nuclear Research and Nuclear Energy.

/AUZ 22/ Auzoux, Q., Bouffoux, P., Machiels, A., Yagnik, S., Bourdilau, B., Mallet, C., Mozzani, N., Colas, K.: Hydride reorientation and its impact on mechanical properties of high burn-up and unirradiated cold-worked stress-relieved Zircaloy-4 and ZirloTM fuel cladding, J. Nucl. Mater. 568 (2022) 153893, doi: 10.1016/j.jnucmat.2022.153893.

/BAR 15/ Barberis, P., Vauglin, C., Fremiot, P., Guerin, P.: Thermodynamics of Zr Alloys: Application to Heterogeneous Materials, Zirconium in the Nuclear Industry: 17th International Symposium, ASTM STP 1543, Robert Comstock and Pierre Barberis, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 2015, PA, pp. 118 – 137, doi:10.1520/STP154320120208.

/BOL 19/ Boldt, F.: Implementation of Hydrogen Solid Solubility Data and Precipitation Threshold Stresses in the Fuel Rod Code TESPA-ROD, March 15, 2019, ASME, ASME J of Nuclear Rad Sci. April 2019, 5(2): 020904, <https://doi.org/10.1115/1.4042118>.

/BOL 20/ Boldt, F., Sonnenburg, H.: Brennstabverhalten im Betrieb und bei Störfällen, Abschlussbericht RS1557, GRS-609, 2020.

/BOU 05/ Bouffoux, P.: Transportation and interim dry storage of PWR's spent fuel, EDF report, HT25-C2005-192/PBF, 2005.

/BRA 17/ Brachet, J.-C., Hamon, D., Le Saux, M., Vandenbergh, V., Toffoloni-Mas-clet, C., Rouesne, E., Urvoy, S., Béchade, J.-L., Raepsaet, C., Lacour, J.-L., Bayon, G., Ott, F.: Study of secondary hydriding at high temperature in zirconium based nuclear fuel cladding tubes by coupling information from neutron radiography/tomography, electron probe micro analysis, micro elastic recoil detection analysis and laser induced breakdown spectroscopy microprobe, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 488, pp. 267-286, 2017.

/BUI 18/ Buitrago, N. L., Santisteban, J.R., Tartaglione, A., Marín, J., Barrow, L., Daymond, M.R., Schulz, M., Gross, M., Tremsin, A., Lehmann, E., Kaestner, A., Kelleher, J., Kabra, S.: Determination of very low concentrations of hydrogen in zirconium alloys by neutron imaging, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 503, pp. 98-109, 2018.

/BUI 18b/ Buitrago, N.L., Marín, J., Tartaglione, A., Barrow, L., Daymond, M.R., Grosse, M., Schulz, M., Santisteban, J.R.: Diffusion coefficients of H in Zirconium alloys at operating temperatures by neutron imaging, WCNR-11, Sydney, 2 – 7 September 2018.

/CAP 12/ Cappelaere, C., Limon, R., Duguay, C., Pinte, G., Breton, M., Bouffoux, P., Miquet, A.: Thermal Creep Model for CWSR Zircaloy-4 Cladding Taking into Account the Annealing of the Irradiation Hardening, *Nuclear Technology*, 257 – 272, 2012.

/CAR 13/ Carlsen, B. et al.: Challenges associated with extending spent fuel storage until reprocessing or disposal, *Proceedings of Safety of long-term interim storage facilities*, NEA/CSNI/R(2013)10, pp. 43 – 51, München, 2013.

/CIN 15/ Cinbiz et al.: The effect of stress biaxiality on hydride reorientation threshold stress, Penn State university, TopFuel 2015.

/DES 14/ Desquines, J., Drouan, D., Billone, M., Puls, M.P., March, P., Fourgeaud, S., Getrey, C., Elbaz, V., Philippe, M.: Influence of temperature and hydrogen content on stress-induced radial hydride precipitation in Zircaloy-4 cladding, *J. Nucl. Mater.*, 453 (2014) 131 – 150.

/DOE 18/ DOE: Three-Dimensional Fuel Pin Model Validation by Prediction of Hydrogen Distribution in Cladding and Comparison with Experiment, DOE Nuclear Energy University Program (NEUP), U.S. Department of Energy, Idaho Falls, ID, Project No. 13-5180, 2018.

/ELA 24/ El Abdi, A., Jonnet, J., Ambard, A., Ton That, M., Costa, D., Idoux, L.: SICRAC, a creep simulation tool for the justification of irradiated fuel rod integrity in back-end conditions, Proceedings of TopFuel 2024.

/ERB 82/ Erbacher, F., Neitzel, H., Rosinger, H., Schmidt, H., Wiehr, K.: Burst Criterion of Zircaloy Fuel Claddings in a Loss-of-Coolant Accident, Zirconium in the Nuclear Industry, Ed. Franklin, D, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1982.

/ESK 15/ Diskussionspapier zur verlängerten Zwischenlagerung bestrahlter Brennelemente und sonstiger Wärme entwickelnder radioaktiver Abfälle, Entsorgungskommission, Bonn, Oktober 2015.

/FAN 17/ Fang, Q., Daymond, M.R., King, A.: Study on the morphology of bulk hydrides by synchrotron X-ray tomography, Mater. Charact. 134 (2017) 362-369.

/FER 11/ Feria, F., Herranz, L.E.: Creep assessment of Zry-4 cladded high burnup fuel under dry storage, Progress in Nuclear Energy 53, 395 – 400, 2011.

/FER 15/ Feria, F., Herranz, L.E., Penalva, J.: On the way to enabling FRAPCON-3 to model spent fuel under dry storage conditions: The thermal evolution, Annals of Nuclear Energy, 85, 995-1002, 2015.

/FER 20/ Feria, F., Aguado, C., Herranz, L.E.: Extension of FRAPCON-xt to hydride radial reorientation in dry storage, Annals of Nuclear Energy, 145, 107559, 2020.

/FUK 05/ Fukai, Y.: The Metal-Hydrogen System. Basic Bulk Properties, Berlin, Heidelberg: SPRINGER (Springer Series in Materials Science, 21), 2005.

/GEL 15/ Geelhood, K.J., Luscher, W.G., Raynaud, P.A., Porter, I.E: FRAPCON-4.0: A Computer Code for the Calculation of Steady-State, Thermal-Mechanical Behavior of Oxide Fuel Rods for High Burnup, PNNL-19418, Vol. 1 Rev. 2, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, USA, 2015.

/GON 12/ Gonzalez-Robles, E., Bohnert, E., Loida, A., Müller, N., Lagos, M., Metz, V., Kienzler, B.: Fission gas measurements and description of leaching experiments with of KIT's irradiated PWR fuel rod segment (50.4 GWd/tHM), 1st Annual Workshop Proceedings of the Collaborative Project Fast/Instant Release of Safety Relevant Radionuclides from Spent Nuclear Fuel, Budapest, Hungary, KIT Scientific Publishing, KIT SR 7639 (2012).

/GON 14/ González-Robles, E., Wegen, D.H., Bohnert, E., Papaioannou, D., Kienzler, B., Nasyrow, R., Metz, V.: Physico-chemical characterization of a spent UO₂ fuel with respect to its stability under final disposal conditions, Materials Research Society, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Mat. Res. Symp. Proc. 1665, pp. 283-289, 2014.

/GON 16/ Gonzalez-Robles, E., Metz, V., Wegen, D. H., Herm, M., Papaioannou, D., Bohnert, E., Gretter, R., Müller, N., Nasyrow, R., De Weerd, W., Wiss, T., Kienzler, B.: Determination of fission gas release of spent nuclear fuel in puncturing test and leaching experiments under anoxic conditions, J. Nucl. Mater. 479: 67 – 75 (2016).

/GON 18/ Gong, W., Trtik, P., Valance, S., Bertsch, J.: Hydrogen diffusion under stress in Zircaloy: High-resolution neutron radiography and finite element modelling, Journal of Nuclear Materials, Vol. 508, pp. 459 – 464, 2018.

/GON 19/ Gong, W., Trtik, P., Colldeweih, A.W., Duarte, L., Grosse, M., Lehmann, E., Bertsch, J.: Hydrogen diffusion and precipitation in duplex zirconium nuclear fuel cladding quantified by high-resolution neutron imaging, Journal of Nuclear Materials, vol. 526, pp. 151757, 2019.

/GRO 06/ Grosse, M., Lehmann, E., Vontobel, P., Steinbrueck, M.: Quantitative determination of absorbed hydrogen in oxidised zircaloy by means of neutron radiography, Nucl. Instr. & Methods in Phys. Res., Vol. A566, pp. 739 – 745, 2006.

/GRO 12/ Grosse, M., Van Den Berg, M., Goulet, C., Kaestner, A.: In-situ investigation of hydrogen diffusion in Zircaloy-4 by means of neutron radiography, J. Physics: Conference Series 340, 012106, 2012.

/GRO 25/ Grosse, M. K., Herm, M., Kilger, R., Kolesnik, M., Rezchikova, A., Roessger, C., Stuckert, J., Weick, S.: Investigations of the Cladding Behavior under Conditions Simulating Long-Term Dry Storage of Spent Fuel, 21st International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, April 2025, will be published as ASTM STP-2025-0030.

/HAN 12/ Hanson, B. et al.: Used Fuel Disposition Campaign – Gap Analysis to Support Extended Storage of Used Nuclear Fuel, FCRD-USED-2011-000136 Rev. 0, PNNL-20509, 2012.

/HER 10/ Herranz, L.E., Feria, F.: Extension of the FRAPCON-3.3 creep model to dry storage conditions, Progress in Nuclear Energy, Volume 52, Issue 7, 2010, Pages 634 – 639, ISSN 0149-1970,
<https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2010.04.003Z>.

/HEU 19/ Heuser, B. J., Prisk, T. R., Lin, J. L., Dax, T. J., Zhang, Y.: Direct measurement of hydrogen diffusivity and solubility limits in Zircaloy 2 (formula unit of ZrH_{0.0155}) using incoherent quasi-elastic neutron scattering, In: Journal of Nuclear Materials 518, S. 177 – 189, 2019. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2019.02.045.

/HUM 04/ Humphreys, F.J., Hatherly, M.: Recrystallization and Related Annealing Phenomena, Elsevier Ltd., ISBN 978-0-08-044164-1,
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044164-1.X5000-2>, 2004.

/IAE 10/ IAEA-TECDOC-1649, Delayed Hydride Cracking of Zirconium Alloy Fuel Cladding, IAEA, Wien, 2010.

/JAN 07/ Janssens, K., Raabe, D., Kozeschnik, E., Miodownik, M., Nestler, B.: Computational Materials Engineering – 1st Edition – An Introduction to Microstructure Evolution, Elsevier Ltd., ISBN: 978-0-12-369468-3, 2007.

/JOC 24/ Jo, C., Lee, Y.: Development of Advanced Hydride Reorientation Model and Experimental Validation, Transactions of the Korean Nuclear Society Spring Meeting, 2024.

/KAE 11/ Kaestner, A.P., Hartmann, S., Kühne, G., Frei, G., Grünzweig, C., Josic, L., Schmid, F., Lehmann, E.H.: The ICON beamline – A facility for cold neutron imaging at SINQ, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. 2011, 659, 387 – 393.

/KAM 96/ Kammenzind, B.F., Franklin, D.G., Peters, H.R., Duffin, W.J.: Hydrogen pickup and redistribution in alpha-annealed Zircaloy-4 Proceedings of the 11th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP1295, pp. 338 – 370, 1996.

/KAN 23/ Kang, S., Huang, P.-H., Petrov, V., Manera, A., Ahn, T., Kammenzind, B., Motta, A.: Determination of the hydrogen heat of transport in Zircaloy-4, Journal of Nuclear Materials, vol. 573, p. 154122, 2023.

/KAU 18/ Kaufholz, P., Stuke, M., Boldt, F., Péridis, M.: Influence of kinetic effects on terminal solid solubility of hydrogen in zirconium alloys, Journal of Nuclear Materials, Vol. 510, pp. 277 – 281, ISSN 0022-3115, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.08.011>, arXiv:1805.00529, 2018.

/KEA 67/ Kearns J.J.: Terminal Solubility and Partitioning of Hydrogen in the Alpha Phase of Zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4, Journal of Nuclear Materials 22 (1967) 292 – 303.

/KEA 72/ Kearns, J. J.: Diffusion coefficient of hydrogen in alpha zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4, Journal of Nuclear Materials, Volume 43, Issue 3, 1972, Pages 330 – 338, ISSN 0022-3115, [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(72\)90065-7](https://doi.org/10.1016/0022-3115(72)90065-7).

/KIM 14a/ Kim, Y. J., Kook, D. H., Kim, T. H., Kim, J. S.: Stress and temperature-dependent hydride reorientation of Zircaloy-4 cladding and its effect on the ductility degradation, *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 5, pp. 717 – 727, 2014, doi: 10.1080/00223131.2014.978829.

/KIM 14b/ Kim, J. S., Kim, Y. S.: Effect of thermal history on the terminal solid solubility of hydrogen in Zircaloy-4, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 29, pp. 16442 – 16449, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.08.018.

/KIM 20/ Kim, J.-S., Kim, T.-H., Kim, K., Kim, Y.-S.: Terminal solid solubility of hydrogen of optimized-Zirlo and its effects on hydride reorientation mechanisms under dry storage conditions, *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 52, pp. 1742 – 1748, 2020.

/KOL 18/ Kolesnik, M., Aliev, T., Likhanskii, V.: Modeling of hydrogen behavior in spent fuel claddings during dry storage, *Journal of Nuclear Materials* 508, pp. 567 – 573, 2018.

/KOL 21/ Kolesnik, M., Aliev, T., Likhanskii, V.: Modeling of size, aspect ratio, and orientation of flattened precipitates in the context of Zr-H system under external stress, *Comp. Mat. Sci.* 189 (2021) 110260.

/KOL 23/ Kolesnik, M., Aliev, T.: Evaluating the Spatial and Size Distribution of Flat Precipitates in Diffusion-Controlled Precipitation Process, *Phys. Met. Metal.* 104 (2023) 1414 – 1425.

/KOL 24a/ Kolesnik, M.: Micro-mechanisms of the ductile-to-brittle transition in hydrogenated zirconium alloys: A review and a comparison analysis of experimental data and theoretical approaches, *Engineering Failure Analysis*, Volume 159, 108110, 2024,
<https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2024.108110>.

/KOL 24b/ Kolesnik, M. et al.: Modelling the morphology of hydrides in fuel rod cladding under the conditions of the long-term bundle test in the framework of the SPIZWURZ project, *TOPFUEL conference 2024*.

/KOL 25a/ Kolesnik, M., Stuckert, J.: Mirco Grosse, Sarah Weick, Hydride morphology in zirconium cladding tubes after SPIZWURZ bundle test. Part I: analysis of experimental data, *Journal of Nuclear Materials*, under review, 2025.

/KOL 25b/ Kolesnik, M.: Comparison of two kinetic approaches for modeling of radial hydride fraction in zirconium-based fuel rod cladding, *Nuclear Engineering and Technology* Vol. 57, Issue 7, 103479, 2025, <https://doi.org/10.1016/j.net.2025.103479>.

/KOL 25c/ Kolesnik, M., Stuckert, J.: Physical interpretation of different experimental dependencies of the hydride reorientation stress threshold on the hydrogen content in Zircaloy-2, -4, *Journal of Nuclear Materials*, Volume 615, 156003, 2025, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2025.156003>.

/LAC 18/ Lacroix, E., Motta, A.T., Almer, J.D.: Experimental determination of zirconium hydride precipitation and dissolution in zirconium alloy, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 509, pp. 162 – 167, ISSN 0022-3115, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.06.038>, 2018.

/LAC 19/ Lacroix, E. et al.: Modelling Zirconium Hydride Precipitation and Dissolution in Zirconium Alloys, Dissertation at the Pennsylvania State University, 2019.

/LAS 92/ Lassmann, K.: TRANSURANUS: a fuel rod analysis code ready for use, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 188, pp. 295 – 302 (1992).

/LIM 96/ Limbäck, M., Andersson, T.: A Model for Analysis of the Effect of Final Annealing on the In- and Out-of-Reactor Creep Behavior of Zircaloy Cladding, *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium*, ASTM STP 1295, E.R. Bradley and G.P. Sabol, eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, pp. 448 – 468, 1996.

/MAL 12/ Mallipudi, VR. et al.: Meso-scale analysis of the creep behavior of hydrogenated Zircaloy-4, *Mechanics of Materials* 51 (2012) 15–28.

/MAR 72/ Marino, G.P.: A Numerical Calculation of the Redistribution of an Interstitial solute in a Thermal gradient Nuclear Science and Engineering, 49, 93-98 (1972).

/MAR 74/ Marino, G.P.: HYDIZ – A 2-Dimensional Computer Program for Migration of Interstitial Solutes of Finite Solubility in a Thermal Gradient WAPD, WAPD-TM-1157, 1-46 (1974).

/MET 12/ Metz, V. et al.: Fast / Instant Release of Safety Relevant Radionuclides from Spent Nuclear Fuel (FIRST-Nuclides): Characterisation of spent nuclear fuel samples to be used in FIRST-Nuclides – relevance of samples for the Safety Case, Deliverable No 1.1. European Commission, Brussels, 2012.

/MET 13/ Metz, V., Loida, A., González-Robles, E., Bohnert, E., Kienzler, B.: Characterization of irradiated PWR UO₂ fuel (50.4 GWd/tHM) used for leaching experiments, Proceedings of 7th EC FP – FIRST-Nuclides 1st Annual Workshop, Budapest, Hungary (eds. B. Kienzler et al.), KIT Scientific Reports 7639, ISBN 978-3-86644-980-0, pp. 117-124, Karlsruhe, 2013.

/MEY 24/ Meyer, M., Duarte, L., Yetik, O., Xubler, R., Bertsch, J., Mota, D., Trtik, P.: 3D hydrides arrangement in fuel cladding tubes and temporal development of hydrogen relocation in liner cladding investigated with neutron imaging, TopFuel Conference, Grenoble, France, 2024.

/MIN 15/ Ma, M., Liang, L., Tang, B., Xiang, W., Wang, Y., Cheng, Y., Tan, X.: Decomposition kinetics study of zirconium hydride by interrupted thermal desorption spectroscopy, Journal of Alloys and Compounds, 645, 2015, DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.01.054.

/NAH 23/ Nahm, D., Sappl, J., Küntzel, M., Bläsius, C., Falk, F., Hannstein, V., Boldt, F., Stegmüller, T., Péridis, M., Kilger, R.: Langzeitverhalten trocken zwischengelagerter Brennelemente während der verlängerten Zwischenlagerung, Abschlussbericht RS1588, GRS-747, 2023.

/PAS 21/ Passelaigue, F., Lacroix, E., Pastore, G., Motta, A.T.: Implementation and validation of the hydride nucleation-growth-dissolution (HNGD) model in BISON, Journal of Nuclear Materials, vol. 544, pp. 152683, 2021.

/PRI 11/ Prieur, D.: Elaboration de combustible à base d'oxydes d'uranium et d'américium: modélisation thermodynamique et propriétés des matériaux, PhD thesis, Limoges (2011).

/RAS 05/ Rashid, J. et al.: Hydride Precipitation in Spent Fuel Cladding during Storage, 10th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management held in Glasgow, Scotland on Sept. 4 – 8 2005.

/REZ 24/ Rezchikova, A., Stuckert, J.: SPIZWURZ Benchmark Phase 1: Blind Benchmark Specification, Ver. 3, GRS, July 2024.

/ROW 18/ Rowold, F., Hummelsheim, K., Stuke, M.: Open questions on the road to reliable predictions of cladding integrity, Kerntechnik 2018, Vol. 83, 6, pp. 484 – 487, 2018.

/SAB 94/ Sabol, G.P., Comstock, R.J., Weiner, R.A., Larouere, P., Stanutz, R.N.: In-Reactor Corrosion Performance of ZIRLO™ and Zircaloy-4, Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium, ASTM STP 1245, A.M. Garde and E.R. Bradley, eds. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, pp. 724 – 744, 1994.

/SAP 25/ Sappl, J., Rezchikova, A., Kilger, R.: Capabilities, Recent Developments, and Validation Status of the TESPA-ROD Fuel Performance Code for Nuclear Reactor Safety Analysis, will be presented at TopFuel 2025: Nuclear Reactor Fuel Performance Conference, 2025.

/SCO 20/ Scolaro, A., Clifford, I., Fiorina, C., Pautz, A.: The OFFBEAT multi-dimensional fuel behavior solver, Nuclear Engineering and Design vol. 358, 110416, 2020.

/SIR 14/ Siripurapu, R. K., Szpunar, B., Szpunar, J. A.: Molecular Dynamics Study of Hydrogen in α -Zirconium, in: International Journal of Nuclear Energy, 2014, 1-6. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/912369>.

/SON 18/ Sonnenburg, H.G., Boldt, F.: Dynamic hydride precipitation during LOCA quench process can significantly preserve cladding's durctility, Proceedings of TopFuel Reactor Fuel Performance Meeting, Prag, Tschechien, 30.09. – 04.10.2018, Beitrag A0187, 13 Seiten, 2018.

/SPI 97/ Spilker H. et al.: Spent LWR fuel dry storage in large transport and storage casks after extended burnup, Journal of Nuclear Materials 250 (1997) 63-74.

/SPY 18/ Spykman, G.: Dry storage of spent nuclear fuel and high active waste in Germany – Current situation and technical aspects on inventories integrity for a prolonged storage time, Nuclear Engineering and Technology, 50, 2, 313 (2018).

/STU 20/ Stuke, M., Arndt, J., Boldt, F., Hannstein, V., Kaufholz, P., Péridis, M., Sievers, J., Sommer, F.: Langzeitverhalten zwischengelagerter Brennelemente bei deutlich längerer Zwischenlagerung. GRS-554, 2020.

/STU 23/ Stuckert, J., Rössger, C., Moch, J., Grosse, M., Weick, S.: Hydrogenation of claddings in the new developed HOKI oven and performance of the long-term bundle test under dry storage conditions in the framework of the SPIZWURZ project, 28th International QUENCH-Workshop, Karlsruhe, 2023, <https://www.doi.org/10.5445/IR/1000168767>.

/STU 25/ Stuckert, J. et al.: Results of the long-term SPIZWURZ bundle test on behavior of hydrided cladding tubes under dry storage conditions, KIT-Report NUSAPE-3586, in progress (2025).

/TIK 14/ Tikare, V. et al.: Documentation of Hybrid Hydride Model for Incorporation into Moose – Bison and Validation Strategy, Sandia National Laboratories, FCRD-UFD-2014-000063 Rev. 0, SAND2014-19022 R, August 2014.

/TOR 14/ Torres, É. et al.: Adsorption and Diffusion of Hydrogen in Zircaloy-4, Fontevraud 8: Conference on Contribution of Materials Investigations and Operating Experience to LWRs' Safety, Performance and Reliability, Avignon (F), 15 – 18 Sep 2014.

/WEG 12a/ Wegen, D. H., Papaioannou, D., Gretter, R., Nasyrow, R., Rondinella, V. V., Glatz, J. P.: Preparation of samples for IRF investigations and Post Irradiation examinations from 50.4 GWd/tHM PWR fuel, 1st Annual Workshop Proceedings of the Collaborative Project Fast/Instant Release of Safety Relevant Radionuclides from Spent Nuclear Fuel, Budapest, Hungary, KIT Scientific Publishing, KIT SR 7639 (2012).

/WEG 12b/ Wegen, D. H., Papaioannou, D., Nasyrow, R., Rondinella, V. V., Glatz, J. P.: Non-Destructive Analysis of a PWR Fuel Segment with a Burn-Up of 50.4 GWd/tHM – Part II: Defect Determination, 1st Annual Workshop Proceedings of the Collaborative Project Fast/Instant Release of Safety Relevant Radionuclides from Spent Nuclear Fuel, Budapest, Hungary, KIT Scientific Publishing, KIT SR 7639 (2012).

/WEG 12c/ Wegen, D. H., Papaioannou, D., Nasyrow, R., Rondinella, V. V., Glatz, J. P.: Non-Destructive Analysis of a PWR Fuel Segment with a Burn-Up of 50.4 GWd/tHM – Part I: Visual examination and g scanning, 1st Annual Workshop Proceedings of the Collaborative Project Fast/Instant Release of Safety Relevant Radionuclides from Spent Nuclear Fuel, Budapest, Hungary, KIT Scientific Publishing, KIT SR 7639 (2012).

/WEI 24/ Weick, S. et al.: Investigations after the 250 day-long dry-storage simulation of the SPIZWURZ bundle, TOP FUEL conference 2024.

/WIS 14/ Wiss, T., Hiernaut, J.-P., Roudil, D., Colle, J.-Y., Maugeri, E., Talip, Z., Janssen, A., Rondinella, V., Konings, R. J.M., Matzke, H.-J., Weber, W. J.: Evolution of spent nuclear fuel in dry storage conditions for millennia and beyond, J. Nucl. Mater. 451 (2014) 198.

/WUN 90/ Wunderlich, F., Eberle, R., Gärtner, M., Groß, H.: Brennstäbe von Leichtwasserreaktoren: Auslegung und Betriebsverhalten (KTG-Seminar; Bd. 5), Köln: Verlag TÜV Rheinland, ISBN: 3-88585-839-8 (1990).

/YAG 15/ Yagnik, S.: Fuel analysis and licensing code: falcon MOD01: verification and validation EPRI technical report 3002005391, 2015.

/ZAN 12/ Zanellato, O., Preuss, M., Buffiere, J.Y., Ribeiro, F., Steuwer, A., Desquines, J., Andrieux, J., Krebs, B.: Synchrotron diffraction study of dissolution and precipitation kinetics of hydrides in Zircaloy-4, Journal of Nuclear Materials 420, 1–3, pp. 537 – 547, 2012.

/ZEM 21/ Zemek M. et al.: Effects of the Liner on the Ductility of Claddings after the dry Storage, ENS TopFuel conference held on October 24 – 28 2021 in Santander (E), paper 079.

/ZHA 16/ Zhang, Y., Bai, X.-M., Yu, J., Tonks, M. R., Noordhoek., M. J., Phillpot, S. R.: Homogeneous hydride formation path in α -Zr: Molecular dynamics simulations with the charge-optimized many-body potential, in: Acta Materialia 111, S. 357–365, 2016, DOI: 10.1016/j.actamat.2016.03.079.

/ZHA 17/ Zhang, Y. et al.: Anisotropic hydrogen diffusion in α -Zr and Zircaloy predicted by accelerated kinetic Monte Carlo simulations, Nature Scientific Reports 7, 41033, 2017.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----------|--|----|
| Abb. 3.1 | Das präparierte Segment mit Hüllrohr und Kernbrennstoff..... | 13 |
| Abb. 3.2 | Das Laser-Scan-Mikrometer in der abgeschirmten Boxenlinie mit Kamera..... | 14 |
| Abb. 3.3 | Zu untersuchendes Segment in einem speziell angefertigten Probenhalter..... | 15 |
| Abb. 4.1 | Edelstahl-Stopfen (links) zum Einsatz in Hüllrohre (rechts) für Zugversuche..... | 18 |
| Abb. 4.2 | Spannungs-Dehnungs-Diagramm 80 mm langer Zry-4-Hüllrohr-Proben im Ausgangszustand und die in Argon bei 450, 500, 590 oder 750 °C unterschiedlich lange geeglüht wurden | 19 |
| Abb. 4.3 | Härtemessung nach Vickers für eine mit durch ZrH ₂ -Pulver beladene Probe mit internem Wasserstoffkonzentrationsgradienten | 21 |
| Abb. 4.4 | Skizze einer Hüllrohrprobe mit Höhe h, Wanddicke b, Außenradius R, Innenradius r, Außendurchmesser D, Innendurchmesser d, Querschnittsfläche A, Mantel M | 22 |
| Abb. 4.5 | An Luft bei 450 °C voroxidierte Zry-4-Hüllrohr-Proben im Schiffchen (<i>links</i>) und vergleichend eine unbehandelte Probe mit dünnerer Zirkoniumoxid-Schicht neben einer zusätzlich voroxidierten Probe mit dickerer Zirkoniumoxid-Schicht (<i>rechts</i>) | 23 |
| Abb. 4.6 | Sieverts Chamber for Hydrogen Absorption (SICHA) mit Bronkhorst-Druckaufzeichnungsgerät | 24 |
| Abb. 4.7 | Temperaturabhängige Korrelation des Druckabfalls in Abhängigkeit der zu erwartenden Wasserstoffkonzentration innerhalb der Probe nach der Wasserstoffaufnahme (Probenmasse 3 g) | 25 |
| Abb. 4.8 | Schematische Darstellung der Rohröfen XERION (oben) und LORA (unten) | 26 |
| Abb. 4.9 | P-t-Diagramme zur Beobachtung der Wasserstoffaufnahme von Zircaloy-4-Proben (t _{max} = 16.000 s). Legende: Probenummer, T _{Vorglühung} , T _{Wasserstoffbeladung} , Schleifung | 28 |
| Abb. 4.10 | Zry-4-Hüllrohrprobe in ZrH ₂ -Pulver als Wasserstoffreservoir..... | 29 |
| Abb. 4.11 | Schematische Darstellung der Hüllrohr-Schnittflächen für die Wasserstoffkonzentrationsanalyse via TGHE | 29 |

| | |
|---|----|
| Abb. 4.12 An der ICON-Anlage des PSIs aufgenommene Neutronenradiographien der Kalibrationsproben mit deren Teilchenzahldichtenverhältnissen von Wasserstoff zu Zirkonium (N_H/N_{Zr}) | 30 |
| Abb. 4.13 Kalibrationskurve aus den in der Messzeit an der ICON-Anlage des PSIs verwendeten Kalibrationsproben | 31 |
| Abb. 4.14 Wasserstoffkonzentration ausgewählter Proben vergleichend aus den Ergebnissen der NR-Analyse und der TGHE | 32 |
| Abb. 4.15 Wasserstoffkonzentration ausgewählter Proben vergleichend aus den Ergebnissen der TGHE und der NR | 33 |
| Abb. 4.16 Reihenfolge der metallographischen Präparationsschritte für eingebettete Hüllrohr-Proben | 34 |
| Abb. 4.17 LM-Aufnahme im Dunkelfeld von Hydriden in einer ungeätzten Zry-4-Probe | 34 |
| Abb. 4.18 Links: Stücke des Zirkonium-Blechs mit 21.000 ppm Wasserstoff; rechts: Zry-4-Probe mit Blech-Stück | 35 |
| Abb. 4.19 Ergebnisse der Trägergasheißextraktion von an den Einschnittsflächen geschliffenen Proben | 36 |
| Abb. 4.20 Arrhenius-Plots der Temperaturabhängigkeit der Diffusion aus der Literatur (verändert nach /GON 12/) | 37 |
| Abb. 4.21 Manuelle Auswertung der Proben, die in Umfangrichtung mit Wasserstoff beladen wurden (von 1 nach 36); hier: Probe Zu450C1h | 38 |
| Abb. 4.22 Transmission (links) und Wasserstoffkonzentration (rechts) ausgewählter Proben aus den Ergebnissen der Neutronen-Radiographie-Analyse (NR) | 39 |
| Abb. 4.23 INCHAMEL-Anlage nach der Inbetriebnahme mit allen Komponenten | 40 |
| Abb. 4.24 Aufnahme mit der Wärmebildkamera der Probe bei einem Emissionsgrad von $\epsilon = 0,25$ für Zry-4 mit der um 90° gedrehten Spule | 41 |
| Abb. 4.25 Nicht hydrierte Zirkonium-Flachprobe für die Untersuchung des Spannungseinflusses auf die Wasserstoff-Löslichkeit in Zirkonium | 41 |
| Abb. 4.26 Spannbackeneinsätze mit Flachprobe | 42 |
| Abb. 4.27 Wärmebildkamera-Aufnahme einer Referenz-Flachprobe aus Zirkonium, eingespannt in die INCHAMEL-Anlage während des Aufheizvorganges | 43 |

| | | |
|-----------|--|----|
| Abb. 4.28 | Diagramm der Diffusionslängen von Wasserstoff in α -Zirkonium in Abhängigkeit der Zeit | 44 |
| Abb. 4.29 | Kleinster (orange) und größter Probenquerschnitt (hellblau) der Flachzugproben mit der Spannungsverteilung bei einer Kraft von 660 N..... | 45 |
| Abb. 4.30 | Mit der TGHE gemessene Wasserstoffkonzentrationen der Proben 20220808 und 20220815 in Abhängigkeit der Probenlänge nach den Experimenten in der INCHAMEL-Anlage | 47 |
| Abb. 4.31 | Lichtmikroskopische Aufnahmen von Zry-4-Proben, bei 400 °C für unterschiedliche Zeitintervalle vorgeglüht (2 h, 96 h) und dann unter identischen Bedingungen mit Wasserstoff beladen (3 h, 400 °C)..... | 48 |
| Abb. 4.32 | Diffusionsprofile der bei 400 °C vorgeglühten Proben..... | 49 |
| Abb. 4.33 | EBSD-Aufnahme von Zry-4 in c-Achsen Richtung des Hüllrohrs | 50 |
| Abb. 4.34 | EBSD-Aufnahme in c-Achsen Richtung des Hüllrohrs (oben) von einer bei 400 °C für 2 h in Argon vorgeglühten Zry-4-Probe, die für 3 h bei 400 °C mit Wasserstoff beladen wurde, mit Korngrößenverteilung (unten) | 51 |
| Abb. 4.35 | EBSD-Aufnahme in c-Achsen Richtung des Hüllrohrs (oben) von einer bei 400 °C für 96 h in Argon vorgeglühten Zry-4-Probe, die für 3 h bei 400 °C mit Wasserstoff beladen wurde, mit Korngrößenverteilung (unten) | 52 |
| Abb. 4.36 | EBSD-Aufnahme von Zry-4 in c-Achsen Richtung des Hüllrohrs (oben) mit Korngrößenverteilung (unten) | 53 |
| Abb. 4.37 | 1 mm dicke Zirkonium-Einkristallprobe | 54 |
| Abb. 4.38 | Neutronenradiographien vor dem Experiment zweier unterschiedlich hydrierter Zirkonium-Einkristalle, aufgenommen an der ICON-Strahllinie des Paul Scherrer Instituts (PSI) in der Schweiz | 54 |
| Abb. 4.39 | Wasserstoffkonzentrationen von Zirkonium-Einkristallen mit planarer Oberfläche in (0001)- und (10-10)-Richtung, geglüht für 30 Minuten bei 500 °C in Kontakt mit ZrH_2 -Pulver, bestimmt mittels Neutronenbildgebung | 55 |
| Abb. 5.1 | Schematische Darstellung des Brennstabbundles in der LICAS-Anlage | 57 |
| Abb. 5.2 | Der HoKi-Ofen zur Hydrierung von 2,5 m langen Hüllrohren (Die hydrierte Länge beträgt 2,2 m)..... | 59 |

| | | |
|----------|---|----|
| Abb. 5.3 | Wasserstoff-Partialdruck (Signal des Drucksensors) während der Hydrierung von einem Zry-4-Hüllrohr zu einer Wasserstoffkonzentration von 100 ppm. | 59 |
| Abb. 5.4 | Vorausrechnung der axialen Temperaturverteilung für den Zentralstab #01 zu Beginn des Tests mittels des ATHLET-CD-Codes..... | 60 |
| Abb. 5.5 | Thermoelement-Signale während des gesamten Bündeltests (a) und an ausgewählten Positionen während der ersten Leistungsreduzierung (b). | 63 |
| Abb. 5.6 | Abhängigkeit der Kriechdehnung von der axialen Position im Bündel | 66 |
| Abb. 5.7 | Beispiele für Metallographie-Bilder von Hüllrohren mit 91 MPa Umfangsspannung..... | 68 |
| Abb. 7.1 | Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus (links), axiale Temperaturprofile zu Beginn und am Ende des Experiments (Mitte), axiale Zoneneinteilung für den Benchmark (rechts) | 74 |
| Abb. 7.2 | Kriechdehnung von Zry-4 bei 350 °C und 100 MPa. Vergleich der TESPA-ROD-Ergebnisse mit verfügbaren Modellen und experimentellen Daten (siehe /HER 10/)..... | 79 |
| Abb. 7.3 | Kriechdehnung von unbestrahltem opt. ZIRLO™ bei 380 – 400 °C und 60 – 180 MPa. Vergleich der Modelle mit den experimentellen Daten aus /AND 20/ | 82 |
| Abb. 7.4 | Axiale Kriechdehnungsprofile. Links: Stab 11 (Zry-4, pmax, cmax, äußerer Stab). Rechts: Stab 20 (DX D4, pmax, cmax, äußerer Stab) | 86 |
| Abb. 7.5 | Axiale Kriechdehnungsprofile. Links: Stab 6 (Zry-4, pmin, cmax, innerer Stab). Rechts: Stab 9 (DX D4, pmin, cmax, innerer Stab)..... | 86 |
| Abb. 7.6 | Axiale Kriechdehnungsprofile. Links: Stab 4 (Zry-4, pmin, cmin, innerer Stab). Rechts: Stab 14 (Zry-4, pmin, cmin, äußerer Stab)..... | 87 |
| Abb. 7.7 | Axiale Kriechdehnungsprofile. Links: Stab 2 (Zry-4, pmax, cmax, innerer Stab). Rechts: Stab 11 (Zry-4, pmax, cmax, äußerer Stab)..... | 88 |
| Abb. 7.8 | Axiale Kriechdehnungsprofile. Links: Stab 7 (opt. ZIRLO™, pmax, cmax, innerer Stab). Rechts: Stab 15 (opt. ZIRLO™, pmin, cmin, äußerer Stab) | 88 |
| Abb. 7.9 | Axiale Kriechdehnungsprofile. Links: Stab 5 (opt. ZIRLO™, pmin, cmax, innerer Stab). Rechts: Stab 10 (opt. ZIRLO™, pmax, cmax, äußerer Stab) | 89 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| Abb. 7.10 | Anfangsverteilung der axialen Konzentration von gelöstem und gesamtem Wasserstoff in Stab 2. Numerische Ergebnisse im Vergleich zu Daten der Heißvakuum-Gas-Extraktion (HVGE)..... | 96 |
| Abb. 7.11 | Zeitliche Entwicklung des gelösten Wasserstoffs in Zone 7 von Stab 2. Rechts: Detailansicht der ersten fünf Tage des Experiments | 96 |
| Abb. 7.12 | Axiale Profile in Stab 2: Radiale und Umfangs-Hydride (links) sowie radialer Hydridanteil (rechts)..... | 97 |
| Abb. 7.13 | Anfangsverteilung der axialen Konzentration von gelöstem und gesamtem Wasserstoff in Stab 8. Numerische Ergebnisse im Vergleich zu Daten der Heißvakuum-Gas-Extraktion (HVGE)..... | 98 |
| Abb. 7.14 | Axiales Kriechprofil von Stab 8 mit Nachweis der Pellet-Hüllrohr-Wechselwirkung bei 950 mm | 99 |
| Abb. 7.15 | Axiale Profile in Stab 8: Radiale und Umfangs-Hydride (links) sowie Radialer Hydridanteil (rechts)..... | 100 |
| Abb. 7.16 | Anfangsverteilung der axialen Konzentration von gelöstem und gesamtem Wasserstoff in Stab 20. Numerische Ergebnisse im Vergleich zu Daten der Heißvakuum-Gas-Extraktion (HVGE)..... | 101 |
| Abb. 7.17 | Axiale Profile in Stab 20: Radiale und Umfangs-Hydride (links) sowie Radialer Hydridanteil (rechts)..... | 102 |
| Abb. 7.18 | Anfangsverteilung der axialen Konzentration von gelöstem und gesamtem Wasserstoff in Stab 10. Numerische Ergebnisse im Vergleich zu Daten der Heißvakuum-Gas-Extraktion (HVGE)..... | 103 |
| Abb. 7.19 | Axiale Profile in Stab 10: Radiale und Umfangs-Hydride (links) sowie Radialer Hydridanteil (rechts)..... | 104 |
| Abb. 7.20 | Anfangsverteilung der axialen Konzentration von gelöstem und gesamtem Wasserstoff in Stab 3. Numerische Ergebnisse im Vergleich zu Daten der Heißvakuum-Gas-Extraktion (HVGE)..... | 105 |
| Abb. 7.21 | Axiale Profile in Stab 3: Radiale und Umfangs-Hydride (links) sowie Radialer Hydridanteil (rechts)..... | 106 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|----------|---|----|
| Tab. 3.1 | Charakteristika und Bestrahlungsgeschichte des untersuchten Brennstoffsegments | 12 |
| Tab. 4.1 | Hüllrohrmaterialien mit Abmessungen | 22 |
| Tab. 5.1 | Chemische Zusammensetzung der untersuchten Hüllrohrmaterialien in %, (Zr balance) | 58 |
| Tab. 5.2 | Übersicht über die Hüllrohrlegierungen, Innendrücke, Wasserstoffkonzentrationen und Stabpositionen | 61 |
| Tab. 5.3 | Anteil der radialen Hydride (RHF) und Radial Hydride Continuation Path (RHCP) für die axial heißeste Position der Hüllrohre | 68 |

**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) gGmbH**

Schwertnergasse 1
50667 Köln
Telefon +49 221 2068-0
Telefax +49 221 2068-888

Boltzmannstraße 14
85748 Garching b. München
Telefon +49 89 32004-0
Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200
10719 Berlin
Telefon +49 30 88589-0
Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4
38122 Braunschweig
Telefon +49 531 8012-0
Telefax +49 531 8012-200

www.grs.de