

FORMAL REPORT

GERHTR-61

UNITED STATES--GERMAN HIGH TEMPERATURE REACTOR RESEARCH
EXCHANGE PROGRAM

Original report number _____
Title Irradiation Induced Changes of Thermal
Expansion (C.T.E.) of Nuclear Fuels

Author(s) W. Delle
Originating Installation Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Date of original report issuance _____
Reporting period covered _____

Translated from the original German

This report, translated wholly or in part from the original
language, has been reproduced directly from copy pre-
pared by the United States Mission to the European
Atomic Energy Community

NOTICE

This report was prepared as an account of work
sponsored by the United States Government. Neither
the United States nor the United States Atomic Energy
Commission, nor any of their employees, nor any of
their contractors, subcontractors, or their employees,
makes any warranty, express or implied, or assumes any
legal liability or responsibility for the accuracy, com-
pleteness or usefulness of any information, apparatus,
product or process disclosed, or represents that its use
would not infringe privately owned rights

THIS REPORT MAY BE GIVEN UNLIMITED DISTRIBUTION

USAEC Technical Information Center, Oak Ridge, Tennessee

MASTER

NOTICE
This report was prepared under the provisions
of the Atomic Energy Act of 1954
arrangement and is subject to the terms thereof.

DISTRIBUTION OF THIS REPORT IS UNLIMITED

Irradiation Induced Changes of Thermal Expansion
(C.T.E.) of Nuclear Graphite

by W. Delle, Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Summary :

The coefficient of linear thermal expansion (C.T.E.) increases at low fluences up to about 30 %. At irradiation temperatures below 600°C it stays, with increasing fluence, higher than before irradiation. At higher temperatures thermal expansion decreases with increasing fluence up to 80 % below the initial value. The C.T.E. increase can be explained by the lacking possibilities of buffering by closing of microcracks. The following decrease is possible when new space for buffering of the crystallite expansion in "c"-direction is available, owing to void clustering and migration. The decrease of C.T.E. in crystallite size dependent : The smaller the crystallites the greater the fractional decrease. Graphites with high crystallinity (natural flake, needle coke) do not show the decrease described above.

Introduction

Of all the properties, which render graphite particularly suitable as a moderator and structural material in high-temperature reactors, the thermal expansion is especially important. This parameter is low in comparison with other materials, but can vary between the different graphite types by as much as a factor of 4. It is therefore important to know the coefficients of thermal expansion of the different graphite varieties as a function of the temperature. Although the heat stresses occurring in the reactor

during normal operation are largely eliminated by radiation-induced creep, they reoccur with reversed sign on shutdown of the reactor, since the crystallites, which expand during heating and thus produce pressure stresses, contract with a fall in the temperature. This produces tensile stresses in the structure, which can no longer be eliminated by thermal creep, since the latter only occurs at temperatures above 2000°C. A low coefficient of expansion is advantageous in keeping these stresses low. Between 20° and 500°C it should not exceed $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. It has been found in earlier irradiation experiments that the coefficient of thermal expansion (α) is increased by irradiation. This generally valid result is due to the fact that originally only highly crystalline graphites were selected for use in the reactor.

In the context of research and development programs for the high-temperature reactor lines, graphite and fuel element matrix varieties have been developed by the industry, the technical colleges and research installation, in which new types of filler and binder materials have been used. Pressing and heat treatment techniques have also been modified in the light of the requirements for the different reactor components. The newly developed graphite varieties have been tested in comprehensive irradiation programs, in order to determine the effect of fast neutrons on the dimensions and physical properties at different irradiation temperatures. A knowledge of this behavior is an essential basis for the design of reactor components and for ensuring a subsequent faultfree operation of the reactor.

The investigation of the thermal expansion

produced the initially surprising result that the value of α could be substantially reduced by neutron irradiation (Ref. 1). To determine these relationships, graphite and matrix materials from petroleum, pitch, gilsonite, fluid, crude, and sooty coke and also natural graphite were examined in detail and reference was also made of the data in the literature (Ref. 2).

Results

The variations in the coefficients of linear thermal expansion under irradiation are closely linked with the variations in the dimensions. Like the latter parameter, the thermal expansion is determined by the availability of micropores to buffer the lattice extension. The increase in the thermal expansion, found in all graphites at irradiation temperatures of $\leq 600^\circ\text{C}$, is attributable to the extension of the lattice in the c-direction as a result of the formation of intermediate lattice clusters. The crystallites expand into the micropores, which become to an increasingly extent closed. With an increase in the temperature the crystallite expansion can then no longer be buffered by the microcracks. In consequence, a macroscopic extension occurs in the grain and to a lesser extent a pronounced thermal extension of the shape element. If a higher fluences a large number of gaps has led to a lattice contraction in the a-direction, a reduction in the thermal expansion is possible. Nevertheless the value of the coefficient of expansion generally remains above the figure prior to irradiation (Fig. 1a-d).

If at irradiation temperatures between

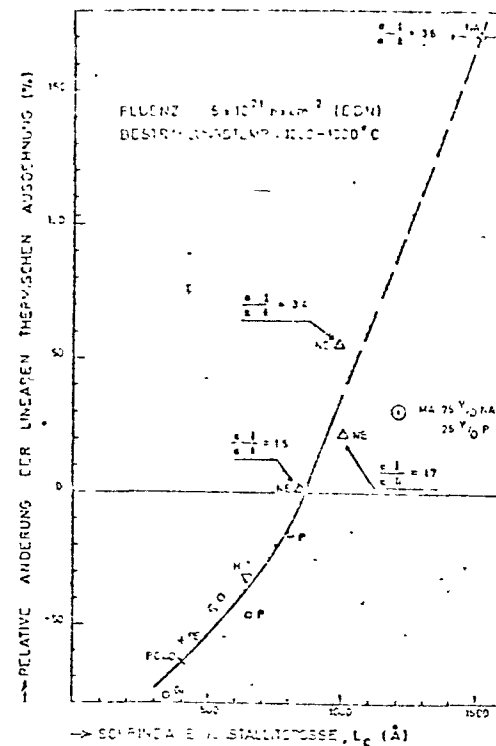
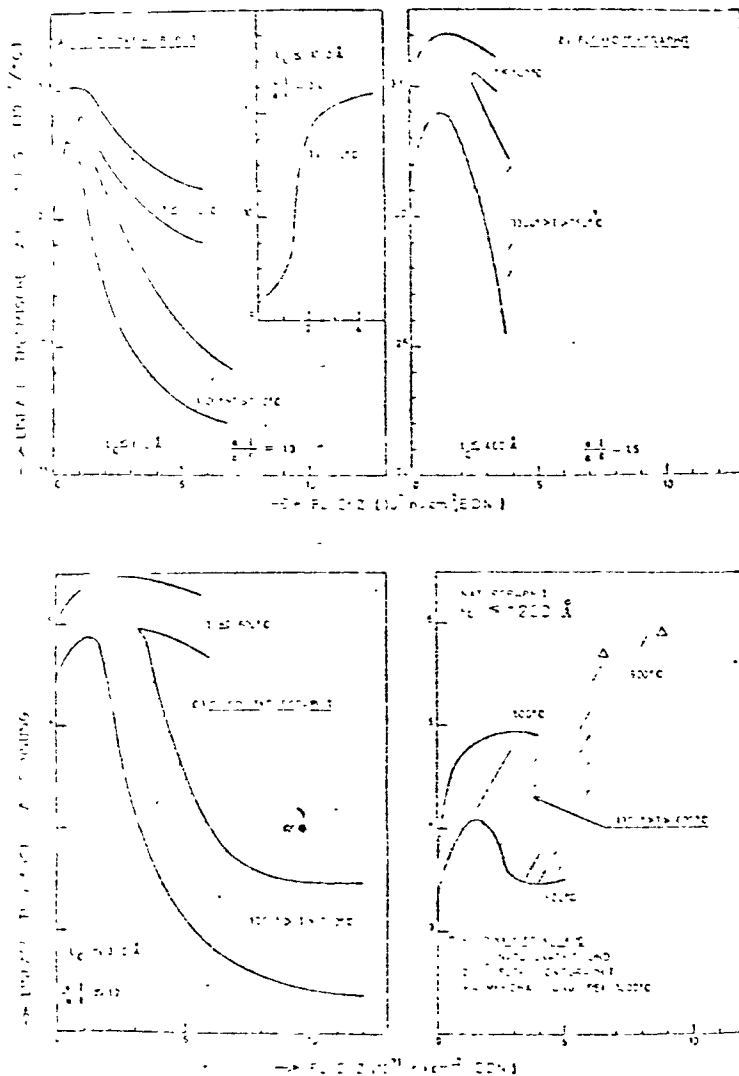
600° and 800°C vacancy clusters are formed to an increasing extent, there is the possibility with an increasing fluence of buffering the thermal crystallite expansion. This is linked with the reduction in the thermal expansion of the shape element below the value prior to irradiation. This effect is particularly marked at temperatures above 800°C, if an increase occurs in the micropores at the crystallite boundaries due to the mobility of the vacancies. There is then a sharp fall in the thermal expansion. Since the extent of the cracks is a function of the apparent crystallite size (L_C) in the grain, the reduction in α is a function of L_C . The variation in the thermal expansion after irradiation at a sufficiently high fluence at temperatures above 750°C ranges from a marked decrease at small crystallite sizes to an increase by a multiple factor in the case of highly crystalline material (Fig. 2). A high anisotropy of the shape elements produces a more marked increase or a slighter decrease (Fig. 2). The increase in the anisotropy due to irradiation, optically determined by Koizlik (Ref. 3), provides further support for this effect. In addition to data on the maximum crystallite dimensions, a knowledge of the crystallite size distribution is also important. Furthermore the proportion of not well ordered areas in a graphite has an influence on the variation in the thermal expansion, since the subsequent ordering effect of the formation of vacancy clusters in the lattice acts in the opposite direction. If the subsequent ordering process at higher fluences reaches saturation, correlations between the variations in the thermal expansion and the changes in dimension are no longer possible, since the graphite

then begins to swell (Ref. 4). Experiments with gilsonite graphite have shown that the reduction in the thermal expansion reaches saturation at high fluences (Fig. 1 c).

References

1. E. Fitzer, W. Fritz und W. Delle: Carbon 6 (1963), 273-275
2. G. B. Enloe: Carbon 9 (1971), 539-554
3. K. Keilick: Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, (im Druck)
4. W. Delle: Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, JÜL-747-RW (1971)

This work was carried out at the Institute for Reactor Materials of the Kernforschungsanlage Jülich GmbH, in part with the support of the Federal Ministry for Education and Science and within the framework of the THTR Association contract between the European Atomic Community, Hochtemperatur-Reaktorbau GmbH (previously Brown Boveri/Krupp Reaktorbau GmbH) and the Kernforschungsanlage Jülich GmbH.



Tabl 2 : Relative Änderung des linearen thermischen Ausdehnung entspricht der Normaleinkantung in Abhängigkeit von der schenkelbaren Kristallitgröße.
 Abkürzungen: SI Silikonol, H Poliole, MI Isotributyl, MA Methylgraphit, VE Isotributyl (Methylol), PE Isotributyl.

Tabl 1 : Lineare thermische Ausdehnung zwischen 20 und 100 °C entspricht der Normaleinkantung in Abhängigkeit von der Flügge bei verschiedenen Kristallitgrößen (5).

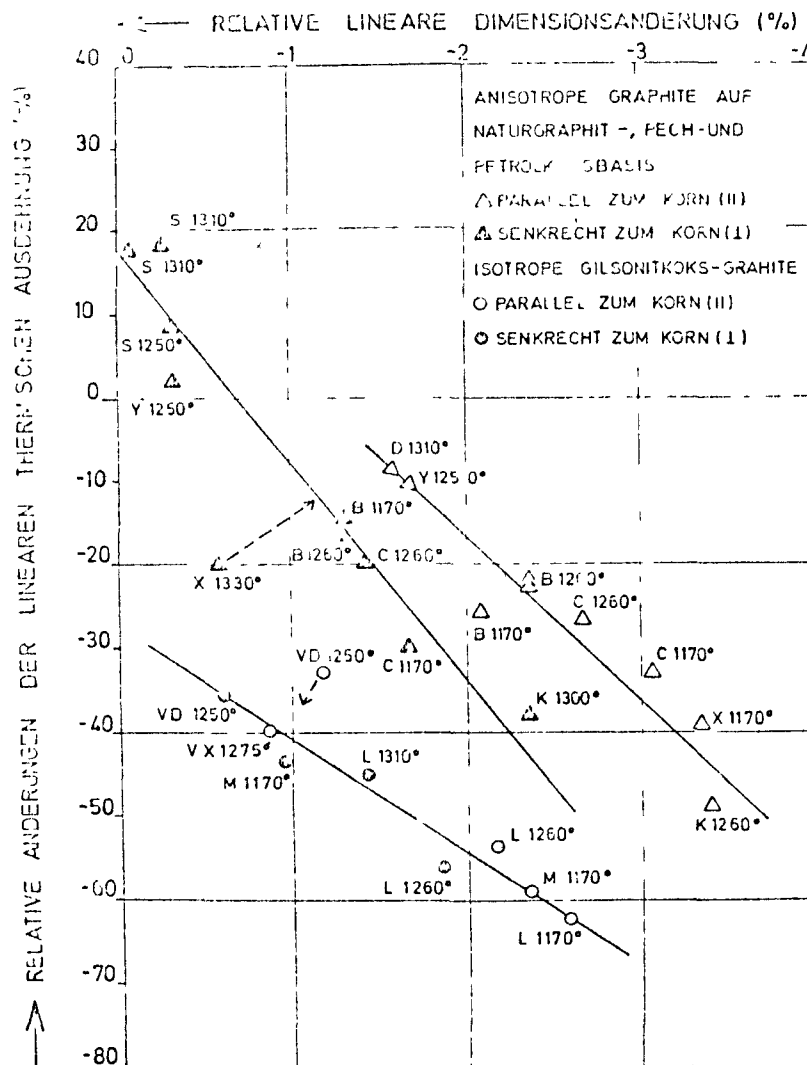


Bild 3: Zusammenhang zwischen den relativen linearen Dimensionsänderungen und den Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung nach der Bestrahlung mit einer Fluenz von $2,5 \cdot 10^{21} \text{ n.cm}^{-2}$ (Dido-Ni-Au.) zwischen 1170 und 1330 °C (Temperaturangaben in °C an jedem Meßpunkt)

Änderung der linearen thermischen Ausdehnung von Graphit durch Bestrahlung mit schnellen Neutronen bei hohen Temperaturen *

W. D e l l e, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, 5170 Jülich, Postfach 365

Zusammenfassung:

Die lineare thermische Ausdehnung von Graphit nimmt durch Bestrahlung mit geringen Fluenzen schneller Neutronen zunächst bis zu etwa 30 % zu. Sie bleibt bei Bestrahlungstemperaturen unterhalb 600 °C mit zunehmender Fluenz über dem Wert vor der Bestrahlung. Bei höheren Bestrahlungstemperaturen nimmt der Koeffizient der thermischen Ausdehnung nach Überschreiten des erwähnten Maximums mit zunehmender Fluenz bis zu etwa 80 % unter dem Wert vor der Bestrahlung ab. Hochkristalline Graphite (Naturgraphit, Nadelkoks) zeigen diese Abnahme nicht. Die Änderung der thermischen Ausdehnung hängt von der scheinbaren Kristallitgröße und von der Anisotropie der jeweiligen Graphitsorte ab.

Irradiation induced changes of thermal expansion (C.T.E.) of nuclear graphites

Summary:

The coefficient of linear thermal expansion (C.T.E.) increases at low fluences up to about 30 %. At irradiation temperatures below 600 °C it stays, with increasing fluence, higher than before irradiation. At higher temperatures thermal expansion decreases with increasing fluence up to 80 % below the initial value. The C.T.E. increase can be explained by the lacking possibilities of buffering by closing of microcracks. The following decrease is possible when new space for buffering of the crystallite expansion in "c"-direction is available, owing to void clustering and migration. The decrease of C.T.E. is crystallite size dependent: The smaller the crystallites the greater the fractional decrease. Graphites with high crystallinity (natural flake, needle coke) do not show the decrease described above.

Résumé:

La dilatation thermique linéaire du graphite subit une augmentation d'environ 30 % lors d'une irradiation à faible dose de neutrons rapides. A des températures d'irradiation de moins de 600 °C et à dose croissante elle reste au-dessus des valeurs avant irradiation. A des températures d'irradiation plus élevées et à dose croissante le coefficient de dilatation thermique, ayant dépassé le maximum, diminue d'environ 80 % de sa valeur avant irradiation. Les graphites à degré d'orientation élevé (graphite naturel, needle coke) ne subissent pas cette diminution. Le changement de la dilatation thermique dépend de la grosseur apparente des cristaux et de l'anisotropie du graphite d'une qualité donnée.

E i n l e i t u n g :

Unter den Eigenschaften, die Graphit als Moderator- und Strukturmaterial in Hochtemperaturreaktoren besonders geeignet machen, spielt die thermische Ausdehnung eine besondere Rolle. Ihr Wert ist im Vergleich zu anderen Werkstoffen gering, doch gibt es Unterschiede zwischen den verschiedenen Graphitsorten, die bis zum Faktor 4 betragen können. Deshalb ist die Kenntnis des Koeffizienten der thermischen Ausdehnung der verschiedenen Sorten in Abhängigkeit von der Temperatur von Wichtigkeit. Obwohl im Reaktor bei Normalbetrieb auftretende Wärmespannungen weitgehend durch bestrahlungsinduziertes Kriechen abgebaut werden, so treten sie bei Reaktorabschaltung mit umgekehrten Vorzeichen wieder auf, weil die Kristallite, die sich bei der Aufheizung ausdehnten und deshalb Druckspannungen erzeugten, sich bei Temperaturniedrigung zusammenziehen. Dadurch entstehen Zugspannungen im Gefüge, die nicht mehr durch thermisches Kriechen abgebaut werden können, weil dieses nur bei Temperaturen oberhalb 2000 °C auftritt. Zur Herabsetzung der Spannungen ist ein kleiner Ausdehnungskoeffizient von Vorteil. Er sollte zwischen 20 ° und 500 °C nicht größer als $4 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ sein. Bei früheren Bestrahlungsversuchen war festgestellt worden, daß der Koeffizient der thermischen Ausdehnung (α) durch Bestrahlung erhöht wird. Dieses allgemein gültige Ergebnis ist darauf zurückzuführen, daß ursprünglich nur hochkristalline Graphite für die Verwendung im Reaktor ausgewählt wurden.

Im Rahmen der Forschungs- und Entwicklungsprogramme für die Hochtemperaturreaktor-Linien sind von der Industrie, den Hochschulen und Forschungseinrichtungen Graphite und Brennelement-Matrixsorten entwickelt worden, für die neuartige Füller- und Binderrohstoffe benutzt wurden. Auch die Preß- und Temperaturbehandlungstechniken wurden wegen der Anforderungen an die verschiedenen Reaktorkomponenten verändert. Die neu entwickelten Graphitsorten wurden in umfangreichen Bestrahlungsprogrammen getestet, um die Wirkung schneller Neutronen bei verschiedenen Bestrahlungstemperaturen auf die Dimensionen und die physikalischen Eigenschaften zu ermitteln. Ihre Kenntnis ist eine wesentliche Grundlage für die Konstruktion der Reaktorkomponenten und für die Gewährleistung eines störungsfreien späteren Betriebs des Reaktors.

Die Untersuchung der thermischen Ausdehnung brachte das zunächst überraschende Ergebnis, daß der Wert von α durch Neutronenbestrahlung beträchtlich herabgesetzt werden kann.¹⁾ Zur Ermittlung dieser Zusammenhänge wurden Graphite und Matrixmaterialien aus Petrol-, Pech-, Gilonit-, Fluid-, Roh- und Ruskoksen sowie aus Naturgraphit eingehend untersucht und auch Literaturergebnisse herangezogen.²⁾

Ergebnisse:

Die Änderungen des Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung unter Bestrahlung stehen im engen Zusammenhang mit den Änderungen der Dimensionen. Wie diese so wird auch die thermische Ausdehnung durch die Verfügbarkeit von Mikroporen zur Abpufferung der Gitter-Ausdehnung bestimmt. Die bei allen Graphiten festgestellte Zunahme der thermischen Ausdehnung bei Bestrahlungstemperaturen $\leq 600^\circ\text{C}$ ist auf die Ausdehnung des Gitters in c-Richtung infolge der Bildung von Zwischengitterclustern zurückzuführen. Die Kristallite dehnen sich in die Mikroporen aus, wobei diese in zunehmendem Maße geschlossen werden. Bei einer Erhöhung der Temperatur kann die Ausdehnung der Kristallite dann nicht mehr durch die Mikrocriste abgepuffert werden. Dadurch kommt es zu einer makroskopischen Ausdehnung im Korn und in abgeschwächter Form zur stärkeren thermischen Ausdehnung des Formkörpers. Wenn bei höheren Fluenzen eine Vielzahl von Leerstellen zur Gitterkontraktion in a-Richtung geführt hat, ist eine Abnahme der thermischen Ausdehnung möglich. Der Wert des Ausdehnungskoeffizienten bleibt aber gewöhnlich über dem vor der Bestrahlung (Bild 1a - d).

Wenn sich bei Bestrahlungstemperaturen zwischen 600 und 800°C in zunehmendem Maße Leerstellenclustern bilden, dann besteht mit steigender Fluenz die Möglichkeit zur Abpufferung der thermischen Kristallitausehnung. Sie ist mit einer Abnahme der thermischen Ausdehnung des Formkörpers unter den Wert vor der Bestrahlung verbunden. Besonders stark wird dieser Effekt bei Temperaturen oberhalb 800°C , wenn durch die Beweglichkeit der Leerstellen ein Anwachsen der Mikroporen an den Kristallitgrenzen auftritt. Dann nimmt die thermische Ausdehnung stark ab. Da die Größe der Risse von der scheinbaren Kristallitgröße (L_0) im Korn abhängt, ist die Abnahme von α von L_0 abhängig. Die Änderung der thermischen Ausdehnung nach der Bestrahlung mit einer hinreichend hohen Fluenz bei Temperaturen oberhalb 750°C reicht von der starken Abnahme bei kleiner Kristallitgröße bis zur Zunahme um ein Mehrfaches bei hochkristallinem Material (Bild 2). Hohe Anisotropie der Formkörper wirkt in Richtung einer stärkeren Zunahme bzw. geringeren Abnahme (Bild 2). Die von K o i z l i k ³⁾ optisch bestimmte Zunahme der Anisotropie durch Bestrahlung unterstützt diesen Effekt noch. Neben der Kenntnis der maximalen Kristallitgröße ist auch die der Kristallitgrößenverteilung von Bedeutung. Weiterhin hat der Anteil an weniger geordneten Bereichen in einem Graphit Einfluß auf die Änderung der thermischen Ausdehnung, weil der Nachordnungseffekt der Bildung von Leerstellenclustern im Gitter entgegenwirkt. Wenn die Nachordnung bei höheren Fluenzen in die Sättigung übergeht, sind Korrelationen zwischen den Änderungen der thermischen Ausdehnung und den Dimensionsänderungen nicht mehr möglich, weil der Graphit dann zu schwellen beginnt.⁴⁾ Versuche mit Gilsonitgraphit haben gezeigt, daß die Abnahme der thermischen Ausdehnung bei hohen Fluenzen in die Sättigung übergeht (Bild 1 c).

Literatur:

1. E. F i t z e r, W. F r i t z und W. D e l l e : Carbon 6 (1968), 273-275
2. G. B. E n g l e : Carbon 9 (1971), 539-554
3. K. K o i z l i k : Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, (im Druck)
4. W. D e l l e : Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, JÜL-747-RW (1971)

* Die Arbeit entstand am Institut für Reaktorwerkstoffe der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, zum Teil mit Unterstützung des Bundesministeriums für Bildung und Wissenschaft und im Rahmen des THIR-Associationsvertrages zwischen Europäischer Atomgemeinschaft & Hochtemperatur-Reaktorbau GmbH (vormals Brown Boveri/Krupp Reaktorbau GmbH) - Kernforschungsanlage Jülich GmbH.