

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

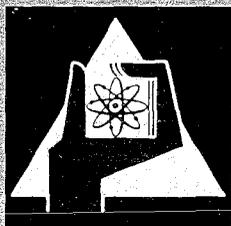
Juni 1967

KFK 561

Institut für Material- und Festkörperforschung

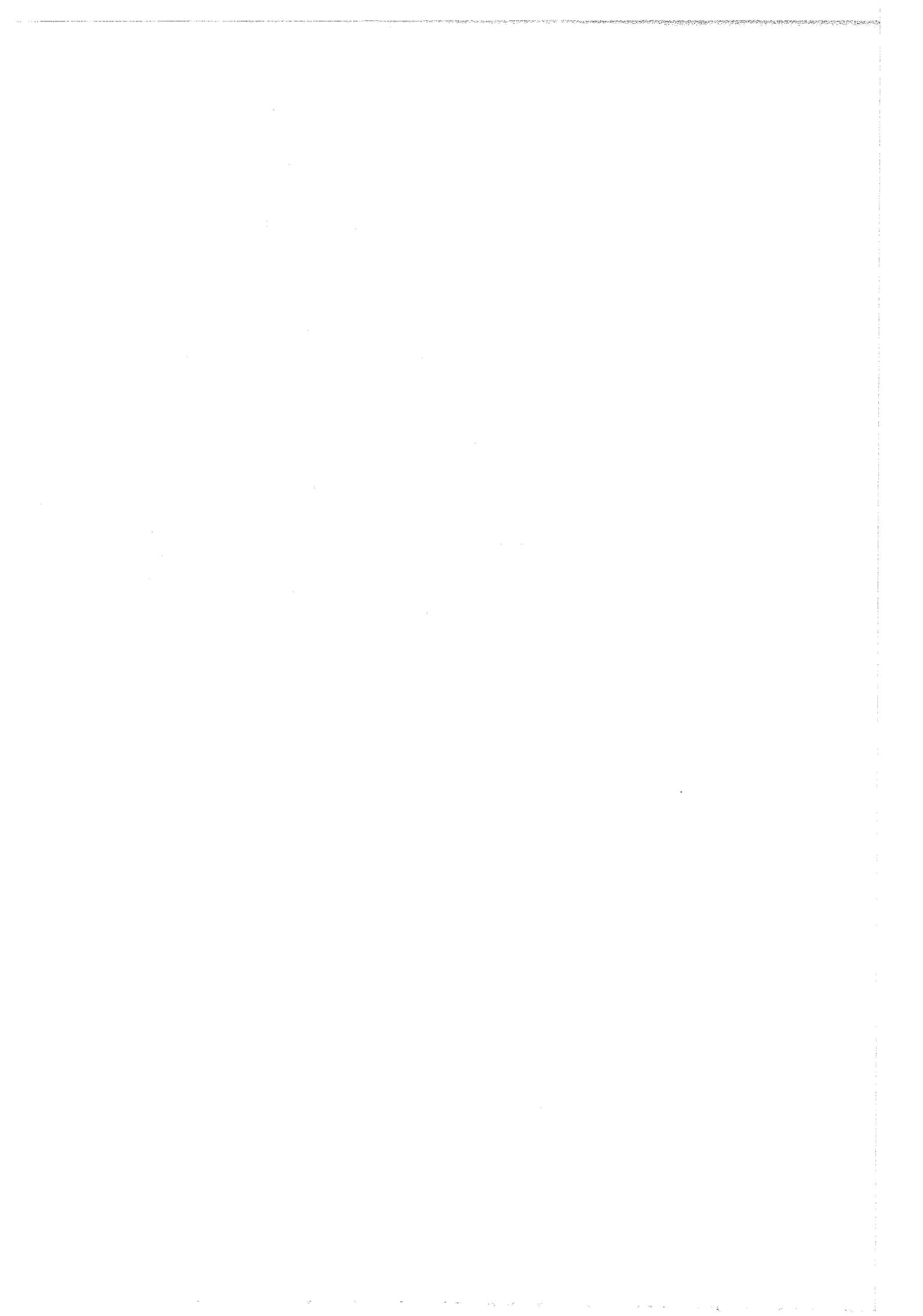
Die Wärmeleitfähigkeit von Urandioxid bei sehr hohen
Temperaturgradienten

E. Patrassi



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



DIE WÄRMELEITFÄHIGKEIT VON URANDIOXID BEI SEHR HOHEN TEMPERATURGRADIENTEN †)

E. PATRASSI *

Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Deutschland

Eingegangen am 5. Februar 1967

Obwohl in der Praxis Kernbrennstoffe zur Anwendung kommen, die einen sehr hohen Temperaturgradienten ($> 10^4$ °C/cm) aushalten müssen, ist noch kein Versuch unternommen worden, den Einfluss des Temperaturgradienten auf die Wärmeleitfähigkeit zu prüfen. Aus diesem Grunde wurde eine Methode entwickelt, die es gestattet, die Wärmeleitfähigkeit von Urandioxid über einen grossen Temperaturbereich (300 °C $< T < 2000$ °C) bei kontrolliertem, veränderlichem Temperaturgradienten

$$(30 \text{ °C/cm} < dT/dx < 5000 \text{ °C/cm})$$

zu messen (Messgenauigkeit je nach Temperatur und Temperaturgradienten ± 3 % bis ± 8 %). Die Messungen zeigen, dass die Wärmeleitfähigkeit K von Urandioxid eine Funktion der Temperatur und des Temperaturgradienten ist. Der Kurvenverlauf ist reversibel, solange keine Risse in der Probe auftreten. Eine mögliche Erklärung könnte die Änderung der elastischen Eigenschaften durch thermische Spannungen infolge des Temperaturgradienten liefern. Die Steigerung des Temperaturgradienten sollte auch nicht ohne Einfluss auf die Harmonizität der Schwingungen sein.

Bei 1050 °C hat die Wärmeleitfähigkeit ein Maximum. Auch diese Erscheinung könnte durch den grossen Temperaturgradienten verursacht werden. Es kann mit dem von anderen Autoren gemessenen Nullpunkt des absoluten Seebeck-Koeffizienten von Urandioxid in Zusammenhang gebracht werden, da in diesem Temperaturbereich der elektrische Anteil der Wärmeleitfähigkeit ein Maximum haben kann.

Im Hochtemperaturbereich (1200 °C $< T < 2000$ °C) stimmen die gemessenen Werte bei hohen Temperaturgradienten (5000 °C/cm) mit Ergebnissen überein, die durch Reaktormessungen gewonnen wurden. Danach zeigten die verwendeten Proben ähnliche "Stengel-

körner", wie sie auch bestrahlte UO_2 -Proben aufweisen. Das zeigt, dass es mit dieser Methode möglich ist, gewisse thermische Bedingungen, die im Reaktor herrschen zu simulieren.

Despite the fact that in practice, fuel materials are subject to very large temperature gradients ($> 10^4$ °C/cm) no attempt has been made to determine the effect of such gradients on their thermal conductivities. Consequently a method was developed that permitted the measurement of the thermal conductivity of UO_2 over a large temperature range (300 °C $< T < 2000$ °C) with variable, controlled temperature gradients (30 °C/cm $< dT/dx < 5000$ °C/cm). The accuracy was a function of the temperature and temperature gradient varying between ± 3 to ± 8 %.

The measurements show that the thermal conductivity of UO_2 , K , is a function of the temperature and the temperature gradient. The dependence is reversible as long as a specimen develops no cracks. The change in elastic properties which result from the thermal stresses produced in a thermal gradient may be responsible for this behavior. Large thermal gradients can also be expected to disturb the uniformity of lattice vibrations.

The thermal conductivity exhibits a maximum at 1050 °C. Large temperature gradients can also be responsible for this phenomenon. It is possible to correlate this result with the zero point of the Seebeck coefficient, as measured by other experimenters, since the electronic contribution to the thermal conductivity can exhibit a maximum in this temperature range.

Measurements made in the high-temperature region (1200 °C $< T < 2000$ °C) with large temperature gradients (5000 °C/cm) show agreement with conductivity values measured in-pile. In this connection,

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

* Delegiert von Euratom, Brüssel.

the specimens employed exhibit columnar grains similar to those which appear in irradiated samples. This indicates that it is possible to simulate certain in-pile thermal conditions by this technique.

Actuellement on envisage l'emploi d'éléments combustibles devant être soumis à des gradients de température très élevés (de l'ordre de 10^4 °C/cm). Pourtant il n'existe guère de travaux traitant de l'influence du gradient de température sur la conductibilité thermique. Nous avons développé une méthode qui permet de mesurer la conductibilité thermique du dioxyde d'uranium pour des gradients de température variables et contrôlables dans un intervalle de température variable entre 300 °C et 2000 °C. La précision de la mesure de conductibilité varie de $\pm 3\%$ à $\pm 8\%$ suivant les valeurs du gradient et de la température. Les mesures indiquent que la conductibilité thermique K du dioxyde d'uranium est fonction de la température ainsi que du gradient de température. Le processus

1. Einleitung

Bei der Untersuchung thermophysikalischer Eigenschaften interessieren in Raumfahrt und Kerntechnik besonders hohe Temperaturen. In bestimmten Fällen können dabei extreme Temperaturgradienten (bis 10^4 °C/cm) auftreten. In Kernbrennstoffen liegen bei Reaktoren hoher Leistung, z.B. bei schnellen Brütern, die Gradienten zwischen 10^3 and 10^4 °C/cm. Es ist bisher noch nicht bekannt, wie sich solche Thermogradienten auf die Leitfähigkeit von Kernbrennstoffen auswirken. Es wurde deshalb ein Verfahren entwickelt, mit Hilfe dessen die thermische Leitfähigkeit des Urandioxid bei Temperaturen bis 2000 °C und kontrolliertem Temperaturgradienten bis 5000 °C/cm gemessen werden kann. Bei den meisten bisher verwendeten Apparaturen treten viel kleinere Thermogradienten auf.

2. Versuchsdurchführung

Das physikalische Prinzip besteht in einer modifizierten radialen Wärmeflussmessmethode. In zylindrischen Proben wird ein Wärmefluss von der Mittelachse zum Rand erzeugt¹⁾. Die integrierte Wärmeleitungsgleichung ergibt in

est réversible dans la mesure où l'échantillon n'est pas fissuré. Le phénomène peut s'expliquer par une variation des propriétés élastiques dues aux contraintes thermiques se produisant dans l'échantillon. — Il est aussi possible que le gradient de température très élevé influence la diffusion des phonons —.

A la température de 1050 °C la conductibilité thermique passe par un maximum. Ce maximum peut avoir une relation avec le point d'inversion de polarité du coefficient absolu de Seebeck. Comme la conductibilité due aux charges électriques passe par un maximum en ce point, le maximum observé peut s'expliquer par ce phénomène. Les résultats observés dans l'intervalle de 1200 °C à 2000 °C avec un gradient de température de 5000 °C/cm correspondent aux résultats obtenus par irradiation dans un réacteur.

Les échantillons maintenus dans ces conditions pendant une longue période montrent la formation de "grains basaltiques" généralement présents dans les échantillons irradiés. Ceci démontre que notre méthode représente une simulation satisfaisante des conditions thermiques dans un réacteur.

diesem Falle

$$K = \left[\frac{Q}{2\pi(T_2 - T_1)l} \right] \cdot \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right), \quad (1)$$

Q [W/cm] = erzeugte Wärme pro cm Stablänge;

K [W/cm \cdot C] = Wärmeleitfähigkeit des Probenmaterials;

T_2, T_1 [°C] = Temperaturen an den Radialbohrungen r_2 und r_1 ;

l [cm] = Länge.

Das Problem ist nun, eine Zylindergeometrie zu schaffen, die der Gl. (1) genügt, d.h. eine Geometrie ohne axialen Wärmefluss. Gleichzeitig müssen die Werte für den Wärmefluss und die Temperaturen an den Radialbohrungen, deren Lage genau bekannt sein muss, gemessen werden. Die Proben bestehen aus gesinterten Pellets (96 % TD, Durchmesser 0,98 cm, Verhältnis O/U $\geq 2,00$). Die Temperaturmessstellen und der zentrale Kanal für den Heizdraht in den Pellets wurden durch Ultraschallbohren erzeugt (Fig. 1). Die Notwendigkeit hoher Temperaturgradienten macht kleine Proben erforderlich, um zu grosse Temperaturdifferenzen zu vermeiden. Das ist notwendigerweise

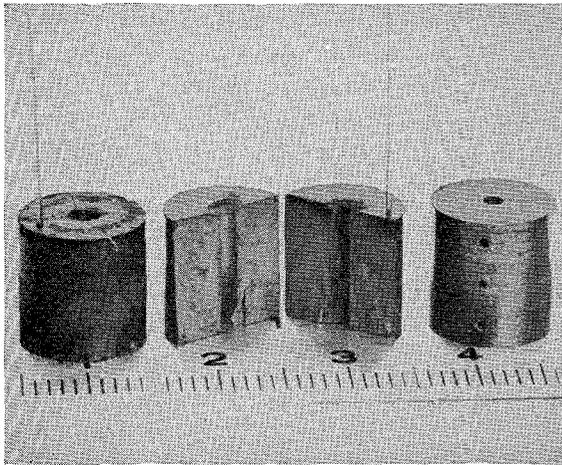


Fig. 1. Proben. Rechts, Probe vor der Behandlung. Mitte, durch hohe Thermospannungen im mittleren Temperaturbereich zerbrochene Probe. Links, durch hohe Thermospannungen im Hochtemperaturbereich angerissene Probe.

mit einem Verlust an Messgenauigkeit verbunden, hat aber den Vorteil der Einfachheit und bietet bei Urandioxid die Möglichkeit, Pellets aus der normalen Serienproduktion zu benutzen.

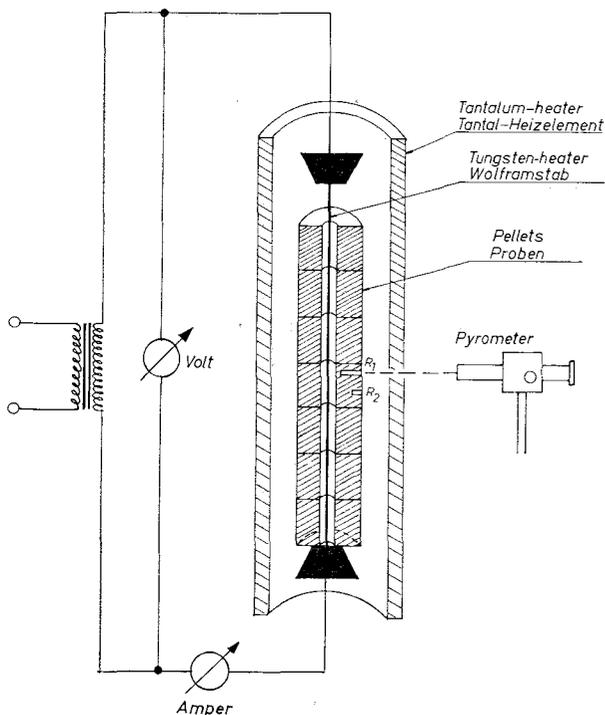


Fig. 2. Schematische Darstellung der Messmethode.

Gl. (1) ist dann erfüllt, wenn eine genügend lange Zone konstanter Temperatur in axialer Richtung erreicht wird. Dieser Bedingung kommt unsere Messanordnung nach (Fig. 2 und 3). Als Heizung wird ein durchgehender Wolframdraht anstelle eines zusammengesetzten Heizelements benutzt. Damit lassen sich sehr hohe Temperaturen (bis 3000°C) erreichen. Der äussere Heizzylinder dient dazu, die gewünschte Temperatur zu erreichen und den Wärmefluss an den beiden Enden zu korrigieren.

Durch Änderung der inneren und äusseren Heizleistung lässt sich der Temperaturgradient und das Temperaturniveau in weiten Grenzen einstellen. Das Temperaturprofil des inneren Heizdrahtes bei verschiedenem Leistungsniveau wird abgelesen und auf Temperaturgleichheit kontrolliert. Abweichungen an beiden Enden werden berücksichtigt. Alle Messungen werden unter Vakuum (10^{-5} mm Hg) ausgeführt, um Wärmeverluste durch Konvektion zu vermeiden.

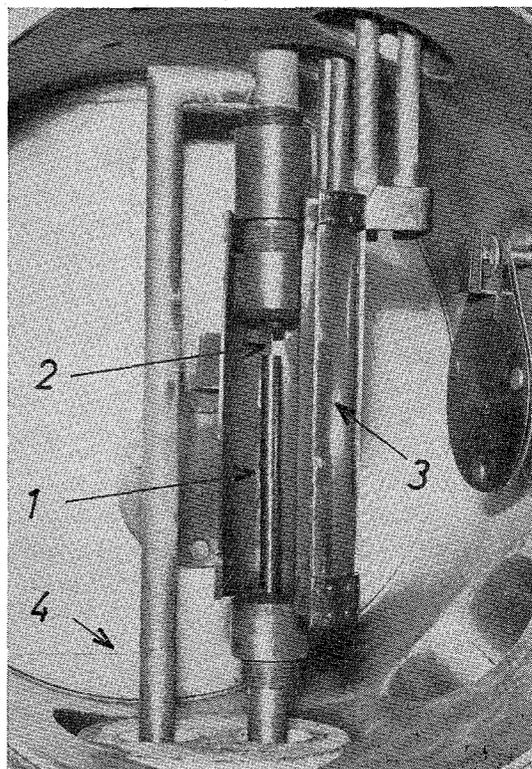


Fig. 3. Messanordnung; 1) Messprobe, 2) Wolfram Heizwiderstand, 3) äusseres Tantal-Heizelement, 4) Thermoelemente.

Wegen des Temperaturabfalles am Ende und wegen der Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes bei Wolfram ist die abgegebene Wärmemenge in der Mitte höher als der Mittelwert, der sich aus den elektrischen Messgrößen für den ganzen Stab ergibt. Um diese Tatsache in Betracht ziehen zu können, wird die Temperatur des Heizdrahtes in der Mitte pyrometrisch abgelesen und der spezifische Widerstand an dieser Stelle aus der Kurve – Widerstand gegen Temperatur – bei Wolfram ermittelt. Die erzeugte Wärme ist dann:

$$Q = I^2 R [\text{W/cm}], \quad (2)$$

$R [\Omega/\text{cm}]$ = Widerstand des Heizdrahtes bei 1 cm Länge.

I = Strom.

Dieser Wert wird kontrolliert, indem man den Wärmefluss auch aus den elektrischen Mittelwerten errechnet:

$$\bar{Q} = IV/l [\text{W/cm}], \quad (3)$$

V [V] = Spannungsabfall über die Stablänge 1;
 l [cm] = gesamte Heizstablänge.

Der Näherungswert \bar{Q} wird anhand des vorher ermittelten Temperaturprofils des Heizstabs korrigiert. Durch Vergleichen der beiden Werte Q und \bar{Q} kann sichergestellt werden, dass in den Pellets kein Spannungsabfall und im Heizdraht keine Querschnittveränderungen auftreten.

3. Fehlerabschätzung

Die Temperaturmessung durch Thermoelemente erlaubt zwar eine genauere Ablesung als beim Pyrometer, wegen ihrer relativen Grösse im Vergleich zur Probe führt sie jedoch zu grösseren Fehlern der Endgenauigkeit. Chromel-Alumel-Elemente in einem Mantel aus rostfreiem Stahl (Aussendurchmesser 0,33 mm; Einsatz bis 1000 °C) und ein Glühfadenpyrometer (über 800 °C) wurden für die Temperaturmessung eingesetzt. Die mit dem Glühfadenpyrometer erreichbare Messgenauigkeit [0,15 % und 0,13 % je nach Temperaturbereich nach ²⁾] wurde durch zwei Faktoren eingeschränkt,

nämlich durch die Tatsache, dass Uranoxid kein schwarzer Körper ist und durch die Absorption der Quarzfenster. Bei der Wellenlänge der Messung (6560 Å) liegt die spektrale Emissivität von Urandioxid [0,40 nach ³⁾] so, dass man eine schwarze Strahlung aus einem Loch mit dem Verhältnis Tiefe/Radius = 7 erhält. Dies gilt jedoch nur für Körper ohne thermischen Gradienten in der Lochachse ²⁾. Ist ein axialer Gradient vorhanden, so muss eine Korrektur angebracht werden. Diese Korrektur ist schwierig zu berechnen; man kann jedoch nach den Ergebnissen von Euler und Ludwig ²⁾ abschätzen, dass sie in unserem Fall klein ist (3,5 % der absoluten Temperatur und 0,3 % der Temperaturdifferenz), da die zwei Fehler sich kompensieren, wenn beide Messlöcher etwa gleiche Tiefe haben. Für die Absorption der Quarzfenster stand eine Eichkurve der Lieferfirma zur Verfügung. Sie wurden durch eine verschliessbare Blende vor Bedampfung geschützt und jeweils vor und nach jeder Messung kontrolliert.

Die mathematische Abschätzung von Genauigkeiten ergibt folgendes Bild:

Für die Messung der erzeugten Wärme Q erhält man aus Gl. 2

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \left\{ 2 \left(\frac{\Delta I}{I} \right)^2 + \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

$\Delta I/I \times 100 = 0,22$ % ist die Ablesegenauigkeit des Amperemeters,

$$R = \rho \times l/s, \quad (5)$$

$$\frac{\Delta R}{R} = \left(\frac{\Delta s}{s} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right)^2, \quad (6)$$

s = Querschnitt des Heizwiderstandes,
 ρ = spezifischer Widerstand von Wolfram,
 $l = 1$ cm = die gewählte Messlänge.

Setzt man typische Werte ein, so erhält man

$$\Delta Q/Q = 2 \text{ %}.$$

Für den prozentualen Fehler bei der Temperaturdifferenzmessung erhält man

$$\frac{\Delta(T_2 - T_1)}{T_2 - T_1} = \left[\frac{(\Delta T_2)^2 + (\Delta T_1)^2}{(T_2 - T_1)^2} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (7)$$

Setzt man hier typische Werte für das verwendete Pyrometer ein, so erhält man

$$\frac{\Delta(T_2 - T_1)}{T_2 - T_1} = 5\% \text{ bis } 0,5\%,$$

je nach der Wahl von $T_2 - T_1$. Hohe Temperaturgradienten erhöhen also die Genauigkeit. Bei der Verwendung von Thermoelementen erhält man entsprechend

$$\frac{\Delta(T_2 - T_1)}{T_2 - T_1} = 1,4\% \text{ bis } 14\%.$$

Auch die Radialbohrungen beeinflussen die Messgenauigkeit. Die Radien r_1 und r_2 , bei denen die Temperatur gemessen wird, werden mit einem Mikrometer auf $\pm 0,01$ mm genau bestimmt. Anwendung der Fehlerrechnung ergibt für den in der Leitfähigkeitsformel erscheinenden Logarithmus

$$\frac{\Delta \ln(r_2/r_1)}{\ln(r_2/r_1)} = \frac{\Delta(\ln r_2 - \ln r_1)}{\ln(r_2/r_1)} = \left[\frac{(\Delta r_2/r_2)^2 + (\Delta r_1/r_1)^2}{\ln(r_2/r_1)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Einsetzen von typischen Werten führt zu

$$\frac{\Delta \ln(r_2/r_1)}{\ln(r_2/r_1)} = 9\% \text{ für Pyrometer,}$$

$$\frac{\Delta \ln(r_2/r_1)}{\ln(r_2/r_1)} = 12,5\% \text{ für Thermoelemente.}$$

Schliesslich muss noch eine Fehlerquelle berücksichtigt werden: Da der Raum zwischen Wolframheizer und der Lochwandung nur 0,1 mm beträgt, ist es unmöglich, eine perfekte Konzentrität bei der Montage zu erreichen. Dies hat zur Folge, dass die Isothermen in der Probe keine Kreise sind sondern ellipsenähnliche Form haben. Diese Flussverzerrung ist schwierig abzuschätzen; daher wird die Wärmeleitfähigkeitsmessung in zwei verschiedenen Richtungen ausgeführt und die erhaltenen Werte werden gemittelt. Dabei erreicht man eine Reproduzierbarkeit von $\pm 5\%$, d.h. diese Fehlerquelle ist eliminiert. Anwendung der Fehlerrechnung unter Benutzung der oben angegebenen Werte (wobei durch $\sqrt{2}$ dividiert werden muss, da zwei voneinander unabhängige Messungen gemacht werden) führt auf

$$\Delta K/K = 6\% \text{ bis } 8\% \text{ für Pyrometer,}$$

$$\Delta K/K = 9\% \text{ bis } 15\% \text{ für Thermoelemente.}$$

4. Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse für stöchiometrisches Urandioxid (Verhältnis O/U $\geq 2,00$) sind in Fig. 4 dargestellt. Sie werden in drei Abschnitten, entsprechend drei verschiedenen Temperaturintervallen, diskutiert.

Im niederen Temperaturbereich (400 °C bis 900 °C; $\Delta T/\Delta x = 50\text{--}500$ °C/cm) wurden die

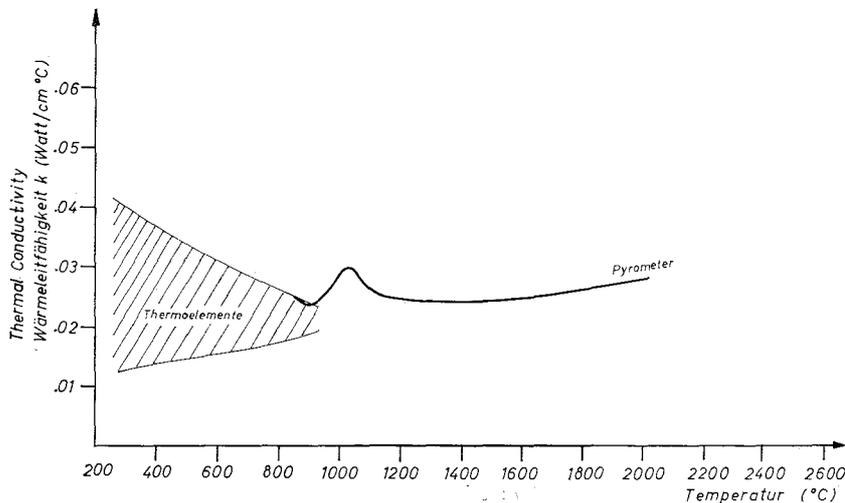


Fig. 4. Ergebnisse für stoichiometrisches Urandioxid (O/U $\geq 2,00$).

Temperaturmessungen mit Thermoelementen durchgeführt. Die Messpunkte (etwa 150) liegen nicht auf einer einzigen Kurve (Fig. 4). Obwohl die experimentelle Anordnung viele Male kontrolliert wurde, konnte keine Fehlerquelle festgestellt werden, die für die Streuung der Messwerte verantwortlich sein konnte. Daher wurden die Abweichungen mit den unterschiedlichen Temperaturgradienten in Zusammenhang gebracht. Verbindet man die bei einer festen Temperatur gemessenen Leitfähigkeitswerte miteinander, so ergeben sich vernünftige Kurven, womit der Zusammenhang zwischen Wärmeleitfähigkeit und Temperaturgradienten naheliegt (Fig. 5). Einige Punkte lagen sehr tief ($K \leq 0,01 \text{ W/cm} \cdot ^\circ\text{C}$).

Diese Werte waren an gerissenen Proben gemessen worden, wie nachträglich durch Augenschein oder metallografische Untersuchung festgestellt wurde. Andere Gefügeänderungen dürften in diesem Zusammenhang einen vernachlässigbar kleinen Einfluss haben.

Im mittleren Temperaturbereich (900°C bis 1200°C ; $\Delta T/\Delta x = 200\text{--}1000^\circ\text{C/cm}$) konnte deutlich ein Leitfähigkeitsmaximum (\sim bei 1050°C) festgestellt werden. Diese Erscheinung war reproduzierbar für verschiedene Proben gleichen Ursprungs. Die Temperaturmessungen wurden

in diesem Bereich pyrometrisch gemacht. Der Übergang zum Niedertemperaturbereich in dem mit Thermoelementen gemessen wurde, ist befriedigend, wenn man die Messgenauigkeit und die Störung des Wärmeflusses durch die Löcher berücksichtigt.

Die im Hochtemperaturbereich ($T > 1200^\circ\text{C}$; $\Delta T/\Delta x = 500\text{--}5000^\circ\text{C/cm}$) gemessene Wärmeleitfähigkeit steigt mit steigender Temperatur langsam an.

5. Diskussion und Schlussfolgerungen

Für den Niedertemperaturbereich ($400\text{--}900^\circ\text{C}$) unterstützen Experiment und theoretische Überlegung die Hypothese, dass die Wärmeleitfähigkeit vom angelegten Temperaturgradienten abhängt. Es besteht kein Zweifel, dass in diesem Temperaturbereich der Wärmetransport im Urantioxid durch Phononen erfolgt⁴⁾.

Eine Ursache für die Variation der Wärmeleitfähigkeit mit dem Gradienten mögen die höheren inneren Spannungen sein, die während des Experimentes in der Probe herrschen. Diese Spannungen sind so hoch, dass sie die Probe zerreißen können. Da die Kräfte, die für den Gitteraufbau verantwortlich sind, nicht ideal

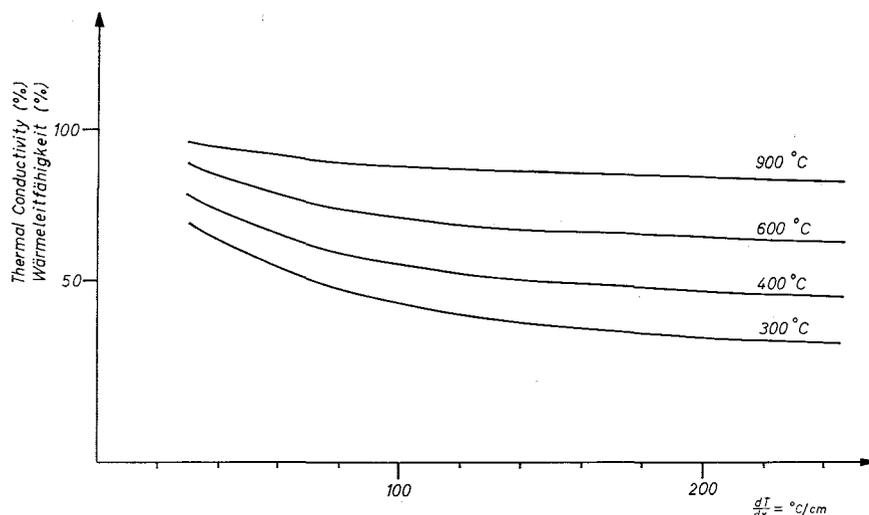


Fig. 5. Verminderung der gemessenen Wärmeleitfähigkeit in % mit steigendem dT/dx bei verschiedenen Temperaturen, gegenüber den Werten⁸⁾ bei $dT/dx \approx 0$ als 100 % angenommen.

elastisch sind, beeinflussen Spannungen die harmonische Oszillation der Wärmeschwingungen, was eine Reduktion der Wärmeleitfähigkeit zur Folge hat.

Dieser Effekt, der wahrscheinlich für den grössten Teil der beobachteten Änderungen verantwortlich ist, hängt in hohem Masse von der Geometrie der experimentellen Anordnung ab. Sein Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit sollte kleiner werden mit steigender Temperatur, weil die Spannungen durch Relaxationsvorgänge, d.h. Kriechprozesse abgebaut werden. Das ist in Übereinstimmung mit dem beobachteten Verhalten.

In letzter Zeit ⁵⁾ wurde auch für einige Kunststoffe eine Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von aufgebrachtten mechanischen Spannungen beobachtet.

Es sei noch angemerkt, dass prinzipiell der Temperaturgradient selbst nicht ohne Einfluss auf die Phononendiffusion bleiben dürfte. Die Steigerung des Temperaturgradienten bringt eine Änderung der Amplitude und der Frequenzverteilung der Phononen in Richtung des Wärmeflusses, die nur negative Effekte auf die Wärmeleitfähigkeit haben kann. Obwohl sich in unserem Fall aus der Struktur des gesinterten Urandioxides schliessen lässt, dass dieser Einfluss nur geringfügig sein kann, existiert eine Grenze der Unabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit vom Temperaturgradienten ¹²⁾.

Zur Bestätigung dieser Überlegungen wurde kontrolliert, ob der Effekt reversibel war. Es wurde festgestellt, dass durch Verminderung des Temperaturgradienten vorher gemessene Werte der Wärmeleitfähigkeit wieder eintraten, so lange die Probe intakt war. Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Zeit untersucht. Bei konstanter Leistung über lange Zeit (5–10 h), während der die Thermospannungen an den Thermoelementen durch Schreiber verfolgt wurden, blieb die Wärmeleitfähigkeit zunächst konstant. Später wurde sie unstetig. Verbunden mit dieser Unstetigkeit war eine Ausbildung von Rissen. Eine mögliche Erklärung dafür ist folgende: Risse senkrecht zur Richtung des Wärmeflusses

führen zu einer Abnahme, Risse parallel zu dieser Richtung zu einem Ansteigen der augenblicklichen Wärmeleitfähigkeit. Die Wirkung paralleler Risse führt zu einem Spannungsabbau in der Probe ohne Störung des gemessenen Wärmeflusses. Im Falle der Spannungsabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit könnte dies zu einer Erhöhung führen.

Es sei nochmals bemerkt, dass vier Thermolemente in der Messprobe die Isothermen verzerren, so dass die gemessenen Werte nicht absolut korrekt sind. Diese Fehlerquelle, die immer mit der Anwesenheit von Temperaturfühlern verbunden ist, wurde experimentell abgeschätzt. Unter Benutzung der Analogie Wärme-Elektrizität wurde die Spannungsverteilung auf einer elektrisch leitenden Papierscheibe gemessen, deren Geometrie dem Querschnitt einer Probe entsprach. Das Ergebnis war, dass diese Fehlerquelle nicht für den beobachteten Effekt verantwortlich sein kann.

Schliesslich wurde bei höheren Temperaturen (> 850 °C) kontrolliert, ob der Effekt auch bei Pyrometerablesung vorhanden war. Auch unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen des Pyrometers hatten höhere Temperaturgradienten niedrigere Werte der Wärmeleitfähigkeit zur Folge.

Abschliessend zum Niedertemperaturbereich sei erwähnt, dass das Fourier-Gesetz

$$Q = K S \Delta T / \Delta x, \quad (9)$$

mit S = Probenquerschnitt, eine phänomenologisch abgeleitete lineare Näherung ist. Es ist nicht erstaunlich, dass unter extremen Bedingungen mit dieser Näherung die Ergebnisse nicht zu erfassen sind.

Im mittleren Temperaturbereich wurde ein Maximum der Temperaturleitfähigkeit $\alpha = K/(cp)$ von Urandioxid zum erstenmal von Montgomery ⁶⁾ mit der sogenannten „Flash-Methode“ beobachtet. Die „Flash-Methode“ benutzt Wärmeimpulse, bei der sehr hohe lokale Temperaturgradienten auftreten können. Eine theoretische Voraussage wurde vorher durch de Halas ⁷⁾ gegeben. Die Tatsache jedoch, dass

das Maximum in den sehr genauen Messungen von McElroy u.a. ⁸⁾ nicht auftrat, legt es nahe, den Effekt mit dem Vorhandensein eines hohen Temperaturgradienten in Verbindung zu bringen. Eine mögliche Erklärung für den Effekt ist folgende: In Urantioxid findet ein Wechsel von der p- zur n-Leitung statt ($900\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Daher geht auch der Seebeck-Koeffizient von negativen zu positiven Werten über ^{9, 10)}. In diesem Temperaturbereich werden die Konzentrationen der positiven und negativen Ladungsträger gleich sein und es entsteht keine thermoelektrische Kraft. Dadurch ist es möglich, dass die Voraussetzungen für ein Maximum des elektrischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit gegeben sind. Allerdings ist dieser Punkt noch nicht völlig geklärt. Experimente mit Proben verschiedener Stöchiometrie und mit von aussen angelegten elektrischen Spannungen derselben Grössenordnung wie die thermoelektrischen Kraft, sind im Gange.

Im Hochtemperaturbereich gemessene Werte stimmen mit den im Reaktor erhaltenen überein ¹¹⁾. Die metallografische Beobachtung einer Probe, die viele Stunden in dem Wärmeleitfähigkeitsofen geglüht wurde, zeigt eine Struktur, die sehr ähnlich der einer bestrahlten Probe

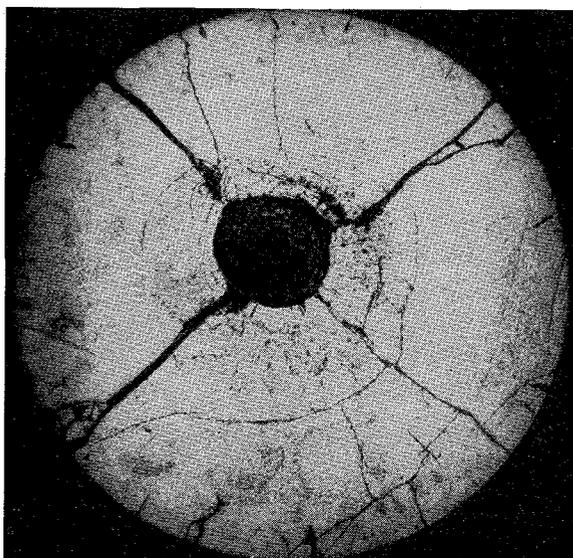


Fig. 6. Querschnitt einer Probe, die langfristig bei extrem hoher Temperatur und extrem hohem Temperaturgradienten geglüht wurde.

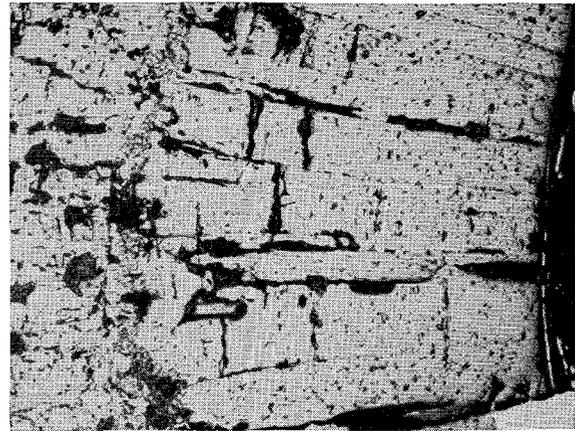


Fig. 7. Stengelkorn-Struktur bei Temperaturen über 2000°C und Thermogradienten von etwa 5000°C/cm .

ist (Fig. 6). Das beweist, dass die Methode anwendbar ist, um Reaktorbedingungen in thermischer Hinsicht zu simulieren. Bemerkenswert ist die Veränderung der Lage des Zentrallochs von der Mitte ausgehend durch den Transportmechanismus Verdampfung-Kondensation und die zu beobachtende Stengelkornbildung (Fig. 7).

In Fig. 8 ist der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit als Funktion des Temperaturgradienten schematisch aufgetragen. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Wärmeleitfähigkeit bei einem bestimmten Temperaturgradienten plötzlich steigt oder fällt, wird durch die Form und Lage der Risse in der Probe bestimmt.

Für aufschlussreiche Diskussionen und Gespräche möchte ich mich an dieser Stelle

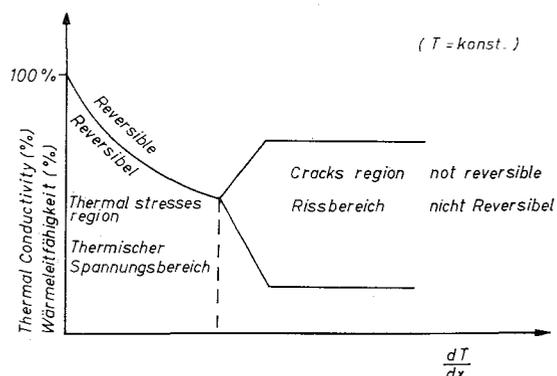


Fig. 8. Schematische Darstellung der Abhängigkeit von K zu dT/dx bei der von uns verwendeten Geometrie.

bedanken bei Dr. M. Dalle Donne, Dr. P. Giordano, Dr. W. Gläser, Dr. G. Ondracek, Dr. H. E. Schmidt, Dipl.-Ing. B. Schulz, Prof. F. Thümmler. Herr G. Reiser half bei der Durchführung und Auswertung der Experimente.

Literatur

- 1) R. W. Powel, Proc. Phys. Soc. (London) **51** (1939) 407
- 2) J. Euler and R. Ludwig, Arbeitsmethoden der optischen Pyrometrie (G. Braun, Karlsruhe, 1960)
- 3) J. Belle, Uranium dioxide (USAEC, 1961)
- 4) The thermal conductivity of uranium dioxide (IAEA, Wien, 1966)
- 5) M. Imber und M. L. Cohen, persönliche Mitteilung
- 6) M. H. Montgomery, HW-76303, Progress Report (1963)
- 7) D. R. de Halas, Nucleonics **21** (1963) 92
- 8) T. G. Godfrey, W. Fulkerson, T. G. Kollie, J. P. Moore und P. L. McElroy, ORNL - 3356 (1964)
- 9) J. R. MacEwan, A. Harvey, M. J. F. Notley und H. Maki, Trans. ANS. **8** (1965) 380
- 10) J. L. Bates, in: Symposium on Thermodynamics with emphasis on Nuclear Materials and Atomic Transport in Solids (IAEA, Wien, Juli, 1965)
- 11) M. F. Lyons, D. H. Coplin, T. J. Pashos und B. Weidenbaum, GEAP - 4624 (1964)
- 12) J. A. Krumhansl, Thermal conductivity of Solids, in Theory and fundamental research in heat transfer. Proc. ASME (New York, Nov. 1960, Pergamon Press, 1963)