

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

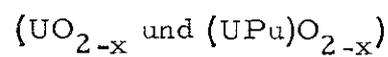
Februar 1967

Gesellschaft für Kernforschung M.B.H.
Zentrum für Material- und Festkörperforschung

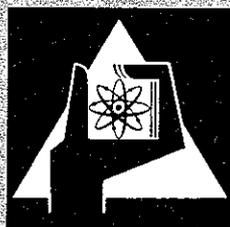
KFK 543

Institut für Material- und Festkörperforschung

Phasenbeziehungen, Herstellung und Eigenschaften von
unterstöchiometrischem, oxidischem Kernbrennstoff



F. Thümmeler, R. Theisen, E. Patrassi



**GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H.
KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt.

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor.

Gesellschaft für Kernforschung m. b. H.

Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Februar 1967

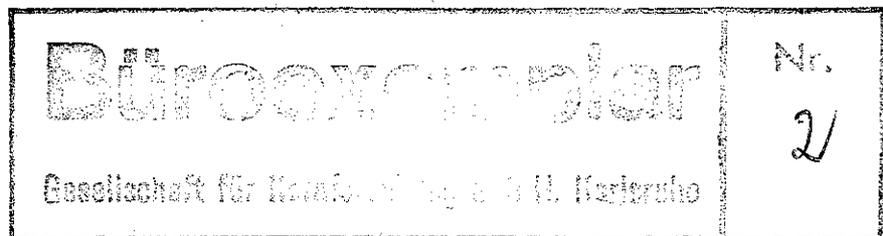
KFK-Nr. 543

Institut für Material- und Festkörperforschung

Phasenbeziehungen, Herstellung und Eigenschaften von
unterstöchiometrischem, oxidischem Kernbrennstoff
(UO_{2-x} und $(UPu)O_{2-x}$)^x

von

F. Thümmler, R. Theisen^{xx)}, E. Patrussi^{xx)}



Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

x) Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe, auf dem Gebiet der schnellen Reaktoren durchgeführt.

xx) Delegiert von EURATOM Brüssel

1. Allgemeines

Urandioxid kann je nach den angewandten Herstellungsbedingungen sowohl überstöchiometrisch (UO_{2+x}) als auch mit Sauerstoffdefizit (UO_{2-x}) auftreten. Bei der üblichen pulvermetallurgischen Fertigung von Pellets erhält man meist ein leicht überstöchiometrisches oder annähernd stöchiometrisches Produkt mit x -Werten von $\sim 0,02$ bis $0,05$ o.ä.. Zahlreiche, zum Teil schon ältere Untersuchungen sprechen dafür, daß im Hinblick auf das praktische Verhalten als Kernbrennstoff der überschüssige Sauerstoff möglichst gering gehalten werden soll ($x < 0,03$). Auch sind die im Bereich UO_{2+x} gültigen Phasenbeziehungen seit längerer Zeit bekannt, z.B. [1], [2], [3], wenn auch keineswegs in allen Details gesichert. Die Existenz eines UO_{2-x} ist hingegen erst vor einigen Jahren bemerkt worden [4]. Es ist im Gegensatz zum UO_{2+x} nur bei recht hohen Temperaturen (oberhalb 1600°C) erhältlich. Einige seiner Eigenschaften sind, wie später ausgeführt wird, günstiger als die des stöchiometrischen UO_2 .

Beim Plutoniumoxid ist während der Sinterung in reduzierender oder inerter Atmosphäre die Tendenz zum unterstöchiometrischen Produkt schon bei niedrigen Temperaturen vorhanden, wie aus dem Phasendiagramm Pu-O [5], d. h. dem darin erkennbaren Homogenitätsgebiet und dem eutektoiden Zerfall von PuO_{2-x} in PuO_2 (genauer $\text{PuO}_{1,98}$) und Pu_2O_3 [5], [6] zu entnehmen ist. Das Auftreten unterstöchiometrischen Oxides bzw. niederer Oxide geht außerdem aus verschiedenen Arbeiten über die Herstellung

gesinterter Pellets hervor, z. B. [7], [8]. Somit liegt nahe, daß auch UO_2 - PuO_2 -Mischoxide bei reduzierender Wärmebehandlung in Abhängigkeit vom PuO_2 -Gehalt mehr oder weniger leicht mit Sauerstoffdefizit auftreten, wie auch mehrfach festgestellt worden ist (s.u.).

2. Zustandsdiagramme im System (U-Pu-O)

2.1 System U-UO₂

Auch bei den neueren Untersuchungen (9-12, 14, 14a) werden für das Gleichgewichtsdiagramm in dem Gebiet zwischen metallischem Uran und UO₂ deutlich unterschiedliche experimentelle Ergebnisse angegeben. Während Blum [9] et al. eine vollkommene Löslichkeit von flüssigem Uran und Urandioxid vertreten, besteht grundsätzliche Einigkeit zwischen Martin und Edwards [10], Ackermann et al. [11] und Bates [12] über die Existenz einer hochtemperaturbeständigen unterstöchiometrischen UO_{2-x} Phase und die Abwesenheit einer zwischen dem U und UO_{2-x} liegenden Verbindung entsprechend z. B. dem in der Gasphase massenspektrometrisch eindeutig festgestellten UO^x). Über die technologisch wichtige Soliduslinie des UO_{2-x} werden je nach Untersuchungsmethode folgende Werte gefunden.

	T °C	O/U Verhältnis	T °C	O/U Verhältnis
Rothwell [14]	2100	1,97	--	--
Bates [12]	2100	1,80	2400	1,78
Edwards, Martin [10]	2100	1,82	2400	1,62
Ackermann [11]	2100	1,84	--	--
Aitken u.a. [14a]	--	--	2400	1,88
eigene Messungen	2100	1,85	2400	1,78

x) UO ist, stabilisiert mit C oder/und N, auch in massiver Form bekannt, nicht jedoch reines UO [13].

In [10], [12],[14] wurden unter Schutzgas Gleichgewichtsschmelzen zwischen einem UO_2 -Tiegel und metallischem Uran hergestellt, die man anschließend metallografisch und gravimetrisch auswertete. Das wahre O/U-Verhältnis kann bei dieser Methode ggf. durch ein Eindringen der uranreichen, flüssigen Phase durch die Mikrorisse und Korngrenzen des UO_2 -Tiegels verfälscht sein. In [14a] arbeitete man im Rheniumtiegel oder mit freihängenden Proben, wobei, wenigsten im letzten Fall, dieser Nachteil vermieden wird.

Die in [11] bis zu Temperaturen von $2100^\circ C$ benutzte Methode, bei der die Reduktion von UO_2 durch dampfförmig entstehendes UO erfolgt, vermeidet ebenfalls diesen Effekt. Diese Ergebnisse sind in sehr guter Übereinstimmung mit den ersten eigenen Werten, die durch Diffusion von metallischem Uran in UO_2 und anschließender Löslichkeitsgrenzbestimmung mit der Mikrosonde erhalten wurden. Bei einer Diffusionsbehandlung bei $2400^\circ C$ wurde die Gleichgewichtskonzentration mit $O/U = 1,78$ erheblich abweichend von der korrespondierenden Urankonzentration in [10] ($O/U = 1,62$) ermittelt. Es ist allerdings auch möglich, daß die unterschiedlichen Ergebnisse auf Grund verschiedener Sauerstoffpartialdrucke im Schutzgas erhalten wurden.

Die aus metallischen Uran- und UO_2 -Pulvern im direkten Stromdurchgang geschmolzenen zweiphasigen Gemische (Bild 1) mit O/U-Verhältnissen zwischen 1,65 - 2,01 wurden bei der jeweils zu erwartenden Gleichgewichtstemperatur bei 400 Torr Argon und bei Temperaturen zwischen $1600^\circ C$ und $2450^\circ C$ während 3 Stunden geglüht. Durch Abschmelzen der Aufhänge-

vorrichtung und sofortiges Abschrecken der Proben im Ölbad. wurde bei den größten realisierbaren Abkühlgeschwindigkeiten ein Gefüge erhalten (Bild 2), das metallographisch wesentlich weniger und kleinere Uraneinschlüsse zeigt. Es besteht kaum Zweifel, daß bei der Wärmebehandlung eine weitgehende Lösung der Ausscheidungen erfolgte, jedoch erscheint der metallographische Befund allein noch nicht ausreichend zur Beantwortung der Frage, ob die Hochtemperaturphase UO_{2-x} tatsächlich bis Raumtemperatur mit nennenswertem x erhalten blieb. Gitterkonstantenmessungen hierzu sind im Gange.

Die Ergebnisse dieser beiden Untersuchungsreihen werden in Bild 3 zusammen mit den Literaturangaben zur Darstellung des Zustandsbildes U- UO_2 verwendet. Die O/U-Verhältnisse wurden thermogravimetrisch nach der Oxidations-Reduktionsmethode ermittelt.

2.2 System Pu-O

Pu^{IV} ist die höchste Oxidationsstufe von Plutonium im Gegensatz zum Uran, das bis zum U^{VI} oxidiert. Das vollständige Phasendiagramm (Bild 4) wurde von Chikalla u.a. [5] aufgestellt und im wesentlichen durch Untersuchungen von Gardner [15], Sari, Benedict und Blank [18] bestätigt.

Bei Plutoniumoxid liegt eine echte Unterstöchiometrie vor, d. h. bis zu O/Pu-Verhältnissen von ca. 1,98 tritt eine bis

zur Raumtemperatur beständige, homogene Phase auf. Bei niedrigeren O/Pu-Verhältnissen tritt ein eutektoider Zerfall in $\text{PuO}_{1,98}$ und $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ auf. Die entsprechende Temperatur ist aus Bild 4 mit ca. 300°C abzulesen, während Cina [6] hierfür 650°C angibt.

2.3 Ternäres System U-Pu-O im unterstöchiometrischen Bereich

Sowohl UO_2 wie auch PuO_2 behalten bis zu ihrem jeweiligen Schmelzpunkt ein kubischflächenzentriertes Fluoritgitter bei. Für stöchiometrische Mischoxide wurde für den gesamten Konzentrationsbereich eine vollständige Löslichkeit gefunden. Die durch Röntgenuntersuchungen ermittelten Gitterparameter folgen streng dem linearen Vegard'schen Verlauf, so daß auf diese Weise beim stöchiometrischen Mischoxid die chemische Zusammensetzung aus den Gitterparametern errechnet werden kann [41]. Auch beim unterstöchiometrischen Mischoxid liegt zumindest auf der Geraden $\text{UO}_2\text{-}\alpha\text{ Pu}_2\text{O}_3$ eine weitgehende Löslichkeit vor, nach [17], [18] zwischen 0 und 30 Mol-% Pu. In diesem Bereich folgen die Gitterparameter ebenfalls einer Vegard-Geraden (Bild 5). Bei höheren Pu-Anteilen wird eine Disproportionierung in $(\text{UPu})\text{O}_{2-x}$ und $(\text{UPu})\text{O}_{2,00}$ vermutet. Diese Ergebnisse sind allerdings nicht im Einklang mit experimentellen Daten von Brett [19] und Dean [20], die auf Grund der gefundenen Diskontinuität der Gitterparameter auf die Bildung einer pseudobinären Phase im System $\text{UO}_2\text{-Pu}_2\text{O}_3$ schließen.

Die beschriebene Ausdehnung des einphasigen Bereiches bzw. das Fehlen einer metallischen Phase ist für einen evtl. Einsatz des unterstöchiometrischen Mischoxides von ausschlaggebender Bedeutung. Das Auftreten metallischen Urans oder Plutoniums ist somit auch unter Reaktorbedingungen praktisch auszuschließen, sofern nicht im Zentrum des Pellets eine extreme Sauerstoffverarmung auftritt.

3. Herstellung von UO_{2-x} und $(UPu)O_{2-x}$

3.1 Wärmebehandlung im festen Zustand

Es wird übereinstimmend festgestellt [14], [22-25], daß zur Erzielung einer UO_{2-x} Phase aus UO_2 Temperaturen über $1600^\circ C$ bei niedrigerem Sauerstoffpartikeldruck erforderlich sind. Zum Umsatz größerer Mengen und zur Einstellung eines nennenswerten x nach der Gleichung $UO_2 \rightarrow UO_{2-x} + xO_2$ sind Temperaturen über $1800^\circ C$ nötig, wobei es jedoch zweifelhaft erscheint, ob unter solchen Bedingungen bereits eine Herstellung in präparativem Maßstab erfolgen kann. Sicherlich existieren aber Bedingungen, unter denen dies möglich ist. In [24] ließ man die Reaktion unter Zusatz von metallischem Uran ablaufen und benutzte Temperaturen bis $2500^\circ C$. In jedem Falle wird das entstandene Produkt bei normaler Abkühlung infolge Auftretens metallischen Urans zweiphasig, abgesehen vielleicht von sehr geringen x -Werten um 0,01.

Arbeiten über die gezielte Herstellung eines unsterstöchiometrischen Uran-Plutonium-Mischoxides ($U:Pu = 80:20$) werden z. B. in [26] beschrieben. Gemeinsame Fällungen aus Nitratlösungen wurden bei $750^\circ C$ in He-6 % H_2 -Atmosphäre kalzinieren, die Pulver gepreßt und bei $1600^\circ C$ während drei Stunden unter trockenem Schutzgas derselben Zusammensetzung gesintert. Die Pellet-Dichten lagen zwischen 95

und 98 % bei einem O:Me-Verhältnis von 1,968 - 1,973. Auch aus den Arbeiten zum Phasendiagramm U-Pu-O geht die relativ einfache Herstellbarkeit auch stärker unterstöchiometrischer Produkte hervor. So sind Zusammensetzungen zwischen $(U_{0,95} Pu_{0,05})O_{1,98}$ und $(U_{0,70} Pu_{0,30})O_{1,88}$ aus UO_2 - PuO_2 -Mischungen (gemeinsame Fällung und Glühung) durch Reduktion in reinem Wasserstoff bei $1450^\circ C$ während 12 Std. erhältlich [18, 19]. Sie bleiben nach raschem, wahrscheinlich auch nach langsamem Abkühlen bei $Pu < 0,2$ einphasig, bei $Pu = 0,2$ und $0,3$ wird eine zweite kubische, offenbar annähernd stöchiometrische $(UPu)O_2$ -Phase beobachtet; U- oder Pu-Metall wurde nicht festgestellt. Die hergestellten Zusammensetzungen liegen unter stark reduzierten Bedingungen (trockener Wasserstoff) auf der Geraden UO_2 - Pu_2O_3 (genauer UO_2 - $PuO_{1,61}$) und entsprechen der Formel $U_{(1-y)} Pu_y O_{(2-0,39 y)}$. Bei der Herstellung von Pellets gleicher Zusammensetzung wurden beim Sintern in N_2 mit 8 % H_2 mit Wasserdampfgehalten < 100 ppm bei $1550^\circ C$ während 3 Std. Me/O-Gehalte von 1,98 - 1,99 erhalten. Hierbei entstanden jedoch keine homogenen Mischkristalle, trotz Anwendung des Verfahrens der gemeinsamen Fällung. Wahrscheinlich trifft dies auch für [26] zu.

Es überrascht deshalb nicht, daß UO_2 - PuO_2 -Brennstoffe, die aus Mischungen fertiger Oxidpulver gepreßt und gesintert wurden, sehr starke Inhomogenitäten zeigen. Dies geht z.B. aus Bild 6 hervor. Hier liegt das PuO_2 größtenteils als unveränderte Partikel vor, die nur an ihren Randzonen eine Mischkristallbildung zeigen. Das Konzept eines unterstöchiometrischen Kernbrennstoffes sollte jedoch mit einer zumindest weitgehenden Mischkristallbildung gekoppelt sein,

da einerseits das (metallfreie!) MeO_{2-x} beim Urandioxid viel schwieriger oder gar nicht zu erreichen ist als beim Uran-Plutoniumoxid-Mischkristall, zum anderen die unten noch zu beschreibenden Vorteile dieses Konzeptes nicht nur bei einem kleinen Teil des Gefüges zum Tragen kommen soll, sondern möglichst beim gesamten Brennstoff. Somit wären bei der Herstellung des Brennstoffes aus gemischten Oxiden im Hinblick auf ein unterstöchiometrisches Produkt eine wesentlich höhere Sintertemperatur als z. B. 1400°C oder lange Sinterzeiten mit solchen oder auch höheren Temperaturen erforderlich, falls man das Sauerstoffdefizit durch reduzierende Behandlung erreichen will. Von Bedeutung in diesem Zusammenhang ist auch die Tatsache, daß unter stark reduzierenden Bedingungen (Wasserstoff) die Homogenisierungsgeschwindigkeit als wesentlich geringer festgestellt wurde als in leicht oxidierender Atmosphäre (CO_2) [27].

3.2. Schmelzen im Lichtbogen

Bereits 1960 wurde gefunden [4], daß beim Lichtbogenschmelzen von Urandioxid in Inertgas mittels Wolframelektroden ein Sauerstoffverlust auftritt, der nach längerem Schmelzen bis $\text{UO}_{1,86}$ führt. Im Produkt wurde freies Uran röntgenographisch festgestellt. In [27a] wurde das Verfahren zur Herstellung von geschmolzenem UO_2 im technologischen Maßstab entwickelt; Pulverförmiges UO_2 wird in einer Schicht

von 3 - 4 mm Dicke auf einer Drehscheibe in H_2 Atmosphäre langsam unter einem Lichtbogen hinweggeführt und anschließend auf einem Rüttelsieb vom ungeschmolzenen Anteil getrennt. Bei Einhaltung definierter Bedingungen lagen die Wolframverunreinigungen des Pulvers stets unterhalb 50 ppm, das O/U-Verhältnis meist zwischen 1,97 und 1,99. Freies Uran wurde nicht gefunden. Die Ausbeute betrug ca. 1 kg geschmolzenes Produkt pro Stunde. Sicherlich kann das O/U-Verhältnis durch Veränderung der Verweilzeit im Lichtbogen in gewissen Grenzen eingestellt werden. Nachteilig bei diesem Verfahren sind die hohen Verdampfungsraten mit den dadurch möglichen Störungen.

Beim Plutoniumoxid tritt erwartungsgemäß eine raschere und weitergehende Reduktion auf [28]. Somit sollten auch UO_2 - PuO_2 -Mischungen durch Lichtbogenschmelzen unterstöchiometrisch zu erhalten sein. Unter Argonschutzgas wurden Mischoxide aus kaltgepreßten Pulvermischungen mit Dichten $> 99\%$ d. Th. erhalten [29], [30]. Besonders bei PuO_2 -reichen Ausgangsmischungen wird das geschmolzene Produkt als merklich unterstöchiometrisch angegeben. Die Homogenität ist nicht näher untersucht worden.

3.3 Schmelzen im direkten Stromdurchgang

Das Schmelzen von Urandioxid im technologischen Maßstab im direkten Stromfluß unter Inertgas, speziell in Argon ist in [27], [31], [32] beschrieben. Hiernach werden mit einer UO_2 -Pulverschüttung umgebene Pellets von ca. 100mm Durch-

messer und 90 mm Höhe, ggf. mehrere übereinander, zwischen wassergeglühten Graphitelektroden im Graphittiegel langsam aufgeheizt und teilweise geschmolzen. Das Verfahren liefert ein sehr dichtes, grobkörniges Schmelzgut. Die analoge Behandlung von UO_2 -Mischpellets, bei denen das Uran in Form feiner Späne eingebracht wird, führt zu unterstöchiometrischen Produkten [33], wobei wegen der uneinheitlichen Temperaturverteilung in der Charge die radiale Uranverteilung nicht homogen ist. Der technische Verfahrensablauf unterscheidet sich nur unwesentlich von dem zur Herstellung eines stöchiometrischen Produktes [34]. Die verwendete Anlage zeigt Bild 7. Das bei den in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen verwendete UO_{2-x} wurde auf diesem Wege gewonnen. Bei verschiedenen 10 kg-Chargen wurden O/U-Verhältnisse $> 1,65$ im Zentrum der Proben ermittelt; die genauere, radiale Uranverteilung ist nicht bekannt. Für eine weitere Verwendung ist jeweils die zentrale Zone von ca. 1,5 kg herauspräpariert worden. An den Korngrenzen der Kristalle finden sich annähernd sphärische Uraneinschlüsse von geringem Durchmesser (z.B. ca. 10 μm , vgl. Bild 1), die durch quantitative Mikroanalyse mittels der U_{MB} -Linie bei einer primären Elektronenbeschleunigung von nur 10 KV (Eindringvermögen $< 1 \mu m$) als metallisches, reines Uran identifiziert wurden. Die Größe der Einschlüsse vergrößert sich auch nach wiederholten Temperaturzyklen zwischen 1200°C und 2000°C nicht, was als Nachweis für Lösungs- und Wiederausscheidungs Vorgänge unter den angewandten Bedingungen angesehen werden kann.

Es ist wahrscheinlich, daß dieses Verfahren technologisch befriedigend ausgebaut werden kann, etwa im Hinblick auf ein einheitlicheres O/U-Verhältnis im Schmelzkörper. Zudem sollte es auch auf $(U\ Pu)O_{2-x}$ übertragbar sein, möglicherweise sogar ohne Metallzusatz. Ob es (einschließlich einer Umarbeitung zu Pellets) gegenüber der gezielten, reduzierenden Sinterung konkurrenzfähig sein könnte, erscheint zweifelhaft. Das Verfahren böte aber die Möglichkeit einer technologischen Herstellung von unterstöchiometrischen Grobpulvern für die Vibrationsverdichtung.

4. Wärmeleitfähigkeit

4.1 Theorie

Die Wärme kann in den Oxiden durch verschiedene Mechanismen transportiert werden, von denen die wichtigsten sind:

- a) Gitterschwingungen (Phononen)
- b) elektrische Ladungsträger
- c) thermische Strahlung

Außerdem können z. B. Verdampfungs- und Kondensationsvorgänge zur Wärmeübertragung beitragen.

ad a)

Wenn die Kräfte zwischen den Gitterbausteinen vollkommen elastisch wären, würden alle Bausteine in Resonanz schwingen, was den thermischen Widerstand Null zur Folge hätte. In Wirklichkeit sind die Schwingungen nicht harmonisch, so daß eine Streuung der Schwingungen und damit ein thermischer Widerstand resultiert. Somit wird durch alle Faktoren, die die Harmonizität der Schwingungen verringern, auch die Wärmeleitfähigkeit reduziert. Zu diesen Faktoren gehören z. B. eine Temperaturerhöhung im Festkörper (weil dadurch die Amplitude der Schwingungen vergrößert wird), die Stöchiometrie, die die Konzentration von Sauerstoffatomen auf Zwischengitterplätzen bestimmt, und die Gitterfehlstellen nach Neutronenbestrahlung.

Im Temperaturbereich, in dem die Phononen maßgeblich für die Wärmeleitung verantwortlich sind, gilt nach der

Theorie die Gleichung $K_{Ph} = \frac{1}{A + BT}$ für kleine Temperaturgradienten. Sie ist näherungsweise durch das Experiment bestätigt. Dieser Temperaturbereich liegt für UO_2 (95 % T.D.) zwischen 20 und 1300°C mit den Werten $A = 11 \text{ cm } ^\circ\text{C}/\text{W}$ und $B = 0,0223 \text{ cm}/\text{W}$ [35].

ad b)

Oberhalb von 1000°C wird der elektrische Anteil nicht mehr als vernachlässigbar klein angenommen. Der Anteil durch elektrische Ladungsträger K_{el} ist beim UO_2 sowohl durch Elektronen als auch durch Defekt-Elektronen bestimmt. Er nimmt dann die Form [36] an:

$$K_{el} = 2 T \frac{k^2}{e^2} \sigma \left[1 + \frac{2\sigma_n \sigma_p}{\sigma^2} \left(2 + \frac{E_g}{2KT} \right)^2 \right]$$

k = Boltzmann Konstante

e = Elementarladung

σ_n = spez. elektrische Leitfähigkeit durch Elektronen

σ_p = spez. elektrische Leitfähigkeit durch Elektronenleerstellen

σ = gesamte spez. elektrische Leitfähigkeit

E_g = Anregungsenergie

Durch diese Gleichung errechnet sich ein Anteil von $K_{el} = 0,020 \text{ W/cm } ^\circ\text{C}$ bei 2000°C und $K_{el} = 0,050 \text{ W/cm } ^\circ\text{C}$ bei 2500°C. Diese Werte sind aber nur dann exakt, wenn das Bändermodell auf UO_2 anwendbar ist und die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit richtig sind [12].

ad c)

Der Strahlungsanteil wird rechnerisch durch die Gleichung:

$$K_{St} = \frac{16 \sigma n^2 T^3}{3 \alpha}$$

wiedergegeben [37]. Darin bedeuten:

- σ = Boltzmann-Konstante
- α = Absorptionskoeffizient
- n = Brechungsindex
- T = Temperatur in $^{\circ}\text{K}$

Um diese Gleichung anwenden zu können, muß man aber n und α als Funktion der Temperatur, der Stöchiometrie, der Zusammensetzung und Korngröße kennen.

4.2 Meßwerte

4.2.1 UO₂

Bis 1200°C ist $K = K_{Ph}$ gut durch genaue Labormessungen [38] bekannt. Oberhalb dieser Temperatur sind Laborergebnisse nicht mehr so genau. Zur Zeit ist noch die Frage offen, ob die Wärmeleitfähigkeit von UO_2 über 1500°C wieder steigt oder ob der Wert annähernd konstant bleibt; zumindest sind die Bedingungen nicht bekannt, unter denen K die eine oder andere Tendenz hat [38a,b,c,d]. Da die theoretischen Grundlagen bei sehr hohen Temperaturen noch zu unsicher sind, ist es gerechtfertigt, einen Grenzwert von $0,035 \text{ W/cm } ^{\circ}\text{C}$

beim Schmelzpunkt anzunehmen. Für praktische Zwecke wird ein Mittelwert von $0,028 \text{ W/cm}^\circ\text{C}$ zwischen 500 und 2800°C empfohlen.

4.2.2 UO_{2-x}

Theoretisch bestehen mehrere Gründe, um zumindest für einphasiges UO_{2-x} eine höhere Wärmeleitfähigkeit zu erwarten. Diese sind:

- a) Vergrößerung der Gitterkonstanten und geringerer Anteil an Sauerstoffzwischenlückenatomen ^x), weil damit eine höhere freie Weglänge der Phononen vorliegt.
- b) Steigerung der Elektronenkonzentration durch freie Valenzen der Uranatome.

Experimentelle Ergebnisse von Hetzler [39], May u.a. [40], Zebroski [41] sowie eigene Ergebnisse (Bild 12) zeigen jedoch auch ein höheres K für zweiphasiges UO_{2-x}. Die Gründe hierfür sind mit Hilfe des Modelles eines rein heterogenen Systems nicht zu erklären; denn z. B. die Zugabe derselben Menge Molybdän anstelle von Uran ergibt wohl nicht die gleiche Erhöhung der Leitfähigkeit [42]. Möglicherweise kommt diese entweder durch eine geringe Löslichkeit auch bei niedriger Temperatur zustande oder aber durch die Ausbildung einer besonderen Verteilungsform des Urans. Für die erste Möglichkeit

x) Nach [38e] können sich auch beim UO_{2,00} nicht alle Sauerstoffatome auf "normalen" Gitterplätzen, sondern teilweise auch im Zwischengitter befinden.

sprechen Messungen des Seebeck-Koeffizienten, der nach Glühung von stöchiometrischem UO_2 bei 1800°C und Abkühlung auf Raumtemperatur nicht mehr positive (p-Leitung), sondern negative Werte (n-Leitung, Metallüberschuß) aufweist [58]. Die Ergebnisse widersprechen nicht der Feststellung in [59] und [60], daß $\text{UO}_{1,97}$ und UO_2 bei 60°C die gleiche Leitfähigkeit zeigen, da die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Temperaturen stets höher liegen; vgl. auch Bild 12.

4.2.3 $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$

Theoretisch ist zu erwarten, daß der Anteil der Wärmeleitfähigkeit durch Phononen in realen festen Lösungen geringer ist als in den reinen Komponenten, weil ihre Schwingungsfrequenzen verschieden sind. Experimentell ist dies bei $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ jedoch nicht bestätigt, wahrscheinlich ist der Massenunterschied zwischen U und Pu zu gering. Die vorhandenen Ergebnisse zeigen sowohl geringere [41], [43] als auch höhere Wärmeleitfähigkeit des Mischoxides verglichen mit UO_2 [44], auch sind keine großen Differenzen zum UO_2 gemessen worden [45]. Aus diesem Grunde ist es sinnvoll, als erste Näherung die Meßwerte des reinen UO_2 zu benutzen.

4.2.4 $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$

Die wenigen vorliegenden Experimente liefern einander widersprechende Ergebnisse. Entsprechend den Werten für das unterstöchiometrische UO_2 erwartet man allgemein auch für das unterstöchiometrische Mischoxid größere Werte für die Wärme-

leitfähigkeit. Die bisher gemessenen Werte ergaben aber auch das Gegenteil [41]. Da der Transportmechanismus im Mischoxid bislang ungeklärt ist, kann man keine Entscheidung treffen, welche Messungen den wirklichen Verhältnissen am nächsten kommen. Vergleichsmessungen von $(U_{Pu})O_{2,00}$ und $(U_{Pu})O_{2-x}$ wären hier von großem Nutzen. Es scheint aber sicher, daß unter Bestrahlung sowohl UO_{2-x} und $(U,Pu)O_{2-x}$ eine bessere integrale Wärmeleitfähigkeit aufweisen [46], [47] (s.u.).

5. Verträglichkeitsuntersuchungen

Das Verträglichkeitsverhalten von oxidischen Brennstoffen mit Hüllmaterialien, hochtemperaturbeständigen Thermoelementmaterialien und porösen Isolierpellets, wie sie als spaltgasdurchlässige Abschlußpellets zur Lokalisierung von vibrierendem Brennstoff vorgesehen werden, wird stark von der Stöchiometrie beeinflusst.

Die eigenen Untersuchungen sowie verschiedene in der Literatur oft nicht übereinstimmende Befunde werden im folgenden zusammengefaßt:

5.1 Mit ferritischen und austenitischen Stählen

Die folgende Tabelle zeigt deutlich den Einfluß der Stöchiometrie des Uranoxides auf die Verträglichkeit mit austenitischen und ferritischen Stählen. Wie vorausgesehen war, bewirken die im Durchmesser zwar nur 2 - 10 µm großen, metallischen Uranausscheidungen eine ähnliche Diffusions- bzw. Reaktionszone wie bei metallischen Uranbrennelementen (Bild 8,9).

Hingegen ist bei homogenen $(U,Ce)O_{2-x}$ und $(U,Pu)O_2$ Mischoxiden keine meßbare Interdiffusion bis 1200°C zu erwarten. Lediglich bei Stählen mit höheren Si-Gehalten wurde ein selektives Eindringen in das Mischoxid festgestellt [48].

x) CeO_2 wird gelegentlich zur Simulation von PuO_2 benutzt.

Tabell

Refere

eigene
Versuc

eigene
Versuc

eigene
Versuc

eigene
Versuc

eigene
Versu

eigene
Versu

eigene
Versu

eigene
Versu

[48]

Tabelle 1: Verträglichkeit von stöchiometrischem und unterstöchiometrischem Oxid und Stählen

Referenzen	Brennstoff	Stahl	Temperatur °C	Dauer h	Reaktion
eigene Versuche	UO _{2,008}	St 35	1200	8	keine Reaktion
eigene Versuche	UO _{1,80}	St 35	1200	4	3,4 mm starke zweiphasige Reaktionszone; uranreiche Phase mit 86% U und eisenreicher Phase 45 Gew.%, Bild 9
eigene Versuche	UO _{1,8}	St 35	750	20	geringe Interdiffusion mit UFe ₆ -Phase
eigene Versuche	(U,Ce)O _{1,85}	St. 35	1200	4	leicht anhaftend, keine meßbare Interdiffusion
eigene Versuche	UO _{2,008}	X6 Cr Ni Nb-16/13	1200	8	Leichtes Anhaften, aber keine meßbare Interdiffusion
eigene Versuche	UO _{1,8}	Cr Ni Nb 16/13	1200	4	heftige, mehrphasige Reaktion von Cr, Ni, Fe und Si mit Uran. Reaktionszone 2,8 mm
eigene Versuche	UO _{1,8}	Cr Ni Nb 16/13	750	20	leichte Reaktion von Si und Fe mit Uran
eigene Versuche	(U,Ce)O _{1,85}	id.	1200	8	Anhaften, keine meßbare Interdiffusion
[48]	(U,Pu)O ₂	303-B	1170	8	Reaktionszone, Bildung von PuSi

5.2 Mit hochtemperaturbeständigen Metallen und Legierungen

Der wahrscheinlichste Reaktionsmechanismus, der zur Bildung von niedrigschmelzenden Mischoxiden aus oxidischem Brennstoff mit einigen hochschmelzenden Metallen, insbesondere Tantal und Niob, führt, dürfte die Oxidation der Metalle und anschließende Bildung des Mischoxides darstellen. Da der Sauerstoffpartialdruck im oxidischen Brennelement sehr stark von der Ausgangsstöchiometrie der Brennstoffe abhängt [50], kann man sich die in der Literatur oft widersprechenden Angaben erklären [48-55]. Beim unterstöchiometrischen, homogenen Mischoxid müßte die Reaktionsgeschwindigkeit demnach generell geringer als beim stöchiometrischen UO_2 , beim heterogenen UO_2 -U-Gemisch hingegen viel größer sein.

Außer der Bildung von niedriger schmelzenden Mischoxiden wurden bei einigen Versuchen folgende zwei verschiedene Reaktionen beobachtet:

- a) Korngrenzendiffusion ^{x)} des Metalls in dem oxidischen Brennstoff. Als Beispiel wird (Bild 10) die Diffusion von Molybdän in stöchiometrisches UO_2 bei $2200^\circ C$ gezeigt. Mit $(U,Pu)O_2$ bildet Molybdän schon bei $1950^\circ C$ eine niedrigschmelzende Mischphase.
- b) Bildung von "doppelten Korngrenzen" durch Reaktion über die Gasphase im Metall [50], die schließlich zu Makrorissen führen (Bild 11), z.B. für eine UO_2 -W-Diffusionsprobe nach einer Wärmebehandlung bei $2200^\circ C$.

Aus der folgenden Tabelle ist der Einfluß der Stöchiometrie der verschiedenen oxidischen Brennstoffe, besonders am Beispiel des Molybdäns ersichtlich.

x) Es bleibt offen, welchen Anteil die Diffusion an der resultierenden Molybdänverteilung im UO_2 hat.

Tabelle

Referen

eigene
Versuch

eigene
Versuch

[50]

[50]

[50]

eig. Ver

eigene
Versuch

eigene
Versuch

[49]

eig. Ver

[50]

[49]

[18]

[54]

[51]

Tabelle 2: Verträglichkeit von stöchiometrischem und unter-
stöchiometrischem Oxid mit hochschmelzenden Metallen

Referenzen	Metall	Brennstoff	Temperatur °C	Dauer h	Reaktion
eigene Versuche	Ta	UO ₂	1850	1	U(TaO ₃) ₄ im Oxid
eigene Versuche	Ta	(U,Ce)O _{1,96}	1820-2050	185	Reaktionszone 2 Ta ₂ O ₅ (U,Ce)O ₂ im Oxid Einschlüsse
[50]	Ta	(U,Pu)O ₂		1	Reaktionszone
[50]	Nb	UO ₂	1800	10	Korngrenzendiffu- sion im Oxid
[50]	Nb	(U,Pu)O ₂	1800	1	Auftreten einer flüssigen Phase
eig. Vers.	Mo	UO _{2-x}	2200	6	keine Reaktion
eigene Versuche	Mo	UO _{2-x}	2500	6	Korngrenzendiffusion auf 300 µm im Oxid
eigene Versuche	Mo	UO _{2-x}	2000	10	geringe Korngrenzen- diffusion im Oxid
[49]	Mo	UO _{2,048}	1700	100	Flüssige Phase u. Einschlüsse in Mo- Korngrenzen
eig. Vers.	Mo	(U,Ce)O _{1,96}	1900	4	keine Reaktion
[50]	Mo	(U,Pu)O ₂	1950	1	Auftreten einer Flüssigphase
[49]	W	UO _{1,98}	1700	ng	W-Einschlüsse über ganze Probe
[18] [54]	W	UO ₂	2200	150	Mikrorißbildung im W, geringe Volumen- diffusion im Oxid
[51]	Mo-W 50/50 (Moly B 100)	UO ₂	2500	150	geringe Korngren- zendiffusion im UO ₂ vereinzelt doppelte Korngrenzen im Me- tall

Fortsetzung Tabelle 2:

Referenzen	Metall	Brennstoff	Temperatur °C	Dauer h	Reaktion
[18]	W26 Re	UO ₂	2200	6	Reaktionszone und intergranulare Diffusion im Oxid
[53]	W26 Re	(17Pu 83U)O ₂	1500	522	keine Reaktion
[53]	W26 Re	(17Pu 83U)O ₂	2320	11	beschränkte Reaktion
[53]	W26 Re	(17Pu 83U)O ₂	2320	38	starke lokale Interdiffusion im Oxid
[55]	W26 Re	(17Pu 83U)O ₂	2720	0,7	leichte Reaktionszone im Oxid

6. V

Ir

M

Al

in

f

ch

te

E

e

sl

u

Al

m

u

D

l

l

t

w

u

e

6. Verhalten unter Bestrahlung

In [46], [47], [56] wird über das Verhalten von UO_2 -20% PuO_2 -Mischoxid mit x-Werten von + 0,04 und - 0,03 bis zu einem Abbrand von ca. 70.000 MWD/t berichtet. Es ergab sich, daß im unterstöchiometrischen Oxid eine etwas bessere Wärmeleitfähigkeit wirksam gewesen sein muß, wie aus der Lage der charakteristischen Mikrostrukturen hervorgeht. Die Zentraltemperatur muß somit geringer gewesen sein, wenn auch der Effekt nicht als groß anzusehen ist. Es zeigte sich auch ein wesentlich kleinerer Durchmesser des Zentralkanals entsprechend einem geringeren Materialtransport durch Verdampfung und Wiederkondensation. Metallische Einschlüsse nach höherem Abbrand wurden in beiden Fällen beobachtet, wobei es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um koagulierte Spaltprodukte und nicht um metallischen Spaltstoff handelt.

Die bessere Wärmeleitung dürfte zusammen mit dem etwa um 100 - 150°C höher liegenden Schmelzpunkt [57], [58] die Möglichkeit ergeben, die Brennstäbe höher zu belasten, ehe zentrales Schmelzen eintritt. Einschränkend muß jedoch bemerkt werden, daß dieser Versuch nicht den Vergleich zwischen dem unterstöchiometrischen und dem stöchiometrischen, sondern einem etwas sauerstoffreicheren Produkt darstellt.

7. Zusammenfassung

X Es wird das Konzept eines unterstöchiometrischen oxidischen Kernbrennstoffes anhand der Literatur und eigener Ergebnisse erörtert. Zunächst wird der Zustandsbereich des UO_{2-x} , PuO_{2-x} und $(UPu)O_{2-x}$ besprochen. Bei den für die Praxis in Betracht kommenden Pu-Gehalten besteht auch bei niederen Temperaturen nicht die Gefahr einer metallischen U- oder Pu-Ausscheidung. Bei reinem Uran^{UO₂}oxid ist diese Gefahr dagegen vorhanden. Die Herstellungsprobleme erscheinen sowohl für Pellets als auch für Vibrationspulver von $(UPu)O_{2-x}$ technisch lösbar. Die Verträglichkeit mit Hüllwerkstoffen ist bei einphasigen, d. h. metallfreien, unterstöchiometrischen Produkten verbessert, wie an einigen Beispielen, teils mit CeO_2 statt PuO_2 , gezeigt wird. Die Wärmeleitfähigkeit ist wenigstens bis 1200-1500 °C im mäßigen Umfang erhöht. Die bessere Wärmeleitfähigkeit kommt auch im praktischen Bestrahlungsversuch zum Ausdruck. X

Wir danken Herrn Dr. Dippel für die Herstellung der UO_2 - PuO_2 -Proben.

8. Literatur

- [1] H.R. Hoehstra, S. Siegel: J. Inorg. Nucl. Chem. 18 (1961) S. 154
H.R. Hoehstra, A. Santoro, S. Siegel: J. Inorg Nucl. Chem 18 (1961) S. 166
- [2] Thermodynamic and Transport Properties of UO_2 and Related Phases, Techn. Rep. Ser. Nr. 39 IAEA, Wien 1965
- [3] J. Belle: Uranium Dioxide, Properties and Nuclear Applications, USAEC, 1961
- [4] J.S. Anderson u.a.: Nature 185 (1960) S. 916 ferner z.B. R. Colombo, R. Frigerio, J. Nucl. Mat. 5 (1962) S. 259
- [5] T.D. Chikalla, C.E. McNeilly, R.E. Skavdahl HW-74802 (1962); ANL-7120 (1965)
- [6] B. Cina: J. Nucl. Mat. 9 (1963) S. 85
- [7] M.D. Houston: NUMEC-2389-6 (1964)
- [8] Progress-Report BMI-1524 (1961), Progress-Report IAMS-3054 (1963), u.a.
- [9] P.L. Blum, P. Guinet, H. Vaugoyeau: C. R. Acad. Sci. 257, 22, 3401 (1963)
- [10] R.K. Edwards, A.E. Martin: IAEA Symposium on Atomic Transport in Solids, Wien (1965)
- [11] R.G. Ackermann, E.G. Rauh, M.S. Chandrasekharaiah: ANL-7078 (1965)
R.G. Ackermann, R.G. Thorn: IAEA Symposium Wien (1965)

- [12] J.L. Bates: Symposium on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Materials, Wien, Juli 1965
- [13] S. Namber, S. Imoto, T. Sano: Techn. Rep. Osaka Univ. 12 (1962) S. 429-34
- [14] E. Rothwell: J. Nucl. Mat. 6 (1962) S. 229
- [14a] E.A. Aitken, C.H. Brassfield, J.A. McGurty: Trans. ANS 6 Nr. 1 (1963) S. 153-54
- [15] E.R. Gardner, T.L. Markin, R.S. Street: J. Inorg. Nuc. Chem. 27, 541 (1965)
- [17] C. Sari, U. Benedict, H. Blank: Panel on Thermodynamics of Nuclear Materials, IAEA, Wien, Okt. 1966
- [18] Institut des Transuraniens, Rapport Semestriel 1.1.66 - 1 7.66
- [19] N.H. Brett: AERE-R-4689 (1964)
- [20] G. Dean, 3. Int. Plutonium-Konferenz London (1965)
- [21] R. Theisen, D. Vollath: IAEA Plutonium-Konferenz Brüssel (1967) (in Vorbereitung)
- [22] W. von Lierde u.a.: J. Nucl. Mat. 5 (1962) S. 250
- [23] R.G. Robins: J. Nucl. Mat. 3 (1961) S. 294
- [24] R.G. Robins: J. Nucl. Mat. 7 (1962) S. 218
- [25] U. Runfors: Pulvermetallurgie in der Atomkerntechnik, 4. Plansee-Seminar 1961 (Herausgeber F. Benesovski) S.75
- [26] E.L. Zebroski, W.E. Baily, D.P. Hines: GEAP-4897

- [27] J.D.L. Harrison, E. Foster, L.E. Russel: 4. Plansee-Seminar (Herausgeber F. Benesovski), 1961, S. 140
- [27a] P. Himmelstein u.a.: EUR 541.d (EURAEK-Bericht Nr. 848) 1964
- [28] T.D. Chikalla: J. Amer. Ceram. Soc. 46 (1963) S. 323
- [29] H.J. Anderson: HW 76-302 (1963)
- [30] F.W. Albough: HW 78-052 A (1963), nach RM 7 (1964) H.1, S.17
- [31] W. Dürrschnabel u.a.: EURAEK-1121 (Periode 1.7.63 bis 30.6.64)
- [32] P. Himmelstein u.a.: 3. Genfer Konferenz (1964) P/832
- [33] Unveröffentlichte Versuche der Nukem im Auftrage der Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe
- [34] N. Müller, Fa. Nukem GmbH, persönl. Mitteilung
- [35] Panel on Thermodynamics of Nuclear Materials
The Thermal Conductivity of UO_2
IAEA, Wien, April 1965
- [36] R.A. Smith: "Semiconductors", Cambridge Un. Press (1959) S. 169
- [37] J.L. Bates: Thermal conductivity of UO_2 improved at high temperatur, Nucleonics 19 Nr. 6,8 (1961)
- [38] ORNL-3556 (1964)
- ~~[38a]~~ A.D. Feith: J. Nucl. Mat. 16 (1965) S. 231-32
- ~~[38b]~~ CEA - R - 2586 (1964)

6

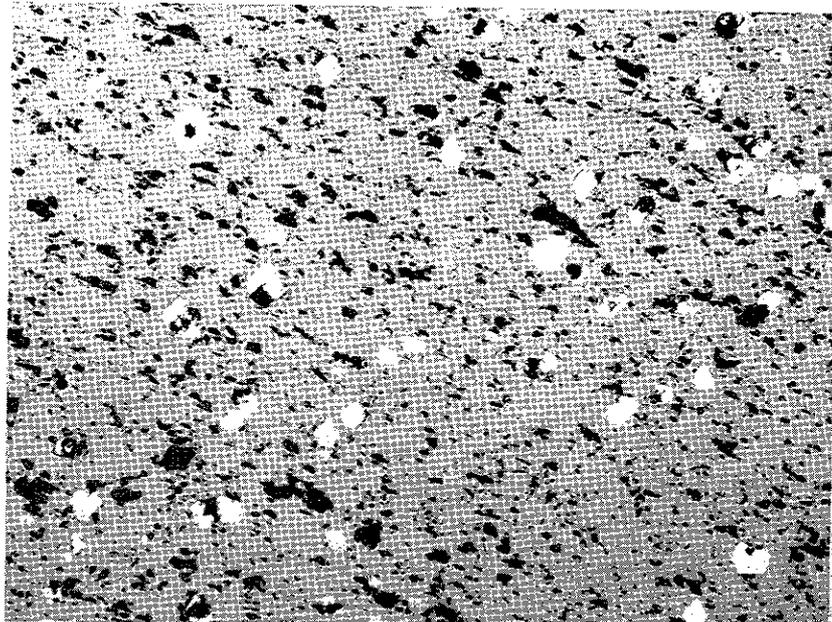
S

75

- [~~38c~~] J.A. Christensen et al. Trans. ANS 7 Nr. 2 (1964) S. 391
- [~~38d~~] M.F. Lyons et al.: Trans. ANS 7 Nr. 1 (1964) S. 106
- [~~38e~~] B.T.M. Willis: Le J. de Physique 25 (1964) S. 431
- [~~39~~] F.J. Hetzler u.a.: Trans. ANS 7 Nr. 2 (1964) S. 392
- [~~40~~] J.E. May u.a.: AECL - 1641 (1962)
- [~~41~~] E.L. Zebroski u.a.: Effect of stoichiometry on the properties of mixed oxide fuels, ANL-7120 S. 374
- [~~42~~] E. Gebhardt, G. Ondracek, F. Thümler: J.Nucl. Mat. 13 (1964) S. 229-41 sowie
P. Himmelstein, persönliche Mitteilung
- [~~43~~] W.E. Baily u.a.: Trans. ANS. 8 (1965) Nr. 1, S. 39
- [~~44~~] H.E. Schmidt u.a.: persönliche Mitteilung
- [~~45~~] 3. Genfer Konferenz (1964) P/236
- × [~~46~~] W.E. Baily u.a.: Trans. ANS 8 Nr. 2 (1965) S. 381
- × [~~47~~] J.R. Mac Ewans u.a.: Trans. ANS 8 Nr. 2 (1965) S. 380
- [48] W.C. Pritchard, K.A. Johnson, J.A. Leary: IA-2828 (1963)
- [49] R.W. Dayton, R.F. Dickerson: BMI-1650 (1963)
(Sektion D, S.J.Paprocki, R.A. Smith u.a.)
- [50] W. Batey, D.M. Donaldson, M.B. Finlayson: 3. Int. Plutonium-Konferenz London (1965)
- [51] D. Vollath: Externer Bericht GfK 6/66-1 (IMF) 1966
- [52] Progress-Report GEAP-4601 (1964)

- I
- [53] G. Horst, G.E. San Jose: persönliche Mitteilung (1966)
- [54] I. Kaznoff, J. Van Homissen: Trans. ANS 7 Nr. 2 (1964)
s. 376
- [55] Progress-Report CESR-2007, -2017 (1963)
- * ~~[56]~~ E.L. Zebroski, W.E. Baily, D-P. Hines: GEAP-4897 (1965)
- ~~[57]~~ Progress-Report GEAP-4640 (1964)
- ~~[58]~~ R.N. Duncan, H.M. Ferrari: ANS Annual Meeting (1963)
Vol. 6 N^o 1 154-155
- ~~[59]~~ T. Kollie u.a. in: Compounds of Interest in Nuclear
Reactor Technology, AIME, New York 1964, S. 651
- ~~[60]~~ J.R. Mac Evans, R.L. Stoute: J. Nuclear Mat. 21
(1967) S. 70-76.

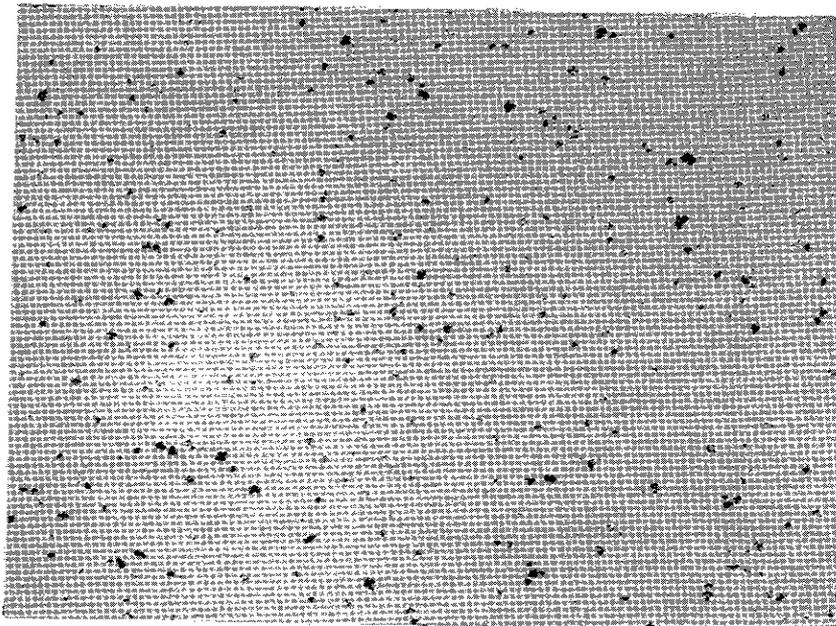
Bild 1



x 200

**Geschmolzenes U-UO₂-Gemisch, im Ofen langsam abgekühlt
Gesamtverhältnis O/U = 1,90**

Bild 2



x 200

**Geschmolzenes UO_{2-x}, nach 1-stündiger Wärmebehandlung
bei 2400 °C abgeschreckt.**

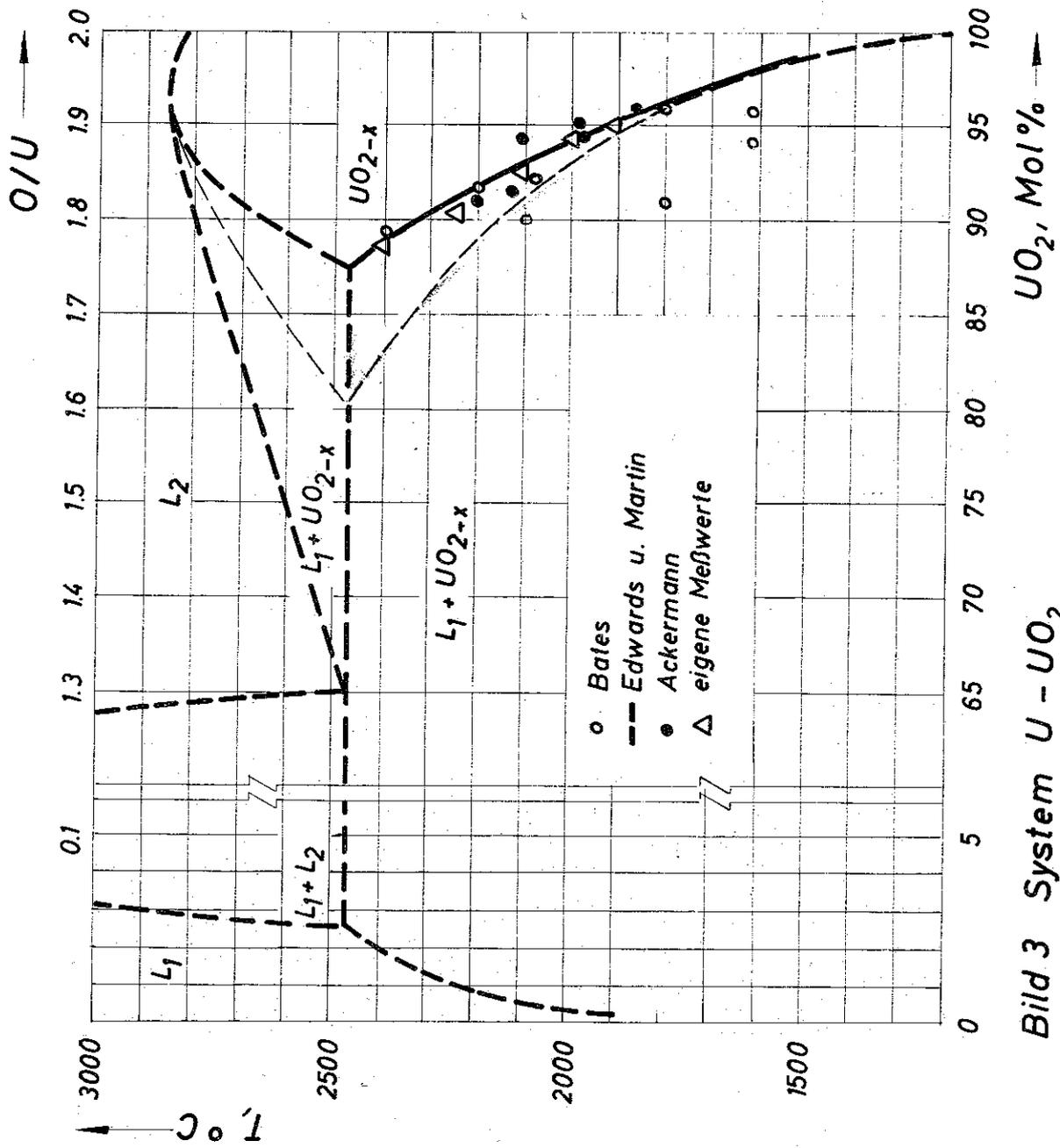


Bild 3 System U - UO₂

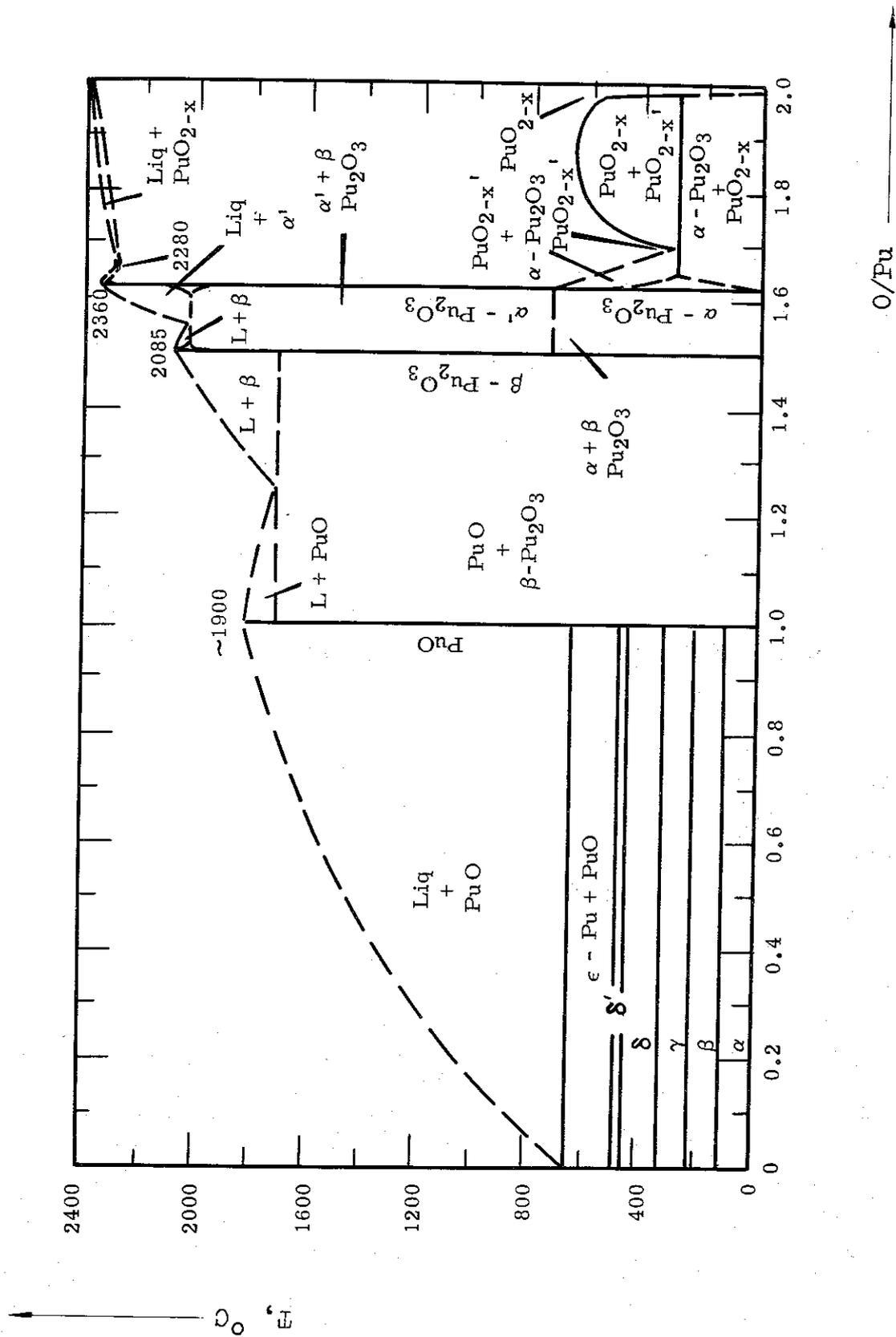
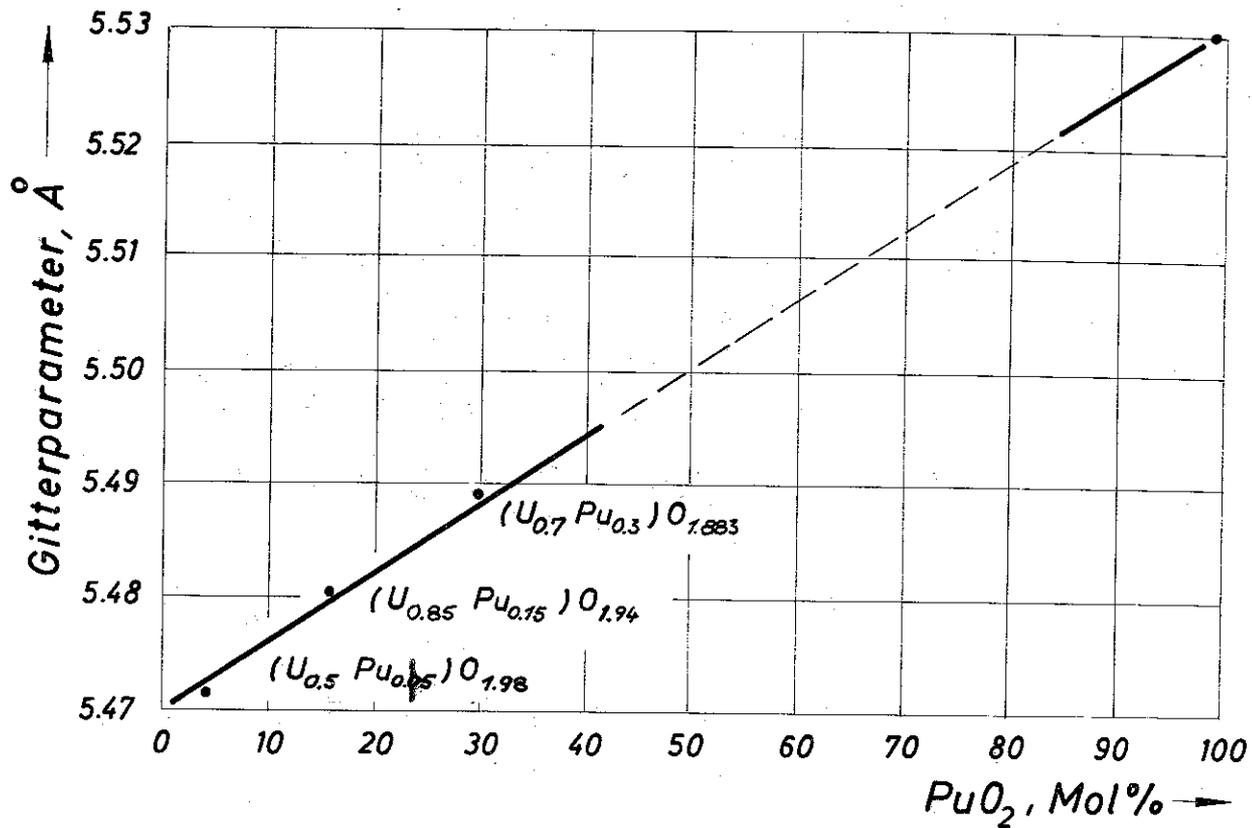


Bild 4

System Pu-PuO₂ [5]

Bild 5 Gitterparameter von UO_2 - PuO_2 Mischoxiden

Abhängigkeit vom O/M-Verhältnis [17]

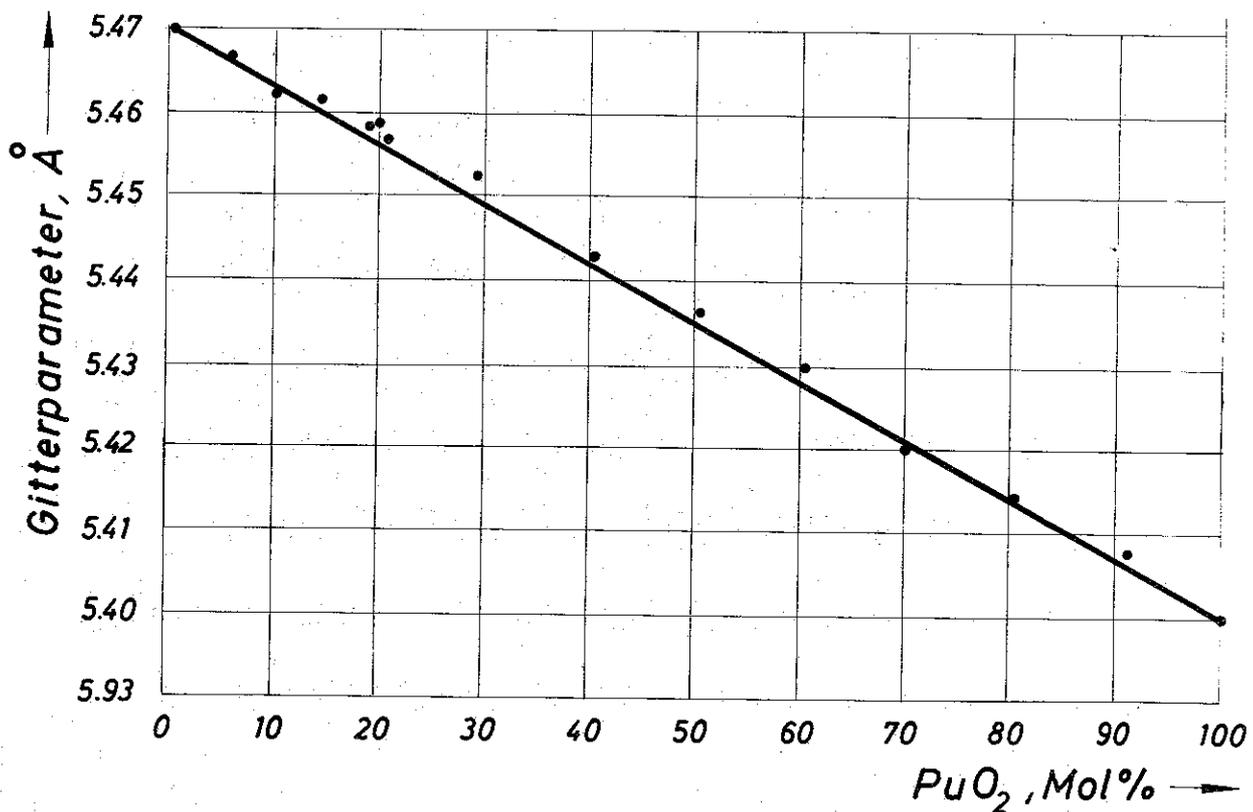
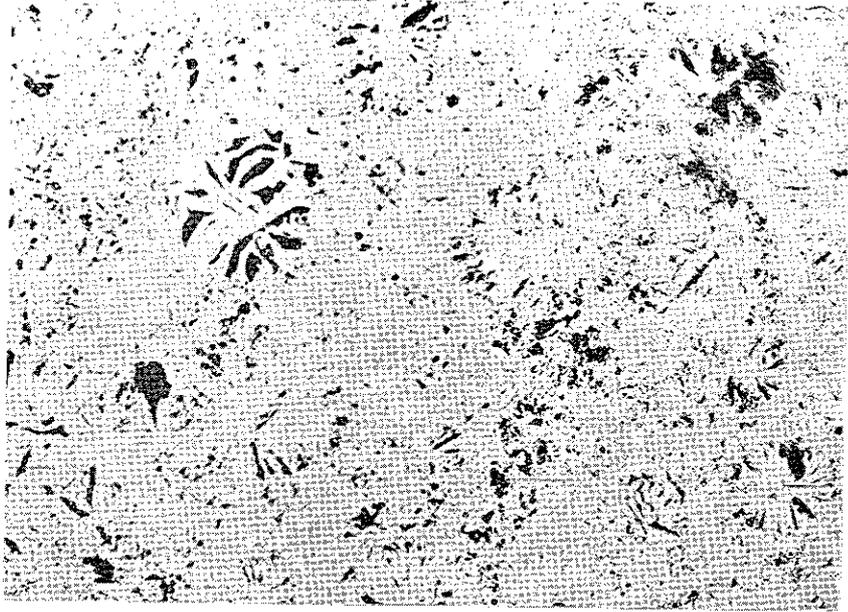
Abhängigkeit von der PuO_2 - Konzentration [41]

Bild 6

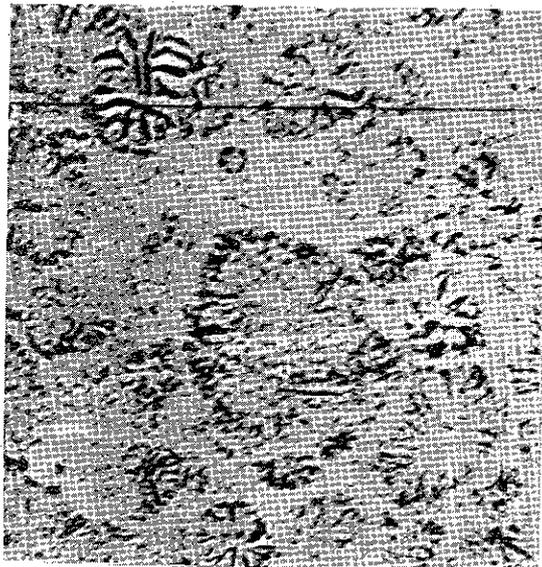


gesintert bei 1450 °C - 2h - Ar+5% H₂



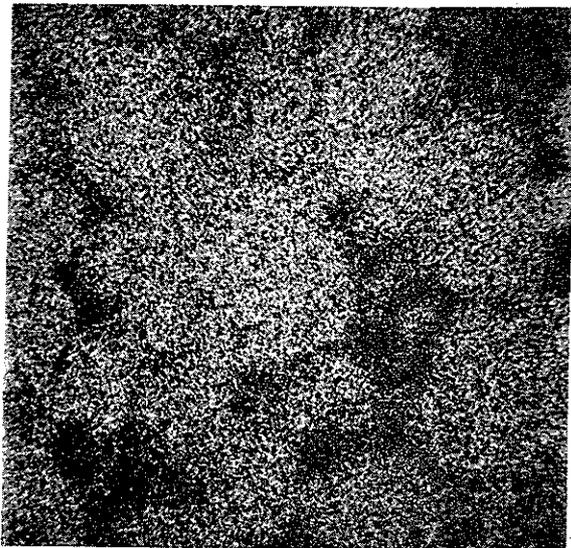
Lichtoptisch

220 μ x 160 μ



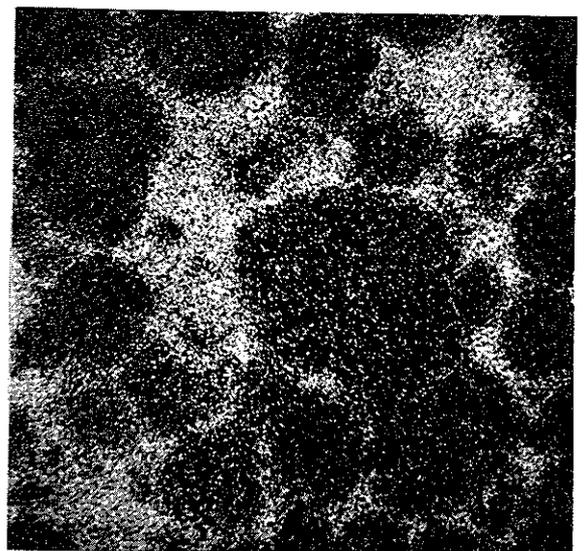
Elektronenbild

200 μ x 200 μ



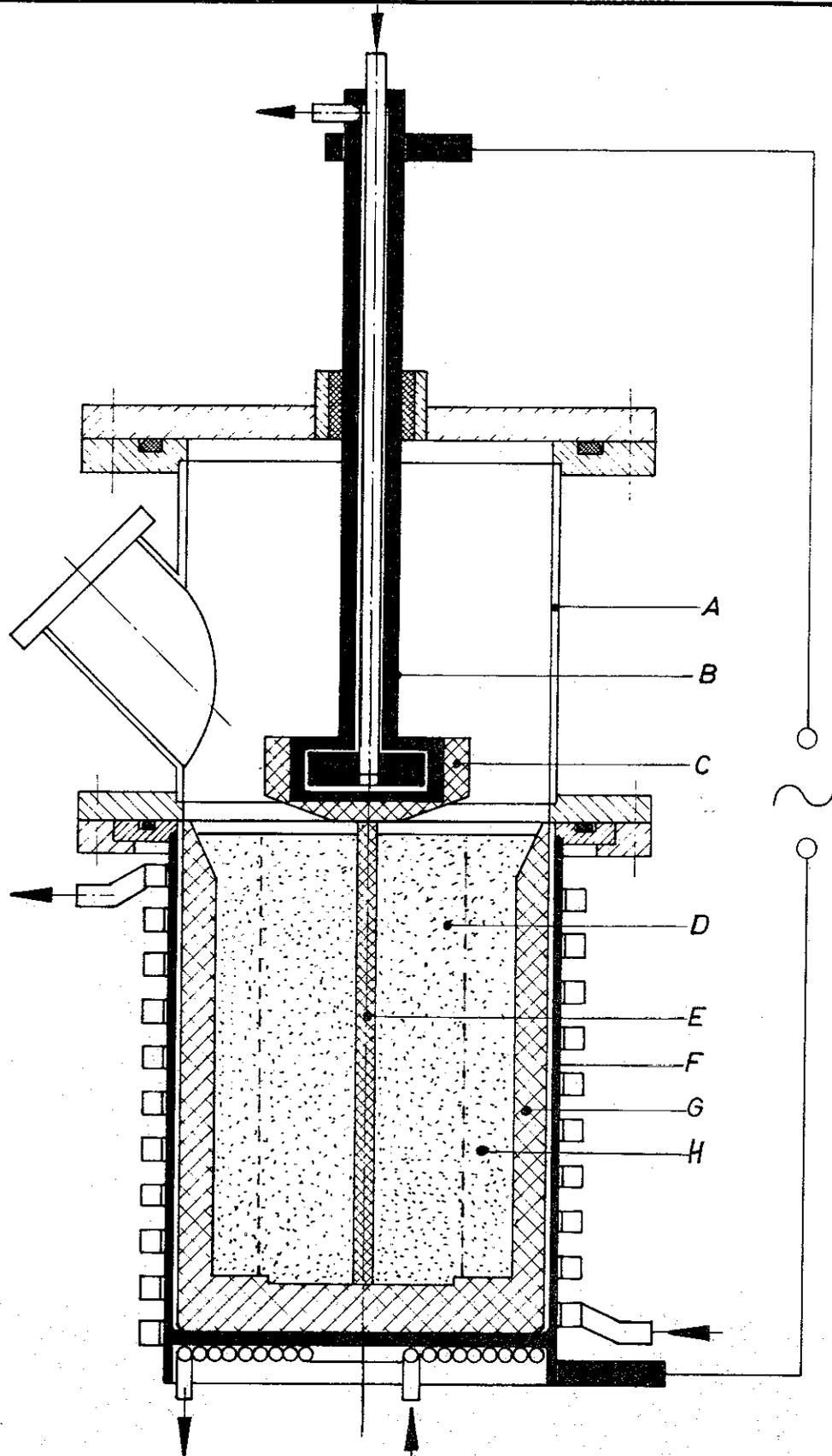
Pu-Verteilung

Pu $L_{\alpha 1}$



Uranverteilung

UM $\alpha 1$



- | | |
|---------------------------|----------------------------|
| A Ofengehäuse | E Graphitstab |
| B Elektrodenrohr | F Kupfertiegel |
| C Graphitelektrode | G Graphittiegel |
| D UO_2 -Pulverschüttung | H UO_2 -Isolierschüttung |

Bild 7

Schmelzen im direkten Stromdurchgang:
Vertikale Elektrodenanordnung [34]

Bild 8 Verträglichkeit von austenitischem X6 CrNi 16/13 - Stahl mit
 U - UO₂; * O/U = 1.80
 Bedingungen: T = 1200 °C; t = 4 h, P = 300 Torr (Argon)



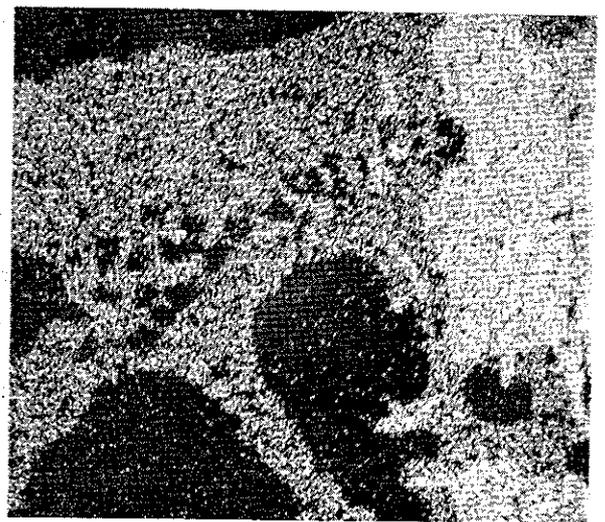
200 μm x 200 μm

Elektronenbild



Fe-Verteilung

Fe K_α



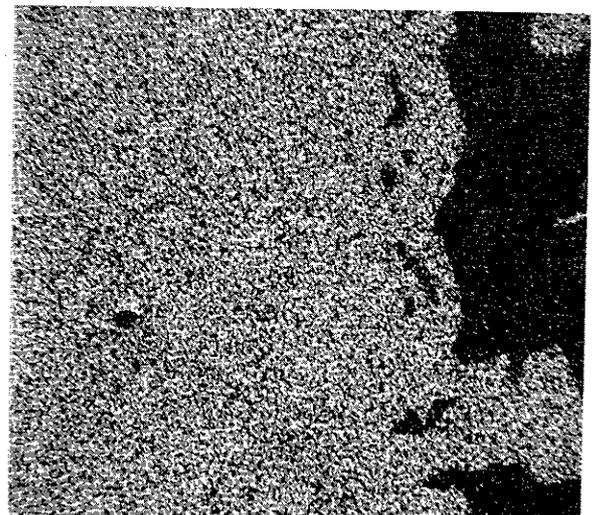
U-Verteilung

U M_β



Cr-Verteilung

Cr K_α



Ni-Verteilung

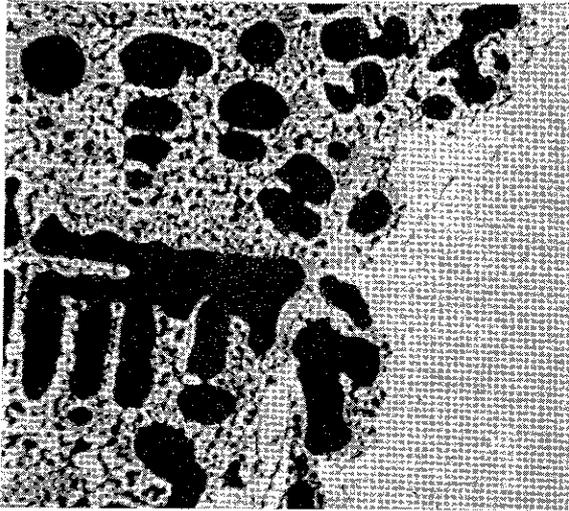
Ni K_α

200 x 200 μm

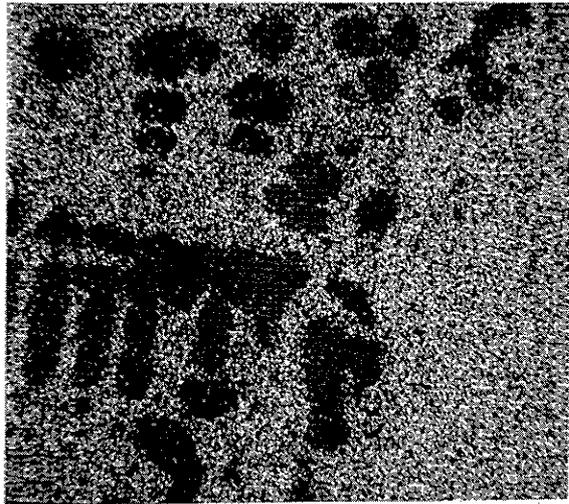
Bild 9

Verträglichkeit von ferritischem St 35-Stahl mit
U - UO_2 ; $\text{O/U} = 1.80$

Bedingungen: $T = 1200^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ h}$, $P = 300 \text{ Torr (Argon)}$



Elektronenbild
200 μm x 200 μm



U - Verteilung
200 μm x 200 μm

U M_B



Fe - Verteilung
200 μm x 200 μm

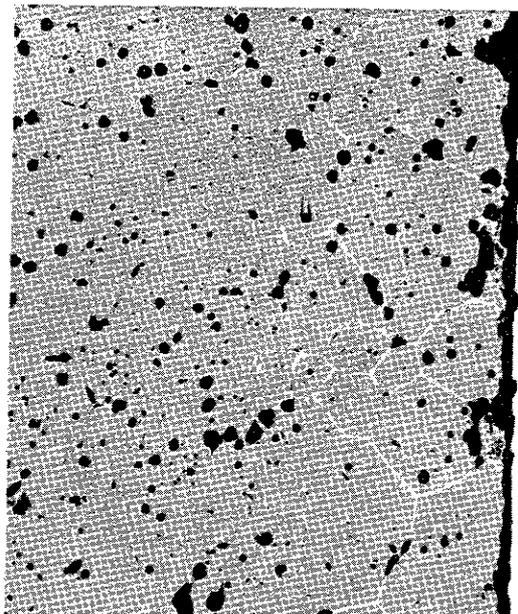
Fe K_α

I
I

Bi

Ver
Bed

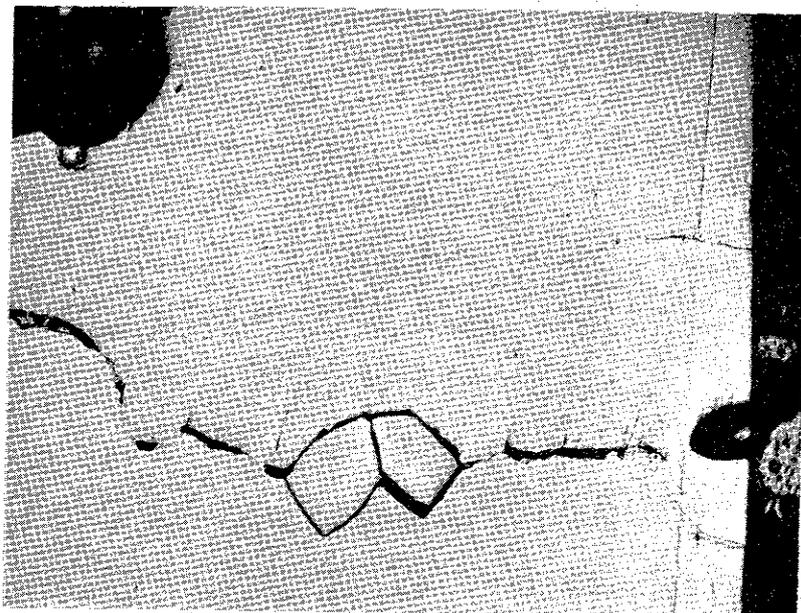
Bild 10



(x 150)

Diffusion von Mo in UO_2
Bedingungen: $T = 2200^\circ C$, $t = 500 h$

Bild 11



(x 100)

Verträglichkeit von W mit UO_2 - Bildung von Makrorissen
Bedingungen: $T = 2200^\circ C$, $t = 500 h$

