

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

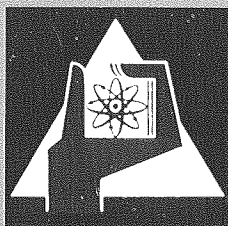
Februar 1968

KFK 729
EUR 3729 d

Institut für Material- und Festkörperforschung

Mechanische Eigenschaften von UO_2

G. Engelhardt, H. Hoffmann



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 1968

KFK-729

EUR 3729 d

Institut für Material- und Festkörperforschung

MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN VON UO_2 *)

(Literaturübersicht)

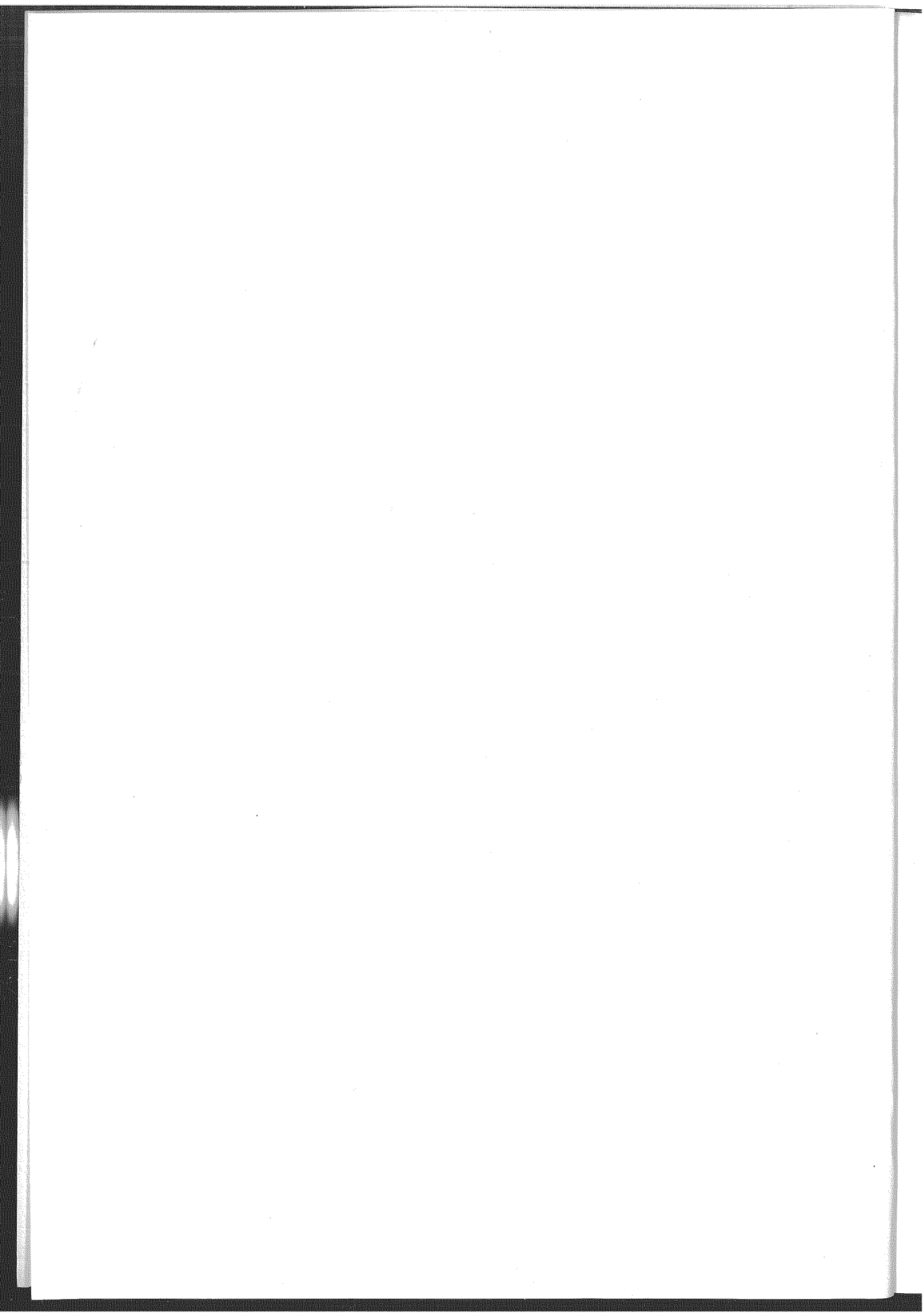
von

G. Engelhardt

H. Hoffmann

Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe

*) 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.



Inhaltsverzeichnis:

1. Einleitung
2. Elastizitäts- und Gleitmodul
 - 2.1 E- und G-Modul für polykristallines UO_2
 - 2.1.1 Einfluß der Porosität auf den E-Modul
 - 2.1.2 Der E-Modul in Abhängigkeit vom O/U-Verhältnis
 - 2.1.3 Der E-Modul in Abhängigkeit von Fremdatomen
 - 2.1.4 Der E-Modul in Abhängigkeit von der Temperatur
 - 2.2 Elastische Konstanten von UO_2 -Einkristallen
 - 2.2.1 Messungen der elastischen Konstanten
 - 2.2.2 Strukturuntersuchung mittels elastischer Konstanten
3. Festigkeitsverhalten
 - 3.1 Die Biegebruchfestigkeit als Funktion der Korngröße, Porosität und Temperatur
 - 3.2 Die Biegefestigkeit als Funktion der Prüfatmosphäre
 - 3.3 Die Biegefestigkeit als Funktion des O/U-Verhältnisses
 - 3.4 Die Biegebruchfestigkeit als Funktion der Oberflächenbeschaffenheit
 - 3.5 Die Streckgrenze als Funktion der Temperatur
 - 3.6 Streckgrenze und Bruchmodul in Abhängigkeit von der Verformungsgeschwindigkeit
 - 3.7 Druckfestigkeit
4. Härte
 - 4.1 Mikrohärteänderung mit der Belastung
 - 4.2 Der Einfluß der Dichte auf die Härte
 - 4.3 Die Knoop-Härte als Funktion des O/U-Verhältnisses
 - 4.4 Die Härte als Funktion der Prüftemperatur
 - 4.5 Variation der Härte mit der Lage des Indentors auf der Kristallebene
 - 4.6 Die Mikrohärte in Abhängigkeit von der Neutronenbestrahlung
5. Kriechuntersuchungen
 - 5.1 Kriechen von stöchiometrischem UO_2
 - 5.2 Kriechen von UO_2 -Einkristallen
 - 5.3 Die stationäre Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Porosität und Korngröße
 - 5.4 Beeinflussung der stationären Kriechgeschwindigkeit durch das O/U-Verhältnis
 - 5.5 Beeinflussung der stationären Kriechgeschwindigkeit durch lösliche und unlösliche Beimengungen
 - 5.6 Zusammenstellung der Kriechdaten

6. Gleitebenen

7. Zusammenfassung

Literaturverzeichnis

1. Einleitung

Voraussichtlicher Brennstoff für die schnellen Brutreaktoren wird $(UPu)O_2$ sein. Während Herstellung, Eigenschaften und Bestrahlungsverhalten des UO_2 und - in geringerem Umfang auch des $(UPu)_2O_3$ - in mancher Hinsicht gut untersucht sind, wurde über das mechanische Verhalten, besonders bei hohen Temperaturen, nur eine begrenzte Zahl von Arbeiten bekannt. Das mag darin begründet sein, daß Fragen des elastischen und plastischen Verhaltens für die Verwendung als Brennstoff lange als von untergeordneter Bedeutung angesehen wurden. Nach Kenntnis des spaltproduktbedingten Schwellverhaltens bei hohen Abbränden erkannte man jedoch, daß die Temperatur- und Spannungsabhängigkeit von Kriechvorgängen im Brennstoff eine entscheidende Rolle für den Aufbau eines die Hülle u.U. gefährdenden Innendruckes spielen. Nunmehr wird auch das elastische und plastische Verhalten des Spaltstoffs bedeutsam. - Es ist die Absicht dieses Berichtes, einen Überblick zum Stand der Information über die mechanischen Eigenschaften von UO_2 , besonders bei hohen Temperaturen zu geben.

2. Elastizitäts- und Gleitmodul

Zur Beschreibung der elastischen Eigenschaften muß man den E- und G-Modul kennen, die über die Querkontraktionszahl ν in folgender Weise miteinander verknüpft sind:

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (1)$$

Der E-Modul ist eine von der Atomart und Kristallstruktur abhängige Größe; nicht das Gefüge, sondern die Bindungsverhältnisse sind bestimmend, da die elastische Verformung eines Kristalls durch Abstandsänderung zwischen den Atomen geschieht. - Für ein isoliertes Atompaar läßt sich zeigen, daß der E-Modul proportional der Steigung der Condon-Morse-Kraft-Kurve im Punkte $x = x_0$ ist, $\frac{\partial K}{\partial x} /_{x=x_0}$ (mit $K =$ Kraft, $x_0 =$ Atomabstand im Gleichgewicht).

Nach dieser atomistischen Darstellung des E-Moduls muß man annehmen, daß alle Maßnahmen, die zu Gitterverzerrungen führen, den

E-Modul verändern. Für UO_2 wäre somit eine Abhängigkeit von der Porosität (Verteilung, Form und Größe), dem O/U-Verhältnis, den Fremdatomen und der Temperatur zu erwarten.

Bestimmungsmethoden:

Bei der Bestimmung des E-Moduls für UO_2 wurden folgende Methoden benutzt:

- a) statische Verfahren, die isotherme Module liefern, wie der Diametraldruckversuch [1] und der Biegeversuch [2, 3]. Bei beiden Methoden können Verfälschungen der Meßergebnisse durch Korngrenzengleitung und Kriechvorgänge auftreten, die die Anfangssteigung der Spannungs-Dehnungs-Kurve beeinflussen.
- b) dynamische Verfahren nach der Schall- [4,5,6,7,8] und Ultraschallmethode [9], wobei bei ersterem die Resonanzfrequenz, bei letzterem die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellen bestimmt wurde. Die zweite Bestimmungsart wurde nur auf Einkristalle angewandt. Beide Methoden liefern adiabatische Elastizitätsmodule und sind bei allen Temperaturen exakter als statische Verfahren, da verfälschende Erscheinungen, wie unter a), wegen der sehr kurzen Meßzeiten nicht auftreten können.

2.1 E- und G-Modul für polykristallines UO_2

2.1.1 Einfluß der Porosität auf den E-Modul

Forlano et al. [10] untersuchten die Abhängigkeit des E-Moduls von der Dichte im Bereich 94-98 % T.D. (siehe Bild 1). Bei nur geringer Dichteabnahme zeigt sich ein beträchtlicher Abfall des E-Moduls (4 % Dichteänderung verursacht 15 %ige Änderung des E-Moduls). Frühere Messungen von Bowers et al. [4], Scott et al. [6], Wachtman et al. [7, 9], Belle und Lustman [5], Lang [8] bestätigen diese Ergebnisse, siehe Bild 2.

Zur Beschreibung des experimentellen Verlaufes $E = f(P)$ liegen 2 Ansätze vor:

$$E = E_0 \cdot e^{-bP} \quad \text{nach SPRIGGS [11]} \quad (2)$$

$$E = E_0 (1 - AP) \quad \text{nach GATTO [12]} \quad (3)$$

P ist hierbei das Verhältnis von Porenvolumen zu Probenvolumen.

Beide Gleichungen enthalten einen porenfreien Term E_0 und einen Korrekturterm, der den Einfluß der Porosität (Größe, Form, Verteilung, tragender Querschnitt u.a.) berücksichtigt. Gleichung 2 wurde empirisch gefunden und ist theoretisch nicht begründbar; sie wird allgemein kritisiert, da sie die Randbedingung $E = 0$ für $P = 1$ nicht erfüllt. - Theoretische Gleichungen, die für stark vereinfachte Modelle (Materie mit kugeligen Poren gleichen Durchmessers) [13,14,15] hergeleitet wurden, erfüllen wohl die Randbedingung $E = 0$ für $P = 1$, stehen aber im Widerspruch zu Werten, die aus Messungen extrapoliert wurden. Aus Überlegungen zur niedrigsten Packungsdichte kugeligter Partikel, die einen eben noch zusammenhängenden Materieverband ergibt, folgt, daß $E = 0$ bereits für $P = 0,476$ erreicht sein sollte. Die Vorstellung ist zwar nicht real, da porige Körper nicht bei $P = 0,476$ zu Pulver zerfallen. - Die Gatto'sche Gerade (Gl.3) extrapoliert, liefert $E = 0$ für $P = 0,438$ (s.Bild 2). Diese Überlegungen geben jedoch keinen Beitrag zum atomistischen Verständnis der E-Modul-Änderung infolge Poreneinfluß. - Eine reale Änderung des Moduls ist nur möglich, wenn durch Einwirkungen auf das Gitter die Gleichgewichtslage der Atome zueinander, d.h. die Potentialkurve verändert wird. - Eine solche Einwirkung könnte zwar durch Poren induziert werden, ob damit jedoch eine so beträchtliche Abnahme zu erklären ist, muß offen bleiben.

Die extrapolierten Werte (Gl.2 und 3) für $P = 0$, d.h. UO_2 mit 100 % T.D., stimmen mit dem mittleren Reuss-Voigt-Wert an Einkristallen [9] recht gut überein (Näheres hierzu siehe Kap. 2.2).

Für Extrapolationszwecke im Bereich $P < 0,1$ beschreiben beide Gleichungen die experimentellen Ergebnisse gleich gut. Die in Bild 1 und 2 eingetragene Gerade (bestimmt nach der Methode des kleinsten Abstandsquadrates in Bild 1) liefert für die Konstanten Werte, die aus Tabelle 1 zu entnehmen sind.

Tabelle 1 Extrapolierte E-Modulwerte für $P = 0$ [10]

Gleichung	E_0 (kp/mm ²)	b	A	Autor
$E = E_0(1-AP)$	22 780	-	2,277	[10]
$E = E_0 \cdot e^{-bP}$	22 880	2,512	-	[10]
$E = E_0(1-AP)$	23 400	-	3,10	[1]

Der extrapolierte Wert von Claussen [1] liegt geringfügig über dem von Forlano et al. [10].

2.1.2 Der E-Modul in Abhängigkeit vom O/U-Verhältnis

Für den E-Modul als Funktion des O/U-Verhältnisses liegen nur Messungen im überstöchiometrischen Bereich vor: $UO_{2,00}$ - $UO_{2,16}$ (siehe Bild 3). Die Änderung ist im Bereich $2,00 < O/U < 2,05$ beträchtlich. Im Abschnitt $O/U > 2,05$ bleibt der E-Modul nahezu konstant, was durch den Wert von Scott [6] bekräftigt wird.

Für die Interpretation dieses Kurvenverlaufes liegen 3 Ansätze vor:

- a) Mikrorißbildung
- b) im Gitter gelöster überschüssiger Sauerstoff
- c) Bildung einer 2. Phase: $U_4 O_{9-y}$

Durch Versuche konnte Forlano [10] zeigen, daß a) und b) keinen Einfluß haben. Die Deutung stützt sich allein auf das Auftreten der 2. Phase $U_4 O_{9-y}$, deren Anteil mit steigendem Sauerstoffgehalt zunimmt. Danach verursacht das Einbringen von zusätzlichen Sauerstoff-Atomen eine Ladungsänderung einzelner Uran-Atome: $U^{4+} \rightarrow U^{5+}$ (zur Aufrechterhaltung des Ladungsgleichgewichtes), welches eine Änderung der Bindungskräfte und der Gitterenergie bedeutet. Infolgedessen nimmt die Steigung der Condon-Morse-Kraft-Kurve ab. Die Theorie bestätigt somit das experimentell gefundene Absinken des E-Moduls, d.h. ein beachtlich elastischeres Verhalten.

2.1.3 Der E-Modul in Abhängigkeit von Fremdatomen

- a) Lösliche Beimengungen

Systematische Messungen über den Einfluß von oxidischen oder metallischen Legierungskomponenten auf den E-Modul bei Mischkristallbildung liegen nicht vor und sollten auch recht schwierig sein. Der bemerkenswerte Einfluß der Porosität (siehe Kap. 2.1.1) müßte weitgehend eliminiert werden, was herstellungstechnisch nicht einfach ist. Von der Theorie ist ähnlich wie bei den meisten

Metallen zu erwarten, daß mit zunehmender Legierungskonzentration der E-Modul mehr oder weniger abnimmt (infolge Gitterverzerungen). Die vorliegenden Daten von Bowers et al. [4] sind für den E-Modul nur bedingt zu deuten, da das Hauptgewicht auf den Untersuchungen der Korrosionsbeständigkeit lag (siehe Tabelle 2). Bereits der Ausgangswert für UO_2 mit 91 % T.D. ($E = 14\ 990\ \text{kp/mm}^2$) weicht deutlich von der Gatto'schen Geraden ab ($E \sim 17\ 500\ \text{kp/mm}^2$, siehe Bild 5).

Lösliche Beimengungen von CeO_2 und ZrO_2 im Konzentrationsbereich 5 - 20 w/o bei Raumtemperatur verkleinern den E-Modul.

Tabelle 2a E-Modul von UO_2 - CeO_2 -Mischoxyden [4]

Pulver in Vol.% UO_2 CeO_2	errechnete T.D.	% T.D.	Sinter- temperatur (°C)	mittlere Festigkeit (kp/mm^2)	E-Modul (kp/mm^2)
100 -	10.97	91	1760	4,45	14 990
95 5	10.79	95	1680	5,66	18 900
90 10	10.60	91	1680	2,55	-
80 20	10.24	95	1680	2,05	4 760
95 5	10.79	87	1760	3,74	-
90 10	10.60	83	1760	2,62	-
80 20	10.24	95	1760	-	-

Tabelle 2b E-Modul von UO_2 - ZrO_2 -Mischoxyden [4]

Pulver in Vol.% UO_2 ZrO_2	errechnete T.D.	% T.D.	Sinter- temperatur (°C)	mittlere Festigkeit (kp/mm^2)	E-Modul (kp/mm^2)
100 -	10.97	91	1760	4,45	14 990
97 3	10.79	86	1680	4,72	13 650
95 5	10.71	86	1630	4,39	14 560
90 10	10.42	85	1680	3,54	11 970
80 20	9.92	84	1680	3,04	9 730
97 3	10.79	89	1760	4,79	14 140
95 5	10.71	90	1760	4,24	14 630
90 10	10.42	80	1760	3,85	12 320
80 20	9.92	87	1760	2,94	8 890

b) Unlösliche Beimengungen

Systematische Messungen über den Einfluß nichtlöslicher Beimengungen liegen für UO_2 -Mo vor (im Diametraldruckversuch [1], siehe Bild 4, und im Biegeversuch [2]). Geht man von 100 % UO_2 aus, so nimmt der E-Modul bis zum Matrix-Wechsel nur wenig ab (bis ca. 30 Vol.% Mo); mit weiter steigendem Mo-Gehalt zeigt sich eine starke Zunahme. Die Kurve verläuft oberhalb der links und rechts gestrichelt eingetragenen Kurven, die den Verlauf des Moduls für Cermets wiedergeben, bei denen die jeweilige Partnerphase als Porosität angenommen ist. Diese Linien beschreiben den E-Modul ohne jegliche Haftung zwischen den Phasen, während die theoretischen Kurven von Paul [16] für ideale Haftung gelten (strichpunktierte Linien).

Diesen Ergebnissen stehen die von G. Ondracek [2] gegenüber, bei denen die Kurve z.T. unterhalb denen der Cermets mit Porenpartnerphase verläuft. Zu erklären ist dieser Verlauf [17] durch den Biegeversuch als Nachweismethode, bei dem der E-Modul bei thermodynamisch stabilen Cermetsystemen (keine Bindung zwischen den Phasen) von der Gestalt der dispergierten Komponente abhängt: Kerbwirkungen können den E-Modul-Messwert herabsetzen. Hiernach sollten die Messwerte aus der Ultraschallmethode und dem Diametraldruckversuch über, die aus dem Biege- bzw. Zugversuch unterhalb der Linien für die Cermets verlaufen [17].

2.1.4 Der E-Modul in Abhängigkeit von der Temperatur

Die vorliegenden Messungen [5, 7] erfassen den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis $800^{\circ}C$ bzw. $1100^{\circ}C$. Bild 5 zeigt den Kurvenverlauf des E-Moduls (aus dynamischen Verfahren ermittelt) für UO_2 -Pellets der Dichten 93 % T.D. [5] und 94,6 % T.D. [7]. Die Werte für Raumtemperatur stimmen mit denen nach Bild 2 überein. Grundsätzlich ist der Abfall des E-Moduls mit steigender Temperatur durch den anwachsenden Atomabstand zu erklären, was in der Asymetrie der Potentialkurve begründet ist. Daraus folgt die Änderung der Bindungskraft-Kurve, d.h. die Steigung im Gleichgewichtspunkt wird flacher.

Die großen Unterschiede in den Absolutwerten in Bild 5 dürften auf die unterschiedlichen Dichten der Proben zurückzuführen sein.

Der Kurvenverlauf ist in beiden Fällen ähnlich und nahezu linear. Aus diesem Grunde können die experimentellen Ergebnisse nicht in der von Wachtman et al. [18, 19] empirisch hergeleiteten Form

$$E = E_0 - b T \exp(-T_c/T) \quad (4)$$

mit $b = \text{Konst.}$

$E_0 = \text{E-Modul bei } 0^\circ\text{K}$

$T_c = \text{charakt. Temperatur}$

$T = \text{Temperatur } ^\circ\text{K}$

dargestellt werden, obwohl diese Gleichung - von Anderson [20] theoretisch begründet - die experimentellen Ergebnisse an Al_2O_3 -Einkristallen und MgO-Ein- und Polykristallen gut beschreibt [19, 21, 22]. Erst die Verallgemeinerung dieses Sachverhaltes ließe eine theoretische Beschreibung zu, da nach Anderson für $T \gg \Theta$ $T_c \cong \frac{\Theta}{2}$ gilt (mit $\Theta = \text{Debye-Temperatur}$), wenn Θ_{UO_2} genau bekannt wäre.

2.2 Elastische Konstanten von UO_2 -Einkristallen

2.2.1 Messungen der elastischen Konstanten

Im Hooke'schen Gesetz $\sigma = \epsilon \cdot E$ ist die Spannung in linearer Weise mit der Dehnung $\epsilon = \frac{\Delta l}{l}$ verbunden, wobei der E-Modul als konstante Größe auftritt. Möchte man jedoch die Verformung sowie die Ausbreitung der Verformung studieren, muß man auf das verallgemeinerte Hooke'sche Gesetz zurückgreifen, indem die Verformungskomponenten $\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}, \epsilon_{xy}, \epsilon_{xz}, \epsilon_{yz}$ ebenfalls in linearer Weise mit den Spannungskomponenten σ_{ij} (mit $i, j = x, y, z$) verknüpft sind, z.B.

$$\sigma_{xx} = c_{11} \epsilon_{xx} + c_{12} \epsilon_{yy} + c_{13} \epsilon_{zz} + c_{14} \epsilon_{xy} + c_{15} \epsilon_{xz} + c_{16} \epsilon_{yz} \quad (5)$$

Die Gesamtheit der hier auftretenden Konstanten $c_{11}, c_{12}, c_{13} \dots c_{66}$ heißen die "elastischen Konstanten" und bilden eine Matrix mit 6 Zeilen und 6 Spalten. Diese Matrix für ein beliebiges Koordinatensystem x, y, z reduziert sich infolge einer Symmetriebedingung zu einer symmetrischen Matrix mit 21 unabhängigen Konstanten und bei Inzidenz der beliebigen Koordinatenachsen mit den Richtungen $\langle 100 \rangle, \langle 010 \rangle$ und $\langle 001 \rangle$ des kubischen Kristallgitters

zu einer Matrix der Form

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}$$

in der nur noch die Konstanten C_{11} , C_{12} und C_{44} vorkommen [23,24]. Von diesen Konstanten kann nur C_{44} als Strukturgröße gedeutet werden; für die beiden anderen liefern einfache Linearkombinationen physikalische Interpretationen:

C_{44} : ist ein Maß für den Widerstand gegen Verformung in Bezug auf eine Schubspannung, die über einer (100)-Ebene in der $\langle 010 \rangle$ -Richtung wirkt.

$\frac{C_{11}+2C_{12}}{3}$: ein Maß für den Widerstand gegen Verformung gegenüber einem hydrostatischen Druck (bulk modulus)

$\frac{C_{11}-C_{12}}{2}$: ein Maß für den Widerstand gegen Verformung in Bezug auf eine Schubspannung, die quer zur (110)-Ebene in $\langle 110 \rangle$ -Richtung wirkt.

Wachtman et al. [9] gelang es als ersten, bei einem unverformten UO_2 -Einkristall diese Konstanten nach dem Impuls-Echo-Verfahren zu bestimmen. Zu diesem Zweck erzeugten sie eine longitudinale und 2 transversale Schwingungen, deren Ausbreitungsgeschwindigkeiten sie in einer einzigen, aber beliebigen Richtung im Kristall bestimmten. Über ein aufwendiges mathematisches Verfahren [25] ermittelten sie die in Tabelle 3 aufgeführten Konstanten.

Mittels dieser Konstanten errechneten Wachtman et al. [9] den E- und G-Modul (siehe Tabelle 4). Der E-Modul variiert von maximal $34\,450 \text{ kp/mm}^2$ in $\langle 100 \rangle$ -Richtung bis minimal $17\,860 \text{ kp/mm}^2$ in $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Der Schubmodul variiert von $10\,600 \text{ kp/mm}^2$ in $\langle 111 \rangle$ -Richtung bis $6\,550 \text{ kp/mm}^2$ in $\langle 100 \rangle$ -Richtung. Nach Wachtman sollte der E-Modul für nichtporöses polykristallines UO_2 zwischen dem Reuss'schen (unteren) und dem Voigt'schen (oberen) Wert für

UO₂-Einkristalle liegen, was die extrapolierten Werte von Lang [8], Forlano [10] und Claussen [1] bestätigen. Die Werte für polykristallines Material stimmen mit dem mittleren Reuss-Voigt-Wert recht gut überein.

Tabelle 3 Elast. Konstanten von UO₂-Einkristallen [9]

Richtung		1	2	3	4	gemittelte Werte
Richtungs- kosinus	ℓ	0.763	0.514	0.568	0.885	
	m	0.066	0.528	0.160	0.458	
	n	0.643	0.678	0.810	0.141	
Länge (cm)		3.148	1.341	1.841	1.112	
elast. Kon- stanten (kp/mm ²)	C ₁₁	40500 ⁺²¹⁵	39970 ⁺⁵⁴⁰	41800 ⁺⁶²⁰	39950 ⁺¹¹²⁰	40400 ⁺¹⁸⁵
	C ₁₂	12890 ⁺²²⁵	8980 ⁺⁹¹⁰	11790 ⁺⁶⁹⁵	13110 ⁺⁵⁶⁰	12330 ⁺¹⁹⁵
	C ₄₄	6630 ⁺²⁵	6660 ⁺⁸⁰	6180 ⁺⁴⁰	7430 ⁺⁵⁴⁰	6540 ⁺¹⁷⁰

Tabelle 4 Zusammenstellung bisher ermittelter E-Modul-Meßwerte

	Kristallart	E-Modul (kp/mm ²)	G-Modul (kp/mm ²)
⟨100⟩-Richtung	Einkristall	34 450	6 550
⟨111⟩-Richtung	"	17 850	10 600
Reuss-Wert	"	22 150	8 300
Voigt-Wert	"	24 880	9 520
mittlerer Reuss-Voigt- Wert [9]	Einkristall	23 450	8 920
extrapoliert: Lang [8]	polykristallin	23 250	8 750
Forlano [10]	"	22 780	-
Claussen [1]	"	23 400	-
Ondracek [2]	"	40 800	-

2.2.2 Strukturuntersuchung mittels elastischer Konstanten

Die einzigen den Verfassern bekannten Strukturuntersuchungen an UO₂ über die elastischen Konstanten wurden von Brandt und Walker [26] veröffentlicht. Diese Autoren versuchten durch die Änderung der Konstanten beim Überschreiten der Néel-Temperatur (30,8°K) zu ermitteln, ob eine Phasenumwandlung 1. oder 2. Ordnung vorliegt. Alle elastischen Konstanten zeigen beim Übergang vom paramagnetischen zum antiferromagnetischen Zustand bemerkenswerte Veränderungen (s. Bild 6);

dies drückt sich auch in dem λ -artigen Kurvenverlauf von C_{44} aus. Aus den Daten dieser elastischen Konstanten kann eine mögliche Wechselwirkung des Gitters mit den Spins abgeleitet werden. Der Verlauf von C_{11} und C_{12} sowie die beobachtete Längenänderung an der Néel-Temperatur lassen direkt auf einen Übergang 1. Art schließen. (Das gleiche folgt aus n-Beugungsexperimenten.)

3. Festigkeitsverhalten

Über das Festigkeitsverhalten von UO_2 -Pellets in Abhängigkeit von der Pulverherstellungsart, Pulvercharakteristik und den Press- und Sinterbedingungen liegen zwar einige Arbeiten vor [27,28,29], jedoch sind die einzelnen Parameter in ihrem Einfluß auf die Festigkeit nicht immer eindeutig getrennt untersucht worden. Im folgenden sollen Parameter erfaßt werden, wie sie am fertigen Sinterkörper gemessen wurden.

3.1 Die Biegebruchfestigkeit als Funktion der Korngröße, Porosität und Temperatur

Aus älteren Arbeiten [30,31,32] ist eine empirische Gleichung bekannt, die den Zusammenhang zwischen Bruchmodul, Porosität und Korngröße wiedergibt. Knudsen et al. [29] konnten die Gültigkeit der Beziehung auch für UO_2 nachweisen.

$$MR = k \cdot G^{-a} e^{-bP} \quad (6)$$

wobei MR = modulus of rupture (Bruchmodul) $\hat{=}$ Biegebruchfestigkeit
G = grain size = Korngröße σ_{Bb}
P = porosity = Porosität
a, b, k = Konstanten

Aus den experimentellen Daten für UO_2 wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die fehlenden Konstanten a, b und k bestimmt:

$$\text{für RT} \quad \sigma_{Bb} = 23\,700 \cdot G^{-0,119} e^{-3,17 P} \quad (6a)$$

$$\text{für } 1000^\circ\text{C} \quad \sigma_{Bb} = 409\,000 \cdot G^{-0,837} e^{-5,84 P} \quad (6b)$$

Die graphische Auswertung der Gl. 6a und 6b für 5 verschiedene Korngrößen gibt Bild 7 wieder.

Die experimentellen Ergebnisse werden durch die beiden Gleichungen gut beschrieben, womit offensichtlich die Annahme zutrifft, daß die Biegebruchfestigkeit primär durch die 3 Parameter Korngröße, Porosität und Temperatur bestimmt wird.

Bild 7 führt zu folgenden Aussagen:

- a) mit zunehmender Porosität nimmt σ_{Bb} exponentiell ab
- b) mit steigender Korngröße fällt σ_{Bb}
- c) mit steigender Temperatur nimmt σ_{Bb} bei kleiner Porosität und kleiner Korngröße zu, bei großer Porosität und großer Korngröße ab.

Eine exakte Deutung der Zusammenhänge unter a) - c) liegt nicht vor. Stark vereinfacht ließe sich das experimentelle Verhalten etwa in folgender Weise verstehen.

Vom Al_2O_3 ist bekannt, daß auch beim Sprödbbruch lokale plastische Verformungen auftreten [33]. Diese Abgleitungen im Korn können zu hohen Spannungskonzentrationen, z.B. an der Korngrenze (aufgelaufene Versetzungen) führen; sie werden dort nicht abgebaut, da die Korngrenze bei tiefen Temperaturen nur geringfügig abgleitet [34] (Stufencharakter). Übersteigt die Spannung σ_0 für weitere plastische Verformung die Korngrenzenfestigkeit, so tritt lokal Ribbildung auf. - Die weitere Rißausbreitung kann durch zusätzliche plastische Abgleitungen verzögert werden, was qualitativ höhere Bruchspannungen ergeben wird. Bildung, Dichte und die Beweglichkeit von Versetzungen hätten demnach einen bestimmenden Einfluß auf die Bruchspannung. Die Versetzungsparameter wiederum sind abhängig von der Korngröße, Porosität, Temperatur oder ausgedehnten Phasen.

Nach diesen Überlegungen wird die Abhängigkeit unter a) verständlich, wenn man annimmt, daß mit der Porosität auch die Versetzungsdichte ansteigt, wobei die Zahl der beweglichen Versetzungen und ihre Beweglichkeit abnimmt [34]. Die Verzögerung der Rißausbildung wird durch die steigende Porosität vermindert; die ertragene Spannung bis zum Bruch der Probe nimmt ab. Der Zusammenhang unter b) ist sicher auf die steigende Verzögerung der Rißausbreitung (höhere Zahl plastischer Verformungszonen) mit kleiner werdender Korngröße zurückzuführen.

Mit steigender Temperatur wird der Abbau von Spannungskonzentra-

tionen durch plastisches Abgleiten erleichtert. Der Beitrag der Korngrenzen-Gleitung nimmt zu infolge thermischer Aktivierung (Klettervorgänge, größere Versetzungsbeweglichkeit). Bei geringer Porosität und kleiner Korngröße führt das zu einem merklichen Anstieg der Bruchspannung (σ) [5,10,28,29,35,36,37], der mit steigender Korngröße jedoch geringer wird. - Da UO_2 bei $1000^\circ C$ noch Sprödbbruchverhalten zeigt, bleibt der Einfluß von wachsender Korngröße und Porenvolumen analog wie in den Fällen a) und b).

3.2 Die Biegefestigkeit als Funktion der Prüfatmosphäre

C.R. Tottle [37] untersuchte den Einfluß der Prüfatmosphäre auf die Biegefestigkeit bei $1500^\circ C$. Die Untersuchungen bezogen sich auf Vakuum, stehenden bzw. strömenden H_2 und durch H_2O -Dampf verunreinigtes He. Überraschenderweise zeigte sich zunächst, daß bei Raumtemperatur unter Vakuumbedingungen ($2 \cdot 10^{-6}$ Torr) um den Faktor 2 höhere Bruchspannungen ($\sigma_{RT, Luft} \sim 8 \text{ kg/mm}^2$; $\sigma_{RT, Vac} \sim 15 \text{ kg/mm}^2$) auftraten, als bei Versuchen in Atmosphäre (siehe Bild 12). - Der Raumtemperaturwert im Vakuum konnte bei $1000^\circ C$ nicht mehr erreicht werden ($\sim 12 \text{ kg/mm}^2$). Zur Deutung der niedrigen atmosphärischen Werte wird angenommen, daß Verunreinigungen der Luft Spannungsrißkorrosion in den Anrissen bewirken. -

Die Versuche zu den Prüfatmosphären He und H_2 bei $1500^\circ C$ ergaben, daß die Festigkeit grundsätzlich durch Feuchtigkeit gegenüber reiner inerter Atmosphäre erniedrigt wird, jedoch ein relativer Anstieg mit steigendem Angebot an atomarem H zu beobachten ist. Dies wird auf die Einlagerung der H-Atome zurückgeführt, die die Versetzungsbewegung behindern bzw. die Gitter-Reibungsspannung erhöhen. Die Duktilität nimmt bei Anwesenheit von H_2O -Dampf zu: eindiffundierender atomarer O (H_2O dissoziiert an der Probenoberfläche) macht die Randzone überstöchiometrisch (siehe Tabelle 5).

Da in die Untersuchungen eine Reihe weiterer Parameter aufgenommen wurde (Belastungsgeschwindigkeit, Oberflächenbeschaffenheit), und darüber hinaus auch Dichteschwankungen eingehen, dürften die Ergebnisse für grundsätzliche Aussagen nicht ausreichen.

Tabelle 5 Abhängigkeit der Biegefestigkeit von der Prüfatmosphäre (bei 1500°C) [37]

%	Dichte (g/cm ³)	Biegefestigkeit (kp/mm ²)	Verformungsgeschwindigkeit (mm/sec · 10 ⁴)	Atmosphäre	Bemerkungen
96,5	10,59	8,59	12,2	He, 1-5 mm Hg	H ₂ O anwesend
96	10,52	9,32	9,8	H ₂ , 1-5 mm Hg	H ₂ O in geringen Spuren
95,5	10,47	7,93	12,0	strömender H ₂	niedere Dichte
96,8	10,62	15,68	7,5	strömender H ₂	große Dichte
96,8	10,61	19,70	9,1	strömender H ₂	Probe geschliffen
96,8	10,62	12,28	10,4	Vakuum	-

3.3 Die Biegefestigkeit als Funktion des O/U-Verhältnisses

Die einzigen hier vorliegenden Werte wurden von Scott et al [6] an UO_{2,00} und UO_{2,16} bestimmt (unter 4-Punkt-Belastung bei Raumtemp.)

Biegefestigkeit von UO_{2,00}: 6,19 kp/mm² (10,40 g/cm³)

Biegefestigkeit von UO_{2,16}: 8,02 kp/mm² (10,55 g/cm³)

3.4 Die Biegebruchfestigkeit als Funktion der Oberflächenbeschaffenheit

Peters [5, 38] ermittelte den Bruchmodul an Proben mit verschieden bearbeiteter Oberfläche: unbearbeitet, geschliffen, fein geschliffen und poliert. Tabelle 6 zeigt einen kleinen Anstieg der Bruchfestigkeit von der unbearbeiteten bis zur feingeschliffenen Oberfläche (Sintertemperatur 1750°C, Sinterzeit 1 h, 93-95 % th.D.). Die polierte Oberfläche lieferte ungefähr den gleichen Wert wie die geschliffenen Proben. Offensichtlich ist der Einfluß ab einer gewissen unteren Rauigkeit vernachlässigbar. - Der leichte Anstieg des Bruchmoduls scheint zunächst die Auffassung zu bestätigen, wonach bei spröden Werkstoffen häufig der Bruch durch mikroplastische Verformungen an der Oberfläche beginnt. Dagegen spricht

der Wert der polierten Probe. Es muß jedoch zweifelhaft erscheinen, ob bei der üblichen Meßgenauigkeit diese geringen Abweichungen überhaupt eine Tendenz wiedergeben können.

Tabelle 6 Biegebruchfestigkeit in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit [5]

Prüftemperatur	Bruchmodul in kp/mm^2			
	gesintert	geschliffen	fein geschliffen	poliert
RT	8,78	10,40 10,35 9,73	11,05	10,30
500°C	9,42	11,30 9,07	-	-
1000°C	9,00	10,15	-	-

3.5 Die Streckgrenze als Funktion der Temperatur

Der Übergang vom spröden in den duktilen Bereich liegt für UO_2 bei Temperaturen $> 1250^\circ\text{C}$. Bis zu dieser Temperatur tritt keine merkbare plastische Verformung in den Last-Durchbiegungs-Kurven auf (siehe Bild 8), welche den typischen Verlauf spröder Werkstoffe zeigen [37]. Die Versuche wurden unter Vakuum ($2 \cdot 10^{-6}$ Torr) in 4-Punkt-Belastung durchgeführt. - Die Last-Durchbiegungs-Kurven zeigen bei 1500°C bereits einen deutlichen Übergang vom elastischen zum plastischen Verhalten (siehe Bild 9). Dieser Übergang wird hier vereinfacht als "Streckgrenze" angenommen. Bei noch höheren Temperaturen treten sägezahnartige Kurven mit einem ausgeprägten Maximum auf (Bild 10). Der Verlauf der "Streckgrenze" in Abhängigkeit von der Temperatur bei festgehaltener Belastungsgeschwindigkeit zeigt im spröden Bereich einen leichten Anstieg, um dann bei der Übergangstemperatur stark abzufallen (Bild 11). Offensichtlich erreicht hier der Einfluß zusätzlich auftretender plastischer Verformungszonen (s.Kap.3.1) auf die Rissausbreitung im Übergangsbereich spröd/duktil ein Optimum. Mit steigender Temperatur überwiegt die plastische Verformung durch das Ansprechen sekundärer Gleitsysteme gegenüber der Verfestigung, was den erheblichen Abfall der Streckgrenze bei steigender Bruchdehnung ergibt.

3.6 Streckgrenze und Bruchmodul in Abhängigkeit von der Verformungsgeschwindigkeit

Im Sprödbereich verursachte eine kleinere Verformungsge-

schwindigkeit eine höhere Festigkeit als eine größere Verformungsgeschwindigkeit (siehe Bild 12). Dieses Verhalten dürfte auf die höhere Relaxationszeit zurückzuführen sein, die den Zonen hoher Spannungskonzentration (im Gitter und in der Nähe eingeschlossener Poren) zum Abbau zur Verfügung steht. Im duktilen Bereich (bei Temperaturen $>1400^{\circ}\text{C}$) ist das Verhalten gerade umgekehrt, hier ergeben sich bei größerer Verformungsgeschwindigkeit höhere Streckgrenzen (siehe Bild 12).

3.7 Druckfestigkeit

Messungen zur Druckfestigkeit wurden von Burdick und Parker [28] für verschiedene Partikelgrößen durchgeführt (siehe Tabelle 7). Wie erwartet, liegen diese Werte wesentlich über denen aus Biegeversuchen.

Tabelle 7 Druckfestigkeit von UO_2 bei Raumtemperatur [28]

Partikelgröße des benutzten Pulvers	Länge/Durchmesser der Proben	mittlere Druckfestigkeit (kp/mm^2)
0 - 5 μ	2 : 1	98,0
10 - 15 μ	2 : 1	49,0
15 - 20 μ	2 : 1	42,0
0 - 5 μ	1 : 1	17 - 45 %
10 - 15 μ	1 : 1	höher als
15 - 20 μ	1 : 1	obige Werte

Die bei der Biegefestigkeit gefundene Abhängigkeit, daß mit steigender Korngröße die Festigkeit beachtlich sinkt (s.S.11) wurde für die Druckfestigkeit ebenfalls bestätigt. Der Einfluß des Verhältnisses von Länge/Durchmesser ist bekannt.

4. Härte

Die Härte bezeichnet den Widerstand gegen plastische Verformung und steht daher im engen Zusammenhang mit der Verfestigung, d.h. daß mit steigender plastischer Verformung die Fließspannung zunimmt. - Es ist demnach zu erwarten, daß alle Maßnahmen, die die Beweglichkeit der Versetzungen einschränken, zu höheren Härtewerten führen und umgekehrt. Für die Deutung der experimentell gefundenen

Abhängigkeiten gelten daher zunächst die Kriterien der plastischen Verformung (s. auch Kap. 3.1).

4.1 Mikrohärteänderung mit der Belastung

Bei Einkristallen hängt die Knoop-Mikrohärte von der Indentor-Belastung ab. Bei Belastungen von weniger als 100 g nimmt die Mikrohärte mit zunehmender Belastung sehr rasch zu und erreicht bei ca. 100 g ein Maximum. Bei weiterer Erhöhung nimmt die Härte wieder etwas ab [39] (siehe Bild 13). Oberhalb 1000 g ist sie von der Last unabhängig. Bei hohen Gewichten entsteht der Eindruck hauptsächlich durch plastische Verformung. Zu kleineren Belastungen hin macht sich der elastische Beitrag, der ein Anwachsen der Härte verursacht, immer stärker bemerkbar. Der rapide Abfall zu kleinsten Belastungen ist ungeklärt, er ist jedoch kein Effekt:

- a) der Kontamination
- b) der Oberflächenbeschaffenheit der Proben
- c) der stumpfen Enden des Indentors bzw.
- d) der Ungenauigkeit der Meßanzeige.

4.2 Der Einfluß der Dichte auf die Härte

Die Abhängigkeit der Vickershärte (DPH) von der Dichte ist in Bild 14 aufgetragen. Sie steigt mit zunehmender theoretischer Dichte an [40]. Die Deutung des Verlaufs ist unklar und schwierig, da die Makrohärte bei größerer Porosität zu scheinbar größeren Eindrücken führt, die letztlich durch die Zahl und Größe der erfaßten Poren bestimmt wird.

4.3 Die Knoop-Härte als Funktion des O/U-Verhältnisses

Schaner [41] ermittelte die Knoop-Härte an nicht-stöchiometrischem, aber einphasigem UO_{2+x} . Die Mittelwerte von jeweils 15 verschiedenen Härteeindrücken wurden in Bild 15 aufgetragen (500 g Belastung). Ein kleiner O-Überschuß ruft einen beträchtlichen Anstieg der Härte hervor.

4.4 Die Härte als Funktion der Prüftemperatur

Nishijima und Kawada [42] bestimmten die Vickers-Härte an gesinterten UO_2 -Pellets (96 % TD) im Temperaturbereich von $-180^{\circ}C$ bis $800^{\circ}C$. Von $-180^{\circ}C$ bis $+200^{\circ}C$ nimmt die Härte mit zunehmender Temperatur rapide, von $+200^{\circ}C$ bis über $800^{\circ}C$ jedoch nur mehr schwach ab (siehe Bild 16). Metallographische Untersuchungen zeigten, daß bei Temperaturen $<400^{\circ}C$ Risse in der Umgebung der Eindrücke auftraten. Hier erhebt sich die Frage, inwieweit diese Eindrücke als "Härte"-Eindrücke interpretiert werden können, da diese durch Zerstörung der Kristallite zustande kamen. Eine Rekristallisationsbehandlung gab darüber hinaus den Nachweis für plastische Verformung (oberhalb des kritischen Verformungsgrades) für Temperaturen größer ca. $400^{\circ}C$.

Bei Zimmertemperatur besteht eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Chichalla [40] und Cole [43]. Honda et al [44] fanden für die Mikrohärtigkeit bei Raumtemperatur bis $500^{\circ}C$ folgende Gesetzmäßigkeit:

$$DPH = 1013 \cdot \exp(-1,97 \cdot 10^{-3} \cdot T) \quad (7)$$

mit T = absolute Temperatur in $^{\circ}K$

DPH = diamond-pyramid-hardness = Vickershärte

4.5 Variation der Härte mit der Lage des Indentors auf der Kristallebene

a) Auf der (100)-Ebene eines Einkristalles zeigt die Mikrohärtigkeit mit der Indentordrehung den in Bild 17 gezeigten Verlauf. Die Kurve ist 2π -periodisch und zeigt 4 nicht gleich große Maxima und Minima, der Autor spricht von einer 4fach-Symmetrie [39]. Maxima treten auf, wenn die lange Diagonale des Indentors // der Schnittgeraden der (100)-Ebenen war; die Minima hingegen, wenn die Diagonale // der Schnittgeraden der (110)- und (100)-Ebenen war. Maxima und Minima lagen im Mittel 7,5 % auseinander.

b) Auf der (111)-Ebene fand J.L. Bates [39] eine 3fach-Symmetrie. Die Maxima ergaben sich, wenn die lange Diagonale // der Schnittgeraden der (100)- und (111)-Ebenen lag; die Minima waren um 120° gegen diese verschoben.

c) Auf den (213)- und (110)-Ebenen ergab sich eine 2fach-Symmetrie.

Aus diesen Messungen konnten folgende Schlüsse gezogen werden:

1. ein Einkristall ist härter als polykristallines UO_2 ,
2. Max. Härtewerte wurden auf den (100)-Ebenen, minimale auf den (111)-Ebenen gefunden,
3. die Härtesymmetrie steht in Übereinstimmung mit der Kristallsymmetrie.

4.6 Die Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von der Neutronenbestrahlung

a) Gesinterte UO_2 -Proben (93 % T.D.) wurden über längere Zeit einer relativ niedrigen Neutronenbestrahlung ($< 1,4 \cdot 10^{19}$ fissions/cm³) ausgesetzt. Bild 18 zeigt die Knoop-Härte bei 100 g Belastung [45]. Mit zunehmender Dosis nimmt die Mikrohärtigkeit rasch zu, durchläuft bei ca. $0,5 \cdot 10^{19}$ Spaltungen/cm³ ein Maximum und fällt dann wieder ab.

Starke n-Bestrahlung zieht nach Padden [46] ($2 \cdot 10^{20}$ Spaltungen/cm³) eine Härtezunahme von ca. 33 % nach sich.

b) UO_2 -Einkristalle werden bei niedriger n-Bestrahlung ebenfalls gehärtet (hervorgerufen durch Punktdefekte). Die Knoop-Härte durchläuft eine ähnliche Kurve, wie sie Bild 18 zeigt; sie zeigt ab $3 \cdot 10^{15}$ Spaltungen/cm³ Sättigungscharakter. Gleichlaufend wurden Gitterverzerrungen beobachtet, deren Maximum bei ca. 10^{17} Spaltungen/cm³ lag.

Bei starker n-Bestrahlung betrug die Härteänderung 15 bis 20 % und war demnach gut 10 % kleiner als die an polykristallinem UO_2 gemessene. Die Diskrepanz wird auf das Fehlen der Korngrenzen zurückgeführt. Die Härteänderung mit der Indentordrehung blieb nach der Bestrahlung erhalten. Bild 19 stellt die 2fach-Symmetrie auf einer Ebene nahe der (213)-Ebenen nach $1,44 \cdot 10^{20}$ Spaltungen/cm³ dar.

5. Kriechuntersuchungen

Mit steigender Temperatur ($> 0,5 T_s$) treten thermisch aktivierte Erholungsvorgänge auf, die der Verfestigung entgegenwirken. Für den Fall, daß die beiden gegenläufigen Vorgänge einen Gleichgewichtszustand erreichen, läuft die Verformung bei $\sigma = \text{const}$ mit konstanter Geschwindigkeit $\dot{\epsilon}_s$ ab (Bereich des stationären Kriechens). Die stationäre Kriechgeschwindigkeit läßt sich durch zwei Ansätze beschreiben, die beide auf diffusionsgesteuerte Kriechvorgänge bezogen sind:

$$a) \quad \dot{\epsilon}_s = k(s) \sigma^n \cdot \exp(-Q_{\text{eff}}/RT) \quad (8)$$

mit $\dot{\epsilon}_s$ = stationäre Kriechgeschwindigkeit (h^{-1})

$k(s)$ = Strukturterm

R = universelle Gaskonstante $\approx 2 \text{ cal/Mol } ^\circ\text{K}$

T = absolute Temperatur in $^\circ\text{K}$

Q_{eff} = effektive Aktivierungsenergie

Der Exponent n ist für verschiedene Kriechmechanismen verschieden. Für den Fall, daß $\dot{\epsilon}_s$ durch eine diffusionsgesteuerte Versetzungsbewegung (Klettern) bestimmt wird, ist $n = 4$ [47] (bei mittl. σ und mittl. T).

Bei hinreichend hohen Temperaturen, kleinen Spannungen und kleiner Korngröße können Kriechvorgänge allein durch spannungsgerichtete Leerstellendiffusion (Nabarro-Herring [48, 49]) erfolgen.

$$b) \quad \dot{\epsilon}_s = \frac{10 b^3 D}{L^2 kT} \sigma \quad (9)$$

mit L = Korn-Durchmesser

b = Atomdurchmesser

D = Diff.-Konstante

Hierbei ist $n = 1$, d.h. $\dot{\epsilon}_s$ ist proportional σ .

Es ist jedoch anzumerken, daß $\dot{\epsilon}_s \sim \sigma$ nicht ausschließlich für das viskose Fließen nach Nabarro-Herring gilt. Die Proportionalität wurde auch für Kriechvorgänge, die durch das Klettern von Versetzungen bestimmt sind, gefunden [50] (kleines σ , hohes T). Die dabei gemessene Kriechgeschwindigkeit liegt jedoch beachtlich

höher als die nach Nabarro-Herring.

5.1 Kriechen von stöchiometrischem UO_2

Armstrong und Mitarbeiter untersuchten das Kriechverhalten in 3-Punkt-Biegeversuchen von UO_2 (93-98 % T.D.) im Temperaturbereich von 1250° bis $1400^\circ C$ und Spannungen von 0,5 - 11,2 kp/mm^2 [51]. Die Kriech- (=Durchbiegungs-)Kurven $d_s = f(t)$ zeigen den üblichen Verlauf (siehe Bild 20). Die Auswertung der sekundären Kriechgeschwindigkeit nach dem Ansatz für thermisch aktiviertes Kriechen ergab nach der Arrheniusauftragung (siehe Bild 21) eine Aktivierungsenergie von $Q = (91 \pm 8)$ kcal bei $\sigma = 7,0$ kp/mm^2 . Diese Aktivierungsenergie stimmt in etwa mit dem unteren Grenzwert ($Q \approx 95$ kcal), der von Scott et al. [6] gefunden wurde, überein. Beide Werte entsprechen dem der Selbstdiffusion der U^{4+} -Atome in stöchiometrischem UO_2 : $Q_{\text{Selbst-Diff.}}^{U^{4+}} = 88$ bzw. 105 kcal [52,53], d.h. es liegt ein diffusionsgesteuerter Mechanismus vor.

Der Kriechexponent wurde für verschiedene Dichten wie folgt ermittelt ($0,5$ $kp/mm^2 \leq \sigma \leq 7$ kp/mm^2):

- a) für Proben mit $\rho < 10,53$ % T.D. zu $n = 1,3$. In diesem Dichtebereich lassen sich die Ergebnisse durch

$$\dot{d}_s = k(s) \exp(-91000/RT) \sigma^{1,3}$$

wobei \dot{d}_s = Geschwindigkeit des Biegepeils = Durchbiegungsgeschwindigkeit in mm/h

darstellen. Oberhalb 10 000 psi konnte, infolge starker Streuungen, keine Gesetzmäßigkeit ermittelt werden, jedoch steigt in diesem Bereich der Exponent n an.

- b) für Proben mit $\rho > 10,53$ % T.D. zu $n = 1$. Die lineare Abhängigkeit deutet auf 2 mögliche Kriechmechanismen hin:

- a) Diffusionskriechen nach Nabarro-Herring [49,50]
- b) Kriechen infolge Korngrenzgleiten

Beide Prozesse haben eine Aktivierungsenergie, die ähnlich der gemessenen ist. Es zeigt sich allerdings, daß die experimentellen Kriechgeschwindigkeiten höher liegen, als die nach dem Nabarro-Herring-Modell berechneten. - Für die Korngrenzgleitung spricht

der metallographische Befund; die daraus folgende Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von der Korngröße konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

5.2 Kriechen von UO_2 -Einkristallen

Das Kriechverhalten an UO_2 -Einkristallen wurde ebenfalls von Armstrong et al. [54] untersucht. Jedoch wurden die Kriechkurven durch 4-Punkt-Biegebelastung bei Temperaturen von $1340^\circ - 1685^\circ C$ und Spannungen von $2,52 - 5,60 \text{ kp/mm}^2$ aufgenommen. Die Kriechkurven zeigen S-förmige Gestalt (siehe Bild 23) mit einer Inkubationsperiode. Sie sind nicht nur spannungs- und temperaturabhängig, sondern zusätzlich noch durch die Orientierung der Kristallflächen bestimmt. Die Absolutwerte dieser Kurven waren nicht reproduzierbar. Für die Aktivierungsenergie wird $Q = 118 \text{ kcal}$ angegeben; der Spannungsexponent ist $n = 3,3 \pm 0,1$, so daß die Ergebnisse in folgender Beziehung zusammengefaßt werden können:

$$\dot{d}_s = k(s) \sigma^{(3,3 \pm 0,1)} \exp(-118000/RT) \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \text{gültig für } & 1340^\circ C < T < 1685^\circ C \\ & 3600 \text{ psi} < \sigma < 8000 \text{ psi} \end{aligned}$$

Eine theoretische Überlegung [54], unter Annahme quasi-viskoser Versetzungsbewegung - dies meint eine lineare Beziehung zwischen mittlerer Versetzungsgeschwindigkeit und effektiver Schubspannung τ - liefert eine ähnliche Gleichung:

$$\dot{\epsilon}_s = k'(s) \tau^3 \exp(-\frac{Q}{RT}) \quad (12)$$

Da die Aktivierungsenergie von 118 kcal wesentlich über der der Selbstdiffusion der U^{4+} - und O^{2-} -Ionen liegt, konnte ein Kriechmechanismus nicht bestimmt werden.

5.3 Die stationäre Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Porosität und Korngröße

Über Untersuchungen zum Einfluß der Korngröße, Porosität und Porenverteilung auf das Kriechverhalten wird nur von Armstrong et al. [51] berichtet. Es wurden 5 verschiedene Korngrößen im Dichtebereich von 93-98 % TD untersucht.

Bild 24 ist zu entnehmen, daß die Kriechgeschwindigkeit bei hohen Dichten beachtlich kleiner ist als bei geringen Dichten. Ab 94 % TD war hingegen kein Einfluß der Dichte mehr festzustellen. Dieses Verhalten wird auf die Verteilung der geschlossenen Poren (Häufung an Korngrenzen oder in den Kristalliten) zurückgeführt. Ein Einfluß der Korngröße konnte nicht beobachtet werden. Das Diagramm weist jedoch darauf hin, daß der lineare Zusammenhang zwischen \dot{d}_s und σ nur für Faserspannungen $< 10\ 000$ psi besteht. Für $\sigma > 10\ 000$ psi gilt $n > 1$, d.h. es liegt ein anderer Kriechmechanismus vor (Versetzungswanderung). Die Verformungsgeschwindigkeit ließ sich in den Fällen mit $\varrho > 96$ % TD durch die Beziehung beschreiben:

$$\dot{d}_s = k(s) \exp\left(-\frac{91\ 000}{RT}\right) \cdot \sigma^n \quad (13)$$

wobei $n = 1$ für $\sigma < 10\ 000$ psi.

5.4 Beeinflussung der stationären Kriechgeschwindigkeit durch das O/U-Verhältnis

Scott et al. [6] und Armstrong et al. [55] studierten die Abhängigkeit des Kriechens im überstöchiometrischen Bereich ($UO_{2,00}$ bis $UO_{2,16}$) bei Faserspannungen von 0,7 bis 5,0 kp/mm² und im Temperaturbereich von 900 °C bis 1400 °C (3-Punkt-Belastung).

Bild 25 gibt die Abhängigkeit von \dot{d}_s vom O/U-Verhältnis bei konstanter maximaler Faserspannung, Bild 26 bei konstanter Temperatur wieder. Die Diagramme zeigen, daß mit steigendem O/U-Verhältnis ($\sigma, T = \text{const.}$) die stationäre Kriechgeschwindigkeit anwächst. Nach Armstrong et al. [55] könnte dies durch stärker auftretende Korngrenzengleitung bewirkt werden. Scott et al. [6] nehmen verstärkte Versetzungswanderung an, die auf verschiedene Weise ausgelöst werden kann, wobei letztlich die Ursache in der Erniedrigung der Bindungsenergien gesehen wird.

Die Arrhenius-Auftragung liefert für $UO_{2,00}$ - $UO_{2,08}$ gleiche Aktivierungsenergien: $Q = (55,7 \pm 5)$ kcal. Vergleichswerte von Scott sind in der folgenden Tabelle für stöchiometrisches und überstöchiometrisches UO_2 zusammengefaßt.

Tabelle 8 Aktivierungsenergien für das Kriechen von UO_{2+x}

UO_{2+x}	Q-Wert (kcal) Armstrong $\underline{51,55}$	Q-Wert (kcal) Scott $\underline{6}$
$UO_{2,00}$	91 ± 8	≥ 95
$UO_{2,02}$	$55,7 \pm 5$	-
$UO_{2,04}$	$55,7 \pm 5$	-
$UO_{2,06}$	$55,7 \pm 5$	72
$UO_{2,08}$	$55,7 \pm 5$	-
$UO_{2,16}$	63 ± 8	65

Die Werte der beiden Autoren stimmen für $UO_{2,00}$ und $UO_{2,16}$ recht gut überein. Die Diskrepanz für $UO_{2,06}$ ist nicht geklärt. Vergleicht man jedoch die in Tabelle 9 aufgeführten Aktivierungsenergien für das Kriechen mit denen der Selbstdiffusion der U^{4+} - bzw. O^{2-} -Ionen, so sieht man, daß die Q-Werte für das Kriechen mit denen der Kationen-Selbstdiffusion übereinstimmen. Der Vergleich zeigt weiter, daß der Wert von Armstrong (55,7 kcal für $UO_{2,06}$) sich recht gut mit dem Q-Wert der U^{4+} -Selbstdiffusion (52 kcal) deckt.

Armstrong und Irvine $\underline{55}$ hatten die Kriecheigenschaften von UO_{2+x} ($0,02 \leq x \leq 0,08$) im Temperaturbereich von 975 bis 1300 °C durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\dot{d}_s = A (O/U - 2) \exp(-55700/RT) \cdot \sigma^1 \quad (14)$$

Der Kriechmechanismus wird durch die Stöchiometrie nicht beeinflusst ($n = 1$).

Scott et al. $\underline{6}$ fanden für $UO_{2,16}$ eine Beziehung, die jener für Metalle und Legierungen ähnlich ist:

$$\dot{d}_s = A' \cdot \sinh \frac{\sigma}{\sigma_0} \exp(-65000/RT) \quad (15)$$

A und σ_0 sind temperaturabhängige Materialkonstanten. Für einen kleinen Bereich niedriger Spannung geht diese Relation in die lineare Form $\dot{d}_s \sim \sigma$ über; allerdings liegen hier die gemessenen \dot{d}_s -Werte höher als

bei spannungsgerichteter Leerstellendiffusion. Offensichtlich treten Verformungsanteile durch Versetzungsbewegungen auf, da die kritische Schubspannung durch den Überschußsauerstoff erniedrigt wird.

5.5 Beeinflussung der stationären Kriechgeschwindigkeit durch lösliche und unlösliche Beimengungen

Armstrong et al. [56] untersuchten die Plastizität von UO_2 bei Zugabe von löslichen Beimengungen von Y_2O_3 , ZrO_2 und CaO sowie dem nicht löslichen Oxyd SiO_2 im Temperaturbereich von $1200^\circ - 1450^\circ C$ und $1,4 - 11,2 \text{ kp/mm}^2$ max. Faserspannungen (3-Punkt-Belastung). Dichten und Korngrößen waren bei unterschiedlichem Gehalt der gleichen Beimengung nahezu konstant; die Dichten der verschiedenen Proben lagen zwischen $10,52$ und $10,68 \text{ g/cm}^3$, die Korngrößen zwischen 10 und 31μ . Bild 27 veranschaulicht die unterschiedliche Wirkung der Beimengungen auf die Kriechgeschwindigkeit. Geringste SiO_2 -Zugaben erhöhen die Kriechgeschwindigkeit beträchtlich, die löslichen Beimengungen erniedrigen d_s . Bild 28 gibt die Spannungsabhängigkeit von d_s bei verschiedenen Beimengungen wieder. Die Arrhenius-Auswertung liefert Q -Werte, die in Tabelle 9 zusammengestellt sind.

Tabelle 9 Vergleich der Aktivierungsenergien für das Kriechen mit denen der Selbstdiffusion

Zusammensetzung	O/Metall	Selbstdiffusion		Aktivierungsenergien für das Kriechen (kcal)
		diff. Ionen	Aktivierungsenergie (kcal)	
UO_2	2,00	O^{2-}	67 [52]	91 [51]; 95 [6]
		U^{4+}	88 [52]; 108 [53]	
UO_{2+x}	2,002	O^{2-}	65,3 [52]	72 [6]; 56 [51]
	2,063	O^{2-}	29,7 [52]	
	> 2,000	U^{4+}	52 [57]	
$UO_2 + 0,5 ZrO_2$	2,00	Zr^{4+}	59 [57]	121 ± 8 [56]
$UO_2 + 0,5 Y_2O_3$	2,00	Y^{3+}	46 [57]	127 ± 13 [56]
$UO_2 + 0,5 CaO$	2,00	-	-	130 ± 11 [56]
$UO_2 + 1,0 SiO_2$	2,00	-	-	105 ± 10 [56]

Die Änderung von \dot{d}_s infolge der Zugabe kann wie folgt verstanden werden:

- a) Die unlöslichen Beimengungen bilden eine 2. Phase, die sich hauptsächlich an den Korngrenzen abscheidet; durch die Zunahme des Korngrenzenkriechens wird die stationäre Kriechgeschwindigkeit heraufgesetzt (siehe Bild 27). Der Q-Wert allerdings bleibt mit dem für die U^{4+} -Selbstdiffusion vergleichbar, was durchaus erwartet wurde.
- b) Lösliche Beimengungen hingegen erniedrigen die Kriechgeschwindigkeit, und zwar in der Reihenfolge $Ca^{2+} \rightarrow Y^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$. Obwohl der Spannungsexponent zu $n = 1$ für $\sigma < 10\ 000$ psi gefunden wurde, konnte der Kriechmechanismus nicht bestimmt werden: Die Q-Werte für das Kriechen waren mehr als doppelt so groß wie die Q-Werte der Zr^{2+} - bzw. Y^{3+} -Selbstdiffusion; die Q-Werte der U^{4+} - bzw. O^{2-} -Selbstdiffusion in den Proben der untersuchten Zusammensetzung waren unbekannt.

Christie und Williams untersuchten ebenfalls den Einfluß von Y_2O_3 -Zugaben auf die Plastizität von UO_2 , jedoch bei $940^\circ C$ und 5000 psi. 587
Die Untersuchungen erfaßten neben $UO_{2,00}$ auch UO_{2+x} . Bei $UO_{2,18}$ - $UO_{2,20}$ erniedrigten die Zugaben die Plastizität; für $UO_{2,00}$ und UO_{2-x} konnte keine plastische Verformung beobachtet werden. Für das Absinken der Kriechgeschwindigkeit bei UO_{2+x} mit Y_2O_3 -Zugaben besteht keine eindeutige Erklärung. Die Ursachen hierfür können sowohl die unterschiedlichen Ionenradien, die die Versetzungsbewegung behindern, sowie ein durch Y_2O_3 -Zugaben verursachtes Kornwachstum sein, wenn der Mechanismus vorwiegend durch Korngrenzengleitung erfolgt. Eine dritte Erklärung, daß anionische Defekte verantwortlich sind, läßt sich nicht eindeutig nachweisen; in diesem Falle müßte "Nabarro-Herring-Kriechen" vorliegen, da die Y_2O_3 -Zugaben praktisch Leerstellen erzeugen.

5.6 Zusammenstellung der Kriechdaten

Zum Überblick wurden die Arrhenius-Geraden für UO_{2+x} (für $x \leq 0,16$) und $UO_{2,00}$ + Beimengungen im Diagramm 29 zusammengetragen. Als Ordinate wurde im Unterschied zu den Originalarbeiten statt \dot{d}_s nur $\dot{\epsilon}_s$ gewählt. Diese Größe ist die Dehnungsgeschwindigkeit in der Zugfaser und wurde aus der in der Probe auftreten-

den maximalen Spannung und der Durchbiegungsgeschwindigkeit errechnet:

$$\dot{\epsilon}_s = \frac{6h}{L^2} \cdot \dot{d}_s \quad (3\text{-Punkt-Biegebelastung})$$

$$\dot{\epsilon}_s = \frac{4h}{m^2} \cdot \dot{d}_s \quad (4\text{-Punkt-Biegebelastung})$$

h = Höhe der Probe

L = Länge zwischen den Stützpunkten

m = Länge zwischen den Lastpunkten

Aus der Forderung nach maximaler Durchbiegung bei symmetrischer Belastung ergibt sich $m = \frac{4}{6} L$. Die Stützweite L bei 4-Punkt-Belastung wurde von den Autoren nicht angegeben. Sie wird hier mit $L = 0,75$ inch angenommen. Die Lastweite m wird hier mit $m = 1,00$ inch angenommen.

Aus den Arrhenius-Geraden lassen sich nunmehr die scheinbaren Viskositäten $\eta_{sch} = \frac{\sigma}{3\dot{\epsilon}_s}$ errechnen (soweit es sich beim Kriechmechanismus um eine lineare Abhängigkeit von σ und $\dot{\epsilon}_s$ handelt); desgleichen kann die Aktivierungsenergie Q aus der Steigung ermittelt werden:

$$Q = -R \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_s}{\partial (1/T)}. \text{ Den Strukturterm } k(s) \text{ muß man sich für jede}$$

Temperatur aus den Ordinatenwerten bestimmen.

In Tabelle 10 sind die in Kapitel 5 abgehandelten Ergebnisse in übersichtlicher Weise zusammengestellt. Kriechgleichungen, sofern ermittelt, nebst den Parametern, die den Kriechmechanismus beeinflussen, wie Prüftemperatur, Korngröße, Stöchiometrie und Dotierung sind tabelliert.

6. Gleitebenen

UO₂-Einkristalle zeigen ein kubisch flächenzentriertes Kristallgitter vom Typ CaF₂ (Bild 30). Man erwartet, daß die dichtest besetzten Ebenen, die {111}-Ebenen, die aktivsten Gleitebenen sind. Bestätigt wurde diese Annahme von Robins und Baldock [59], die nur die {111}-Ebenen als Spaltebenen nachwiesen. Auf diesen Spaltebenen ermittelten sie 3 verschiedene Serien von Rissen, die je-

Tabelle 10 Kriechgesetze und deren Gültigkeitsbereich

Probe	σ -Bereich (psi)	T-Bereich (°C)	Struktur	Dichte (g/cm ³)	Korngröße	Q-Wert (kcal)	n-Wert	Kriechgesetz	Lit.
UO _{2,00} *	3600-8000	1340-1685	Ein-kristall	≈ 10,968	-	118 [±] 7	3,3	$\dot{\epsilon}_s = k(s) \cdot \sigma^{3,3} \cdot e^{-\frac{118000}{RT}}$	[54]
UO _{2,00}	700-10000	1250-1400	Poly-kristall	$\rho > 10,53$	13 μ , 40 μ	91 [±] 8	1	$\dot{\epsilon}_s = k(s) \sigma^1 \cdot e^{-\frac{91000}{RT}}$	[51]
UO _{2,00}	7000-10000	1250-1400	"	$\rho < 10,53$	6 μ , 4 μ	91 [±] 8	1,3	$\dot{\epsilon}_s = k(s) \sigma^{1,3} \cdot e^{-\frac{91000}{RT}}$	[51]
UO _{2,00}	5000	1000-1650	"	10,40	2-10 μ	≥ 95	-	-	[6]
UO _{2,06}	5000	850-1000	"	10,40	2-10 μ	72	-	-	[6]
UO _{2,16}	5000	800-1000	"	10,40	2-10 μ	65	-	$\dot{\epsilon}_s = k(s) \sinh \frac{\sigma}{\sigma_0} \exp \frac{65000}{RT}$	[6]
UO _{2,02} -UO _{2,08}	1000-7000	975-1350	"	10,53	6 μ	55,7 [±] 5	1	$\dot{\epsilon}_s = k(s) (O/U-2) \sigma^1 \exp \frac{55700}{RT}$	[55]
UO _{2,16}	1000-3000	975-1300	"	10,53	6 μ	63 [±] 8	n > 1	-	[55]
UO _{2,00} + 1 Mol SiO ₂	< 10 000	1200-1400	"	10,82	10 μ	105 [±] 10	1	-	[56]
UO _{2,00} + 0,5 Mol ZrO ₂	< 10 000	1300-1450	"	10,63	26 μ	121 [±] 8	1	-	[56]
UO _{2,00} + 0,5 Mol Y ₂ O ₃	< 10 000	1300-1400	"	10,52	19 μ	127 [±] 13	1	-	[56]
UO _{2,00} + 0,5 Mol CaO	< 10 000	1325-1450	"	10,64	25 μ	130 [±] 11	1	-	[56]

* 4-Punkt-Belastung

weils einen Winkel von 60° zueinander hatten: sie lagen in den (111) -, $(1\bar{1}\bar{1})$ - und $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Ebenen.

Amelinckx et al. [60] gelang es, UO_2 -Einkristalle sowohl entlang der (111) - als auch entlang der (110) -Ebene zu spalten.

Rapperport und Huntress [61] hingegen, die Einkristalle in Druckversuchen zwischen 700° und $1900^\circ C$ deformierten, fanden bei allen Temperaturen als aktivste Gleitebenen die $\{001\}$ -Ebenen; die Gleitrichtung war die $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Erst mit zunehmender Temperatur traten die $\{110\}$ - und $\{111\}$ -Ebenen als aktive Gleitebenen auf. Dadurch erhöhte sich die Zahl der unabhängigen Gleitsysteme von 3 auf 5.

Die von Mises-Bedingung [62] ist bei Temperaturen kleiner $700^\circ C$ nicht erfüllt. Brüche wurden in Übereinstimmung mit Rolins nur auf den $\{111\}$ -Ebenen festgestellt. Rapperport versuchte, aus den angelegten Schubspannungen die Verhältnisse der kritischen Schubspannungswerte abzuschätzen (siehe Tabelle 11). Aus dieser ist ersichtlich, daß $\left\{ \frac{\tau_{cr 100}}{\tau_{cr 111}} \right\}$ und $\left\{ \frac{\tau_{cr 100}}{\tau_{cr 110}} \right\}$ mit zunehmender Temperatur

dem Trend nach anwächst, was besagt, daß die $\{110\}$ und $\{111\}$ -Ebenen als aktive Gleitebenen stärker beteiligt werden: bei $700^\circ C$ zeigen sie Werte $< 0,3$ bei $1500^\circ C$ Werte $> 0,3$. Weiter sieht man, daß die Verhältnisse bei höheren Temperaturen nahezu gleich sind, d.h. $\{110\}$ und $\{111\}$ -Ebenen als gleichwertige aktive Gleitebenen in Erscheinung treten. Zusammengefaßt lauten die Ergebnisse folgendermaßen:

$$700^\circ C: \tau_{cr 100} < \frac{1}{5} \tau_{cr 110} \text{ bis } \frac{1}{3} \tau_{cr 110} \text{ bez. } \tau_{cr 100} < \frac{1}{5} \tau_{cr 111} \text{ bis } \frac{1}{3} \tau_{cr 111}$$

$$1900^\circ C: \tau_{cr 100} < \frac{3}{4} \tau_{cr 110} \text{ bis } \frac{4}{5} \tau_{cr 110} \text{ bez. } \tau_{cr 100} < \frac{3}{4} \tau_{cr 111} \text{ bis } \frac{4}{5} \tau_{cr 111}$$

$$>1400^\circ C: \tau_{cr 111} \approx \tau_{cr 110}$$

Tabelle 11 Geschätzte Verhältnisse der kritischen Schubspannungen

Verhältnis der kritischen Schubspannung	$\frac{\tau_{cr(100)}}{\tau_{cr(110)}}$	$\frac{\tau_{cr(100)}}{\tau_{cr(111)}}$	$\frac{\tau_{cr(110)}}{\tau_{cr(111)}}$
Temperatur			
700	< 0,3	< 0,2	-
800	< 1,1	< 0,8	-
900	< 1,0	< 3,5	-
1050	< 2,1	< 1,0	-
1275	< 3,5	< 0,7	-
1400	< 2,3	< 6,6	< 3,0
1500	> 0,3	> 0,3	1,1
1600	< 1,3	≈ 0,7	> 0,8
	< 1,7	< 0,8	-
1800	< 1,7	< 0,9	-
1900	< 1,0	≈ 0,8	< 1,2

7. Zusammenfassung

Die Übersicht zeigt, daß bereits einige Untersuchungen zu den wesentlichsten elastischen und plastischen Eigenschaften von UO_2 vorliegen. Die Informationen sind jedoch keineswegs hinreichend, da insbesondere die Abhängigkeit der Kenngrößen von äußeren und strukturbedingten Parametern nur teilweise und wenig systematisch bearbeitet wurde. - Die Beurteilung von Ergebnissen verschiedener Autoren wird oft dadurch erschwert, daß Angaben über die Versuchsbedingungen und den Probenzustand fehlen. -

Allgemein kann man feststellen, daß das mechanische Verhalten des UO_2 kein Sonderfall unter den oxidkeramischen Werkstoffen ist. - Die steuernden gitterphysikalischen Vorgänge werden spürbar von strukturbedingten Parametern, wie Korngröße, Porosität und Fremdionen beeinflusst. In den Untersuchungen zum elastischen Verhalten wurde dieser Einfluß meist nur phänomenologisch registriert; es fehlt völlig ein Ansatz zum atomistischen Verständnis der gefundenen Abhängigkeiten. Dies gilt nicht für das plastische Verhalten. Es ist bekannt, daß die Versetzungsstruktur den Formänderungswiderstand bestimmt und die Bildung und Bewegung der Versetzungen vom Gefügestand abhängen. - Dementsprechend sind auch die vorliegenden Kriechuntersuchungen besser inter-

pretiert, wenngleich die Absolutwerte für die Kriechgeschwindigkeiten und Aktivierungsenergien teilweise stark voneinander abweichen. Hier wären weitere Arbeiten wünschenswert. Was praktisch gänzlich fehlt, ist der Einfluß der Bestrahlung auf die verschiedenen Eigenschaften, der lediglich in einigen Arbeiten über die Härte untersucht wurde.

Literaturverzeichnis

- [1] Claussen, N.: Ber. Dtsch. Keram. Ges. 44 (6), 267-270 (1967)
- [2] Gebhardt, E., Ondracek, G. und Thümmel, F.: J. Nucl. Mat. 13 (2), 229-241 (1964)
- [3] Lambertson, W.A. und Handwerk, J.H.: ANL-5053 (1956)
- [4] Bowers, D.J., Hedden, W.A., Snyder, J.M. und Duckworth, W.H.: BMI-1117 (1956)
- [5] Belle, J. und Lustman, B.: TID-7546 (1958)
- [6] Scott, R., Hall, A.R. und Williams, J.: J. Nucl. Mat. 1 (1), 39-48 (1949)
- [7] Wachtman, J.B., Trefft, W.E., Lam, D.G. und Stinchfield, R.P.: WADC-TR-59-278 (1959)
- [8] Lang, S.M.: Natl. Bur. Stand. Monograph 6 (1960)
- [9] Wachtman, J.B., Wheat, M.L., Anderson, H.J. und Bates, J.: J. Nucl. Mat. 16 (1), 39-41 (1965)
- [10] Forlano, J.F., Allen, A.W. und Beals, R.J.: ANL-7101
- [11] Spriggs, R.M.: J. Amer. Ceram. Soc. 44, 628-629 (1961)
- [12] Gatto, F.: Alluminio 19, 19-26 (1950)
- [13] Machenzie, J.K.: Proc. Phys. Soc. (London) 63B, 2-11 (1950)
- [14] Hasselmann, D.P.H.: J. Amer. Ceram. Soc. 45 (9), 452-453 (1962)
- [15] Hashin, Zvi: J. Appl. Mech. 29 (1), 143-150 (1962)
- [16] Paul, B.: Materials Trans. AIME 218, 36-41 (1960)
- [17] Ondracek, G.: Persönliche Mitteilung
- [18] Wachtman, J.B., Tefft, W.E., Lam, D.G.: Mechan. Prop. of Engineering Ceramics, 221-223; Editor: Kriegel, W. & Palmour, H.

- [19] Wachtman, J.B., Tefft, W.E., Lam, D.G. und Apstein, C.S.:
Phys. Rev. 122, 1754 (1961)
- [20] Anderson, O.L.: Phys. Rev. 144 (2), 553-557 (1966)
- [21] Chung, D.-H., Lawrence, W.G.: J. Amer. Ceram. Soc. 47,
448-455 (1964)
- [22] Soga, N. und Anderson, O.L.: J. Amer. Ceram. Soc. 49, 355-359 (1966)
- [23] Voigt, W.: Lehrbuch der Kristallphysik (Berlin: Teubner 1910)
- [24] Zener, C.: Elasticity and Anelasticity of Metals (Chicago 1948)
- [25] Wachtman, J.B., Wheat, M.L., Marzullo, S.: J. Res. NBS, 67A,
193 (1963)
- [26] Brandt, O. und Walker, Ch.: Phys. Rev. Letters, 18 (1), 11-13
(1967)
- [27] Belle, J. und Jones, L.J.: WAPD-PWR-PMM-466
- [28] Burdick, M.D. und Parker, H.S.: J. Amer. Ceram. Soc. 39 (5),
181-189 (1956)
- [29] Knudsen, F.P., Parker, H.S. und Burdick, M.D.: J. Amer. Ceram.
Soc. 43, 641-647 (1960)
- [30] Knudsen, F.P.: J. Amer. Ceram. Soc. 42, 376-387 (1959)
- [31] Bal'shin, M.J.: Doklady Akad. Sci. U.S.S.R. 67 (5), 831-834
(1949)
- [32] Ryshkewitch, F.: J. Amer. Ceram. Soc. 36 (2), 65-68 (1953)
- [33] Congleton, J. et al.: Acta met. 14, 1179-1182 (1966)
- [34] Blum, W. und Ilschner, B.: Ber. Dtsch. Keram. Rheol. Ges.
31, 19-64 (1967)
- [35] White, J.F.: WAPD-PMM-167, 58 (1955)
- [36] Belle, J. und Jones, L.J.: WAPD-PWR-PMM-466 (1956)
- [37] Tottle, C.R.: ANL-7070 (1965)
- [38] Peters, F.I.: Corning Glass Works, R-1068 (1956)
- [39] Bates, J.L.: HW-SA-3014 und HW-76 300
- [40] Chickalla, persönl. Mitteilung an J.L. Bates: HW-SA-3014
- [41] Schaner, B.E.: J. Nucl. Mat. 2, 110-120 (1960)

- [42] Nishijima, T. und Kawada, T.: Nippon Genshiryoku Gakkaishi 6, 154-158 (1964)
- [43] Cole, persönl. Mitteilung an J.L. Bates: HW-SA-3014
- [44] Honda, Y. Nagata, S. und Takahashi, S.: Nippon Kinzoku Gakkai Shi Sendai 30, (1966)
- [45] Bates, J.L.: HW-81 603
- [46] Padden, T.R.: veröfentlich in J.Belle p.474 (siehe [52])
- [47] Weertmann, J.: J. Appl. Phys. 26 (10), 1213-1217 (1955)
- [48] Nabarro, F.R.N.: Proc. of the Bristol Conf. of the Strength of Solids, London, p.75 (1948)
- [49] Herring, C.: J. Appl. Phys. 21, 423 (1950)
- [50] Harper, J. und Dorn, E.: Acta Met. 5, 654 (1957)
- [51] Armstrong, W.M., Irvine, W.R., Martinson, R.H.: J. Nucl. Mat. 7 (2), 133-141 (1962)
- [52] Belle, J.: UO₂ - Properties and Nuclear Applications (Wash. D.C., U.S. Government Printing Office 1961)
- [53] Lindner, R., Matzke, H.J., Schmitz, F.: Z. Elektrochem. 64, 1042-1045 (1960)
- [54] Armstrong, W.M., Causey, A.R. und Sturrock, W.R.: J. Nucl. Mat. 19, 42-49 (1966)
- [55] Armstrong, W.M. und Irvine, W.R.: J. Nucl. Mat. 9 (2), 121-127 (1963)
- [56] Armstrong, W.M. und Irvine, W.R.: J. Nucl. Mat. 12 (3), 261-270 (1964)
- [57] Lindner, R. und Schmitz, F.: Z. Naturforschg. 16a, 1373 und 1096 (1961)
- [58] Christie, G. und Williams, J.: J. Nucl. Mat. 5 (1), 1-4 (1961)
- [59] Robins, R.G. und Baldock, P.J.: J. Amer. Ceram. Soc. 43, 228 (1960)
- [60] Amelinckx, S., Bressers, J., Nevelsteen, K., Smets, E. und vanLierde, W.: EUR-345e (1963)

[61] Rapperport, E.J. und Huntress, A.M.: NMI-1242
Auszüge dieser Arbeit in NMI-2080, 2082, 2083, 2085, 2086

[62] Mises, R.V.: Z. Angew. Math. und Mech. 8, 161 (1928)

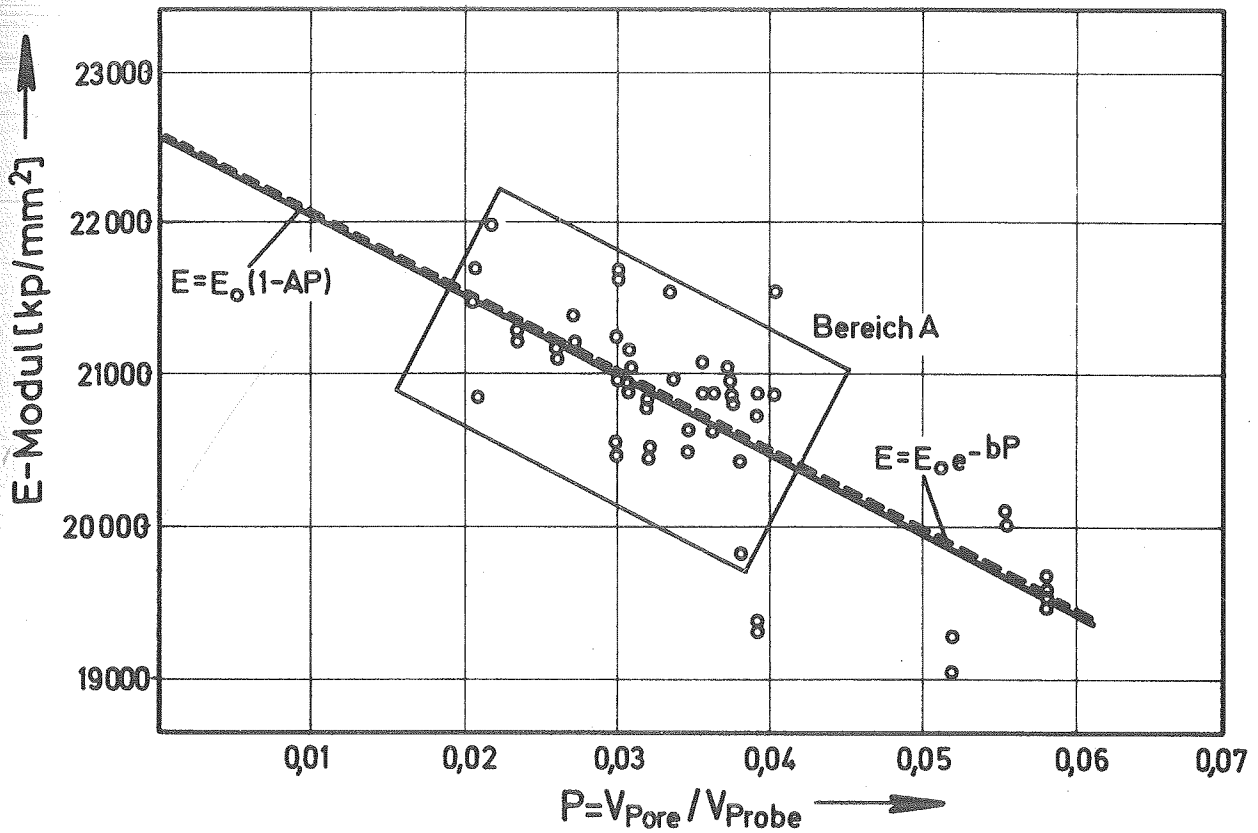


Bild 1: Abhängigkeit des E-Moduls von der Porosität (bei RT) [10]

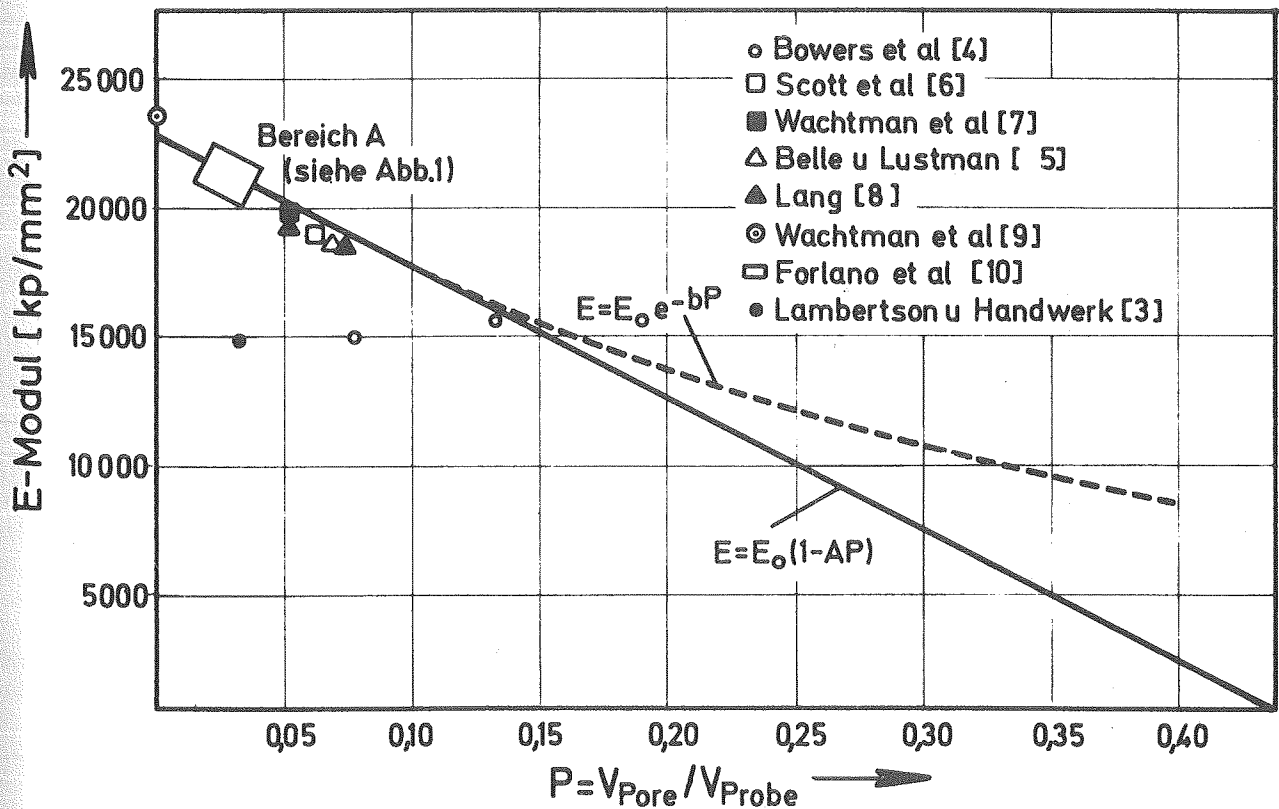


Bild 2: Abhängigkeit des E-Moduls von der Porosität (Literaturübersicht)

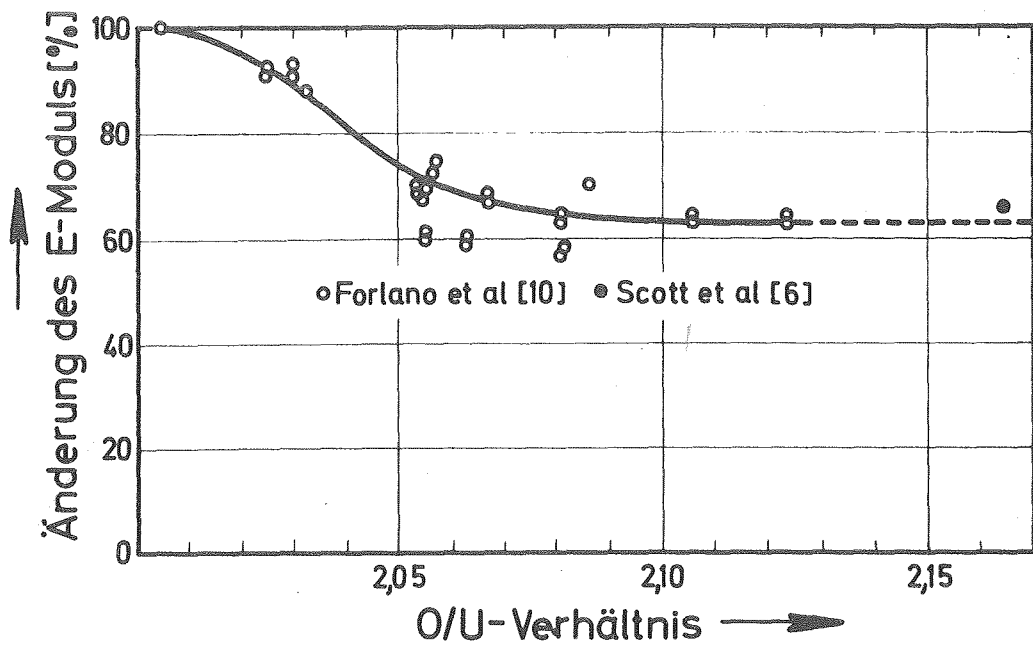


Bild 3: Abhängigkeit des E-Moduls vom O/U-Verhältnis [10]

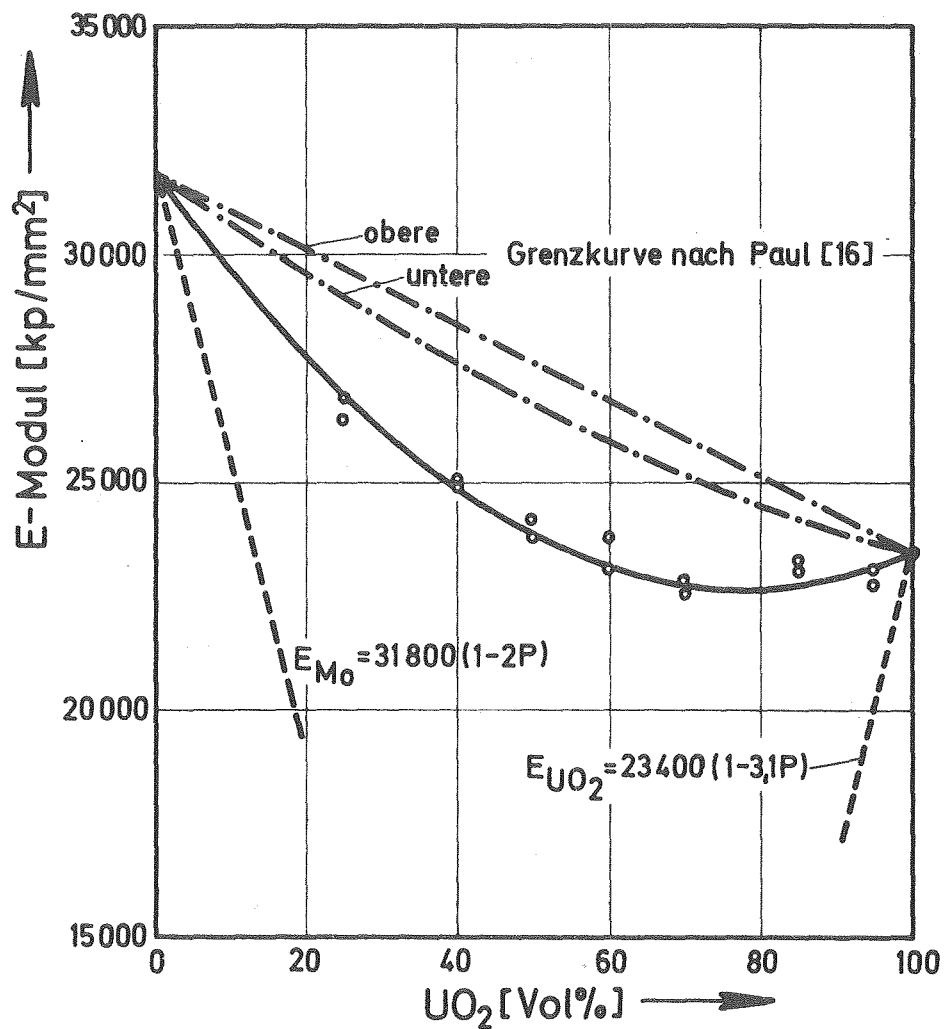


Bild 4: E-Modul für Mo-UO₂-Verbundstoffe bei RT [1]

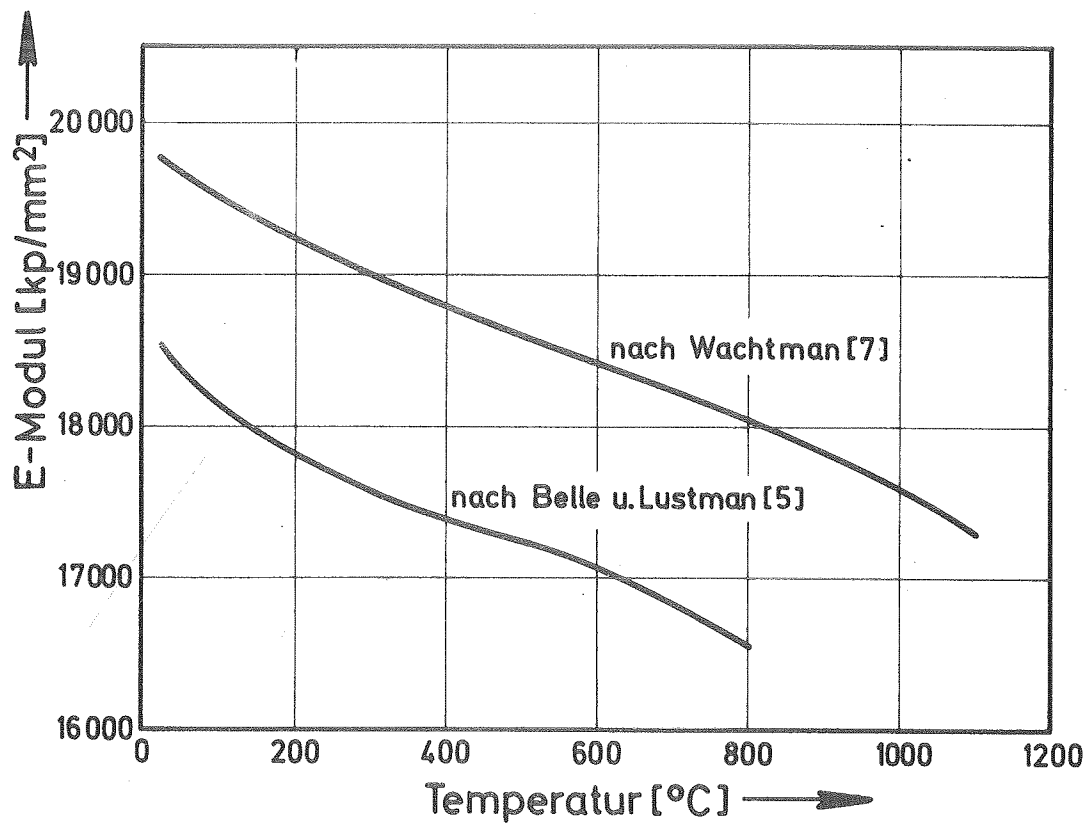


Bild 5: E-Modul als Funktion der Temperatur

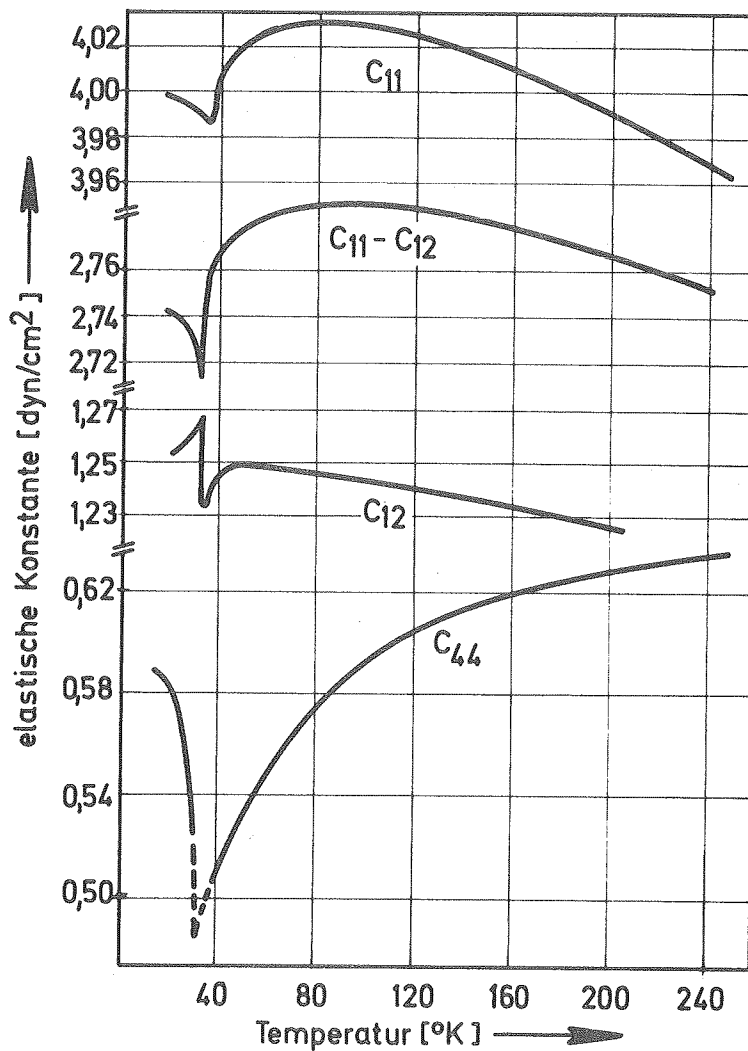


Bild 6: Das Verhalten der elastischen Konstanten bei der Néel-Temperatur [26]

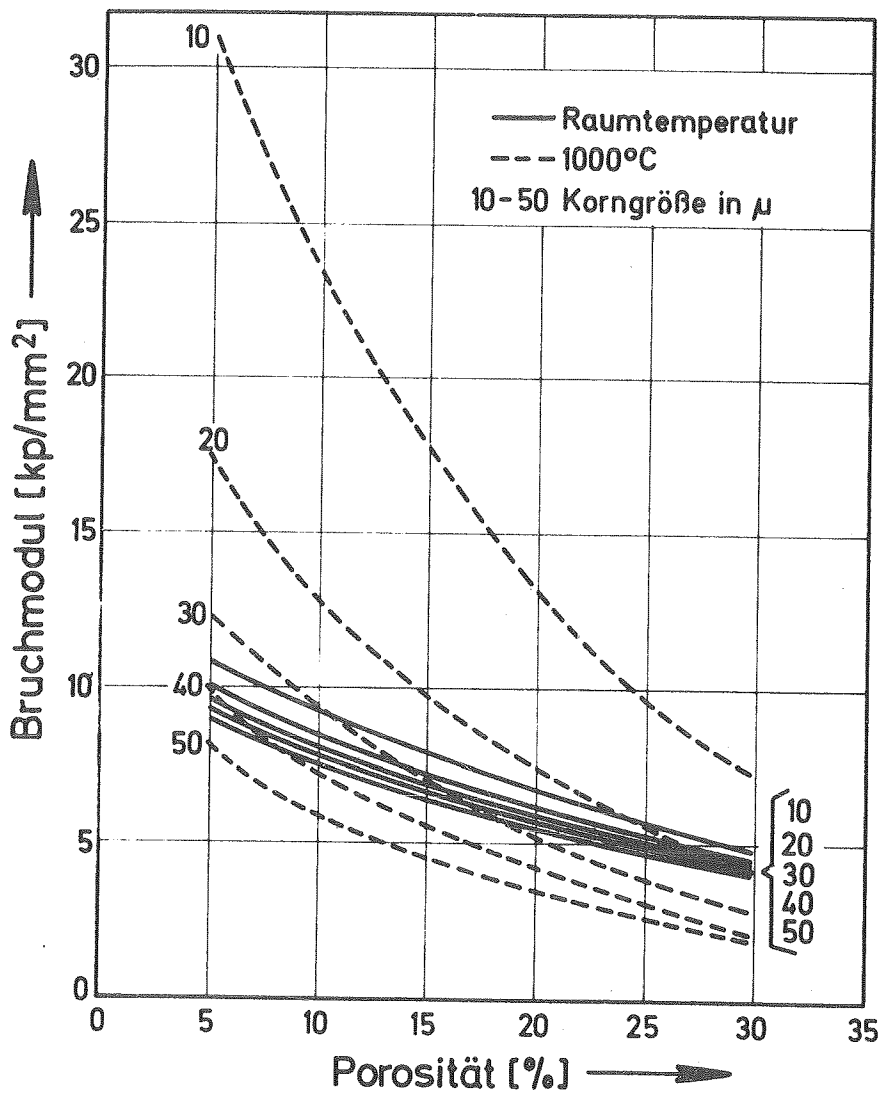


Bild 7: Biegebruchfestigkeit in Abhängigkeit von der Korngröße, Porosität und Temperatur [29]

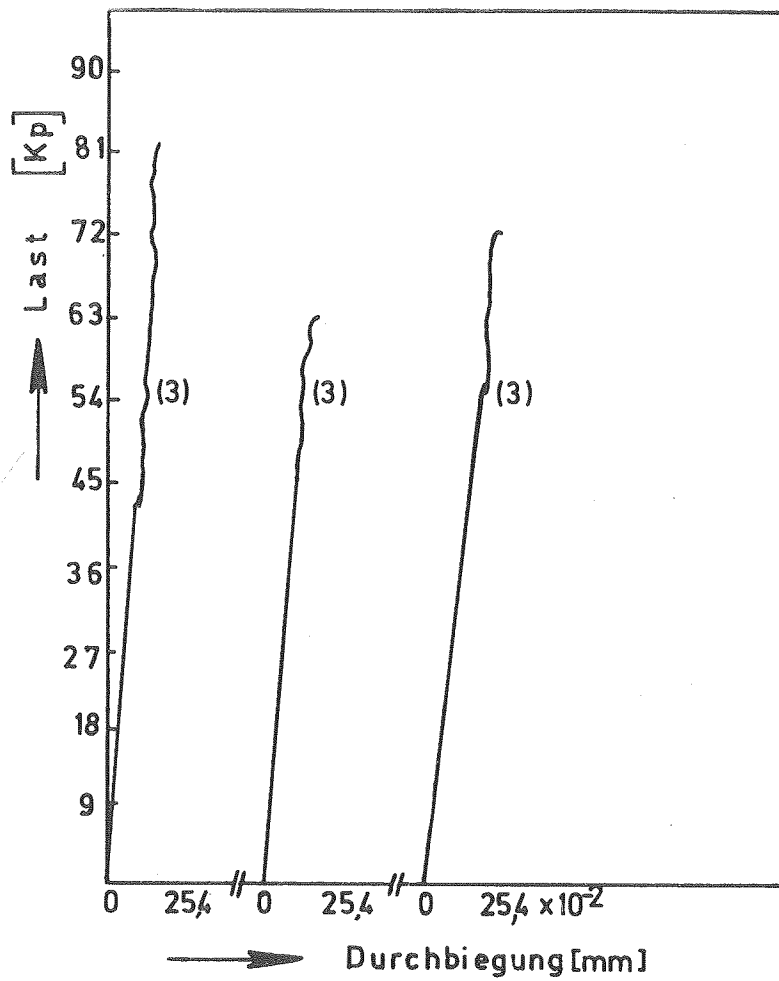


Bild 8: Last-Durchbiegungs-Kurven im Sprödbereich [37]

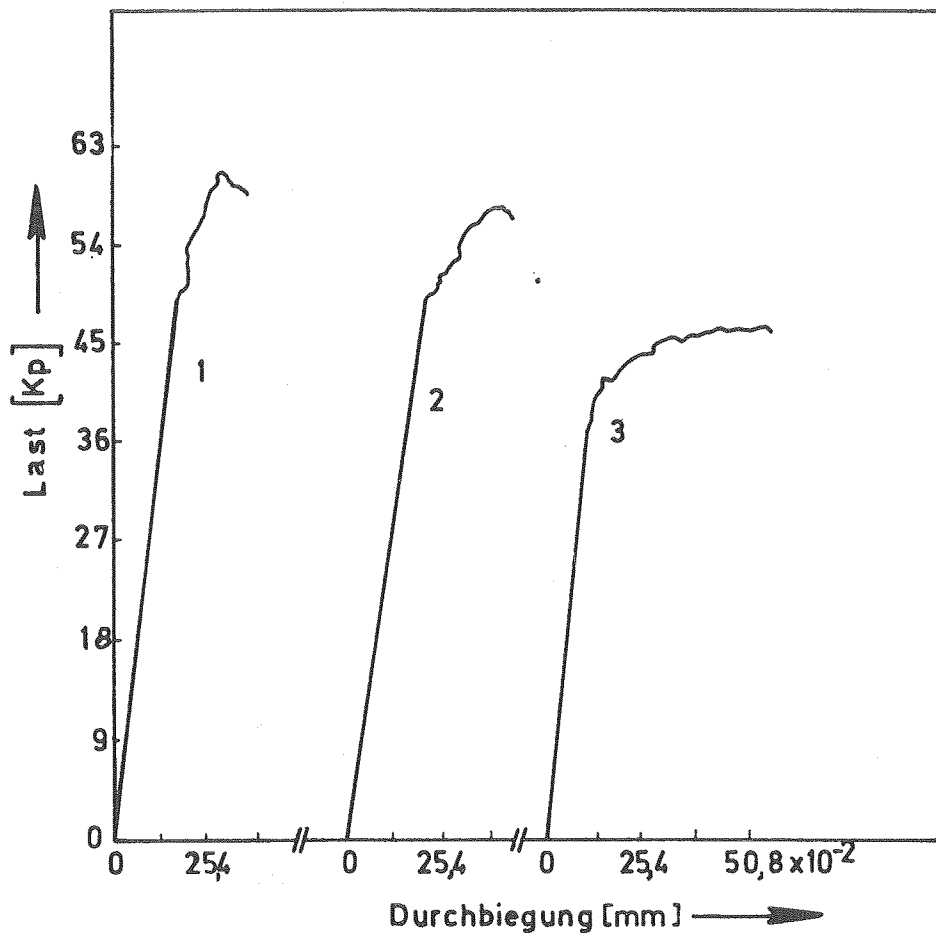


Bild 9: Last-Durchbiegungs-Kurven bei 1500°C [37]
 (1=große, 2=mittlere, 3=kleine Verformungsgeschwindigkeit)

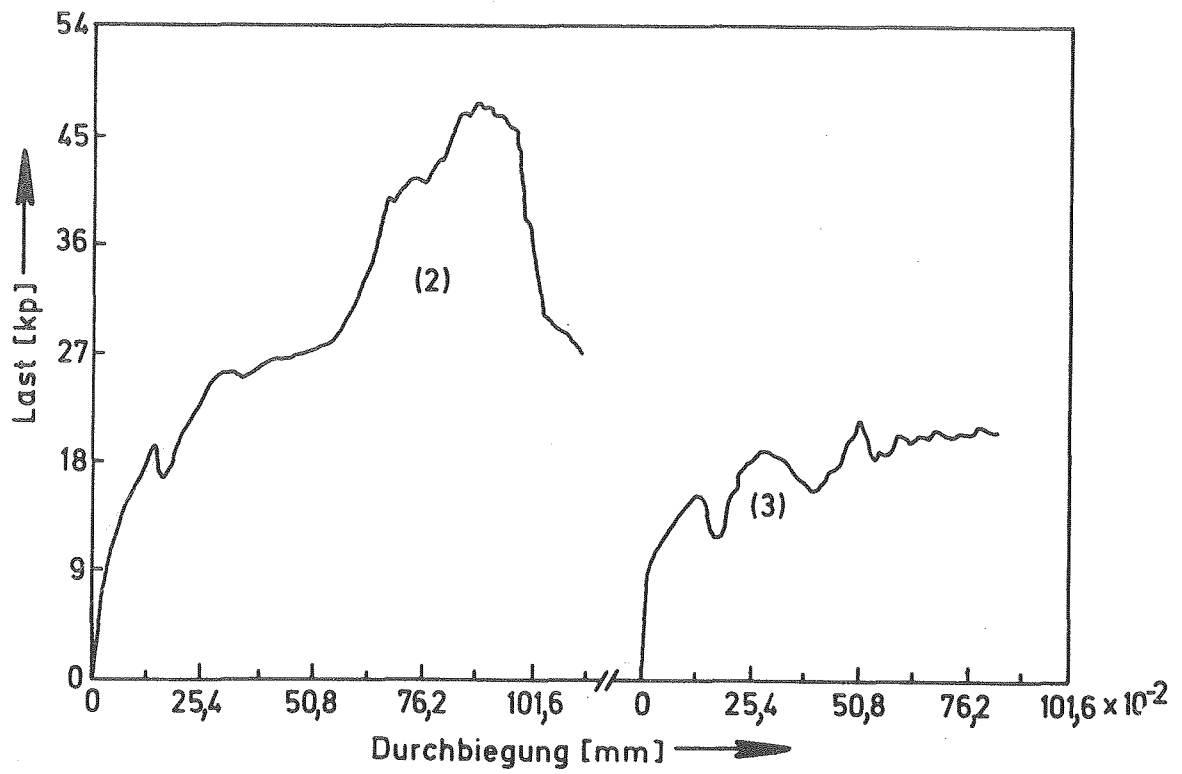


Bild 10: Last-Durchbiegungs-Kurven bei 1750°C [37]

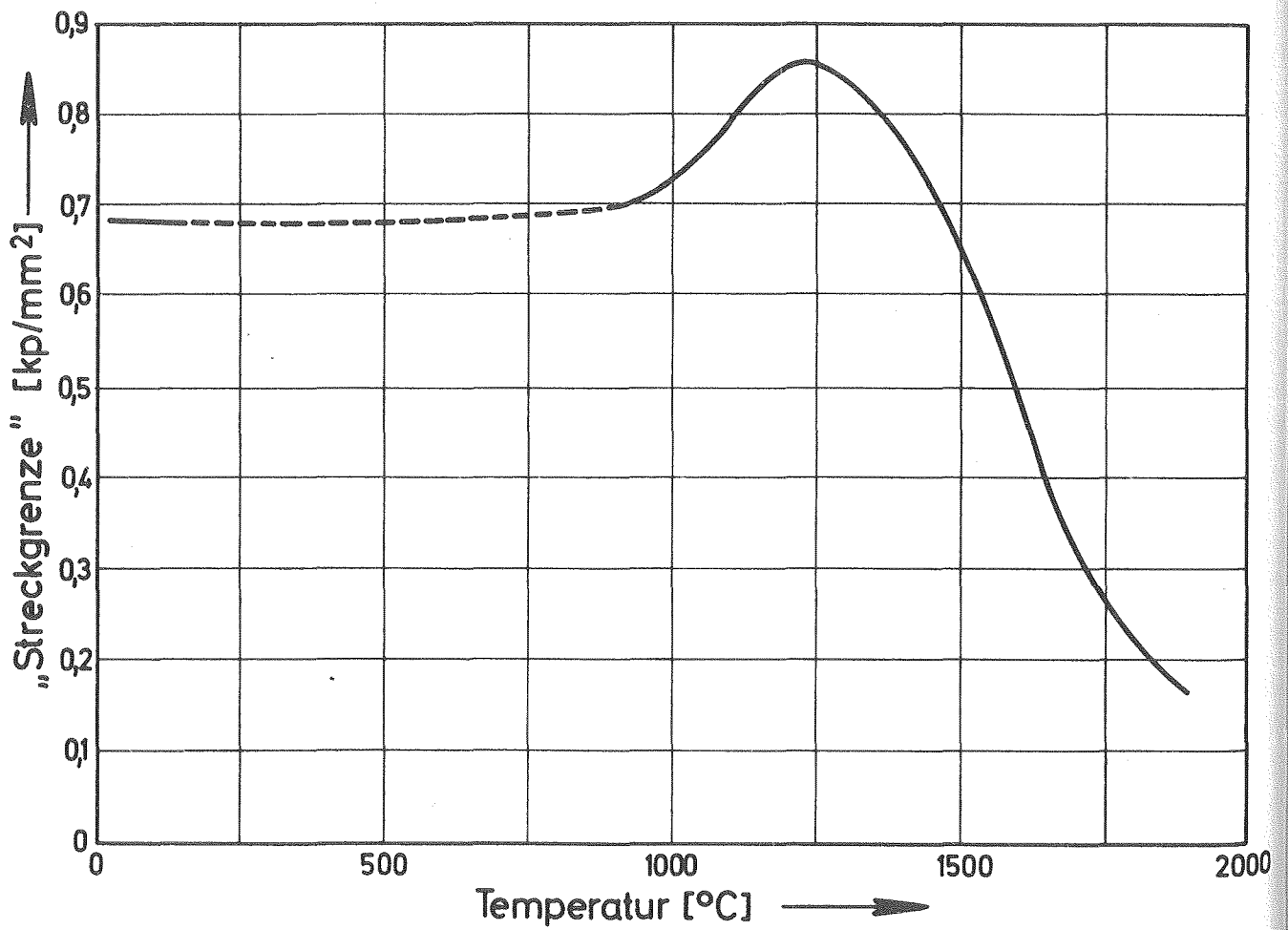


Bild 11: "Streckgrenze" als Funktion der Temperatur bei kleiner Verformungsgeschwindigkeit

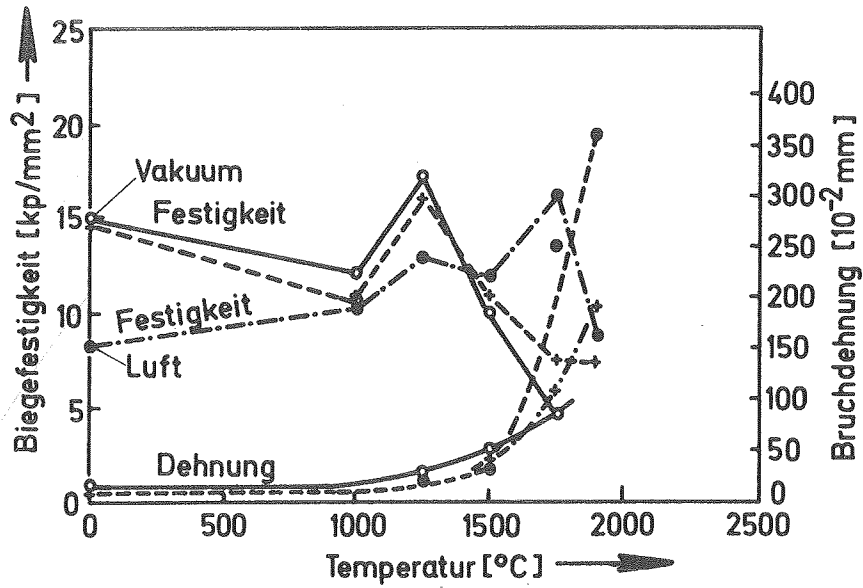


Bild 12: Biegefestigkeit und Bruchdehnung als Funktion der Temperatur und Verformungsgeschwindigkeit (— kleine, -- mittlere, -.- große) [37]

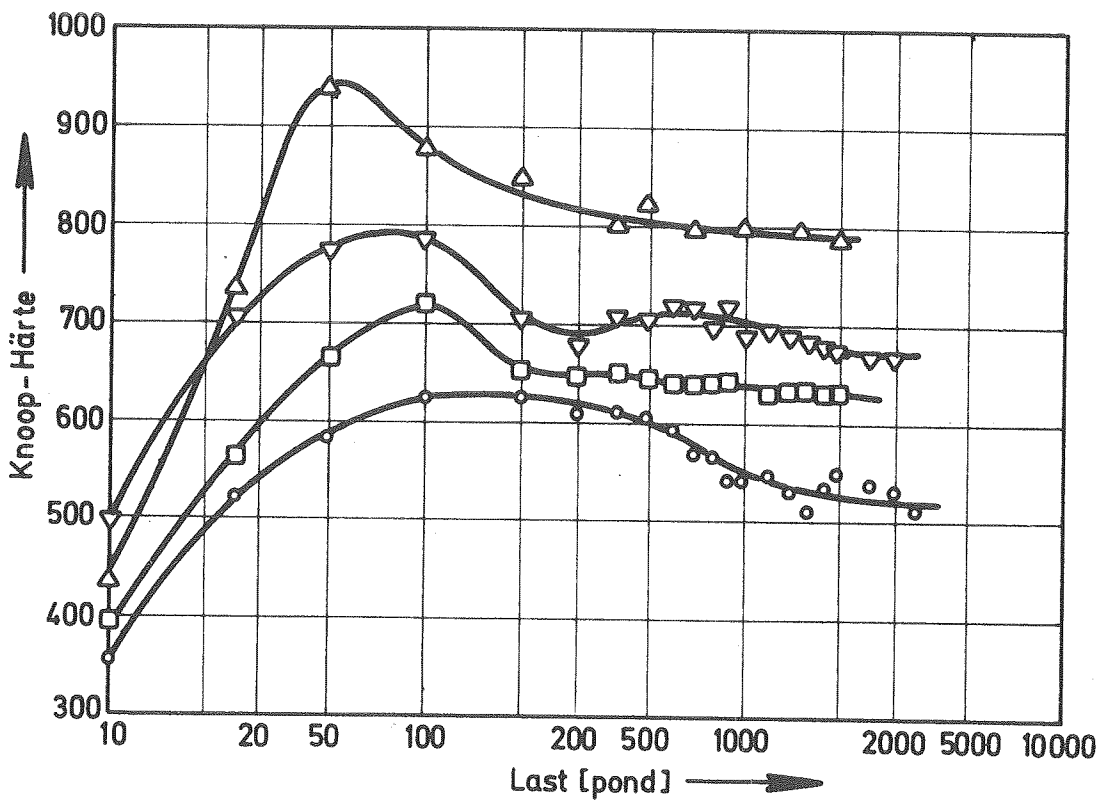


Bild 13: Mikrohärtigkeit als Funktion der Belastung (Δ , ∇ , \square = Kristalle; \circ = Sinterling [39]; bei RT)

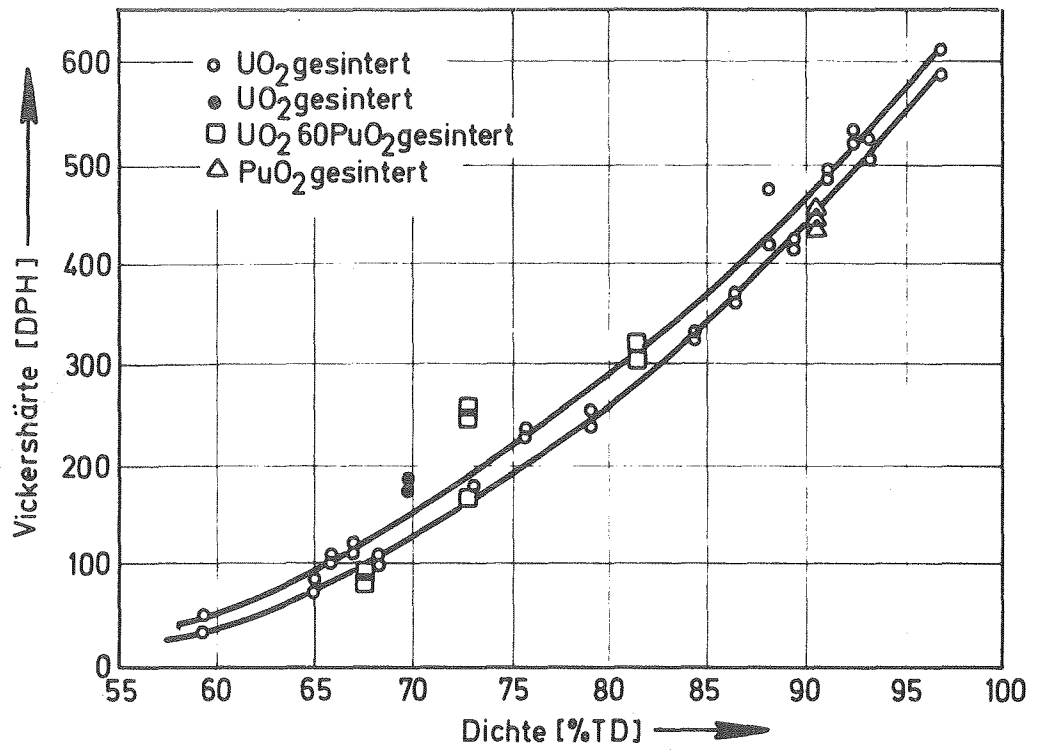


Bild 14: Härte als Funktion der theoretischen Dichte [39] (bei RT)

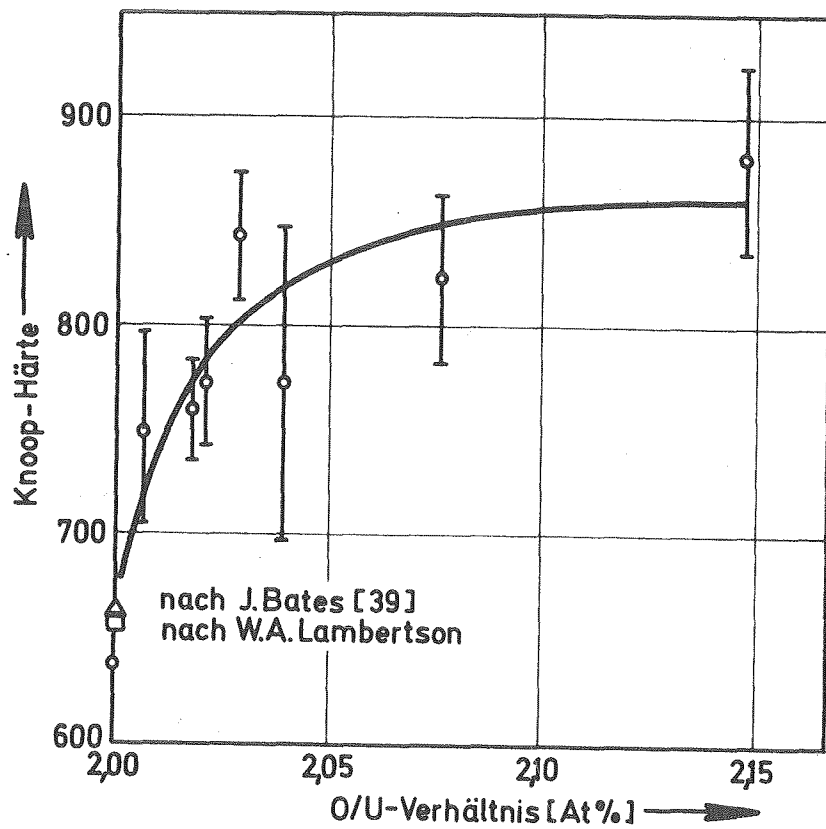


Bild 15: Härte als Funktion des O/U-Verhältnisses [41] (bei RT)

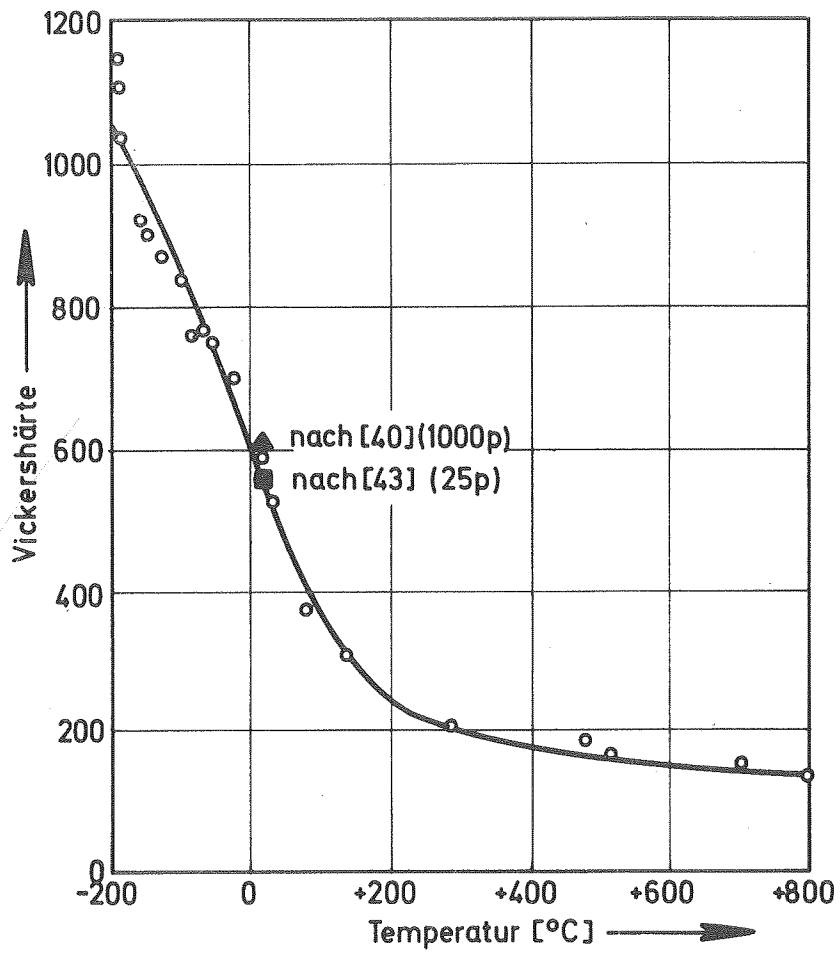


Bild 16: Härte als Funktion der Temperatur [42]

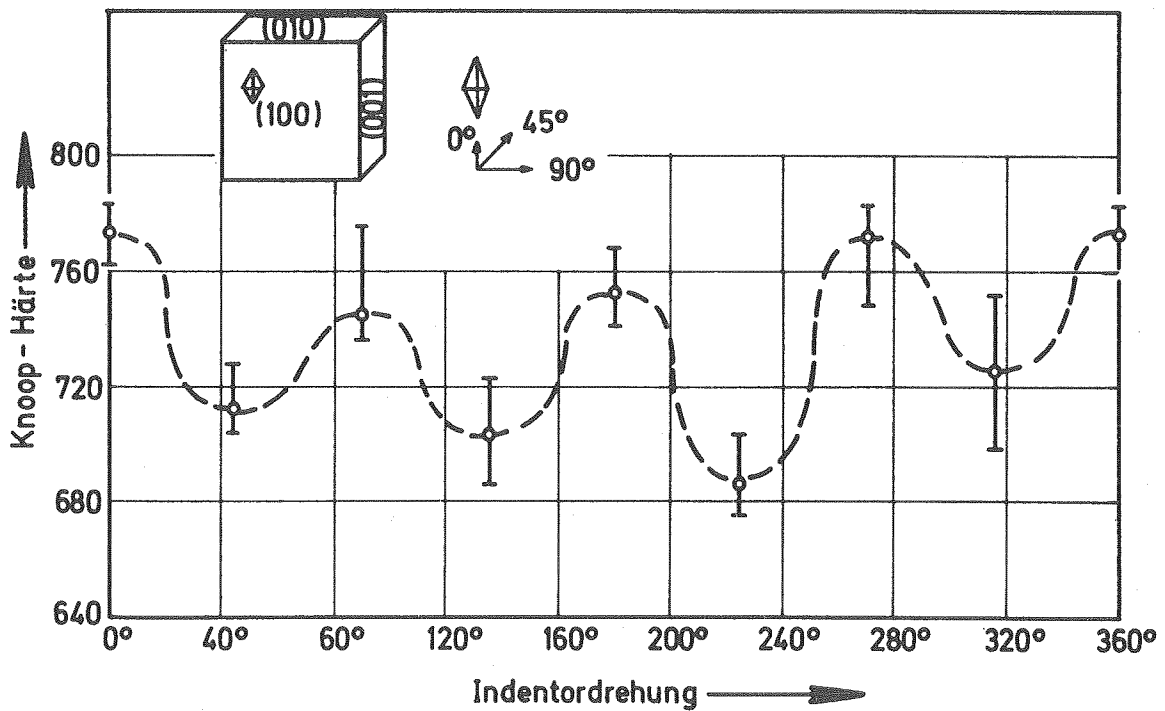


Bild 17: Härte als Funktion der Indentor-Drehung auf der (100)-Ebenen

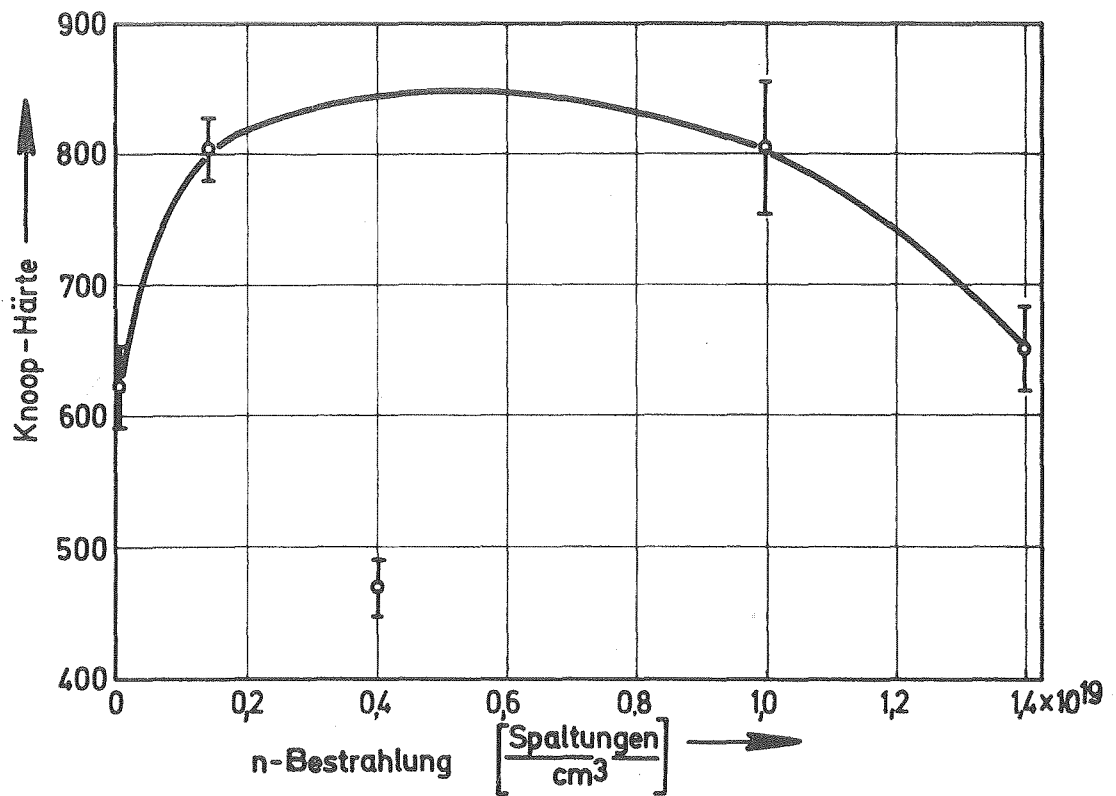


Bild 18: Härte polykrist. UO_2 in Abhängigkeit von der Neutronenbestrahlung [45]

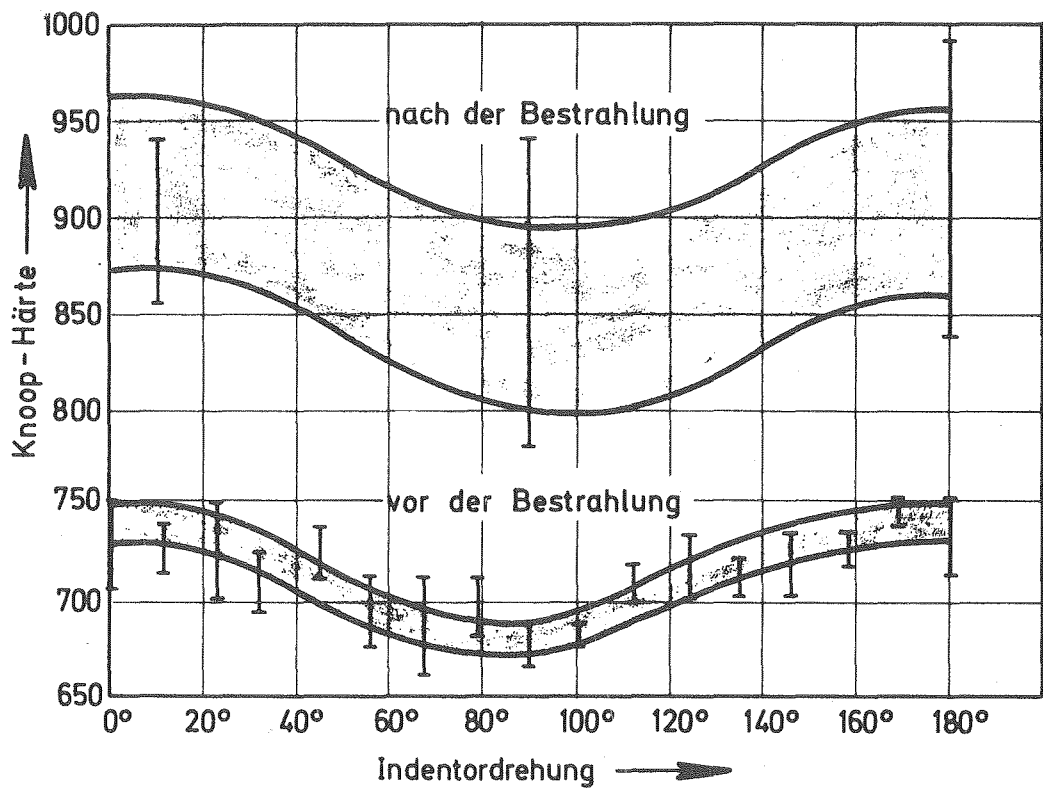


Bild 19: Härteänderung mit der Indentor-Drehung und einer n-Bestrahlung von $1,44 \cdot 10^{20} \text{ f/cm}^3$ [39]

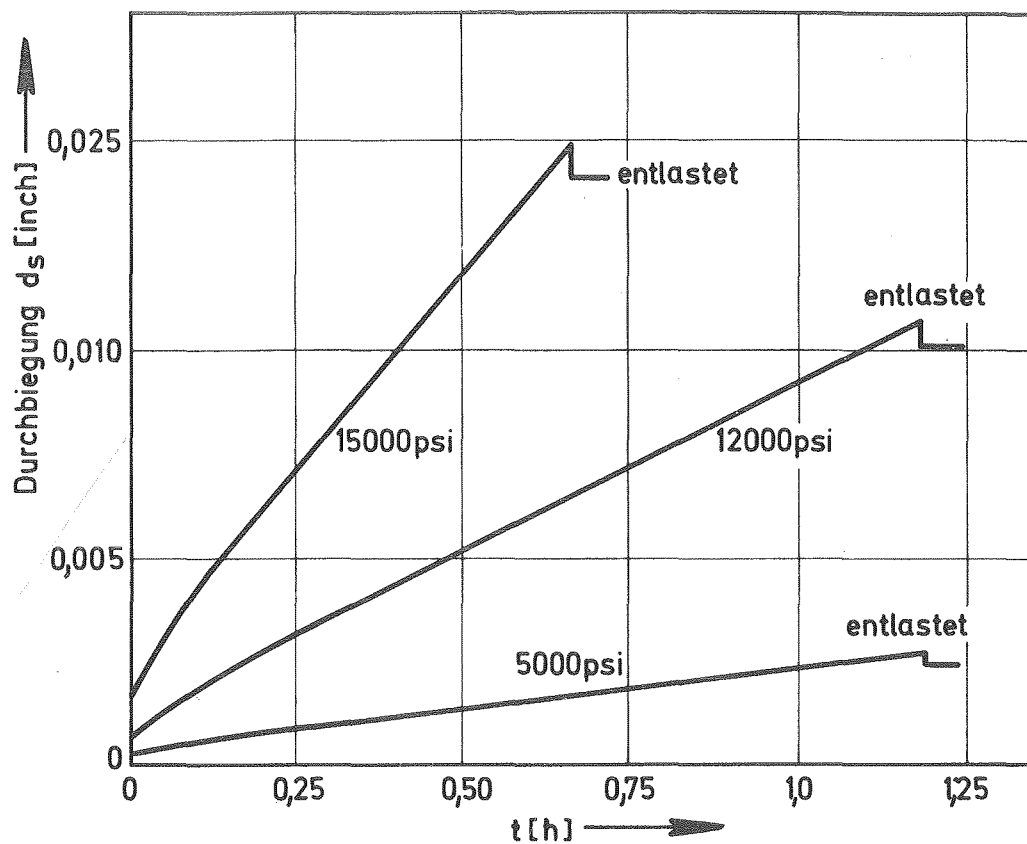


Bild 20: Kriechkurven für stöchiometr. UO_2 [51]

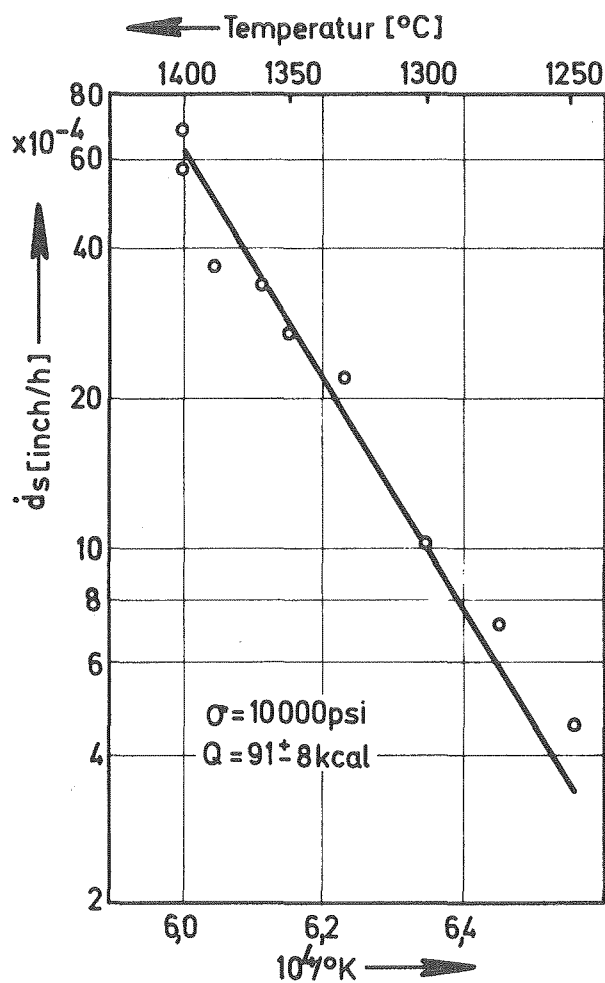


Bild 21: Arrhenius-Gerade für stöchiometr. UO_2 [51]

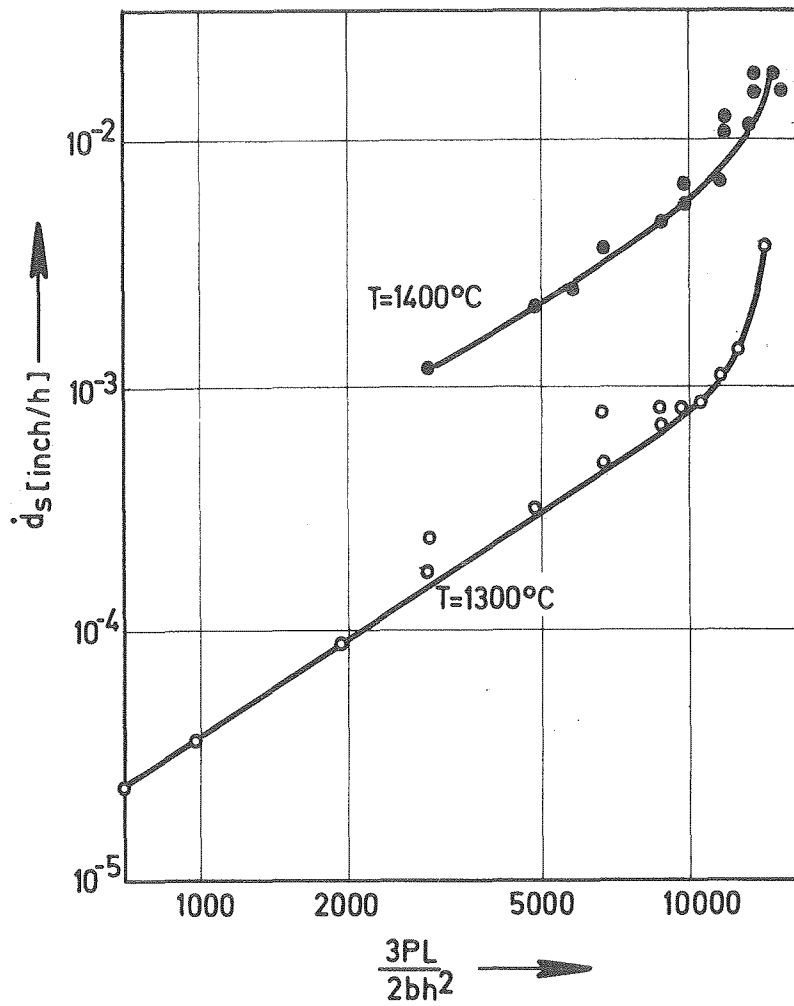


Bild 22: $\log \dot{d}_s$ gegen $\log \left\{ \frac{3PL}{2bh^2} \right\}$ aufgetragen zur Ermittlung des Spannungsexponenten [51]

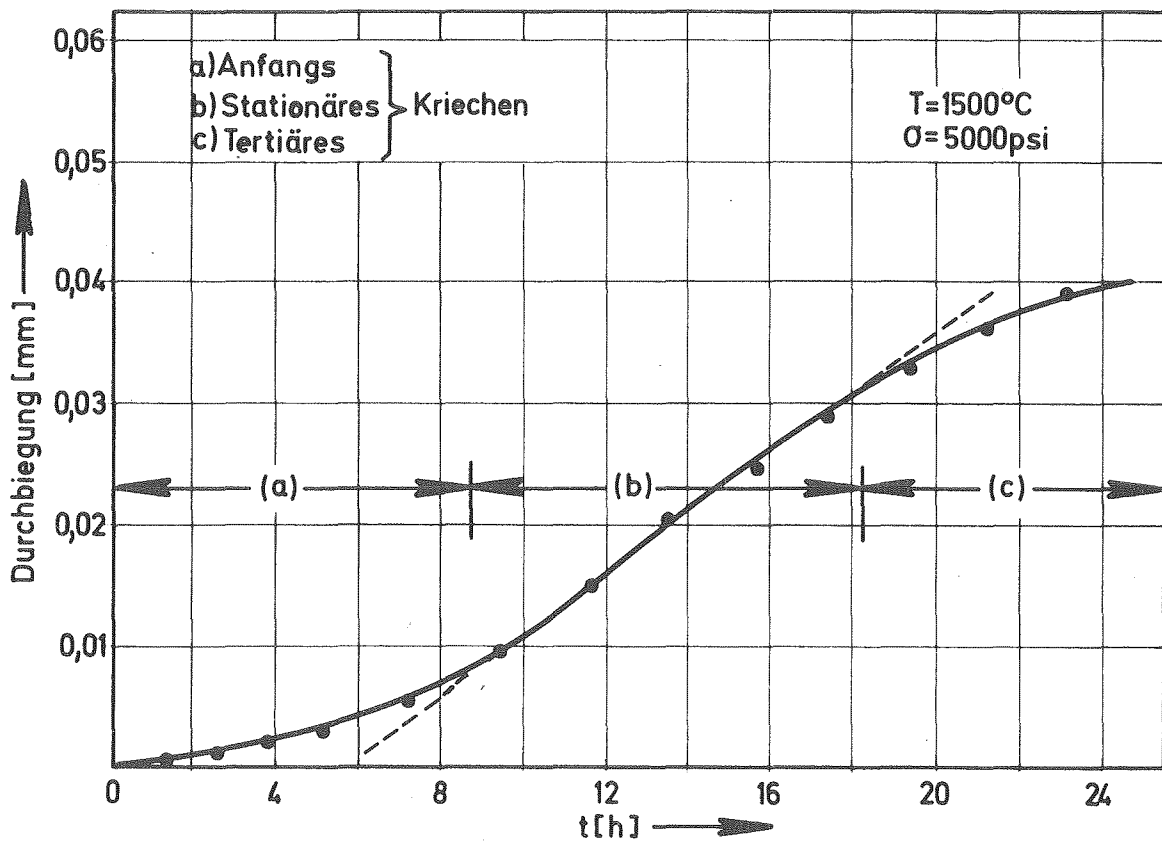


Bild 23: S-förmige Kriechkurve eines UO_2 -Einkristalles [54]

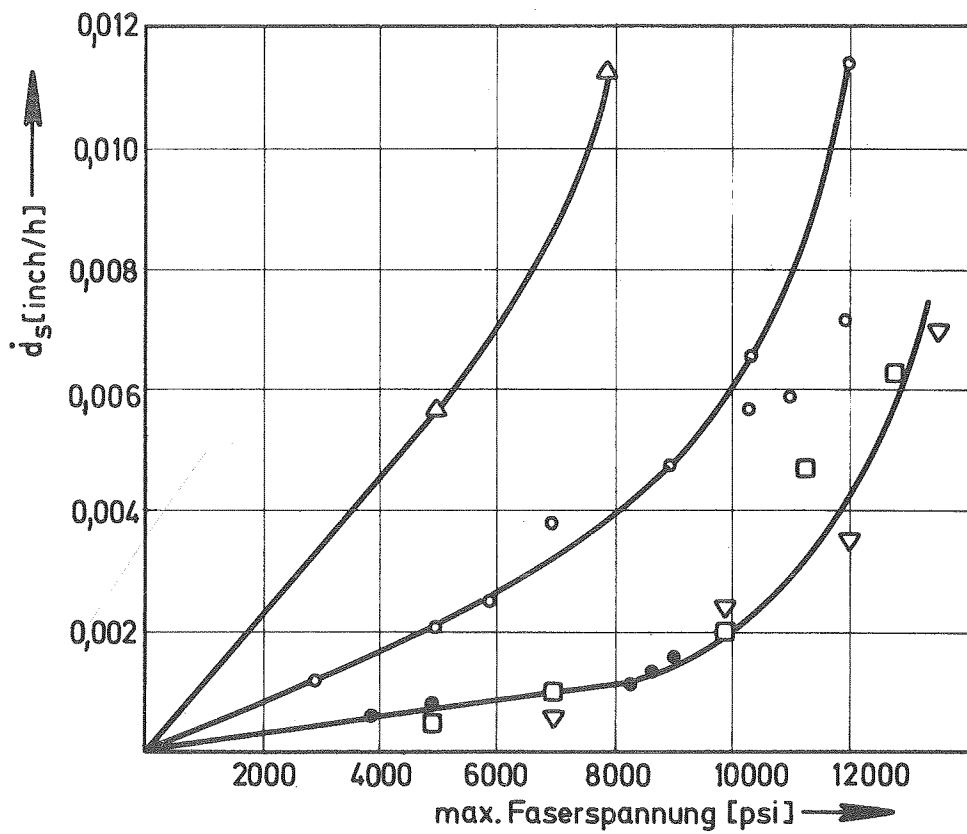


Bild 24: Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Korngröße und Dichte bei 1400°C [51] (○ = 96% TD, 6 μ KG; ● = 97,2% TD, 13 μ KG; □ = 98% TD, 40 μ KG; ▽ = 94,5% TD, 13,5 μ KG; △ = 93,3% TD, 4 μ KG)

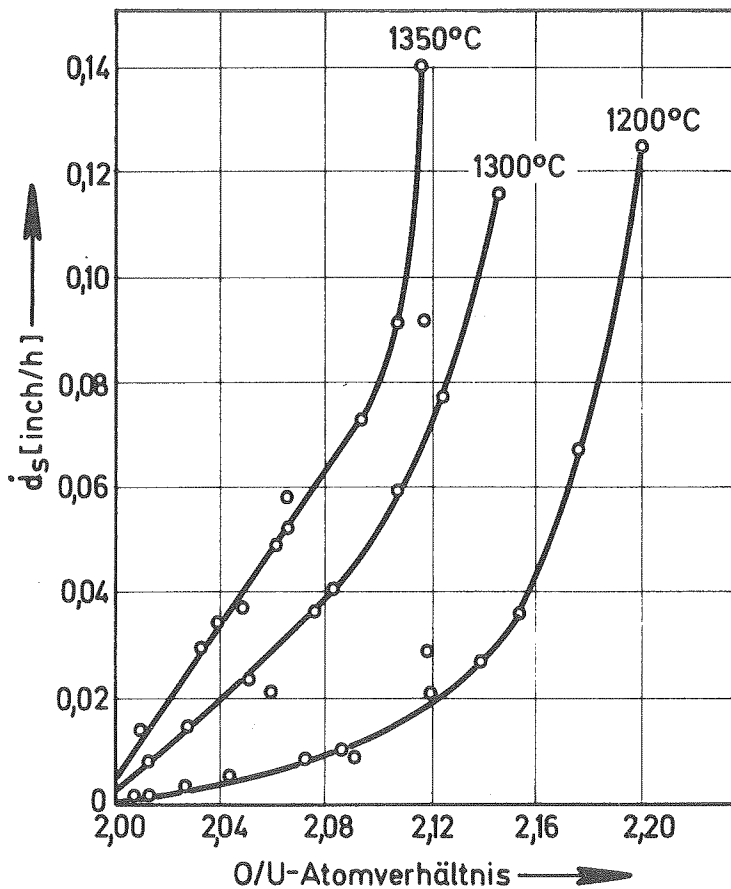


Bild 25: Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom O/U-Verhältnis und der Temperatur ($\sigma = 5000$ psi) [55]

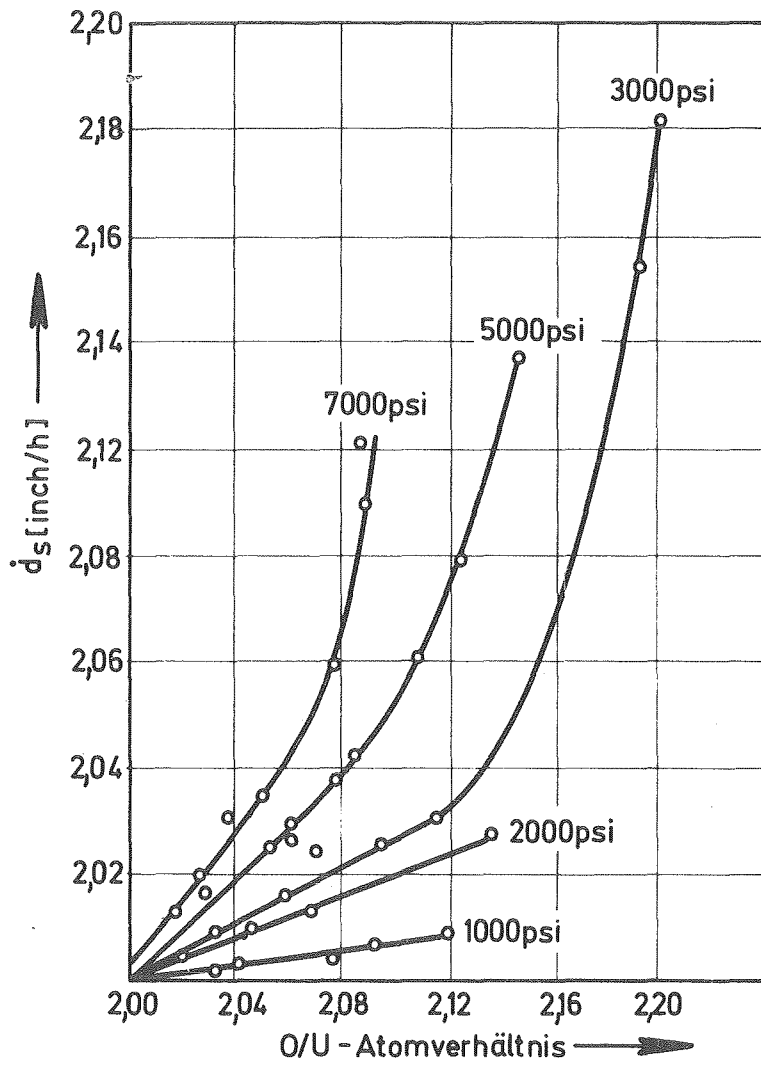


Bild 26: Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom O/U-Verhältnis und der maximalen Faserspannung ($T = 1300^{\circ}\text{C}$) [55]

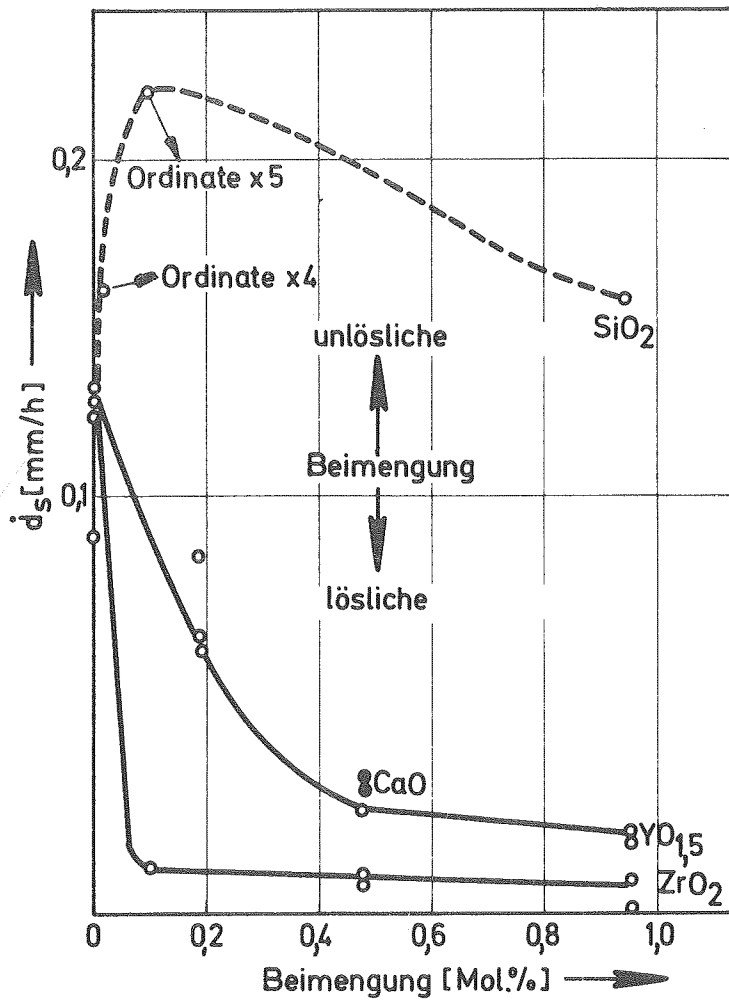


Bild 27: Beeinflussung der Kriechgeschwindigkeit durch Beimengungen bei 1400°C und $\sigma = 10\ 000\ \text{psi}$ [56]

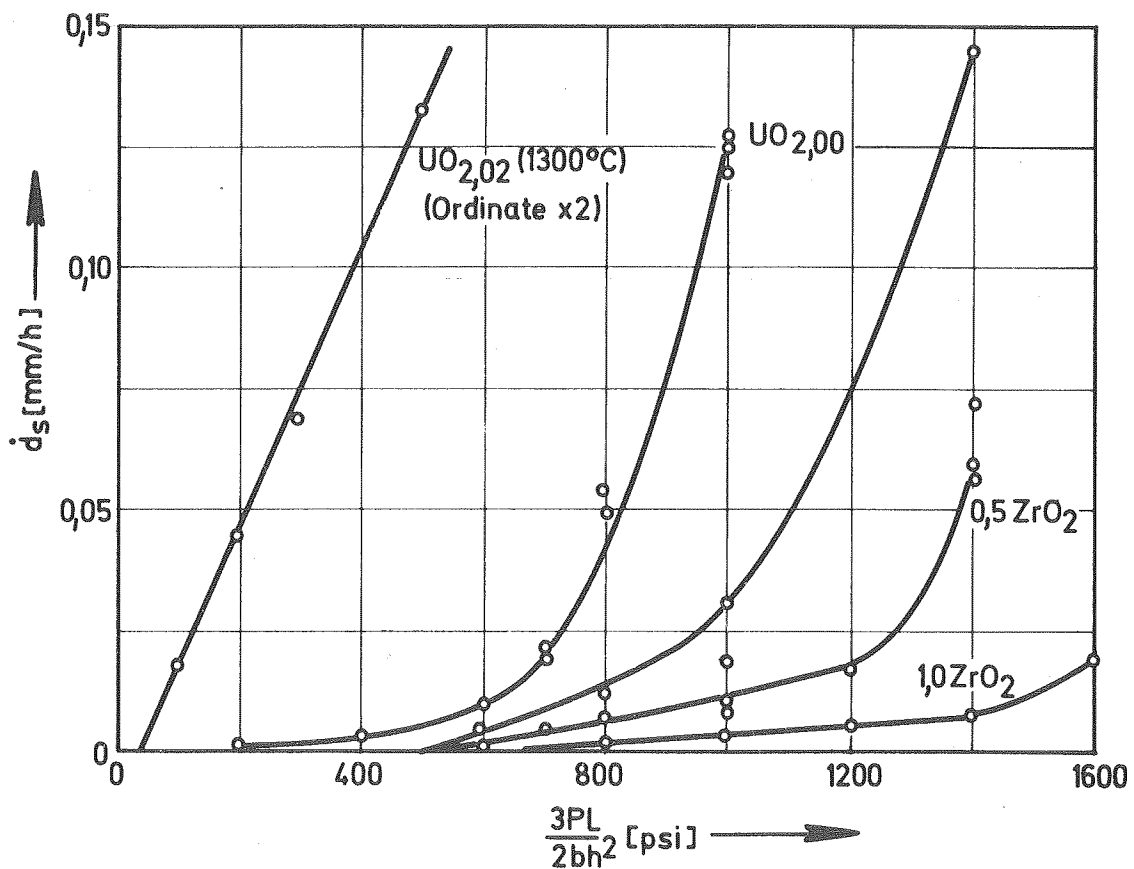
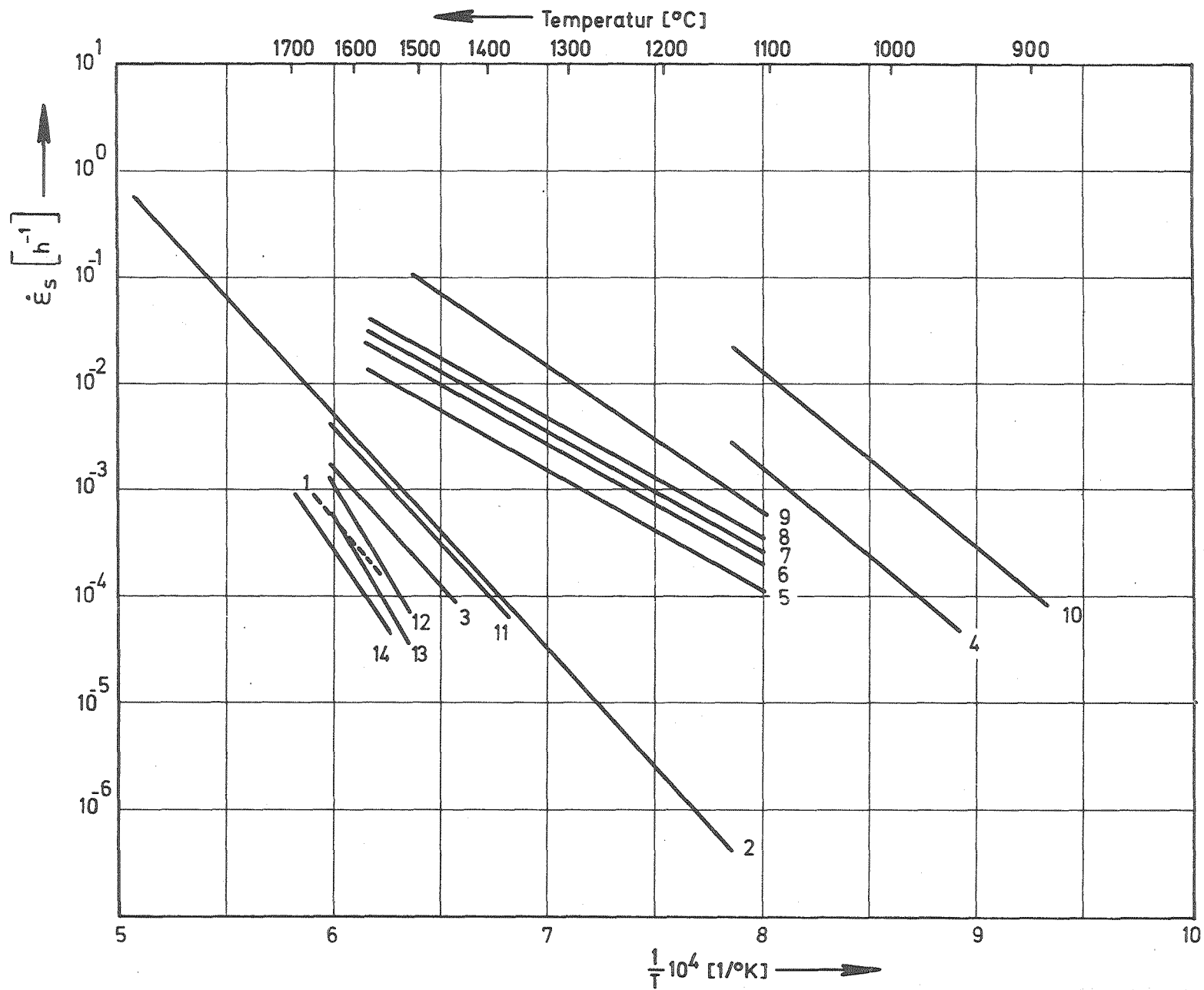
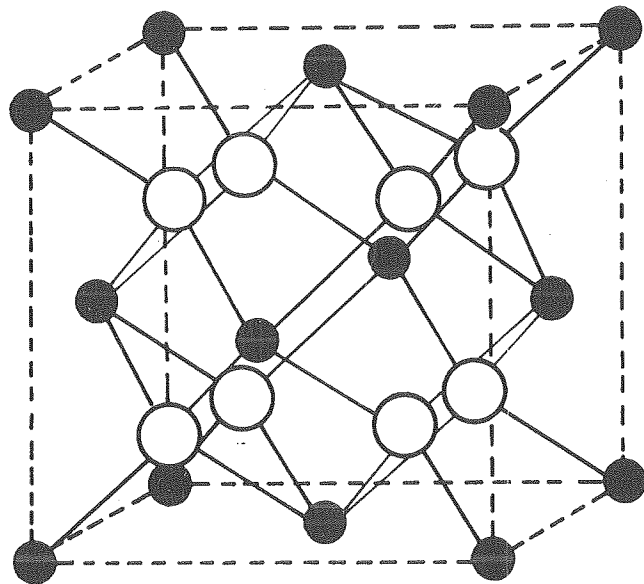


Bild 28: Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Spannung bei verschiedener Dotierung [56]

Bild 29: Arrhenius-Geraden (Literaturübersicht)



- | | | |
|----|----------------------------------|------|
| 1 | UO _{2,00} (Einkristall) | [54] |
| 2 | UO _{2,00} | [6] |
| 4 | UO _{2,06} | " |
| 10 | UO _{2,16} | " |
| 3 | UO _{2,00} | [51] |
| 11 | + SiO ₂ | [56] |
| 12 | + CaO | " |
| 13 | + Y ₂ O ₃ | " |
| 14 | + ZrO ₂ | " |
| 5 | UO _{2,02} | [55] |
| 6 | UO _{2,04} | " |
| 7 | UO _{2,06} | " |
| 8 | UO _{2,08} | " |
| 9 | UO _{2,16} | " |



● URAN ○ SAUERSTOFF

Bild 30: UO_2 Kristallstruktur