

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

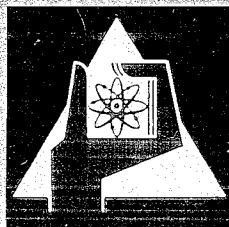
August 1970

KFK 1181

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Schneller Brüter

Zur Stöchiometrieverschiebung in einem oxidischen  
Brennelement bei hohem Abbrand

H. Holleck, H. Kleykamp



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

August 1970

KFK 1181

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Schneller Brüter

Zur Stöchiometrieverschiebung in einem oxidischen  
Brennelement bei hohem Abbrand

von

H.Holleck, H.Kleykamp

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

---

28.8.1970

REPORT ON THE PROGRESS OF THE WORK

1900

1901

The following table shows the results of the work done during the year 1900.

The following table shows the results of the work done during the year 1901.

1902

The following table shows the results of the work done during the year 1902.

1903

1904

1905

### Zusammenfassung

Es werden die Faktoren diskutiert, die zu einer Stöchiometrieänderung in einem oxidischen Brennelement während des Abbrands beitragen. Die entstehenden Spaltprodukte verändern hauptsächlich die mittlere Endstöchiometrie, während Gasgleichgewichte über dem Oxid die Stöchiometrie an einer bestimmten Stelle bestimmen. Die Thermodynamik des Mischoxids und der Spaltprodukt-Oxide wird an Hand neuer Literaturdaten untersucht. Experimentelle Ergebnisse an bestrahlten Proben, die auf die Gleichgewichte im hochabgebrannten Kernbrennstoff Bezug nehmen, werden besprochen.

### Summary

The contributing factors leading to a change in stoichiometry of an oxide-fuel during burn-up are discussed. The arising fission products altered the average final stoichiometry, whilst gas equilibria above the oxide determines the stoichiometry at a particular point. The thermodynamics of the mixed oxide and of the fission product oxides have been studied with the help of the late literature data. Experimental results concerning irradiated samples are discussed and related to equilibrium states in fuels with high burn-up.



## Inhaltsverzeichnis

Seite

I.	Spaltproduktbildung während des Abbrandes	3
II.	Thermodynamik des (U,Pu)-Mischoxids	10
III.	Stöchiometrieverschiebung im Temperaturgradienten und der Einfluß der Gasgleichgewichte	20
IV.	Stöchiometrieverschiebung durch Reaktion der Spaltprodukte	35
V.	Experimentelle Ergebnisse an bestrahlten Proben	51
VI.	Folgerungen	64





Die Stöchiometrieverschiebung während des Abbrandes beeinflusst in starkem Maße die Verträglichkeit mit dem Hüllmaterial und die Wärmeleitfähigkeit im Brennstab. Unzureichende Verträglichkeit mit dem Hüllmaterial kann für ein Brennelement die Lebensdauer zeitlich begrenzen. Die Änderung der Wärmeleitfähigkeit während des Abbrandes muß bei einer optimalen Brennstabauslegung berücksichtigt werden. Die Verträglichkeit wird im wesentlichen durch die Änderung der Sauerstoffaktivität in der Außenzone des Brennstoffes während des Abbrandes verändert, darüber hinaus können aber auch bestimmte flüchtige Spaltprodukte bei verschiedener Brennstoffstöchiometrie ein unterschiedliches Verhalten gegenüber dem Hüllmaterial zeigen. Bei der Änderung der Wärmeleitfähigkeit während des Abbrandes spielt sowohl die Änderung der Durchschnittstöchiometrie, d.h. die über den Querschnitt gemittelte Stöchiometrieverschiebung als auch der Zustand der Spaltprodukte eine Rolle.

Im nachstehenden Bericht sollen die wesentlichen Untersuchungen und Ergebnisse, die eine Stöchiometrieverschiebung durch die entstehenden Spaltprodukte und den hohen Temperaturgradienten betreffen, skizziert und durch eigene Überlegungen ergänzt werden.

Über die Stöchiometrieverschiebung während des Abbrandes eines oxidischen Brennelementes liegen Ergebnisse vor, die

1. aus theoretischen Überlegungen, 2. aus Untersuchungen an simulierten Systemen und Verhältnissen und 3. aus der Auswertung von Bestrahlungsuntersuchungen resultieren.

Die Abstimmung der Ergebnisse dieser drei Gruppen aufeinander führte für das Oxid zu einer Modellvorstellung der Vorgänge, welche das Sauerstoff/Metall-Verhältnis O/M ( $M=U+Pu$ ) im Brennstoff während des Abbrandes ändern.

## I. Spaltproduktbildung während des Abbrandes

Im U-Pu-Mischoxid entstehen pro Kernspaltung zwei neue, zum größten Teil feste Elemente. Dies hat zur Folge, daß sich mit steigendem Abbrand die Zusammensetzung des weitgehend abgeschlossenen Oxidsystems ändert. Aus dem Dreistoffsystem U-Pu-O entsteht ein Vielstoffsystem, bei welchem das Verhältnis Spaltstoffatome zu Spaltproduktatome vom Abbrand und die genaue Zusammensetzung der Spaltprodukte von der Massenzahl des gespaltenen Isotops, von der Energie der Spaltneutronen und von der Zeit, nach welcher das System betrachtet wird, abhängt.

Der gespaltene Kern zerfällt in zwei ungleiche Bruchstücke. Je kleiner die Massenzahl des gespaltenen Isotops ist, bei um so kleinerer Massenzahl liegt das Maximum der Ausbeute an leichteren Bruchstücken, während das Maximum der Ausbeute schwerer Bruchstücke wenig beeinflußt wird (Abb. 1). Je höher die Energie der Spaltneutronen ist, um so wahrscheinlicher wird eine Spaltung in Produkte mit gleicher Massenzahl (Abb. 2). Die Werte der Abb. 1 und 2 sind einer Arbeit von Weaver, Strom und Killeen entnommen [1]. Die meisten Spaltprodukte sind infolge Neutronenüberschuß sehr instabil und gehen erst durch  $\beta$ -Zerfälle in stabile Isotope über. Die Halbwertszeiten der meisten instabilen Zwischenkerne sind so klein, daß diese bei der Zusammensetzung des Systems keine Rolle spielen. Diese Zusammensetzung wird durch die stabilen oder langlebigen Isotope bestimmt.

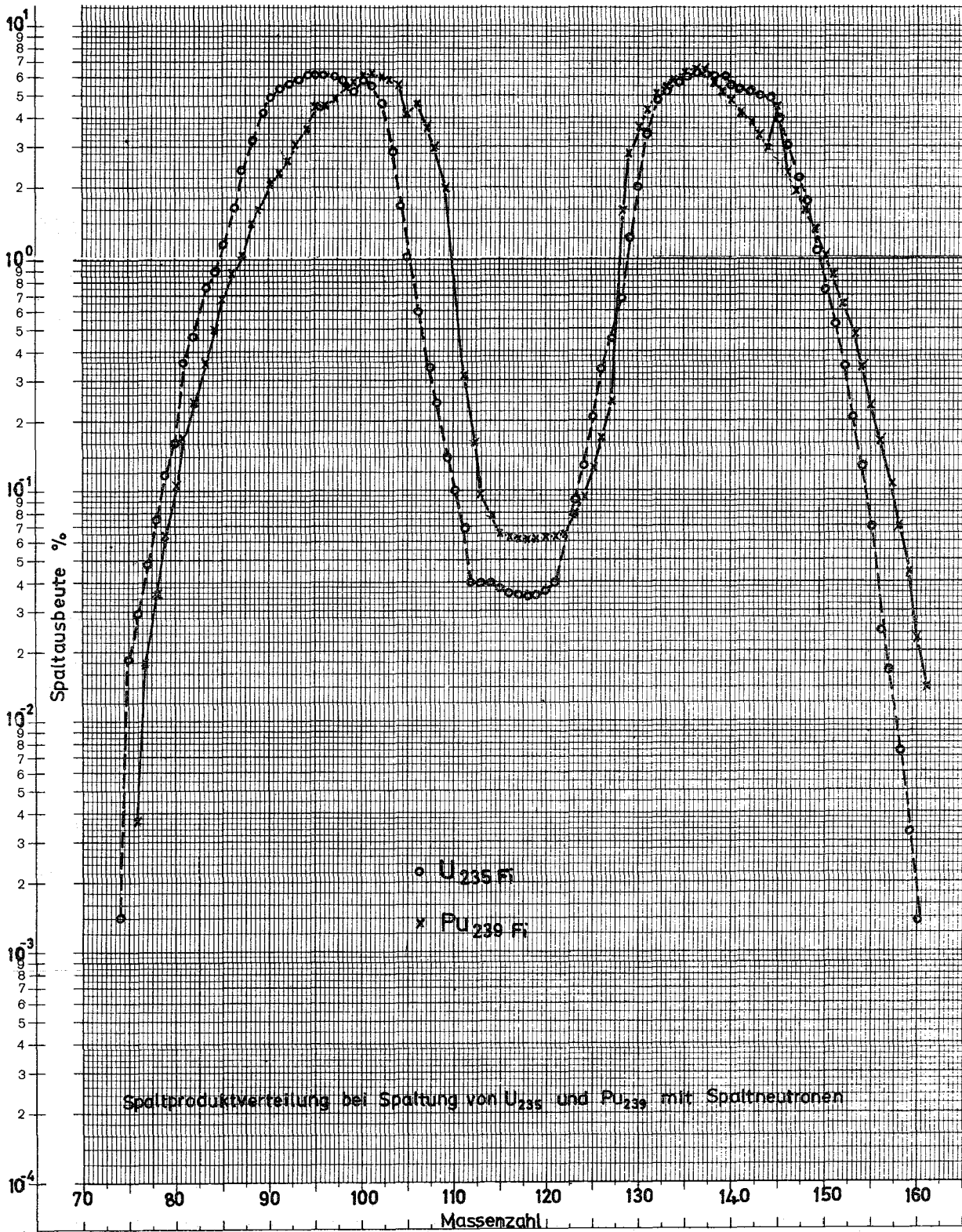


Abb. 1. Spaltproduktverteilung bei Spaltung von U 235 und Pu 239 mit Spaltneutronen

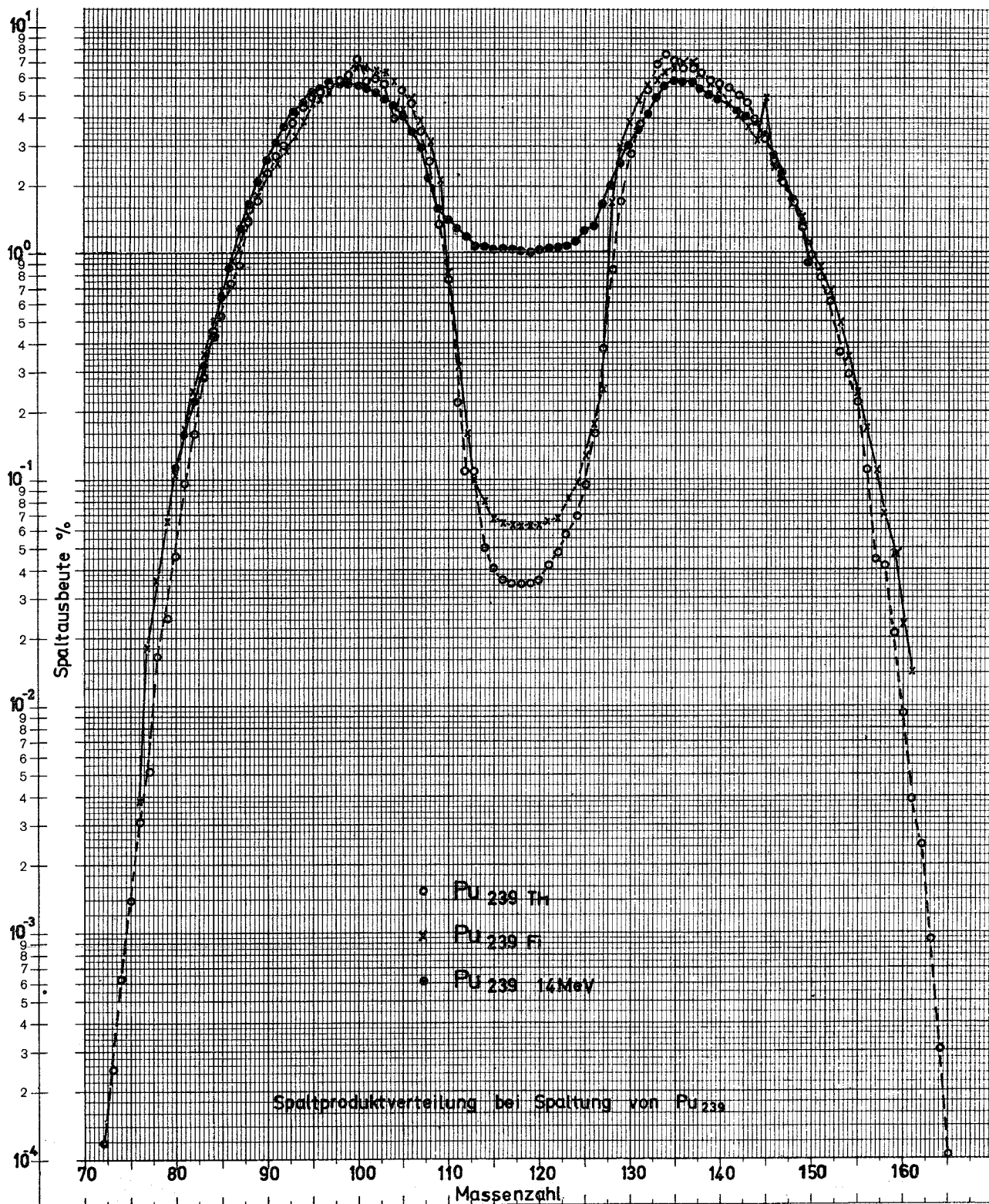


Abb. 2. Spaltproduktverteilung bei Spaltung von Pu 239 durch Neutronen verschiedener Energie

Die Anzahl der Spaltprodukt-Atome  $N_i$  wird durch nachstehende Gleichung wiedergegeben:

$$N_i = \frac{a_i \cdot S}{\lambda_i \cdot t} [1 - \exp(-\lambda_i t)]$$

wobei  $a_i$  die Häufigkeit des Isotops  $i$  pro Spaltung ist,  $S$  die Anzahl der Spaltungen,  $\lambda_i$  die Zerfallskonstante ( $\lambda_i = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$ ) und  $t$  die Zeit.

Einem Abbrand von 10% entsprechen etwa 87500 MWd/t oder  $2,26 \cdot 10^{26}$  Spaltungen pro Tonne oder  $6,15 \cdot 10^{22}$  Spaltungen pro Mol  $(U, Pu)O_2$ . Die Zeit  $t$  liegt hierbei in der Größenordnung von einem Jahr. Ist die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  klein gegenüber der Bestrahlungszeit, so folgt

$$N_i \approx \frac{a_i \cdot S \cdot t_{1/2}}{t \cdot \ln 2} \cdot$$

Ist die Halbwertszeit groß gegenüber der Bestrahlungszeit, so folgt

$$N_i \approx a_i \cdot S.$$

In Tabelle 1 sind die von C.A. Anderson [2] angegebenen Isobarenausbeuten der Spaltung von Pu 339 mit schnellen Neutronen ( $\approx 1$  MeV) wiedergegeben. Diese Werte entsprechen  $\sum_i a_i$  für alle Isotope  $i$  mit derselben Massenzahl. Darüber hinaus sind die Isotope angegeben, welche in der jeweiligen Isobarenkette bei einer Standzeit von einem Jahr zur Konzentration der Spaltprodukte wesentlich beitragen. Auf eine genauere Berechnung der Verteilung ist verzichtet worden,

weil neben Pu 239 sonst auch die Spaltung von U 238, Pu 240 und Pu 241 berücksichtigt werden müßte. Die Zahlen entsprechen einer Atomzahl pro 100 Spaltungen oder bei einem Brennstoff der Stöchiometrie  $(U,Pu)O_{2\pm x}$  den Atomen pro 100 freiwerdenden  $O_{2\pm x}$ . Faßt man die Isotope zu Gruppen zusammen, so ergibt sich:

48,5 Seltene Erden + Yttrium, 40,7 Platin-Metalle, 20,2 Zirkon, 20,0 Molybdän, 5,8 Technetium, 10,0 Strontium und Barium, 20,6 Cäsium und Rubidium, 3,1 Tellur und 1,6 Jod.

Tab. 1. Spaltproduktausbeute bei Spaltung von Pu 239  
mit schnellen Neutronen

Massenzahl	Isobarenausbeute	Stabile Isotope
77	0.019	Se
78	0.039	Se
79	0.070	Se
80	0.110	Se
81	0.178	Br
82	0.26	Se
83	0.38	Kr
84	0.52	Kr
85	0.69	0.67 Kr, 0.02 Rb
86	0.90	Kr
87	1.15	Rb
88	1.43	Sr
89	1.80	0.37 Sr, 1.43 Y
90	2.12	Sr
91	2.60	0.61 Y, 1.99 Zr
92	3.15	Zr
93	3.80	Zr
94	4.60	Zr
95	5.30	1.4 Zr, 0.56 Nb, 3.34 Mo
96	5.25	Zr
97	5.20	Mo
98	5.50	Mo
99	5.80	Tc
100	6.00	Mo
101	6.00	Ru
102	6.00	Ru
103	5.85	0.91 Ru, 4.94 Rh
104	5.60	Ru
105	5.30	Pd
106	4.70	3.4 Ru, 1.3 Pd
107	3.70	Pd
108	2.70	Pd
109	1.67	Ag
110	0.82	Pd
111	0.50	Cd
112	0.15	Cd
113	0.11	Cd
114	0.099	Cd
115	0.095	In
116	0.089	Cd
117	0.087	Sn
118	0.086	Sn
119	0.086	Sn
120	0.089	Sn
121	0.092	Sb
122	0.097	Sn



Massenzahl	Isobarenausbeute	Stabile Isotope
123	0.110	Sb
124	0.129	Sn
125	0.167	0.15 Sb, 0.017 Te
126	0.28	Sn
127	0.43	I
128	0.71	Te
129	1.20	I
130	2.35	Te
131	3.40	Xe
132	4.55	Xe
133	5.70	Cs
134	6.45	Xe
135	6.85	Cs
136	6.95	Xe
137	6.85	Cs
138	6.10	Ba
139	5.30	La
140	5.10	Ce
141	5.35	0.67 Ce, 4.68 Pr
142	5.40	Ce
143	4.90	Nd
144	4.30	2.8 Ce, 1.5 Nd
145	3.55	Nd
146	2.85	Nd
147	2.25	1.99 Pm, 0.26 Sm
148	1.75	Nd
149	1.43	Sm
150	1.15	Nd
151	0.89	Sm
152	0.70	Sm
153	0.48	Eu
154	0.36	Sm
155	0.26	0.22 Eu, 0.04 Gd
156	0.180	Gd
157	0.120	Gd
158	0.072	Gd
159	0.045	Tb
160	0.026	Gd
161	0.014	Dy

## II. Thermodynamik des (U,Pu)-Mischoxids

Die thermodynamischen Daten des Mischoxids  $(U_{1-y}Pu_y)O_{2\pm x}$  bilden die Grundlage zum Verständnis einer Stöchiometrieverschiebung in einem Temperaturgradienten, zur Voraussage möglicher Reaktionen des Oxids mit den Spaltprodukten und den Hüllwerkstoffen während des Abbrands, sowie zur Erklärung von Transportphänomenen im Brennstoff.

Die partielle freie Enthalpie  $\Delta\bar{G}_{O_2}$  des Sauerstoffs im Uran- und Mischoxid ist bei diesen Untersuchungen von zentraler Bedeutung. Diese thermodynamische Größe wurde im wesentlichen durch Messung elektromotorischer Kräfte geeignet aufgebauter galvanischer Festkörperketten [3, 4, 5, 6] oder aus Dampfdruckmessungen [6, 7, 8] gewonnen. Urandioxid besitzt einen Homogenitätsbereich im überstöchiometrischen Gebiet [9], der sich oberhalb  $1000^\circ\text{C}$  auch auf das unterstöchiometrische Gebiet ausdehnt [10]. Das Mischoxid hingegen kann in jedem Temperaturbereich unter- und überstöchiometrisch sein, weil bei gegebener Ausgangszusammensetzung  $(U,Pu)O_{2,00}$  eine Oxidation zu einer Erhöhung der Uranwertigkeit, eine Reduktion zu einer Erniedrigung der Plutoniumwertigkeit innerhalb des einphasigen Bereichs führt. Dabei kann das Uran die Wertigkeit vier nicht unterschreiten, das Plutonium die Wertigkeit vier nicht überschreiten. Die Überstöchiometrie wird durch einen Valenzwechsel des Urans oder Plutoniums erklärt. Man faßt also das unterstöchiometrische Oxid  $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$  als eine

feste Lösung der Komponenten  $(1-y)UO_2$  und  $yPuO_{2-x}$ , mit  $x = y \cdot x'$  auf, während das überstöchiometrische Oxid  $(U_{1-y}Pu_y)O_{2+x}$  aus den Komponenten  $(1-y)UO_{2+x}$  und  $yPuO_2$  mit  $x = (1-y) \cdot x'$  besteht.

Über die Thermodynamik des Urandioxids ist mehrfach zusammenfassend berichtet worden [7,10,11,12,13,14]. Die partielle freie Enthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abb. 3 dargestellt. Für Plutoniumdioxid [8,15,16,17] und das Mischoxid [4,5,6] liegen ebenfalls experimentelle Ergebnisse vor.

Die partielle freie Enthalpie des Mischoxids ist abhängig von der Temperatur, vom Sauerstoff/Metall-Verhältnis O/M, wobei  $M = (1-y)U + yPu$  ist und vom Uran/Plutonium-Verhältnis U/Pu. In den Abb. 4 bis 6 ist diese Abhängigkeit graphisch dargestellt.

In Abb. 4 ist die partielle freie Enthalpie des Mischoxids  $(U_{0,85}Pu_{0,15})O_{2+x}$  in Abhängigkeit von der Stöchiometrie bei 1000 und 2000°C aufgetragen. Zum Vergleich sind entsprechende Werte für reines  $UO_{2+x}$  angegeben. Während im überstöchiometrischen Bereich keine wesentlichen Unterschiede bestehen, ist im unterstöchiometrischen Bereich die partielle freie Enthalpie des Mischoxids gegenüber dem reinen  $UO_2$  unter Zugrundelegung der Werte von Pattoret [10] um ca. 25 kcal höher (positiver). In Abb. 5 sind die partiellen freien

Enthalpien des Mischoxids  $(U_{0.85}Pu_{0.15})O_{2+x}$  und von reinem  $UO_{2+x}$  als Funktion der Temperatur dargestellt. Aus der Abbildung folgt, daß die partielle Entropie  $\Delta\bar{S}_{O_2}$  für die angegebenen O/M-Verhältnisse im Mischoxid größer als in reinem  $UO_2$  ist; die des reinen  $UO_2$  durchläuft bei der Zusammensetzung  $UO_{2,007}$  ein Maximum ( $\Delta\bar{S}_{O_2} = 2 \text{ cal/grad}\cdot\text{mol}$ )[12], welches beim Mischoxid etwas näher bei der stöchiometrischen Zusammensetzung, nämlich bei  $(U,Pu)O_{2,001}$  liegt. In Abb. 6 ist die partielle freie Enthalpie des Mischoxids für verschiedene Sauerstoff/Metall-Verhältnisse bei  $1000^\circ\text{C}$  als Funktion des Uran/Plutonium-Verhältnisses aufgetragen. Während bei überstöchiometrischem Oxid die Abhängigkeit vernachlässigbar klein ist (ca.  $-50 \text{ kcal/mol } O_2$ ) ergibt sich bei unterstöchiometrischem Oxid ein merklicher Abfall für geringe Pu-Konzentrationen.

Rand und Markin haben gezeigt [6], daß die partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs im Mischoxid  $(U_{1-y}Pu_y)O_{2+x}$ , die von der Temperatur, dem Sauerstoff/Metall-Verhältnis  $O/M = 2 + x$  und dem Uran/Plutonium-Verhältnis  $U/Pu = 1-y/y$  abhängt, als Funktion der Temperatur sowie der Uran- und Plutoniumwertigkeit  $z$  allein ausgedrückt werden kann. Der Zusammenhang zwischen  $x$ ,  $y$  und  $z$  ergibt sich zu  $z = 2(2 - \frac{x}{y})$  für unterstöchiometrisches und  $z = 2(2 + \frac{x}{1-y})$  für überstöchiometrisches Oxid und ist in Tab. 2 dargestellt. Die partielle freie Enthalpie, deren Abhängigkeit durch diese beiden Beziehungen um einen Parameter reduziert wird, ist bei gegebener

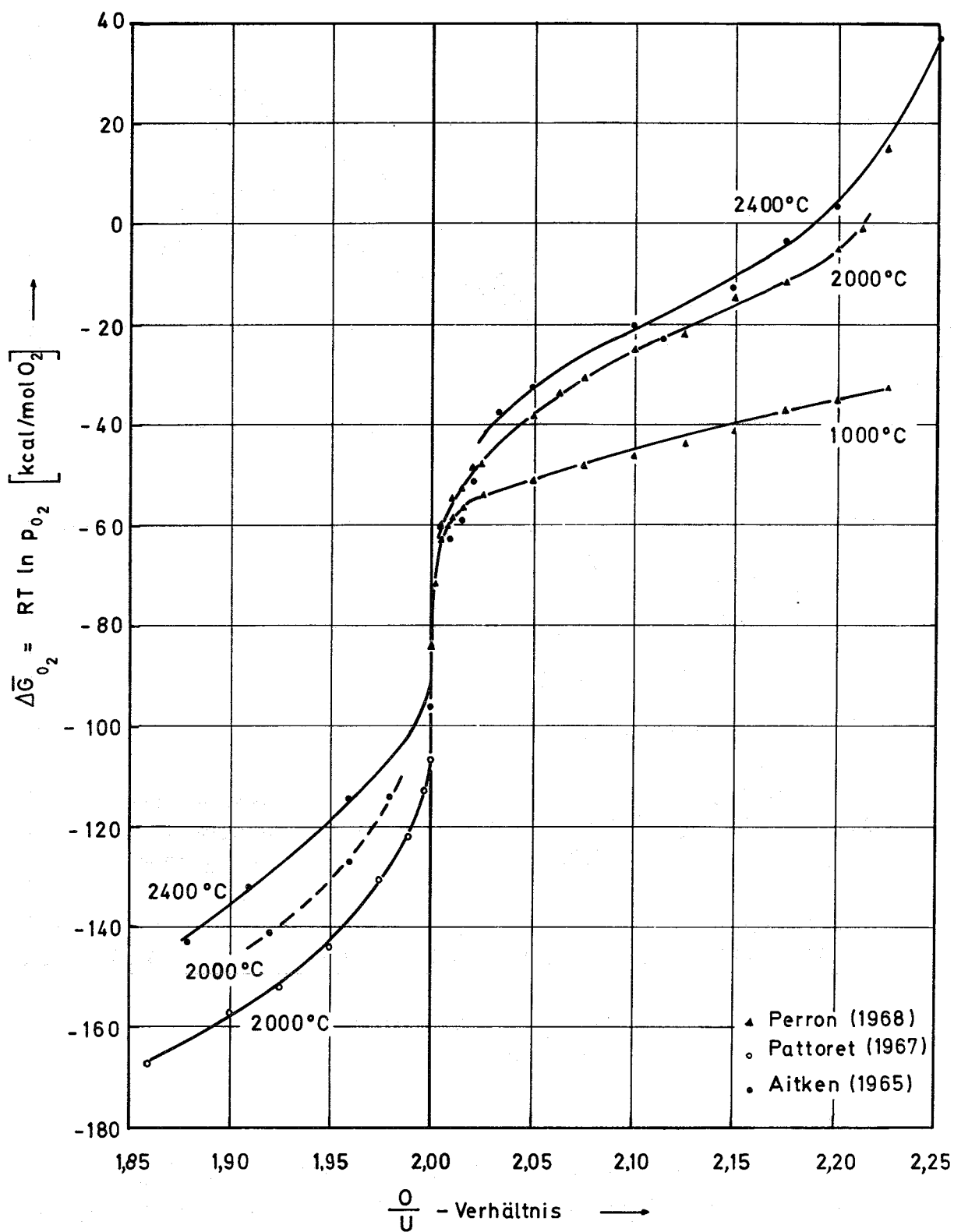


Abb. 3. Partielle freie Enthalpie von O<sub>2</sub> in UO<sub>2+x</sub> als Funktion der Stöchiometrie bei 1000, 2000 und 2400 °C

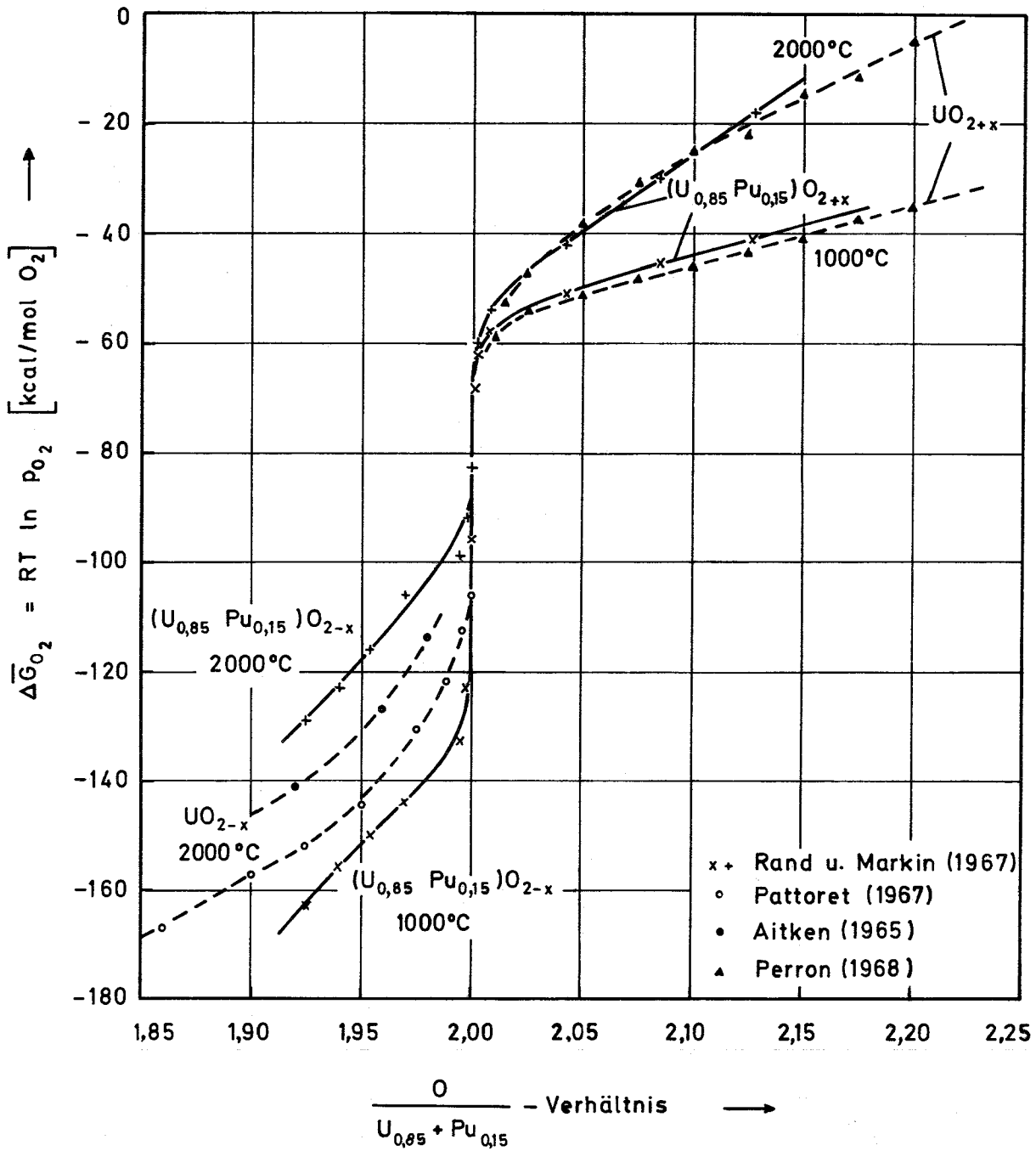


Abb. 4. Partielle freie Enthalpie von  $O_2$  in  $UO_{2+x}$  (gestrichelte Kurve) und  $(U_{0,85}Pu_{0,15})O_{2+x}$  (ausgezogene Kurve) als Funktion der Stöchiometrie bei 1000 und 2000°C

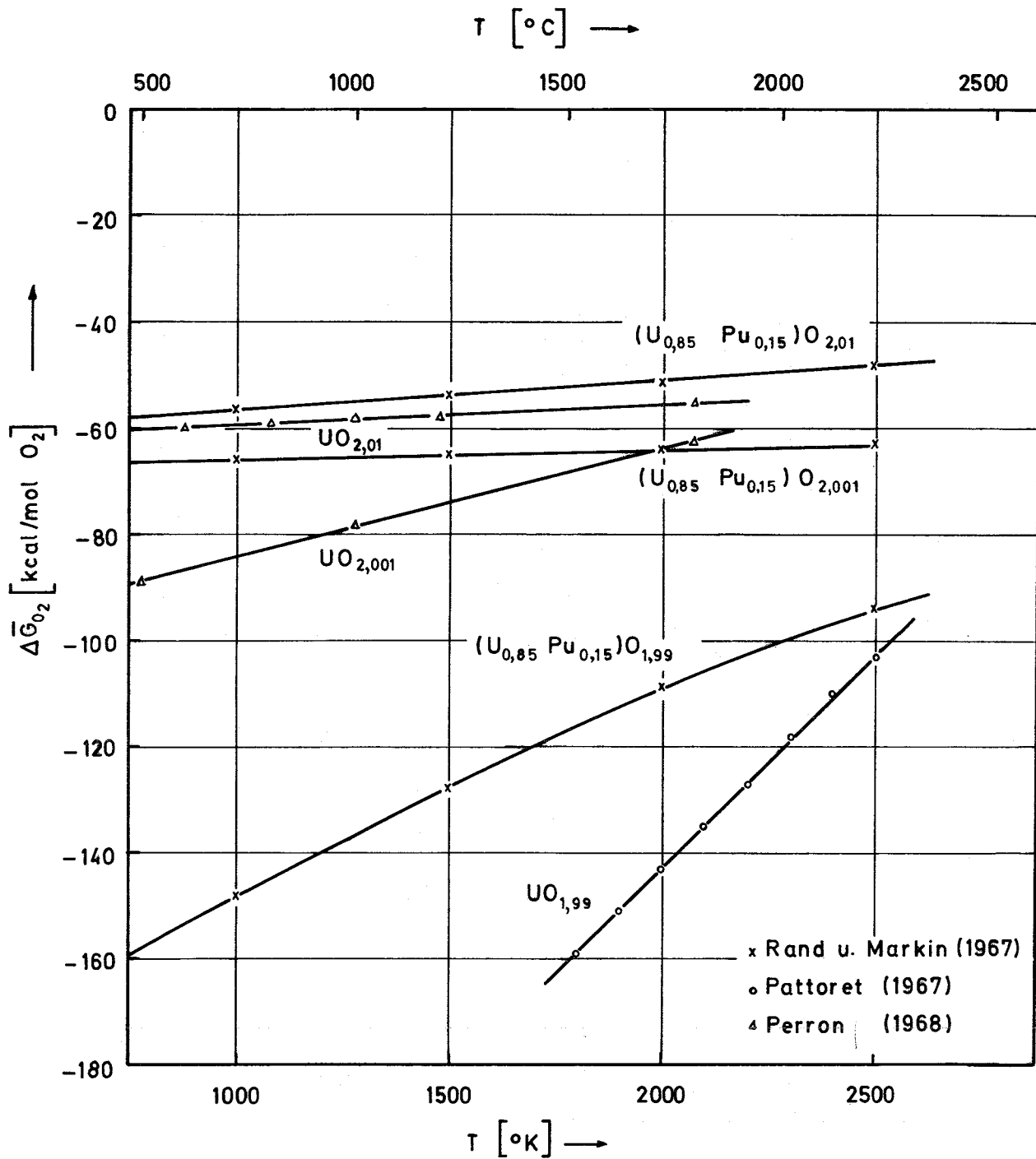


Abb. 5. Partielle freie Enthalpie von  $O_2$  in  $UO_{2-x}$  und  $(U_{0,85}Pu_{0,15})O_{2-x}$  mit  $2 \pm x = 2,01; 1,99$  als Funktion der Temperatur

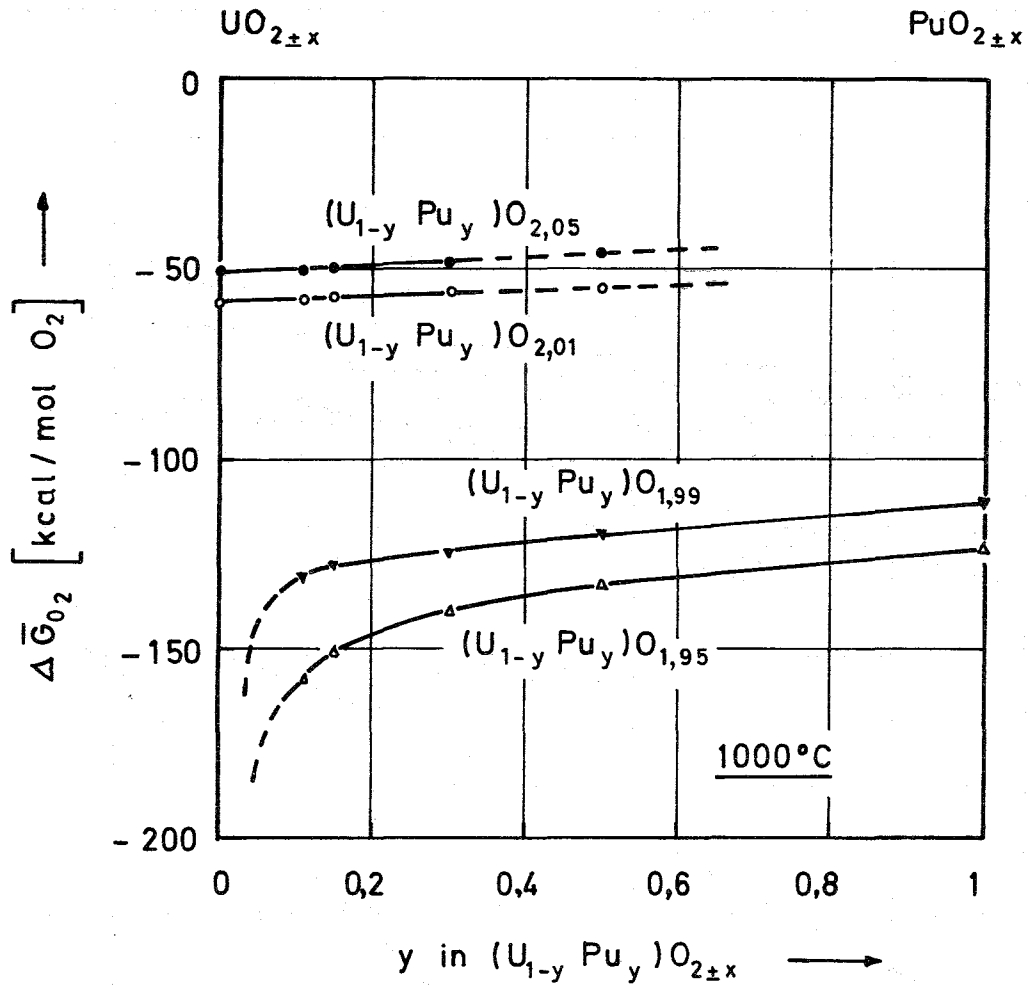


Abb. 6. Partielle freie Enthalpie von  $O_2$  in  $(U_{1-y}Pu_y)O_{2 \pm x}$  mit  $2 \pm x = 2,05; 2,01; 1,99; 1,95$  als Funktion des Uran/Plutonium-Verhältnisses bei  $1000^\circ C$



Temperatur also nur noch von der Wertigkeit abhängig. Wird die partielle freie Enthalpie gegen die Temperatur für verschiedene Wertigkeiten aufgetragen (Abb. 7), so ergibt sich ihre Abhängigkeit von der Stöchiometrie und dem Uran/Plutonium-Verhältnis mit den Daten der Tab. 2.

Man erhält umgekehrt mit Tab. 2 aus der vorgegebenen Stöchiometrie und dem bekannten Uran/Plutonium-Verhältnis eine bestimmte Uran- und Plutonium-Wertigkeit und aus Abb. 7 für jede Wertigkeit die Abhängigkeit der partiellen freien Enthalpie von der Temperatur.

Mit Hilfe dieser Größen können Aussagen über die Stöchiometrie-Verschiebung im Brennelement während des Abbrands, insbesondere über den Einfluß des Temperaturgradienten sowie des im Brennelement herrschenden  $\text{CO}_2/\text{CO}$ - und  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Gleichgewichts gemacht werden. Die partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs ist in überstöchiometrischem  $\text{UO}_{2+x}$  und  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2+x}$  näherungsweise gleich. Dagegen besteht ein Unterschied zwischen unterstöchiometrischem  $\text{UO}_{2-x}$  und  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$  darin, daß in letzterem die partielle freie Enthalpie wesentlich höher ist (Abb. 4). Dieser Unterschied kann für die Interpretation einer An- oder Abreicherung von Plutonium an Phasengrenzen von Bedeutung sein.

Tab. 2. Zusammenhang zwischen Wertigkeit des Urans bzw. des Plutoniums und dem Sauerstoff/Metall-Verhältnis im Mischoxid der Zusammensetzung  $(U_{1-y}Pu_y)O_{2\pm x}$

Wertigkeit z		Sauerstoff/Metall-Verhältnis O/M=2±x		
U	Pu	U:Pu=90:10 y=0,1	U:Pu=85:15 y=0,15	U:Pu=80:20 y=0,2
4	3,00	1,95	1,925	1,90
4	3,20	1,96	1,94	1,92
4	3,40	1,97	1,955	1,94
4	3,60	1,98	1,97	1,96
4	3,80	1,99	1,985	1,98
4	3,86	1,993	1,9895	1,986
4	3,98	1,999	1,9985	1,998
4	4	2	2	2
4,002	4	2,0009	2,00085	2,0008
4,0023	4	2,00104	2,00198	2,00092
4,006	4	2,0027	2,00255	2,0024
4,02	4	2,009	2,0085	2,008
4,023	4	2,01035	2,00978	2,0092
4,10	4	2,045	2,0425	2,04
4,20	4	2,09	2,085	2,08
4,23	4	2,1035	2,19775	2,092
4,30	4	2,135	2,1275	2,12

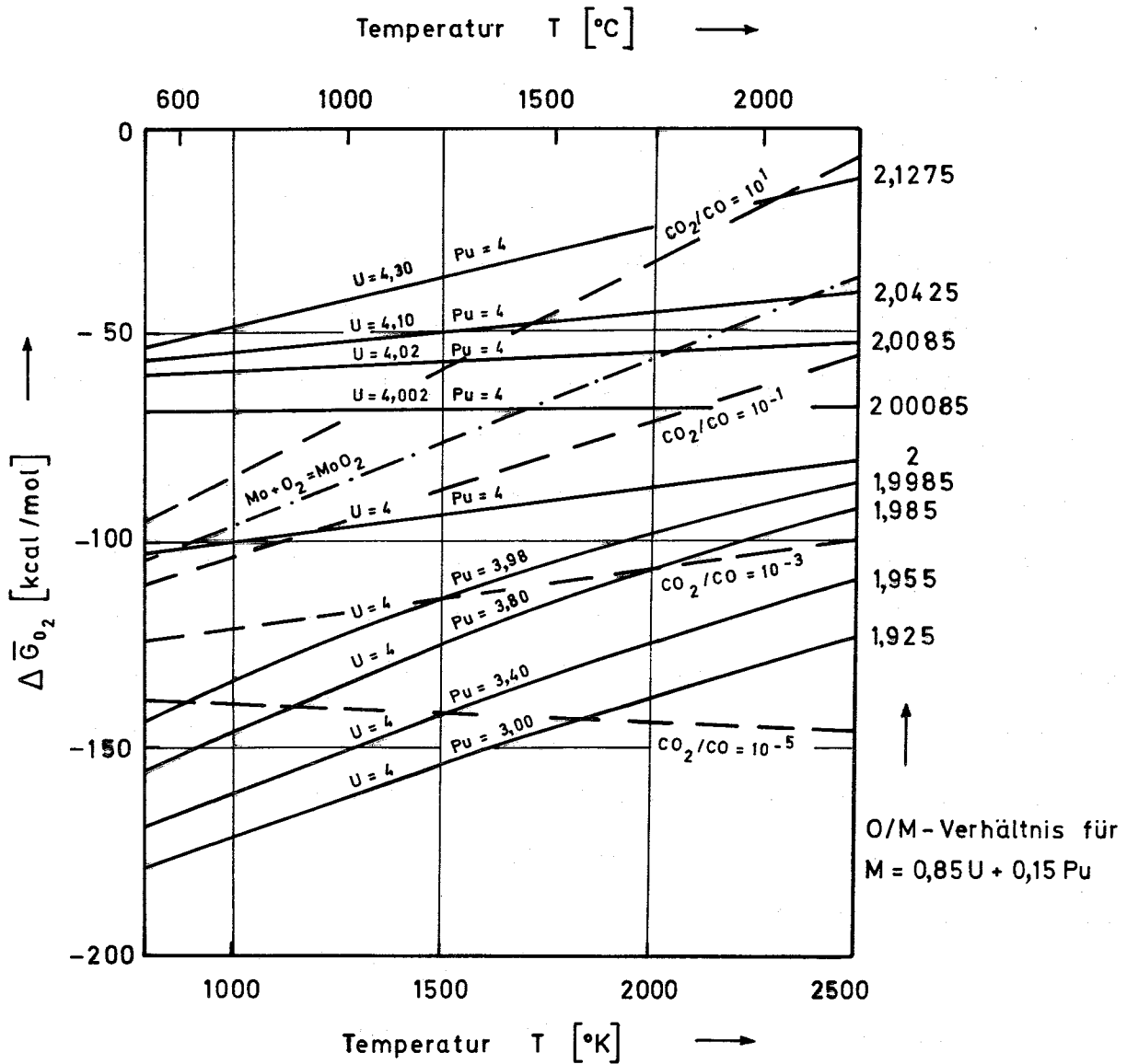


Abb. 7. Partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs im Mischoxid als Funktion der Temperatur für verschiedene Uran- und Plutonium-Wertigkeiten. Die daraus ableitbare Stöchiometrie ist für das Mischoxid der Zusammensetzung  $(U/U + Pu) = 0,85$  angegeben. Verschiedene  $CO_2/CO$ -Verhältnisse sind gestrichelt gezeichnet.

### III. Stöchiometrieverschiebung im Temperaturgradienten und der Einfluß der Gasgleichgewichte

In einem Brennelement entstehen unter Reaktorbedingungen radiale und axiale Temperaturgradienten; deshalb stellen sich wegen der Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffdrucke auch Gradienten in der Zusammensetzung des Oxids ein. Die Verschiebung der Ausgangsstöchiometrie im Temperaturgradienten erfolgt unabhängig von den Reaktionen der Spaltprodukte mit dem Brennstoff und ändert die thermophysikalischen und thermodynamischen Eigenschaften des Brennelements. Liegt ein Oxid vor, das vollkommen wasserstoff- und kohlenstofffrei ist, so wird sich längs des Radius ein konstanter mittlerer Sauerstoffdruck einstellen, der im Zentrum des Brennelements zu einem unterstöchiometrischen, an der Oberfläche zu einem überstöchiometrischen Oxid führt. Das steht jedoch im Widerspruch zu den experimentellen Beobachtungen [18 - 26].

Christensen[18, 19, 20] bestimmte die Sauerstoffverteilung in bestrahlten oxidischen Brennelementen mit Urandioxid stöchiometrischer und überstöchiometrischer Ausgangszusammensetzung. Die Proben 100%iger Dichte, deren Schmelzradius 0,4 - 0,6 des Brennelementradius und deren Oberflächentemperatur 500°C betragen, wurden einige Stunden im Reaktor bestrahlt (Stableistung 80 W/cm) und zum Einfrieren der Sauerstoffverteilung abgeschreckt. Der Sauerstoff im Oxid wurde coulometrisch bestimmt. Die Ergebnisse

sind in Abb. 8 dargestellt [gestrichelte Kurven]. Es trat eine Stöchiometrieverschiebung ein, die zu einem stark überstöchiometrischen Oxid im Innern und einem stöchiometrischen Oxid an der Oberfläche des Brennelements führte. Durch eine Bestrahlung des Oxids der Zusammensetzung  $\text{UO}_{2,00}$  ergab sich keine Verschiebung der Stöchiometrie im Temperaturgradienten.

Fryxell und Aitken [21 - 24] untersuchten die Stöchiometrieverschiebung in einem stabförmigen oxidischen Brennelement mit Urandioxid unterstöchiometrischer Ausgangszusammensetzung in einem axialen Temperaturgradienten. Sie stellten ebenfalls fest, daß sich ein Konzentrationsgradient ausbildete. Am heißen Ende trat eine weitere Abnahme des Sauerstoffs ein, während am kalten Ende eine Sauerstoffanreicherung bis zu nahezu stöchiometrischem Urandioxid beobachtet wurde. Die Konzentrationsverschiebung erfolgte bei Temperaturen zwischen 1700 und 2500°C in einigen Stunden. Das O/U-Verhältnis wurde thermogravimetrisch durch Wasserstoff-Reduktion bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchungen, die in Rhenium-Kapseln unter einer Wasserstoff- oder Argon-Atmosphäre durchgeführt wurden, sind in Abb. 9 dargestellt. Wenn als Ausgangsmaterial stöchiometrisches  $\text{UO}_2$  verwendet wurde, trat im Temperaturgradienten keine Entmischung ein. In Abb. 10 sind die Ergebnisse in der Form  $\log \left(2 - \frac{O}{U}\right)$  gegen die reziproke Temperatur gestrichelt aufgetragen. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich eine Transportwärme des Sauerstoffs von  $Q^* = - 23 \text{ kcal/mol}$ , die

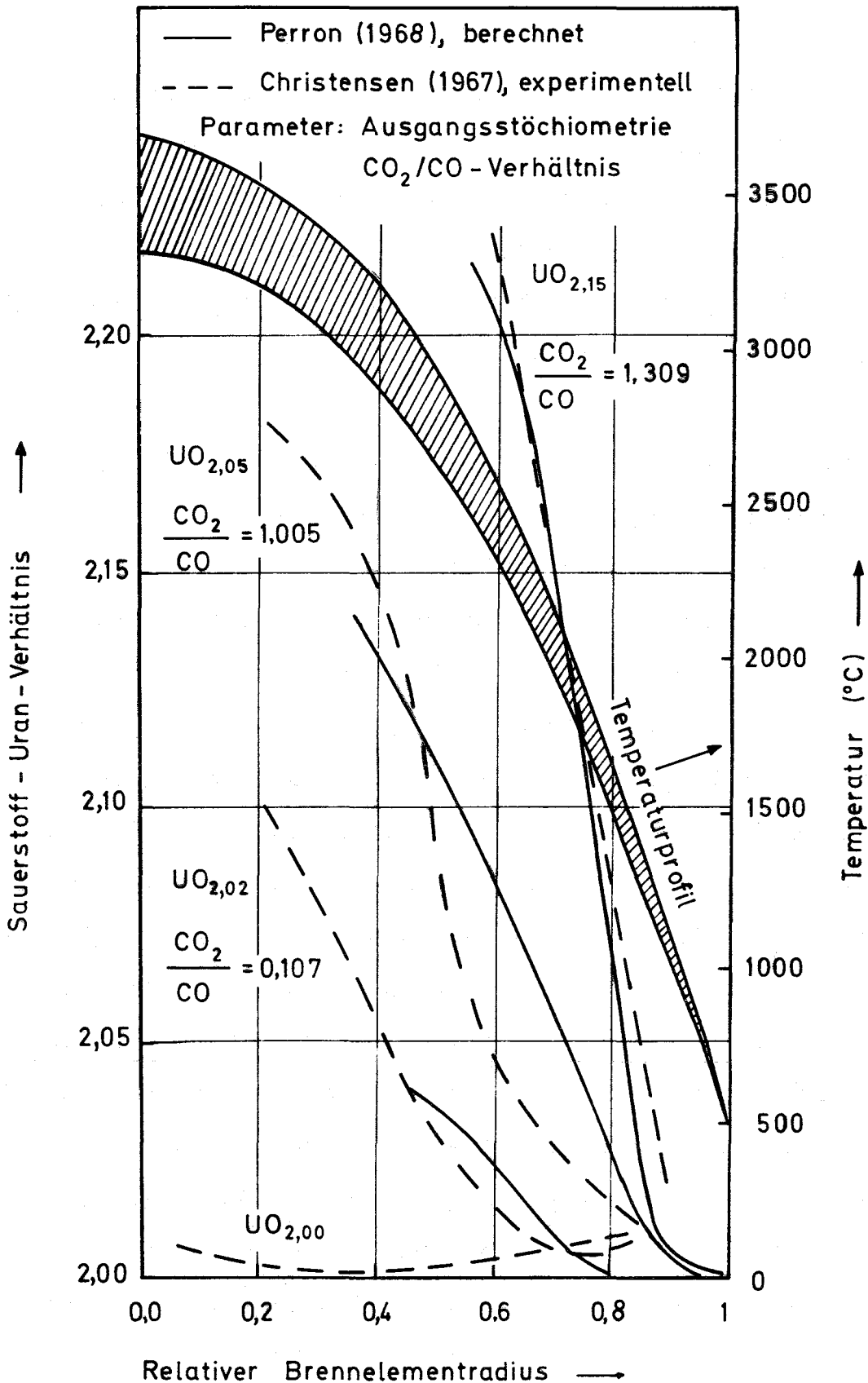


Abb. 8. Abhängigkeit der Endstöchiometrie vom Brennelementradius im Temperaturgradienten unter Bestrahlung bei verschiedenen Ausgangsstöchiometrien: O/U = 2,15; 2,05; 2,02 Experimenteller und berechneter Verlauf [12,20]

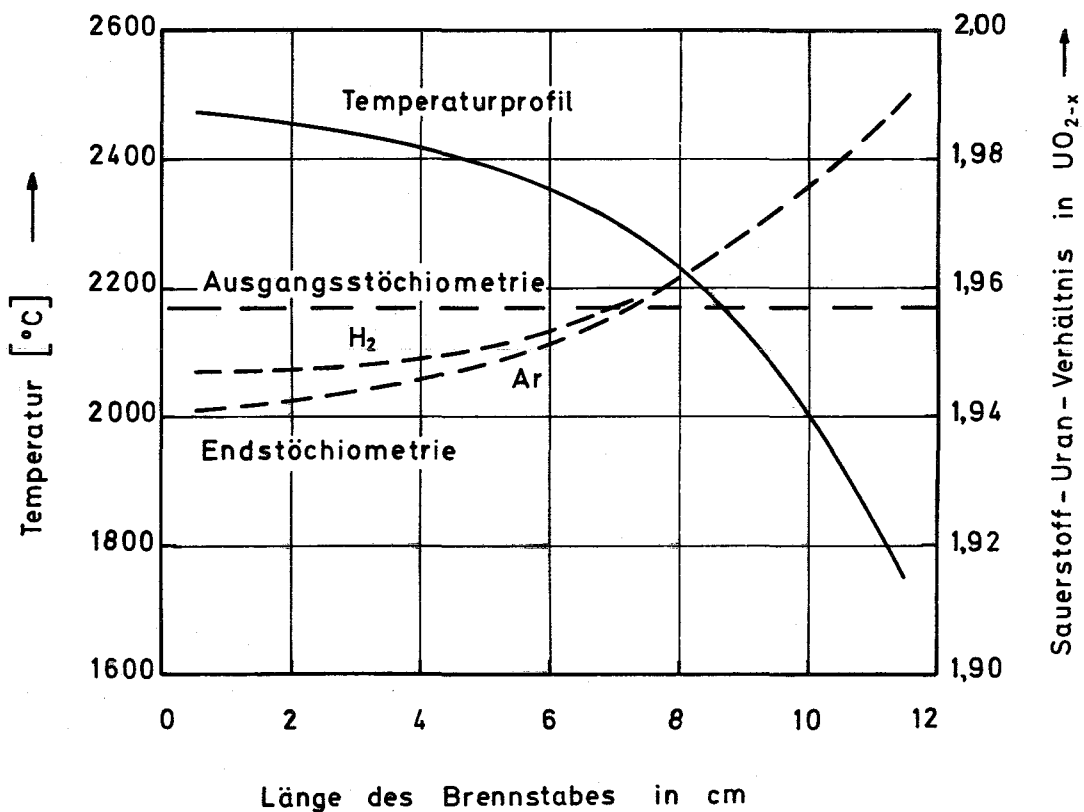
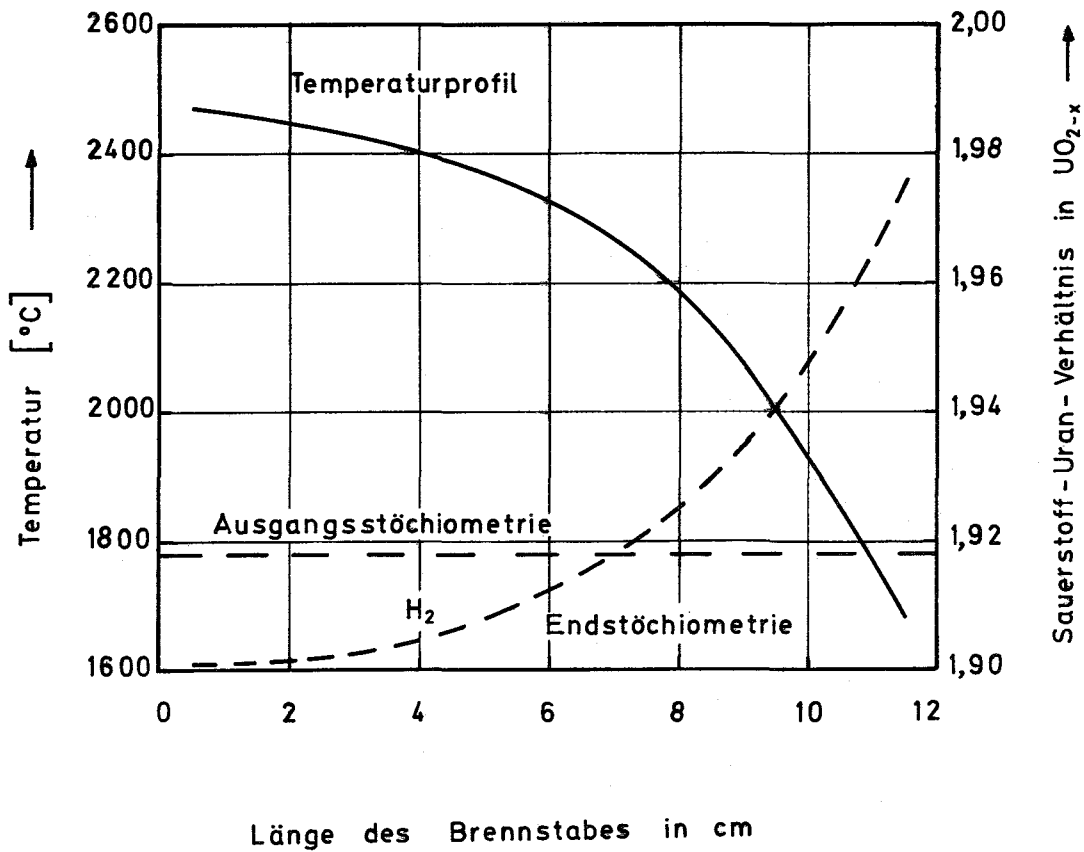


Abb. 9. Temperatur- und Konzentrationsprofile eines stabförmigen Brennelements der Ausgangszusammensetzungen  $UO_{1,957}$  und  $UO_{1,918}$  im axialen Temperaturgradienten unter verschiedenen Reaktionsatmosphären [24]

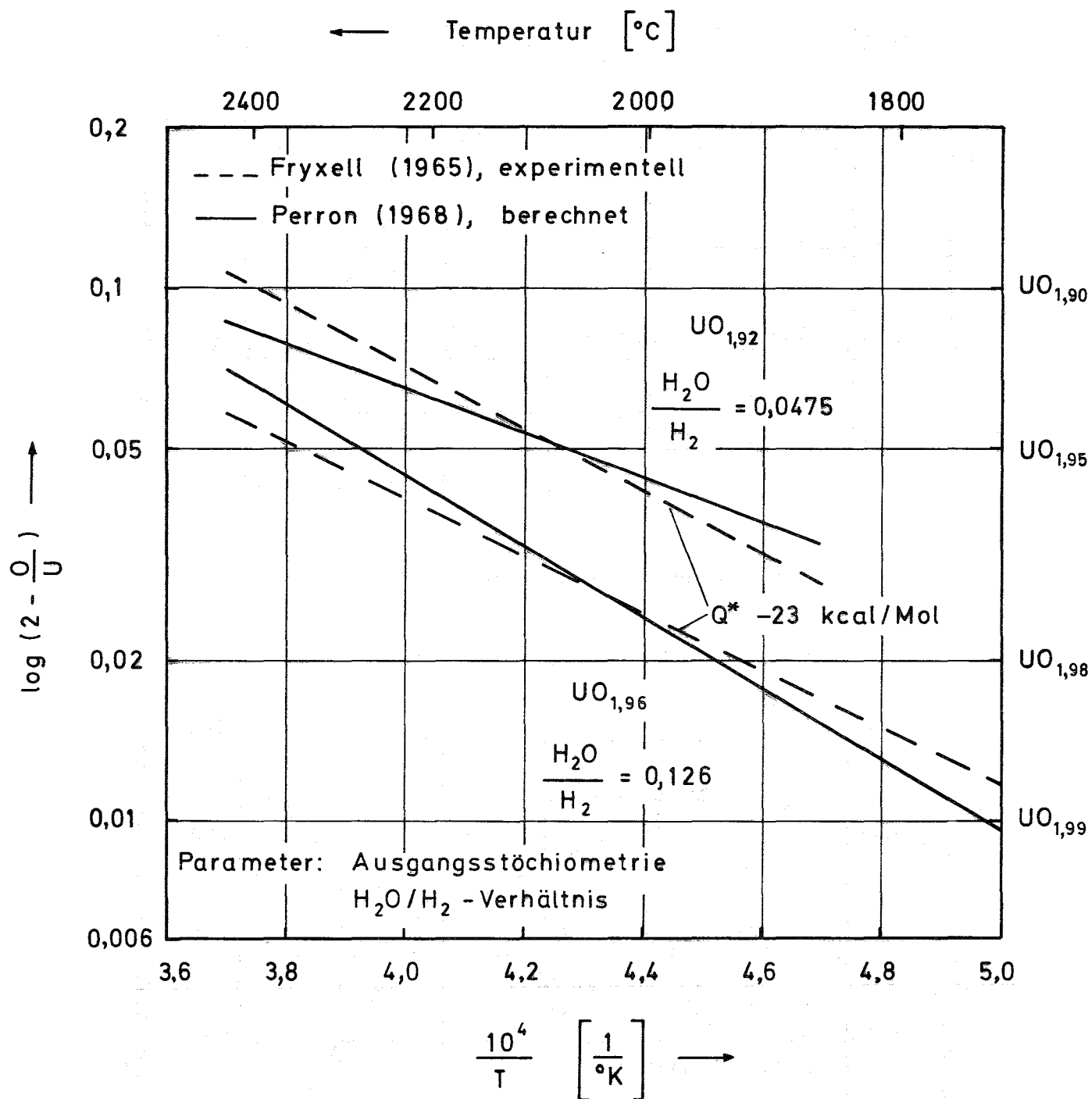


Abb. 10. Experimentelles und berechnetes Konzentrationsprofil eines stabförmigen Brennelements der Ausgangsstoichiometrien  $UO_{1,92}$  und  $UO_{1,96}$  im axialen Temperaturgradienten, Transportwärme  $Q^* = 23 \text{ kcal/mol}$  [12, 24]



unabhängig von der Stöchiometrie und Reaktionsatmosphäre zu sein scheint. Nach Aitken [27] beruht der Diffusions-Mechanismus auf einem  $UO_2$ -Transport über die Gasphase und einem Sauerstoff-Transport im Festkörper.

Evans et al. [25, 26] führten ähnliche Untersuchungen mit einem unterstöchiometrischen Mischoxid  $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{2-x}$  in einer Argon-Atmosphäre durch. Auch hier wurde eine Konzentrationsverschiebung durch Wanderung des Sauerstoffs beobachtet, die zu nahezu stöchiometrischem Oxid an den kälteren Stellen führte. Temperatur- und Konzentrationsprofil nach vierstündiger Reaktion für ein Oxid der Ausgangszusammensetzung  $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{1,935}$  sind in Abb. 11 dargestellt. Die aus diesen Experimenten berechnete Transportwärme des Sauerstoffs ist abhängig von der Ausgangsstöchiometrie und beträgt  $Q^* = -7$  kcal/mol für ein O/M-Verhältnis von 1,95,  $Q^* = -11$  kcal/mol für O/M = 1,98 und  $Q^* = 102$  kcal/mol für O/M = 1,996. Diese Abhängigkeit wird durch einen Wechsel des Transportmechanismus gedeutet [27].

Aufgrund der Herstellungsverfahren sind im Oxid Spuren von Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, die ausreichen, über dem Oxid ein  $CO_2/CO$ - und ein  $H_2O/H_2$ -Gleichgewicht aufzubauen, und den Sauerstoffgradienten, d.h. die Stöchiometrie des Oxids bestimmen.

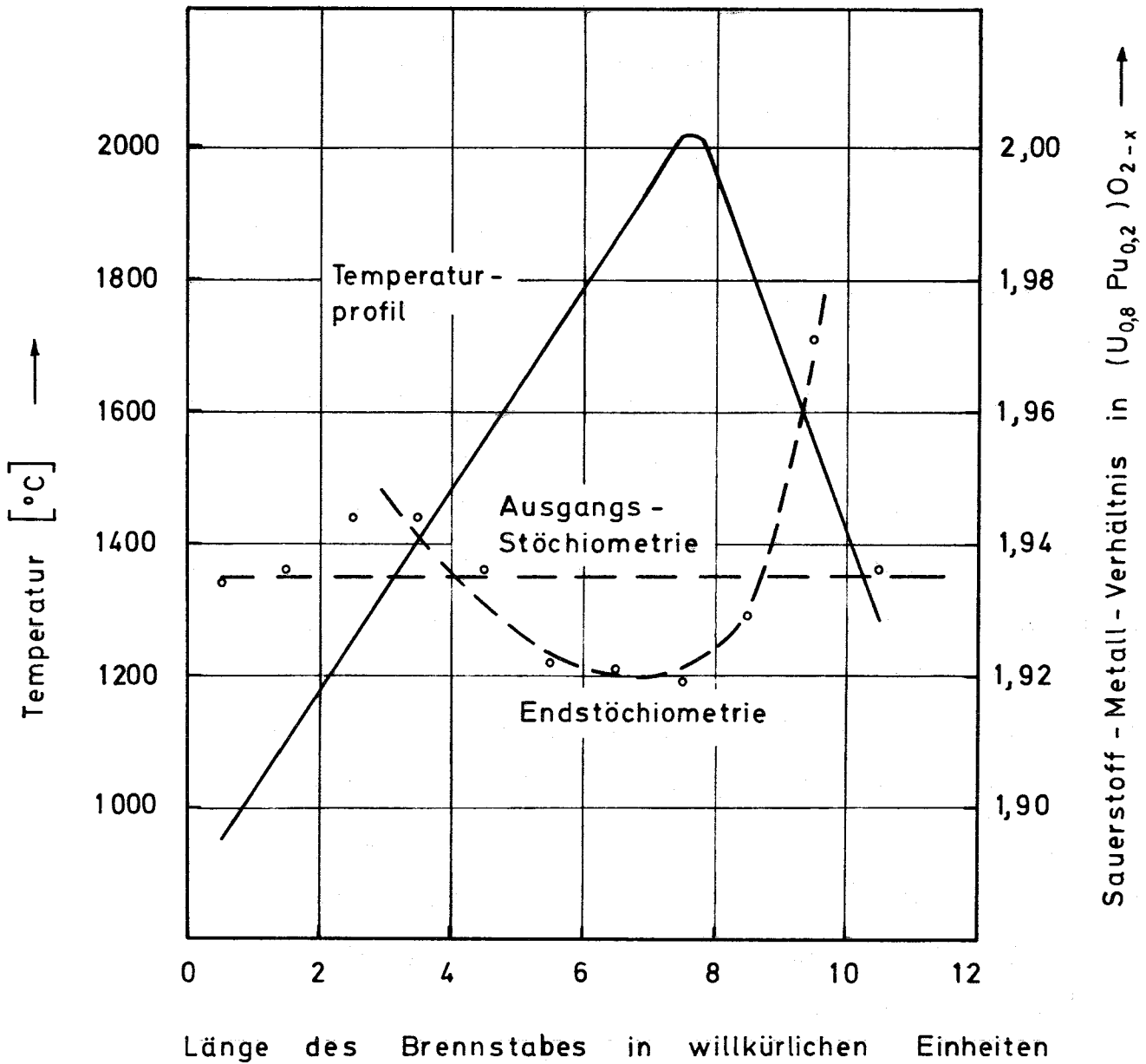
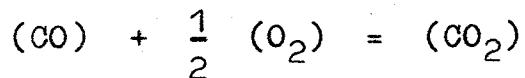


Abb. 11. Temperatur- und Konzentrationsprofil eines stabförmigen Brennelements der Ausgangszusammensetzung  $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{1,935}$  im axialen Temperaturgradienten [26]

Die folgende Überlegung zur Stöchiometrieverschiebung im Brennelement beschränkt sich auf das  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Gleichgewicht, sie gilt jedoch analog auch für das  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Gleichgewicht. Die Ausgangsstöchiometrie des Oxids, in dem einige ppm Kohlenstoff enthalten sind, sei längs des Radius zunächst konstant. Der feste Kohlenstoff und der Sauerstoff in der Gasphase bauen im Temperaturgradienten ein  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Gleichgewicht auf, wobei das  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnis längs des Radius einen konstanten festen Wert annimmt. Das Oxid steht mit Kohlenmonoxid, Sauerstoff und Kohlendioxid im Gleichgewicht. Die freie Reaktionsenthalpie der Reaktion



lautet [28]:

$${}^{\circ}r_{\Delta G_T} = -67500 + 20,75 \cdot T \quad [\text{cal/mol}].$$

Für jeden Punkt im Innern des Brennelements gilt:

$${}^{\circ}r_{\Delta G_T} = -RT \ln K_p = -RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}},$$

so daß sich ergibt:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{\text{O}_2} &= RT \ln P_{\text{O}_2} = 2 {}^{\circ}r_{\Delta G_T} + 2 RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \\ &= -135000 + 41,50 \cdot T + 9,15 \cdot T \cdot \log \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}. \end{aligned}$$

Durch diese Beziehung ist die partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs im Oxid und somit nach Abb.3 und 4 die Stöchiometrie des Oxids bei vorgegebener Temperatur und konstantem  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnis festgelegt. In Tabelle 3 ist  $\Delta\bar{G}_{\text{O}_2}$  für verschiedene Temperaturen und  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnisse angegeben.

Tab. 3. Partielle freie Enthalpie von Sauerstoff im Mischoxid bei vorgegebenem  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnis

$\text{CO}_2/\text{CO}$ - Verhältnis	$\log \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$	$\Delta\bar{G}_{\text{O}_2}$ [cal/mol]			
		1000°K	1500°K	2000°K	2500°K
0,00001	-5	-139300	-141400	-143500	-145600
0,0001	-4	-130100	-127700	-125500	-123800
0,001	-3	-121000	-113900	-106900	- 99900
0,01	-2	-111800	-100200	- 88600	- 77000
0,1	-1	-102700	- 86500	- 70300	- 54100
1	0	- 93500	- 72800	- 52000	- 31300
10	1	- 84400	- 59000	- 33700	- 8400
100	2	- 75200	- 45300	- 15400	+ 14500

Perron [12] sowie Rand und Markin [6] haben das Sauerstoff/ Uran-Verhältnis als Funktion des Radius in einem überstöchiometrischen  $\text{UO}_2$ -Brennelement unter Berücksichtigung eines  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Gleichgewichts berechnet (ausgezogene Kurve in Abb. 8). Dabei wurde ein parabolisches Temperaturprofil mit der aus

Christensens Experimenten [19,20] gewonnenen Temperatur von  $2840^{\circ}\text{C}$  an der Stelle des Schmelzradius (0,4 bis 0,6 des Brennelementradius) und der Oberflächentemperatur von  $500^{\circ}\text{C}$  zugrunde gelegt. Aus dem anfänglichen mittleren O/U-Verhältnis im Brennelement und dem Temperaturprofil läßt sich durch Rechnung das über den Radius konstante  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnis bestimmen. Tab. 3 liefert für diese vorgegebenen festen Werte die partielle freie Bildungsenthalpie des Oxids und deren Temperaturabhängigkeit längs des Radius. Aus den Abb. 3 und 4 läßt sich die zugehörige Stöchiometrie im Brennelement direkt ablesen. Für ein  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnis von 0,1 und einer Oberflächentemperatur von  $1000^{\circ}\text{K}$  ergibt sich z.B. eine partielle freie Bildungsenthalpie  $\Delta\bar{G}_{\text{O}_2} = -102700$  cal/mol und aus den Abb. 3 und 4 eine entsprechende Stöchiometrie  $\text{U}_{0,2,00}$  und  $(\text{U}_{0,85}\text{Pu}_{0,15})\text{O}_{2,00}$ .

Wenn ein  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Gleichgewicht konstanter Zusammensetzung dem Oxid überlagert ist, so wird das Sauerstoff/Metall-Verhältnis durch das Gleichgewicht bestimmt, das zwischen dem Oxid und dem Gasgemisch Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf besteht. Analog zur Berechnung für das  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Gleichgewicht ergibt sich für die partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs 
$$\Delta\bar{G}_{\text{O}_2} = -117800 + 26,2 \cdot T + 9,15 \cdot T \cdot \log \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} .$$

Durch diese Beziehung ist die partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs im Oxid und somit nach den Abb. 3 und 4 die Stöchiometrie des Oxids bei vorgegebener Temperatur

und konstantem  $H_2O/H_2$ -Verhältnis festgelegt. In Tab. 4 ist  $\Delta\bar{G}_{O_2}$  für verschiedene Temperaturen und konstantem  $H_2O/H_2$ -Verhältnis angegeben.

Tab. 4. Partielle freie Enthalpie von Sauerstoff im Mischoxid bei vorgegebenem  $H_2O/H_2$ -Verhältnis

$H_2O/H_2$ - Verhältnis	$\log \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	$\Delta\bar{G}_{O_2}$ [cal/mol]			
		1000°K	1500°K	2000°K	2500°K
0,00001	-5	-137400	-147100	-156900	-166700
0,0001	-4	-127800	-133000	-138600	-143800
0,001	-3	-119100	-119700	-120300	-120900
0,01	-2	-109900	-106000	-102000	- 98100
0,1	-1	-100800	- 92200	- 83700	- 75100
1	0	- 91600	- 78500	- 65400	- 52300

Perron [12] hat auch für unterstöchiometrisches  $UO_2$  die Konzentrationsverschiebung im Temperaturgradienten mit der in Fryxells Experimenten [24] gewählten Ausgangsstöchiometrie angegeben. Die ausgezogene Kurve in Abb. 10 beschreibt den berechneten Konzentrationsverlauf im Urandioxid der Anfangszusammensetzungen  $UO_{1,92}$  und  $UO_{1,96}$ , denen nach Perrons Rechnungen die  $H_2O/H_2$ -Verhältnisse 0,0475 und 0,126 entsprechen. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist für unterstöchiometrisches Oxid ebenfalls ausgezeichnet.

Rand und Markin berechneten für verschiedene mittlere Stöchiometrien sowie der Zentraltemperatur  $T_z = 1950^\circ K$  und

der Brennstoffoberflächentemperatur  $T_b = 1100^\circ\text{K}$  eines Brennelements die  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnisse und daraus die Stöchiometrieabhängigkeit vom Radius nach dem Anfahrvorgang (Abb. 12). Man erkennt auch an diesem Beispiel, daß für unter- und überstöchiometrische Zusammensetzung die Abweichung von der Stöchiometrie mit wachsendem Radius abnimmt und das Oxid in beiden Fällen an der Oberfläche stöchiometrisch wird.

Aus diesen Experimenten folgt, daß in einer  $\text{CO}_2/\text{CO}$ - oder  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Atmosphäre unabhängig von der Ausgangsstöchiometrie und vom U/Pu-Verhältnis an der kälteren Oberfläche eines Brennelements ein Oxid der Zusammensetzung  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2,00}$  gebildet wird und die Gasgleichgewichte zu einer Sauerstoffanreicherung bei anfänglicher Überstöchiometrie und zu einer Sauerstoffabreicherung bei anfänglicher Unterstöchiometrie im Innern des Brennelements führen.

Außer den Konzentrationsverschiebungen im Temperaturgradienten, die das Metall/Sauerstoff-Verhältnis verändern und durch die Gasgleichgewichte  $\text{CO}_2/\text{CO}$  oder  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ , die dem Mischoxid überlagert sind, gedeutet werden können, treten im Brennstoff Konzentrationsverschiebungen auf, die das U/Pu-Verhältnis betreffen und vorwiegend auf Thermodiffusions-Effekten beruhen.

Beißwenger, Bober, Sari und Schumacher [29,30,31] untersuchten die Thermodiffusion in den Systemen  $\text{UO}_2\text{-CeO}_2$  und  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ .

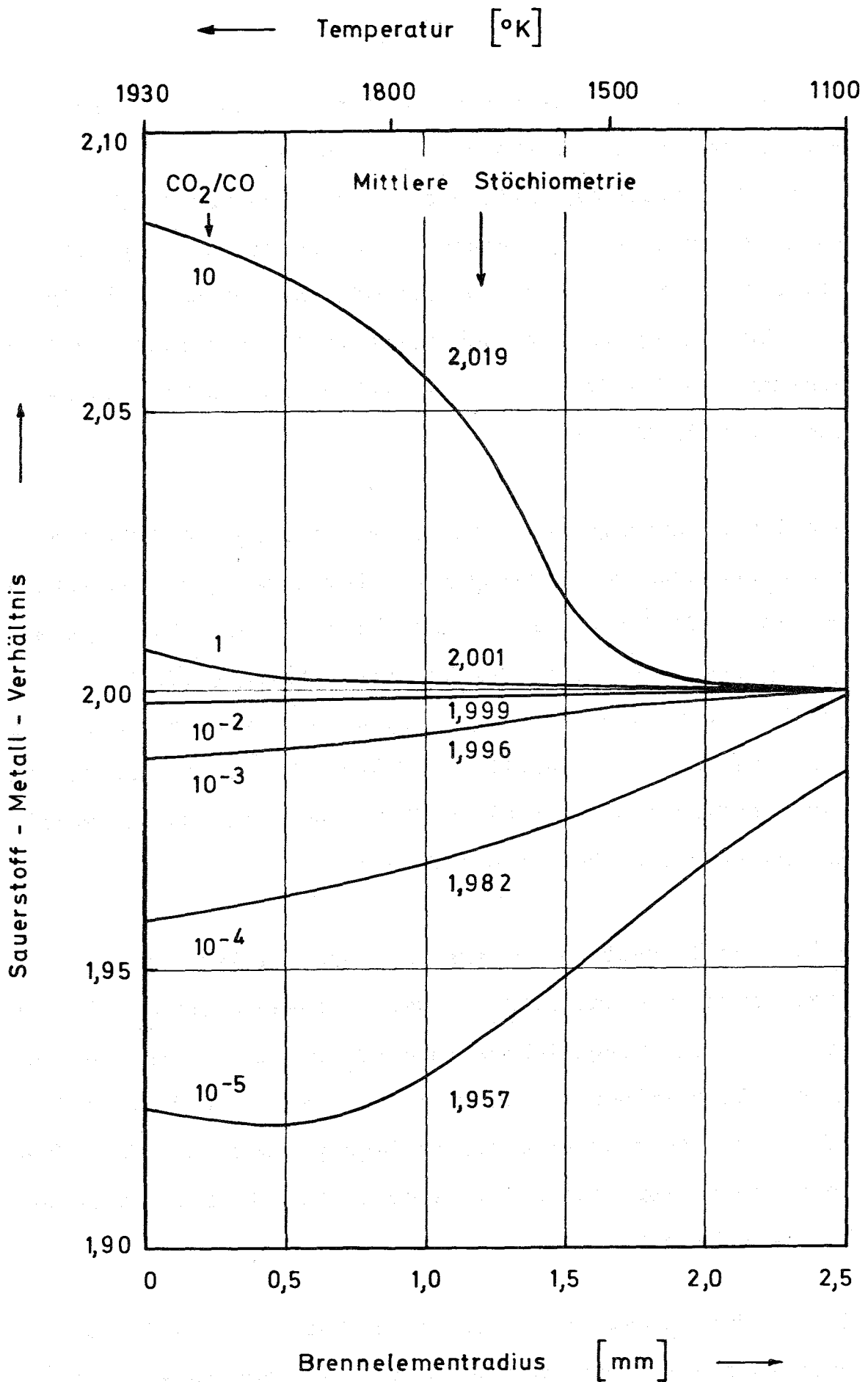


Abb. 12. Abhängigkeit der Stöchiometrie vom Brennelementradius im Temperaturgradienten [6]



Die  $\text{CeO}_2$ -Verteilung (Ausgangskonzentration 3,7 bis 13,3%) wurde nach der Glühung im Temperaturbereich zwischen 1400 und 2200°C bei einem axialen Temperaturgradienten mit der Mikrosonde bestimmt [29]. Cer wandert durch Thermodiffusion in Richtung des positiven Temperaturgradienten. Als Transportwärme des Cers wurde der Wert  $Q^* = -25 \text{ kcal/mol}$  ermittelt [32].

Ein ähnliches, bei denselben Versuchstemperaturen jedoch nicht so ausgeprägtes Verhalten zeigt Plutonium in stöchiometrischem Mischoxid ( $\text{U}_{0,85}\text{Pu}_{0,15}\text{O}_{2,00}$ ), dessen Konzentration im axialen Temperaturgradienten einer zylindrischen Probe bei der Maximaltemperatur von 2450°C durch  $\alpha$ -Zählung bestimmt wurde [30,31]. In diesem Falle wandert Plutonium in Richtung des Temperaturgradienten, die Anreicherung wird jedoch noch durch bevorzugte  $\text{UO}_3$ -Verdampfung verstärkt. Es wurde eine Pu-Zunahme bis zu 23% bei einer Ausgangskonzentration von 15% nach einigen Stunden bei 2450°C beobachtet. Aus dem Soret-Koeffizienten wurde als Transportwärme von Plutonium der Wert  $Q^* = -35 \text{ kcal/mol}$  berechnet [31].

Aus den Experimenten ergibt sich an den kälteren Stellen eine Zone konstanter Cer- oder Plutonium-Konzentration (Nicht-Gleichgewichtszustand). In Richtung zu heißeren Stellen tritt zunächst ein geringer Abfall, dann ein Anstieg bis zu einem Maximum und beim  $(\text{U,Ce})\text{O}_2$  anschließend ein erneuter Abfall ein. Der Abfall der Konzentration in der Mitte der Probe ist durch die Thermodiffusion als

Langzeiteffekt erklärbar und steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an bestrahlten Proben (Abb. 15 in Kap. V), er kann durch eine Rißzone aber verstärkt werden. Ein Abfall der Konzentration am heißen Ende ist die Folge einer Cer-Verdampfung.

Eine merkliche U/Pu-Entmischung im Brennelement wird allerdings erst oberhalb  $2300^{\circ}\text{C}$  auftreten [32]. Dabei tritt die Entmischung durch Verdampfungs-Kondensations-Prozesse, die typische Kurzzeiteffekte sind, gegenüber der Thermodiffusion als Langzeiteffekt zurück.

#### IV. Stöchiometrieverschiebung durch Reaktion der Spaltprodukte mit dem Mischoxid

Während des Abbrands entstehen Spaltprodukte in der doppelten Zahl der gespaltenen Atome. Die Spaltproduktverteilung und deren Abhängigkeit vom Isotopen-Verhältnis des Spaltstoffs und der Energie der Spaltneutronen sind in den Abb. 1 und 2 dargestellt. Die Spaltproduktbeträge, die sich auf 100 Spaltungen nach einer Zerfallszeit von 100 Tagen beziehen, sind in Tab. 1 angegeben. Nach einem Abbrand von 10% der spaltbaren Atome werden also neben den 90 verbleibenden Uran- und Plutonium-Atomen und den 20 zunächst freien Sauerstoff-Atomen 4,85 Seltene Erden, 4,07 Platinmetalle, 2,02 Zirkon, 2,00 Molybdän, 0,58 Technetium, 1,00 Erdalkalien und 2,06 Alkalien gebildet. Der Sauerstoff reagiert entweder mit den Spaltprodukten zu Oxiden, wobei zunächst die stabilsten Oxide als neue Phasen entstehen, die Mischoxide  $(U, Pu, Me)O_{2-x}$  bilden können, oder der Sauerstoff dient zur Aufoxydation des Uran-Plutonium-Oxids. Die Art der Reaktion wird durch die Größe der partiellen freien Enthalpie  $\Delta\bar{G}_{O_2}$  des Sauerstoffs im Mischoxid  $(U, Pu)O_{2-x}$  (Abb. 3 bis 7), durch die freie Bildungsenthalpien  $^f\Delta G^0$  der Spaltproduktoxide (Abb. 13) und durch die partiellen freien Enthalpien der Spaltstoff-Spaltprodukt-Mischphasen (Abb. 14) bestimmt.

Die Spaltprodukte kann man nach der Stabilität ihrer Oxide in drei Gruppen unterteilen: die sehr stabilen Seltenen Erden

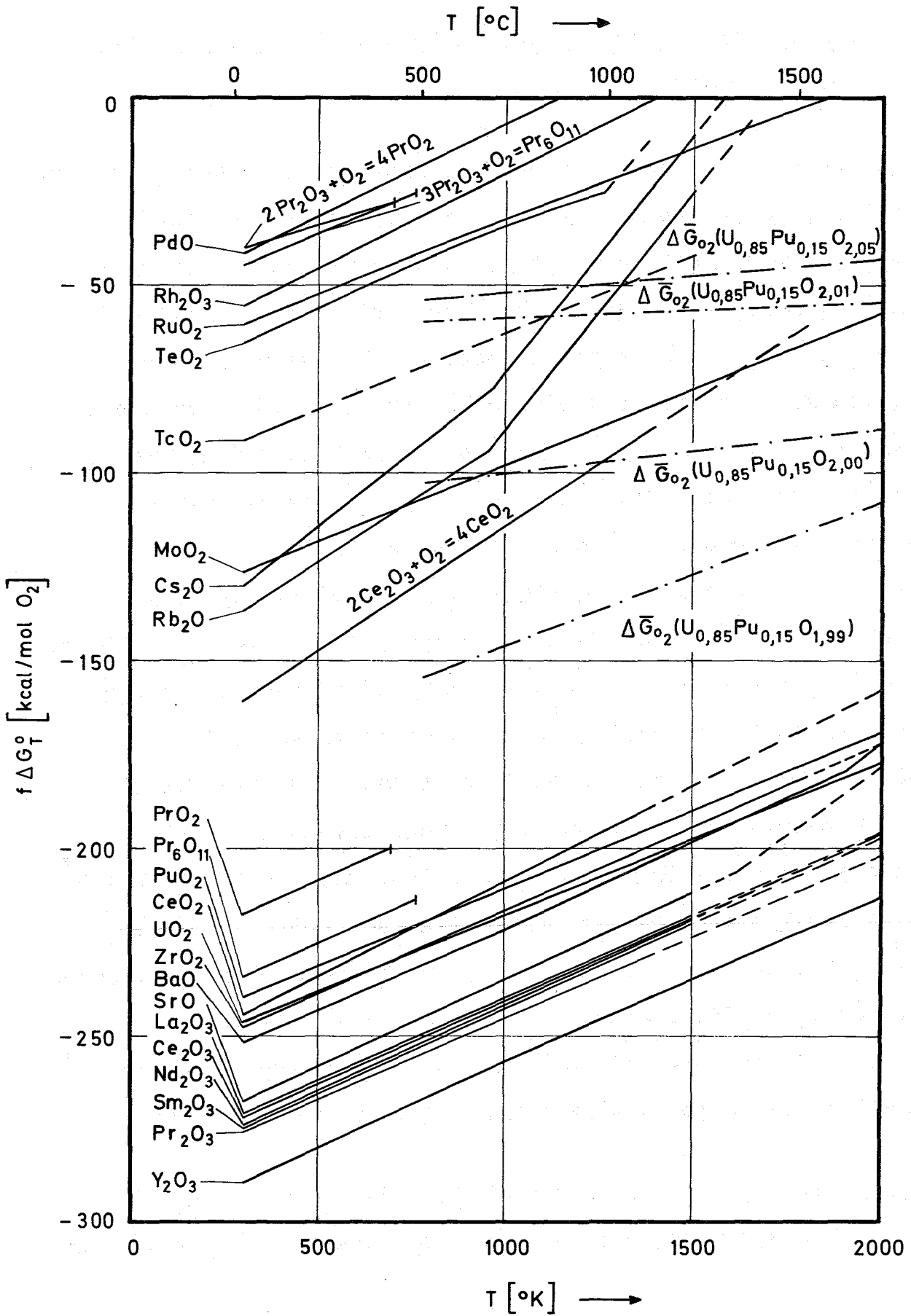


Abb. 13. Freie Bildungsenthalpien der Spaltproduktoxide

Tab. 5. Freie Bildungsenthalpien der Spaltprodukttoxide [kcal/mol O<sub>2</sub>]

Oxid	298°K	500°K	1000°K	1500°K	2000°K	F.	Zersetzungs- od. Schmelztemp.	Lit.
2 PdO	- 41,7	- 31,2	- 6,8			± 0,5	T <sub>d</sub> = 1146°K	33
2/3 Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 55,4	- 45,2	- 19,7			± 3,0	T <sub>d</sub> = 1398°K	34
RuO <sub>2</sub>	- 60,1	- 51,7	- 31,9	- 12,9		± 1,5	T <sub>d</sub> = 1853°K	28,35
TeO <sub>2</sub>	- 64,2	- 55,9	- 33,8			-	T <sub>m</sub> = 1006°K	36
2 Cs <sub>2</sub> O	-130	-114	- 74	- 10		-	T <sub>m</sub> = 763°K	36
2 Rb <sub>2</sub> O	-139	-124	- 88	- 25		-	T <sub>m</sub> = 750°K	36
TcO <sub>2</sub>	- 91	- 82	- 62	- 42		± 10,0	T <sub>m</sub> > 2400°K	36
MoO <sub>2</sub>	-126,4	-118,0	- 97,5	- 77	- 57	± 2,0	T <sub>m</sub> > 2500°K	28,37
ZrO <sub>2</sub>	-247,8	-239,5	-216	-194	-172	± 4,0	T <sub>m</sub> = 2950°K	38
2 SrO	-267,7	-258	-235	-212		± 10,0	T <sub>m</sub> = 2690°K	38
2 BaO	-252,6	-243,3	-222	-198	-172	± 5,0	T <sub>m</sub> = 2200°K	38
2/3 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-289,5	-280,1	-257,3	-235,2	-212,6	± 1,0	T <sub>m</sub> = 2690°K	39
2/3 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-271,9	-262,6	-240,4	-218,0	-196	± 0,5	T <sub>m</sub> = 2590°K	39
2/3 Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-272,7	-263,0	-240,6	-218		± 2,5	T <sub>m</sub> = 1960°K	39
CeO <sub>2</sub>	-244,6	-234,2	-209,0	-184		± 0,5	T <sub>m</sub> > 2870°K	39
2/3 Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-276,5	-267,2	-245,3	-222		± 1,5	T <sub>m</sub> = 2570°K	39
2/11 Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	-234,2	-225,0				± 1,0	T <sub>d</sub> = 749°K	39
PrO <sub>2</sub>	-217,5	-209				± 2,5	T <sub>d</sub> = 700°K	38
2/3 Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-274,1	-264,7	-242,1	-219,1		± 0,5	T <sub>m</sub> = 2170°K	39
2/3 Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-275,2	-265,8	-242,9	-219,6		± 0,5	T <sub>m</sub> = 2620°K	39
UO <sub>2</sub>	-246,1	-238,0	-218,0	-197,5	-177,4	-	T <sub>m</sub> = 3100°K	40
PuO <sub>2</sub>	-239,8	-231,5	-210,7	-190,0	-169,2	-	T <sub>m</sub> = 2670°K	41

einschließlich Yttrium sowie Zirkon und die Erdalkalien Strontium und Barium; als zweite Gruppe Molybdän und Technetium, deren integrale freie Bildungsenthalpien in der Nähe der partiellen freien Enthalpie des Mischoxids liegen; als dritte Gruppe die Elemente, die Oxide geringerer Stabilität bilden, die leichten Platinmetalle sowie Tellur und die Alkalien Rubidium und Cäsium. Die freien Bildungsenthalpien der Oxide dieser Spaltprodukte sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 13 und Tab. 5 dargestellt. Durch einen Vergleich dieser Werte mit der partiellen freien Enthalpie des Mischoxids (Abb. 4) ergibt sich, daß alle diejenigen Spaltprodukte als Oxide vorliegen, deren freie Bildungsenthalpien kleiner (negativer) sind als die freie Enthalpie des Mischoxids.

Die Erdalkalien finden sich in oxidischer Form zumindest teilweise in Einschlüssen. Da ihre Bildungsentropien oberhalb der Siedetemperaturen der Metalle (Ba  $1653^{\circ}\text{K}$ , Sr  $1913^{\circ}\text{K}$ ) stark abnehmen (negativer werden), sollten sich die Oxide bevorzugt im mittleren Temperaturbereich des Brennelements ( $T \leq 1600^{\circ}\text{K}$ ) ausscheiden.

Die Seltenen Erdoxide [42,43] und Zirkonoxid [44] bilden feste Lösungen mit der Matrix. Hoch und Furmann [45] sowie Markin und Crouch [46] untersuchten im System U-Ce-O den einphasigen Bereich des Mischoxids  $(\text{U}_{1-y}\text{Ce}_y)\text{O}_{2-x}$ . Die partielle freie Enthalpie von Sauerstoff in diesem unterstöchiometrischen Oxid ist wesentlich niedriger als in

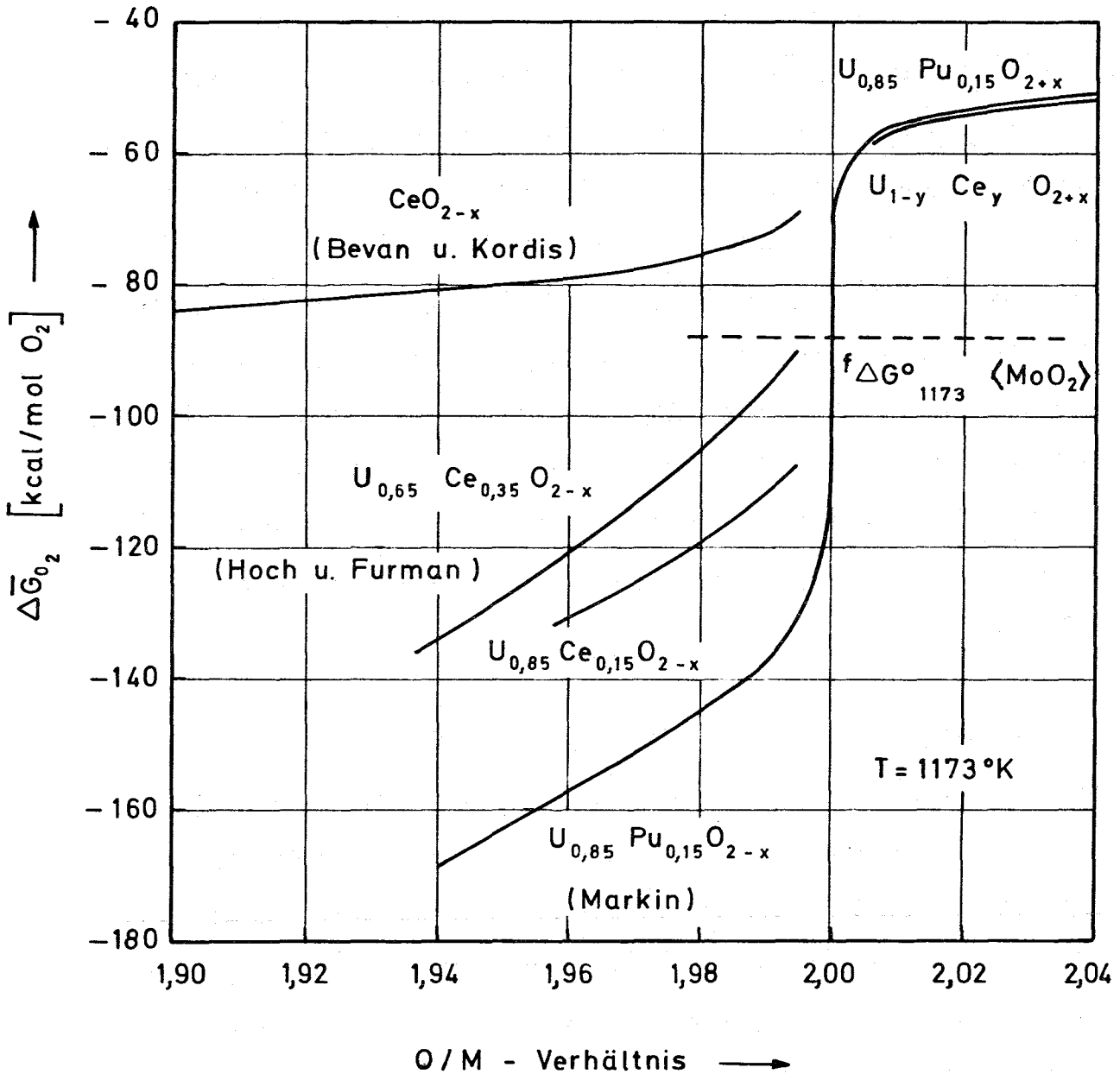


Abb. 14. Partielle freie Enthalpien von  $CeO_{2-x}$ ,  $U_{1-y} Ce_y O_{2+y}$  und  $U_{0,85} Pu_{0,15} O_{2-x}$  im Vergleich zur integralen freien Bildungsenthalpie von  $MoO_2$  bei  $1173^\circ K$

reinem  $\text{CeO}_{2-x}$  [47], sie sinkt für beide Oxide mit zunehmender Unterstöchiometrie stark ab (Abb. 14). Die Cer-Ionen besitzen in diesem Bereich weiterhin eine veränderliche Wertigkeit von 3 und 4, während Uran im Mischoxid vierwertig bleibt. Durch das Absinken der partiellen freien Enthalpie des Sauerstoffs im Mischoxid  $(\text{U}_{1-y}\text{Ce}_y)\text{O}_{2-x}$  unter den integralen Wert des Molybdänoxids (Abb. 14) kann eine Aufnahme von je zwei Sauerstoffatomen pro Cer-Atom erklärt werden. Für die übrigen Seltenen Erden liegen keine quantitativen Ergebnisse vor. Qualitative Befunde an Mischphasen der Seltenen Erden in Urandioxid lassen jedoch darauf schließen, daß für eine Berechnung der Sauerstoffbilanz alle Seltenen Erden als "vierwertig" angenommen werden können. Diese Annahme wird durch kürzliche Untersuchungen an  $(\text{La}_{0,5}\text{U}_{0,5})\text{O}_{2-x}$  bestätigt [62].

Die Siedetemperaturen von Tellur ( $1263^\circ\text{K}$ ), Cäsium ( $963^\circ\text{K}$ ) und Rubidium ( $961^\circ\text{K}$ ) liegen unter  $1300^\circ\text{K}$ . Diese Elemente sind im Brennelement bei den herrschenden Temperaturen gasförmig, wandern durch die Matrix zur kälteren Zone und sollten sich wegen der geringen Stabilität ihrer Oxide an der Hüllwand in kondensierter Form als Metalle abscheiden oder mit der Hüllwand reagieren.

Die leichten Platinmetalle Ruthenium, Rhodium und Palladium, und unter bestimmten Voraussetzungen auch Molybdän und



Technetium, bilden im Brennelement keine Oxide, sondern scheiden sich als intermetallische Phasen aus. Daneben ist die in Kap. V näher beschriebene Bildung der Ordnungsphase  $(U,Pu)Me_3$ ,  $Me = Ru, Rh, Pd$ , möglich. Der Zustand der Spaltproduktausscheidungen ist von Gleichgewichtsbedingungen abhängig, die wegen des hohen Temperaturgradienten und der ununterbrochenen Bildung weiterer Spaltprodukte nur annähernd erreicht werden.

Von den 20 Sauerstoff-Atomen werden also zunächst ohne Berücksichtigung der Spaltprodukte Molybdän und Technetium gebunden:

Spaltprodukt	Zahl der gebundenen Sauerstoffatome bei 20 freien Sauerstoffatomen
S.E. + Y	9,70
Zr	4,04
Sr, Ba	1,00
	<hr/>
	14,74

Die restlichen zunächst noch freien 5,26 Sauerstoffatome werden je nach der Ausgangsstöchiometrie des Brennstoffs zu dessen Aufoxydation oder zur Oxydation des Molybdäns und Technetiums verbraucht. Wenn die partielle freie

Enthalpie des Sauerstoffs im Mischoxid vor der Spaltung unterhalb der integralen freien Bildungsenthalpie des Molybdän- und Technetiumoxids liegt, so wird das Mischoxid je nach der Ausgangsstöchiometrie vom gesamten Sauerstoff oder einem Teil davon aufoxidiert. Im ersten Fall liegen Molybdän und Technetium weiterhin metallisch vor. Im zweiten Fall erfolgt die Oxydation des Mischoxids bis zu dem Zustand, in dem die freien Enthalpien gleich werden. Das Oxid hat dann die Zusammensetzung

$(U_{0,85}Pu_{0,15})O_{2,000}$  bei  $1000^{\circ}K$ ,  $(U_{0,85}Pu_{0,15})O_{2,003}$  bei  $2000^{\circ}K$  (Tab. 6 und 7) und  $(U_{0,85}Pu_{0,15})O_{2,043}$  bei  $2500^{\circ}K$ .

Wird bei der Aufoxydation des Mischoxids die angegebene Stöchiometrie überschritten, so dient der noch nicht gebundene Sauerstoff zur Oxydation des Molybdäns und Technetiums. Ist nach abgeschlossener Oxydation dieser Spaltprodukte noch freier Sauerstoff vorhanden, so tritt dann eine weitere Aufoxydation des Mischoxids ein. Der Zusammenhang zwischen Ausgangs- und Endstöchiometrie und dem Anteil am oxidierten Molybdän und Technetium ergibt sich aus Tabelle 6 und 7. In der jeweils letzten Spalte ist die zu erwartende, über den Brennelementradius gemittelte Endstöchiometrie für die mittleren Temperaturen  $1000$  und  $2000^{\circ}K$  angegeben.

Nach 10% Abbrand stehen nach der Oxydation der Seltenen Erden, Erdalkalien und des Zirkons noch 5,26 der bei 10 Spaltungen insgesamt 20 verfügbaren Sauerstoffatome zur Oxydation des Brennstoffs  $(U,Pu)O_{2,00}$  oder des Molybdäns

Tab. 6. Mittlere Endstöchiometrie des Mischoxids in Abhängigkeit von der Anfangsstöchiometrie nach 10% Abbrand und 1000°K. Die Sauerstoff-Bilanz wird für 10 Spaltungen angegeben.

Bei 1000°K gilt:  $f \Delta G^{\circ} \langle \text{MoO}_2 \rangle = \Delta \bar{G}_{\text{O}_2} [\text{U}_{0,85} \text{Pu}_{0,15} \text{O}_{2,000}]$

Anfangs-Stöch.	verfüg. Sauerstoff	Sauerstoff-Verbrauch zur Oxydation					Oxid-Anteil		End-Stöch.
		Se, Zr, EA	$\leq \text{UO}_{2,000}$	Mo	Tc	$> \text{UO}_{2,000}$	Mo	Tc	
MO <sub>1,900</sub>	19,00	14,74	4,26	0	0	0	0	0	MO <sub>1,947</sub>
MO <sub>1,940</sub>	19,40	14,74	4,66	0	0	0	0	0	MO <sub>1,992</sub>
MO <sub>1,950</sub>	19,50	14,74	4,50	0,26	0	0	6,5%	0	MO <sub>2,000</sub>
MO <sub>1,960</sub>	19,60	14,74	3,60	1,26	0	0	31,5%	0	MO <sub>2,000</sub>
MO <sub>1,970</sub>	19,70	14,74	2,70	2,26	0	0	56,5%	0	MO <sub>2,000</sub>
MO <sub>1,980</sub>	19,80	14,74	1,80	3,26	0	0	81,5%	0	MO <sub>2,000</sub>
MO <sub>1,990</sub>	19,90	14,74	0,90	4,00	0	0,26	100 %	0	MO <sub>2,003</sub>
MO <sub>2,000</sub>	20,00	14,74	0	4,00	0,63	0,63	100 %	54,3%	MO <sub>2,007</sub>
MO <sub>2,010</sub>	20,10	14,74	0	4,00	1,26	0,20	100 %	100%	MO <sub>2,012</sub>
MO <sub>2,020</sub>	20,20	14,74	0	4,00	1,26	0,30	100 %	100%	MO <sub>2,023</sub>
MO <sub>2,030</sub>	20,30	14,74	0	4,00	1,26	0,40	100 %	100%	MO <sub>2,034</sub>

Tab. 7. Mittlere Endstöchiometrie des Mischoxids in Abhängigkeit von der Anfangstöchiometrie nach 10% Abbrand und 2000°K. Die Sauerstoff-Bilanz wird für 10 Spaltungen angegeben.

Bei 2000°K gilt:  ${}^f\Delta G^\circ < \text{MoO}_2 > = \Delta \bar{G}_{\text{O}_2} [\text{U}_{0,85}\text{Pu}_{0,15}\text{U}_{2,003}]$

Anfangs-Stöch.	verfügbar. Sauerstoff	Sauerstoff-Verbrauch zur Oxydation				Oxid-Anteil Mo	End-Stöch.
		Se, Zr, EA	$\leq \text{UO}_{2,003}$	Mo	$> \text{UO}_{2,003}$		
MO <sub>1,900</sub>	19,00	14,74	4,26	0	0	0	MO <sub>1,947</sub>
MO <sub>1,940</sub>	19,40	14,74	4,66	0	0	0	MO <sub>1,992</sub>
MO <sub>1,950</sub>	19,50	14,74	4,76	0	0	0	MO <sub>2,003</sub>
MO <sub>1,960</sub>	19,60	14,74	3,87	0,99	0	24,8%	MO <sub>2,003</sub>
MO <sub>1,970</sub>	19,70	14,74	2,97	1,99	0	49,8%	MO <sub>2,003</sub>
MO <sub>1,980</sub>	19,80	14,74	2,07	2,99	0	74,8%	MO <sub>2,003</sub>
MO <sub>1,990</sub>	19,90	14,74	1,17	3,99	0	99,8%	MO <sub>2,003</sub>
MO <sub>2,000</sub>	20,00	14,74	0,27	4,00	0,99	100 %	MO <sub>2,014</sub>
MO <sub>2,010</sub>	20,10	14,74	0	4,00	1,36	100 %	MO <sub>2,025</sub>
MO <sub>2,020</sub>	20,20	14,74	0	4,00	1,46	100 %	MO <sub>2,036</sub>
MO <sub>2,030</sub>	20,30	14,74	0	4,00	1,56	100 %	MO <sub>2,047</sub>

zur Verfügung, so daß die mittlere Endstöchiometrie den maximalen Wert von  $(U,Pu)O_{2,058}$  annehmen kann, wenn kein Molybdän oxidiert wird. Ist auch Molybdän vollständig oxidiert, so sind zur Oxydation des Brennstoffs nur noch 1,26 Sauerstoffatome vorhanden, die zu einer mittleren Endstöchiometrie von  $(U,Pu)O_{2,014}$  führt (Tab. 7).

Aus Nachbestrahlungsuntersuchungen, die mit der Mikrosonde an  $PuO_{1,70}$  und  $PuO_{2,00}$  nach 10% Abbrand durchgeführt wurden [48, 49], ergibt sich, daß in metallischen Einschlüssen in  $PuO_{1,70}$  das Molybdän/Ruthenium-Verhältnis ungefähr gleich dem der berechneten Spaltproduktausbeute ist. In Einschlüssen, die in  $PuO_{2,00}$  gebildet wurden, betrug das Mo/Ru-Verhältnis jedoch ca. 1:40. Aus diesen Experimenten folgt, daß in den bei  $450^{\circ}C$  bestrahlten Proben das Molybdän zum größten Teil in oxidischer Form vorlag, in Übereinstimmung mit den thermodynamischen Daten für  $PuO_2$ . Bei höheren Brennelementtemperaturen wird sich aber das Mo/ $MoO_2$ -Verhältnis zugunsten des metallischen Molybdäns verschieben, da  $MoO_2$  mit zunehmender Temperatur instabiler wird, die partielle freie Enthalpie von Sauerstoff im Mischoxid aber nur schwach von der Temperatur abhängt (Abb. 13).

Die tatsächlichen Verhältnisse im Brennelement weichen von der in Tab. 6 und 7 angegebenen mittleren Endstöchiometrie ab, weil sich hier das O/M-Verhältnis wegen des  $CO_2/CO$ -Gleichgewichts im Temperaturgradienten der stöchiometrischen Zusammensetzung an der Brennstoffoberfläche nähert.

Nach den Ergebnissen des Kap. III sinkt das O/M-Verhältnis durch das konstante  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Gleichgewicht im mittleren und tiefen Temperaturbereich so stark ab, daß die partielle freie Enthalpie des Mischoxids in der Nähe der integralen freien Bildungsenthalpie des  $\text{MoO}_2$  liegt und somit Molybdän auch in diesem Temperaturbereich teilweise oxidiert wird.

In die quantitative Rechnung zur Stöchiometrieverschiebung im Temperaturgradienten durch Gasgleichgewichte geht die mittlere Endstöchiometrie des Brennstoffs nach einem bestimmten Abbrand ein. Diese ist vom Oxydationszustand des Molybdäns abhängig und dieser wiederum von der Temperaturverteilung und mittleren Endstöchiometrie im Brennstab.

Die Aussagen bezüglich der Stöchiometrie an einer bestimmten Stelle können deshalb nur eine Näherung darstellen und unter einschränkenden Voraussetzungen gelten.

Perron [12] hat für ein mittleres O/M-Verhältnis von 2,02, das nach ungefähr 10% Abbrand bei Mo-Oxydation vorliegt, mit dem von Christensen [20] angegebenen parabolischen Temperaturprofil (Zentraltemperatur  $T_z = 3500^\circ\text{C}$ , Brennstoffoberflächentemperatur  $T_b = 500^\circ\text{C}$ ) ein  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnis von 0,107 berechnet. Der Wert ist von der Temperaturverteilung im Brennelement abhängig, er sinkt mit wachsender Durchschnittstemperatur. Mit Tab. 3 sowie Abb. 7 erhält man die in Tab. 8 angegebene Stöchiometrie in Abhängigkeit vom Brennelementradius, wenn das gesamte Molybdän aufoxidiert

wird. Man erhält ein stöchiometrisches Oxid bei niedrigen Temperaturen (vgl. Abb. 8). Wird kein Molybdän oxidiert, so erhält man die mittlere Endstöchiometrie  $O/M = 2,058$  und unter gleichen Temperaturbedingungen ein  $CO_2/CO$ -Verhältnis von ungefähr eins [12]. In Tab. 8 ist die mit Tab. 3 und Abb. 7 erhaltene Stöchiometrie in Abhängigkeit vom Brennelementradius angegeben, wenn Molybdän metallisch oder als Oxid vorliegt. Durch Vergleich der partiellen freien Enthalpien von Sauerstoff im Mischoxid folgt (Tab. 8), daß bei allen Temperaturen die freie Bildungsenthalpie von  $MoO_2$  zwischen den partiellen Größen liegt, Molybdän und  $MoO_2$  also nebeneinander existieren müssen.

Tab. 8. Abhängigkeit der Stöchiometrie vom Brennelementradius. Parabolisches Temperaturprofil,  $T_z = 3500^\circ C$ ,  $T_b = 500^\circ C$

T [°K]	r/r <sub>0</sub>	Mo oxidiert		Mo nicht oxidiert	
		$\Delta\bar{G}_{O_2}$ [cal/mol]	O/M	$\Delta\bar{G}_{O_2}$ [cal/mol]	O/M
1000	0,92	- 102 700	2,000	- 93 500	2,000
1500	0,82	- 86 500	2,000	- 72 800	2,001
2000	0,70	- 70 300	2,001	- 52 000	2,01
2500	0,57	- 54 100	2,01	- 31 300	2,07
3000	0,40	- 37 900	2,04	- 10 600	2,11

Bei überstöchiometrischem Oxid und tiefen Temperaturen müßte auch Technetium aufoxidiert werden. Dieses Oxid ist in be-

strahlten Proben jedoch nicht zu erwarten, weil in der kälteren Randzone des Brennelements immer stöchiometrisches Mischoxid vorliegt und deswegen Technetium nicht in oxidiertem Form vorliegen kann.

Die in Tab. 6 und 7 dargestellte Sauerstoffbilanz wird geringfügig nach einer höheren Endstöchiometrie verschoben, wenn durch die Bildung der Ordnungsphasen  $(U,Pu)Me_3$ , (Me = Ru, Rh, Pd) Sauerstoff aus dem Mischoxid durch chemische Reaktion freigesetzt wird, der zu dessen Aufoxydation dient.

Bei der Verwendung von reinem  $UO_2$  und Spaltung durch thermische Neutronen werden mehr Zirkon und Strontium gegenüber den Platinmetallen gebildet. Durch diese günstigere Spaltproduktverteilung wird eine Aufoxydation des Brennstoffs mit stöchiometrischer Ausgangszusammensetzung vermieden, weil der Sauerstoff vollständig zur Oxydation der Spaltprodukte verbraucht wird.

Ein oxidischer Brennstoff verursacht möglicherweise eine Aufoxydation des Hüllmaterials. Markin und McIver [4] haben durch EMK-Messungen für einen geringfügig oxidierten rostfreien Stahl gezeigt, daß die partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs  $-118\text{kcal/mol } O_2$  im Bereich der Hülltemperatur ( $1000^\circ\text{K}$ ) beträgt. Aus Abb. 7 ergibt sich, daß das entsprechende O/M-Verhältnis des Mischoxids zwischen 1,998 und 2,000 liegt



(für  $M = 0,85 \text{ U} + 0,15 \text{ Pu}$ ) und oberhalb dieser Stöchiometrie keine weitere Oxydation des Mischoxids, sondern der Hülle während des Abbrands auftreten sollte. Die über den Brennelementradius gemittelte Gesamtzusammensetzung würde dann  $(\text{U}_{0,85}\text{Pu}_{0,15})\text{O}_{1,999}$  betragen und, wenn Gleichgewicht zwischen dem Brennstoff und der Hülle besteht, eine weitere Aufoxydation des Mischoxids eingestellt und der restliche Sauerstoff von der Hülle aufgenommen werden. Oxidschichten von der zu erwartenden Dicke sind jedoch nicht beobachtet worden, so daß man annehmen muß, daß bei den herrschenden Hülltemperaturen sich kein Gleichgewicht einstellen konnte.

Durch die Sauerstoff-Freisetzung bei 10% Abbrand ergibt sich unter Gleichgewichtsbedingungen eine geringfügige Aufoxydation des Mischoxids stöchiometrischer Ausgangszusammensetzung zu einem mittleren  $\text{O}/\text{M} = 2,014$  bei  $2000^\circ\text{K}$ , weil der Sauerstoff dabei nur teilweise durch die Oxydation des Spaltprodukts Molybdän zu Molybdändioxid verbraucht wird. Da die mittlere Endstöchiometrie einen Wert annimmt, der größer als zwei ist, wird sich durch das  $\text{CO}_2/\text{CO}$ - oder  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Gleichgewicht, das dem Oxid überlagert ist, an der Hülle trotzdem ein stöchiometrisches Oxid einstellen, das zu einer Sauerstoffanreicherung im Zentrum des Brennelements führt.

Der Sauerstoffgradient längs des Brennelementradius während des Abbrands kann auf ein Minimum reduziert werden, wenn man

von einem unterstöchiometrischen Oxid der Zusammensetzung  $O/M = 1,98$  bis  $1,99$  ausgeht. In diesem Fall ist die Endstöchiometrie  $O/M=2,00$  unabhängig vom Radius (Abb. 12). Die thermische Leitfähigkeit im Brennelement nimmt in diesem Fall einen größten Wert an [50].

Eine Reaktion des stöchiometrischen Oxids mit der aus einer Eisenbasis-Legierung bestehenden Hülle ist während des Abbrands bei  $1000^{\circ}\text{K}$  thermodynamisch möglich, die geringen Dicken der beobachteten Reaktionsschichten, die bei den Hülltemperaturen gebildet werden, lassen aber auf einen Ungleichgewichts-Zustand schließen, der auf Reaktionshemmungen im niedrigen Temperaturbereich der Hülle beruht.

## V. Experimentelle Ergebnisse an bestrahlten Proben

Die sehr zahlreichen Untersuchungen von bestrahlten  $\text{UO}_{2-x}$  und  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$ -Proben lieferten Ergebnisse bezüglich folgender Fragen:

1. Makroskopische Struktur des Brennelements, d.h. Ausbildung des Zentralkanals, Wachstum der Stengelkristalle, Kristallwachstum in kälteren Zonen usw.,
2. Stöchiometrieverschiebung im Temperaturgradienten,
3. Uran-Plutonium-Entmischung im Temperaturgradienten,
4. Spaltproduktverteilung über den Querschnitt des Brennelements,
5. Spaltproduktkonzentrationen in verschiedenen Einschlüssen,
6. Feinstruktur der Matrix und von Spaltprodukteinschlüssen.

Weitaus die meisten Untersuchungen befassen sich mit den unter 1. angesprochenen makroskopischen Veränderungen innerhalb eines Brennelements in Abhängigkeit von den verschiedenen Abbrandparametern. Auf diesen Punkt wird hier nicht eingegangen.

Die Stöchiometrieverschiebung im Temperaturgradienten bei bestrahlten Proben ergab die nach Kapitel III erwarteten Ergebnisse. Nichtstöchiometrische Brennstoffproben wurden bestrahlt, und anschließend die Stöchiometrie in Zonen verschiedenen Abstandes vom Zentralkanal bestimmt. Dies wurde quantitativ für überstöchiometrisches  $\text{UO}_{2-x}$  [20] sowie für

unterstöchiometrisches  $(U,Pu)O_{2-x}$  [51] durchgeführt. Entsprechend den theoretischen Ausführungen in Kap. III wurde gefunden, daß sich bei überstöchiometrischem Oxid das Zentrum weiter mit Sauerstoff anreichert, während sich dafür in kälteren Zonen die Zusammensetzung mehr zurstöchiometrischen hin verschiebt. Für unterstöchiometrisches  $(U,Pu)O_{2-x}$  ergab sich eine weitere Sauerstoffanreicherung im Zentrum und ebenfalls eine Verschiebung zu einer mehrstöchiometrischen Zusammensetzung in den kälteren Zonen.

Uran-Plutonium-Entmischung wurde mittels  $\alpha$ -Autoradiographie, mit der Mikrosonde, sowie an Hand von Proben, welche von verschiedenen Stellen des Brennelements entnommen wurden, bestimmt. Man stellte fest, daß eine Pu-Anreicherung etwa um den Faktor zwei im Zentrum, vor allem in der aufgeschmolzenen Region, stattfindet. (Der prozentuale Gehalt U+Pu ging hier, offensichtlich durch Überstöchiometrie bedingt, leicht zurück). Das Maß der Pu-Anreicherung ist von der Zentraltemperatur abhängig. Abb. 15 zeigt das Ergebnis einer Bestimmung der Pu-Anreicherung in der heißen Zone bei einer  $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{1,95}$ -Probe nach einem Abbrand von 8000 MWd/t [52], was in voller Übereinstimmung zu den Untersuchungen des Kap. III steht.

#### Spaltproduktverteilung

Die Spaltprodukte, welche in erster Näherung mit gleicher Konzentration über den Querschnitt des Brennelements entstehen, unterliegen einer Neuverteilung im Temperatur-

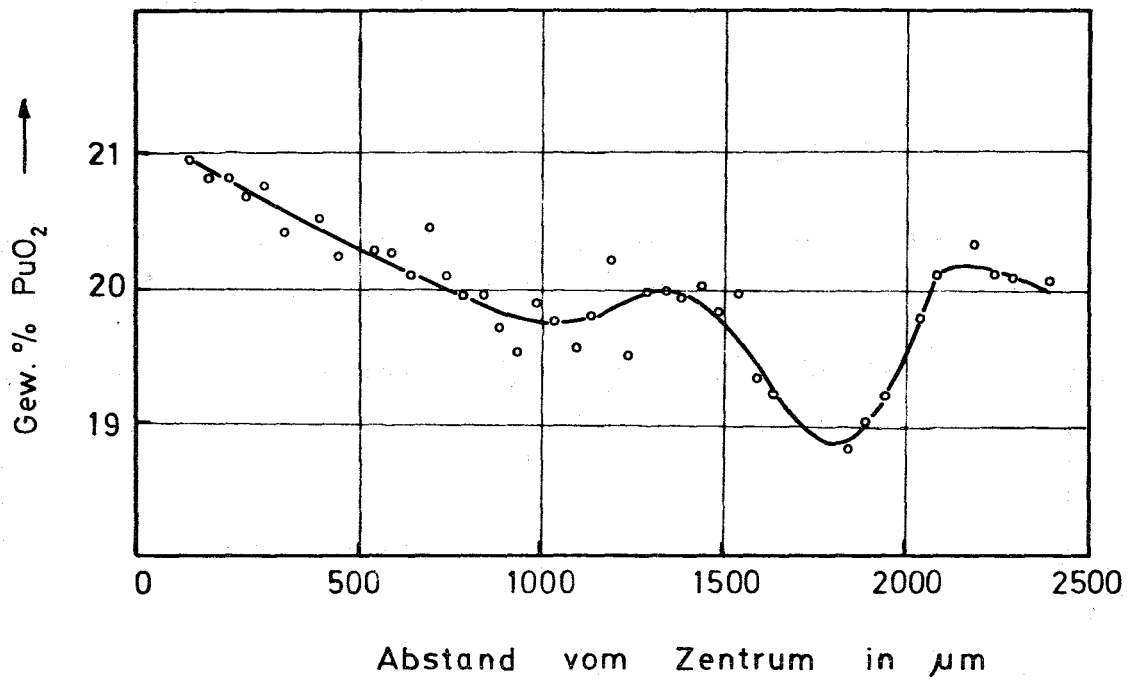


Abb. 15. Radiale Verteilung von Pu in einer bestrahlten  $(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})\text{O}_{1,95}$ -Probe (Abbrand 8000 MWd/t)

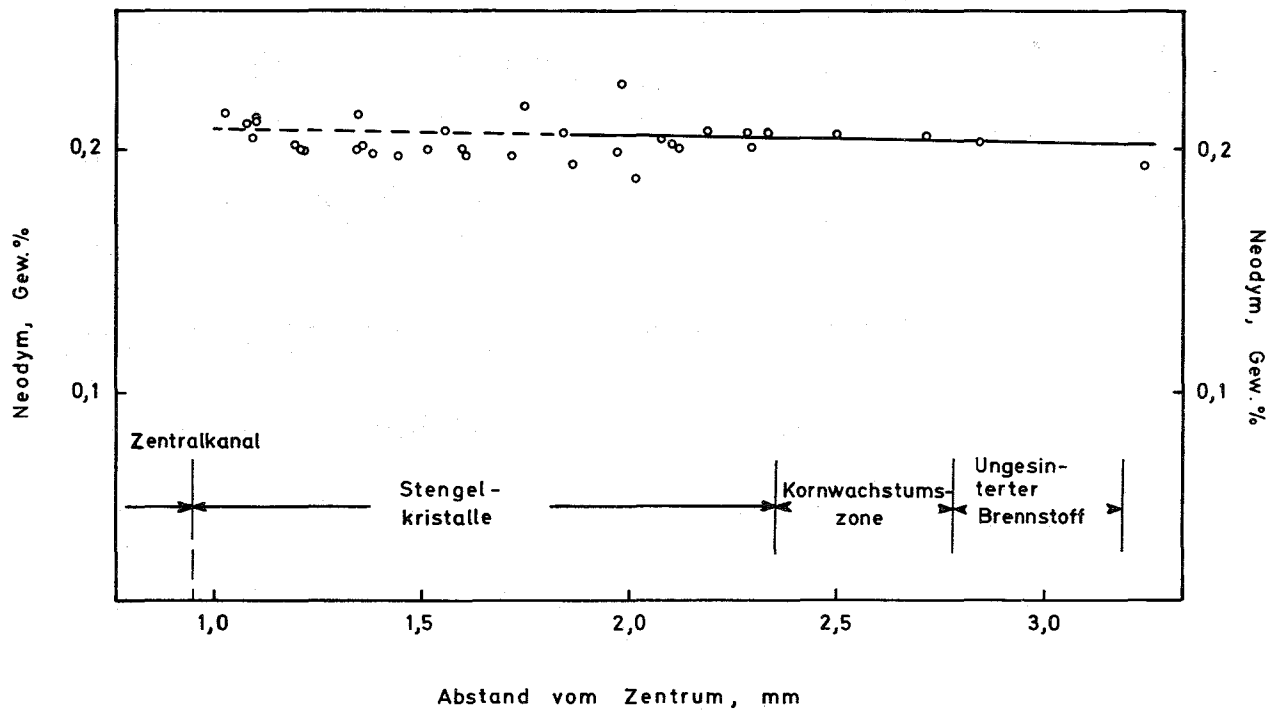


Abb. 16. Radiale Verteilung von Neodym in einer  $\text{UO}_2$ -20 Gew.-%  $\text{PuO}_2$ -Probe (2,7 At.-% Abbrand) nach Stalica und Seils

gradienten. Das Ausmaß dieser An- und Abreicherungen an bestimmten Stellen ist von der Größe des Temperaturgradienten und von der Art des Spaltproduktes abhängig. Ein bestrahlter Brennstab der Zusammensetzung  $\text{UO}_2$ -20 Gew.-%  $\text{PuO}_2$  zeigte keine merkliche Inhomogenität bezüglich der Spaltprodukte Zirkon und der Seltenen Erden (vgl. Neodymverteilung Abb. 16 [53]). Diese Spaltprodukte liegen in Form von Oxiden im Brennstoff gelöst vor. Ausgesprochene Anreicherungszone werden dagegen für die Spaltprodukte Molybdän, Technetium, die Platinmetalle und Caesium gefunden. Caesium, welches in metallischer Form erhalten bleibt, wird infolge des hohen Dampfdruckes zu den kälteren Außenzonen transportiert. Molybdän, Technetium sowie die Platinmetalle Ru, Rh, Pd werden meist gemeinsam in Einschlüssen gefunden. Über die Parameter, welche die Konzentration der einzelnen Komponenten in Einschlüssen verschiedenen Abstandes vom Zentralkanal bestimmen, herrscht noch keine endgültige Klarheit. Nach Befunden von O'Boyle et al. [54] ändert sie sich in einer  $\text{UO}_2$ -20 Gew.-%  $\text{PuO}_2$ -Probe in der Weise, daß die Ruthenium-Konzentration zum Zentralkanal hin etwas zunimmt, während die Molybdän-Konzentration abnimmt (Abb. 17). Entgegengesetzte Befunde wurden in Karlsruhe an einer  $(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})\text{O}_{1,95}$ -Probe festgestellt [52] (Abb. 18).

Unterschiedliche Ergebnisse werden demnach jedenfalls durch verschiedene U/U+Pu- sowie U+Pu/O-Verhältnisse bedingt, d.h.

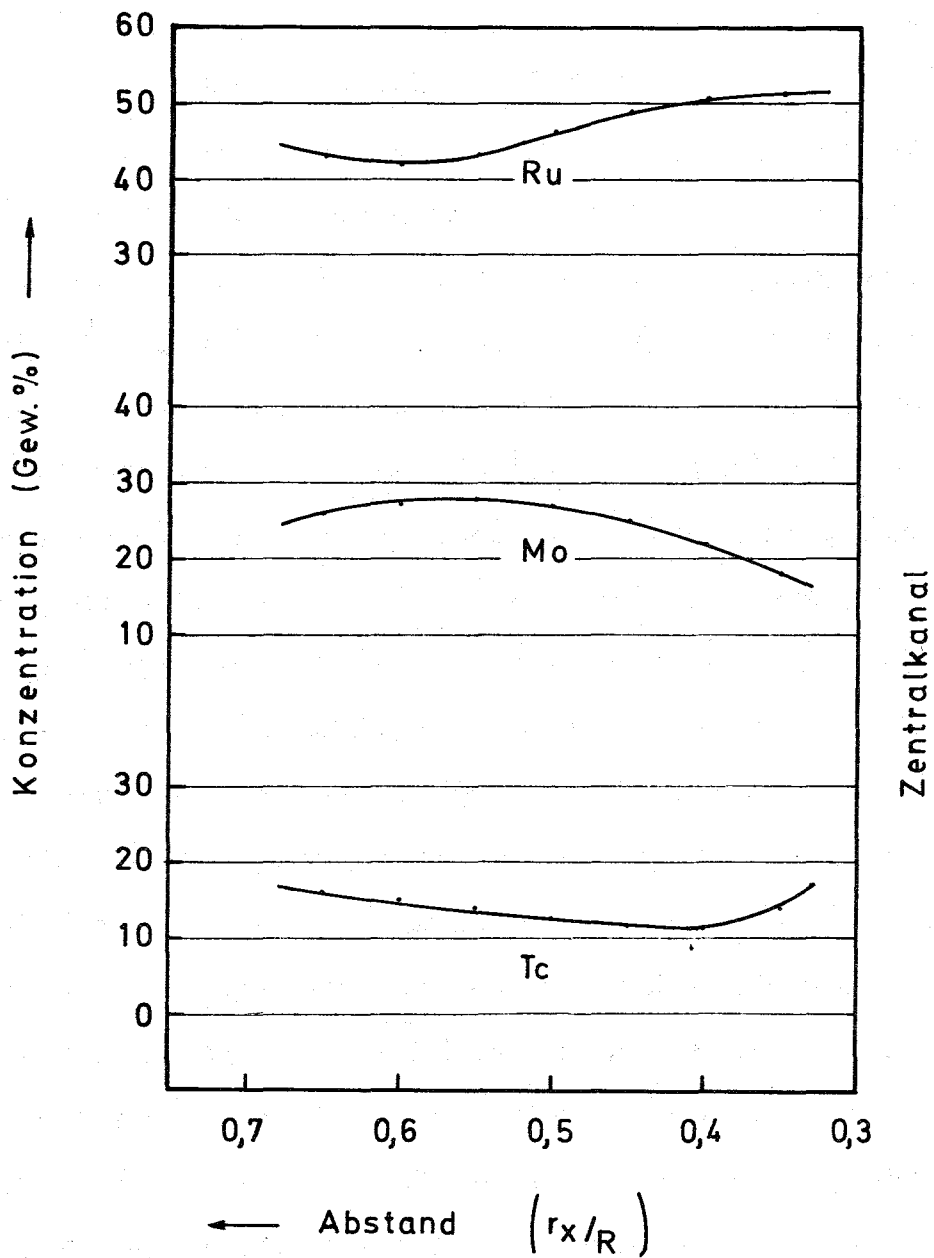


Abb. 17. Radiale Verteilung der Ru-, Mo- und Tc-Konzentration in metallischen Einschlüssen der Stengelkristallzone einer bestrahlten  $UO_2$ - 20 Gew.-%  $PuO_2$ -Probe nach O'Boyle



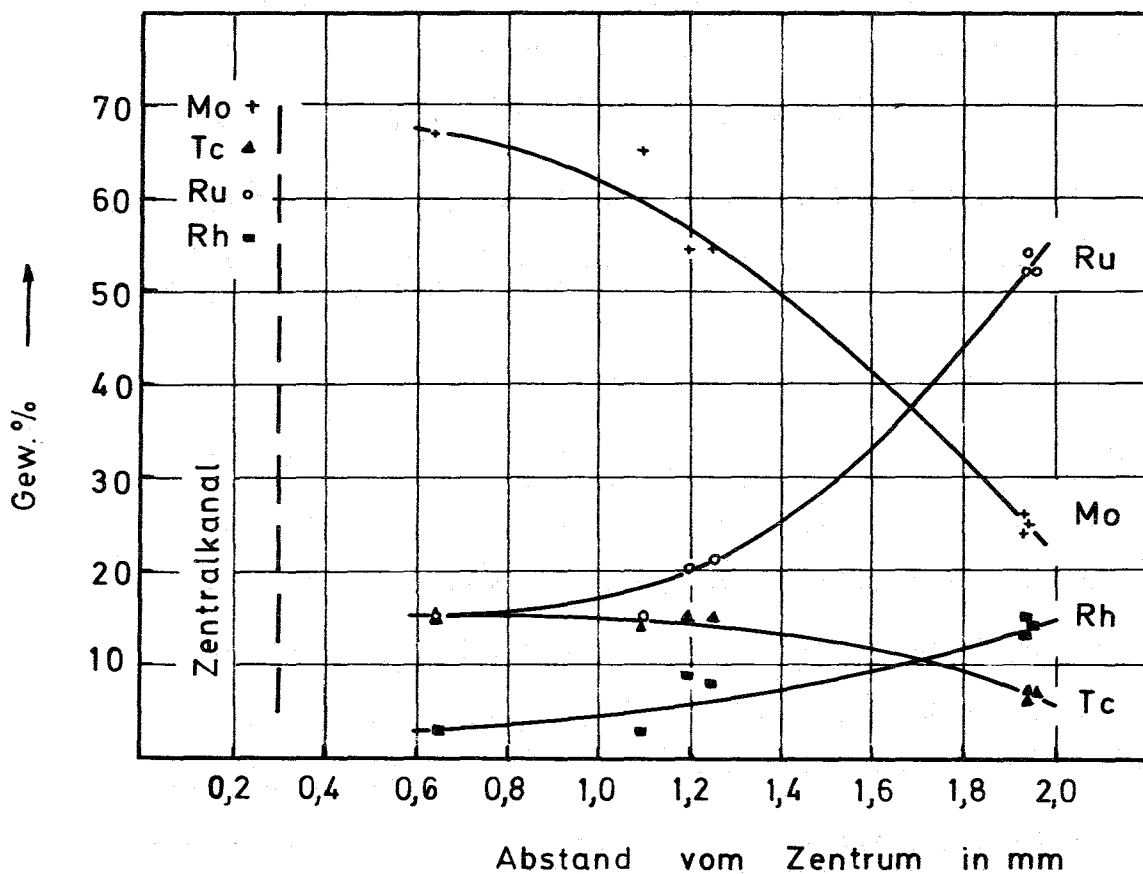


Abb. 18. Radiale Verteilung der Mo-, Tc-, Ru- und Rh-Konzentration in metallischen Einschlüssen der Stengelkristallzone einer bestrahlten  $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{1,95}$ -Probe (Abbrand 8000 MWd/t)

sowohl die Anreicherung an U 235 als auch der Temperaturgradient und die Ausgangsstöchiometrie sind für die Zusammensetzung der Einschlüsse von Bedeutung. Aufgrund des Verhältnisses Mo/Ru in den Einschlüssen einer bestrahlten (U,Pu)O<sub>2</sub>-Probe wurde geschlossen, daß die Seltenen Erden als "S.E.O<sub>2</sub>" im Brennstoff gelöst sind [54]. Die Positionen des CaF<sub>2</sub>-Gitters im Brennstoff werden weitgehend besetzt bleiben, d.h. zusätzlicher Sauerstoff wird auf den durch Lösung der Oxide (S.E.)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S.E. = Y, La, Nd, Pm, Sm) eingebrachten Leerstellen durch höherwertiges Uran gebunden. Im Falle des Cers wird durch die Lösung der vierwertige Zustand stabilisiert.

Während die Einschlüsse, die die Elemente Mo, Tc, Ru, Rh und Pd enthalten, hauptsächlich in der Stengelkristallzone und in der Schmelzzone gefunden werden, liegt eine zweite Art von Einschlüssen vor allem in der Kornwachstumszone vor. Es handelt sich um keramische Einschlüsse, die die Elemente Ba, Sr und Ce in oxidischer Form enthalten. Das Cer entsteht in diesen Einschlüssen offensichtlich als Folgeprodukt des Bariums. Als Ursache für das Auftreten der Erdalkalioxide in den kühleren Zonen kann die stark abnehmende Bildungsentropie bei hohen Temperaturen angesehen werden.

In reinen UO<sub>2</sub>-Proben, welche bis zu einem Abbrand von 4,6% bestrahlt wurden, konnten Bradbury et al. [55] zwei und

Jeffery [56] drei verschiedene Typen von Einschlüssen feststellen, in welchen neben Spaltprodukten auch Uran gefunden wurde. Es erscheint allerdings nicht endgültig gesichert, ob hierbei nicht auch die Matrix einen Beitrag für den Nachweis des Urans geliefert hat.

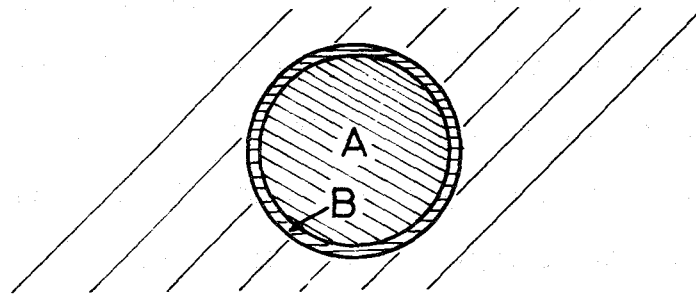
#### Feinstruktur der Matrix und der Spaltprodukteinschlüsse

Eine relativ leicht zugängliche Größe eines abgebrannten Brennelementes ist die Gitterkonstantenänderung der Matrix. Diese Änderung kann durch Lösung von Spaltprodukten, durch Stöchiometrieverschiebung oder durch U-Pu-Entmischung bedingt sein. An reinem  $\text{UO}_2$  wurden nach 8% Abbrand Gitterparameter zwischen 5,461 und 5,472 Å ( $\pm 0,005$  Å) [57] beobachtet; wenn man also einen Wert von 5,471 Å für stöchiometrisches  $\text{UO}_2$  zugrunde legt, tritt nur eine geringfügige Verkleinerung des Zellvolumens auf. Eigene Rechnungen ergaben unter Berücksichtigung einer Lösung von Zr und aller Seltenen Erden eine Gitterparameterverkleinerung von  $\Delta a \approx 0,0013$  Å pro 1% Abbrand. Wesentlich für die Gitterparameteränderung ist die Lösung von  $\text{Zr}^{4+}$ -Ionen. Die Lösung der Ionen aus der Gruppe der Seltenen Erden dürfte dagegen nur eine geringfügige Änderung in den Zellabmessungen der Matrix verursachen. Eine sich einstellende leichte Überstöchiometrie würde ebenfalls eine geringe Gitterparameterkontraktion zur Folge haben. Die Gitterparametermessung einer bis zu 1% abgebrannten  $\text{UO}_2$ -Probe, deren Zentraltemperatur etwa 2300°C betrug, ergab einen

Parameterabfall in der heißen Zone von 5,471 auf 5,468 Å. Wurde diese Zone bei der Messung abgedeckt, so ergab sich keine Änderung der Gitterkonstante im Vergleich zu jener der Ausgangssubstanz [58]. Diese Verkleinerung des Gitterparameters der Matrix kann zum Teil auf Lösung von Spaltprodukten, zum Teil auf eine Stöchiometrierverschiebung im Temperaturgradienten zurückgeführt werden. Analysen wurden nicht durchgeführt. Es sei bemerkt, daß Untersuchungen bestrahlter  $\text{UO}_2$ -Proben neben Zr in der Matrix auch das Vorliegen von Zr in Ausscheidungen ergab (möglicherweise in Form stabiler Zirkonate). Dies kann unterschiedliche Parameter, welche in bestrahlten Proben gefunden wurden, mitbedingen. Simulierte Untersuchungen an  $(\text{U}_{0,82}\text{Pu}_{0,18})\text{O}_{2,00}$  ergaben für den Gitterparameter bei 2% Abbrand dieselben Ergebnisse wie theoretische Überlegungen (Parameterabfall von  $5,4572 \pm 5 \cdot 10^{-4}$  Å auf  $5,4550 \pm 5 \cdot 10^{-4}$  Å). Es wurden darüber hinaus dieselben Spaltprodukte in Einschlüssen gefunden wie in bestrahlten Brennstoffproben [59].

Bramann et al. [60] gelang es, Bestandteile eines in seiner Zusammensetzung typischen Einschlusses aus einer bis zu 8,5% Abbrand bestrahlten  $(\text{U}_{0,85}\text{Pu}_{0,15})\text{O}_2$ -Probe zu isolieren. Abb. 19 zeigt diesen Einschuß in schematischer Darstellung. Zwei metallische Phasen A und B konnten identifiziert werden. Phase A, welche den Hauptanteil des Einschlusses ausmachte, enthielt Mo, Tc, Ru, Rh und Pd. Phase B trat zwischen A und der Matrix auf und enthielt neben den Platinmetallen Ru, Rh und Pd auch Uran und Plutonium. Phase A entspricht in ihrer

Matrix:  $(U_{0.85}Pu_{0.15})O_2$  + S.E. und Zr als Oxide gelöst.

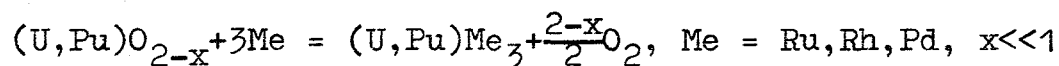


	A	B
<u>Konzentration</u> (Gew %)	Mo 41.0 Ru 31.9 Tc 14.9 Rh 7.1 Pd 2.0	U 25.5 Pu 13.5 Ru 2.5 Rh 11.9 Pd 38.4
<u>Struktur</u>	hex. $a = 2.73 \text{ \AA}$ $c = 4.45 \text{ \AA}$	kfz. $a = 4.127 \text{ \AA}$
<u>Atomverhältnis</u>	Mo <sub>0.42</sub> Tc <sub>0.16</sub> Ru <sub>0.33</sub> Rh <sub>0.07</sub> Pd <sub>0.02</sub>	U <sub>0.24</sub> Pu <sub>0.13</sub> Ru <sub>0.03</sub> Rh <sub>0.14</sub> Pd <sub>0.46</sub>
<u>Mögliche Phasen</u>	Mo <sub>0.5</sub> Ru <sub>0.5</sub> $a = 2.756 \text{ \AA}$ $c = 4.405 \text{ \AA}$  Mo <sub>0.6</sub> Rh <sub>0.4</sub> $a = 2.757 \text{ \AA}$ $c = 4.426 \text{ \AA}$  ( $\epsilon$ -Phase)	$(U, Pu)(Ru, Rh, Pd)_3$  $a = 3.99 - 4.12 \text{ \AA}$

Abb. 19. Zur Konstitution eines metallischen Einschlusses in einem oxidischen Brennelement

Struktur sowohl einer festen Lösung von Mo, Tc und Rh in Ru als auch der hexagonal dicht gepackten  $\epsilon$ -Phase. Besonders interessant ist das Auftreten einer metallischen Phase B, welche Spaltstoff enthält, und zwar mehr Pu, als dem Ausgangsverhältnis des Brennstoffes entspricht. Das Auftreten einer solchen kubisch flächenzentrierten Phase läßt sich erklären unter Zugrundelegung der partiellen freien Bildungsenthalpie für die Lösung von Sauerstoff in einem leicht unterstöchiometrischen Mischoxid und der freien Bildungsenthalpie der Phase URu<sub>3</sub> [61], die hier stellvertretend für die isotype Ordnungsphase (U,Pu)·(Ru,Rh,Pd)<sub>3</sub> stehen soll.

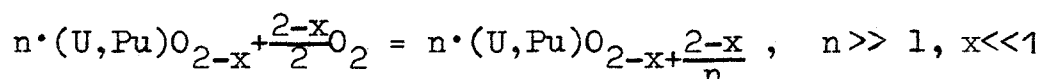
Betrachtet man die Reaktionsgleichungen



mit

$$r_{\Delta G^0} = f_{\Delta G^0} \langle (U,Pu)Me_3 \rangle - f_{\Delta G^0} \langle (U,Pu)O_{2-x} \rangle$$

sowie



mit

$$r_{\Delta G^0} = \Delta \bar{G}_{O_2},$$

addiert diese Gleichungen und nimmt folgende freien Bildungsenthalpien an:

$$f_{\Delta G_{2000}^0} \langle (U,Pu)O_{2-x} \rangle = - 170 \text{ kcal/mol} \quad [41],$$

$$f_{\Delta G_{2000}^0} \langle (U,Pu)Me_3 \rangle = - 45 \text{ kcal/mol},$$

so folgt, daß durch Lösung des bei der Bildung der Phase (U,Pu)Me<sub>3</sub> entstehenden Sauerstoffs im Brennstoff (U,Pu)O<sub>2-x</sub> mindestens 125 kcal frei werden müssen, damit die Reaktionen

möglich werden [61]. Die partielle freie Enthalpie von Sauerstoff in  $UO_{1,99}$  ( $2000^{\circ}K$ ) beträgt ungefähr - 145 kcal/mol  $O_2$ , die in  $(U_{0,85}Pu_{0,15})O_{1,99}$  ( $2000^{\circ}K$ ) ungefähr -110 kcal/mol  $O_2$ .

Es folgt, daß die Bildung dieser stabilen, Spaltstoff enthaltenden Phase  $(U,Pu)Me_3$  bei unterstöchiometrischem Mischoxid möglich und eine Pu-Anreicherung in der metallischen Ausscheidungsphase bzw. Pu-Abreicherung in der angrenzenden Oxidphase erklärbar ist. Eine Simulation der Phasen A und B mit den Spaltproduktkonzentrationen, wie sie mit der Mikrosonde bestimmt wurden, ergab übrigens Phasen mit derselben Struktur und ähnlichen Gitterparametern [60].

Trotz verschiedener aufschlußreicher Untersuchungen über Art und Ort des Vorliegens der Spaltprodukte bleiben viele Fragen offen, im besonderen z. B. eindeutige Hinweise auf den Zusammenhang zwischen Oxydationszustand des Mo, Temperaturverteilung und Stöchiometrie im Temperaturgradienten. Hierbei würden sich voraussichtlich auch Aussagen bezüglich einer Mo-Verschiebung im Temperaturgradienten ergeben. Es sind bisher noch zu wenige Proben untersucht worden, um den Einfluß verschiedener Parameter, wie Urananreicherungsgrad, Pu-Gehalt, Temperaturgradient, Ausgangsstöchiometrie usw., endgültig zu erklären.

## VI. Folgerungen

Es kann abschließend festgestellt werden:

Die Stöchiometrieverschiebung, welche in einem oxidischen Brennelement während des Abbrandes beobachtet wird, kann unter Berücksichtigung des Einflusses der Gasgleichgewichte und der Spaltproduktreaktionen erklärt werden.

Darüber hinaus können allgemeine Voraussagen über die Endstöchiometrie bei vorgegebener Anfangsstöchiometrie sowie vorgegebenem Temperaturgradienten gemacht werden.

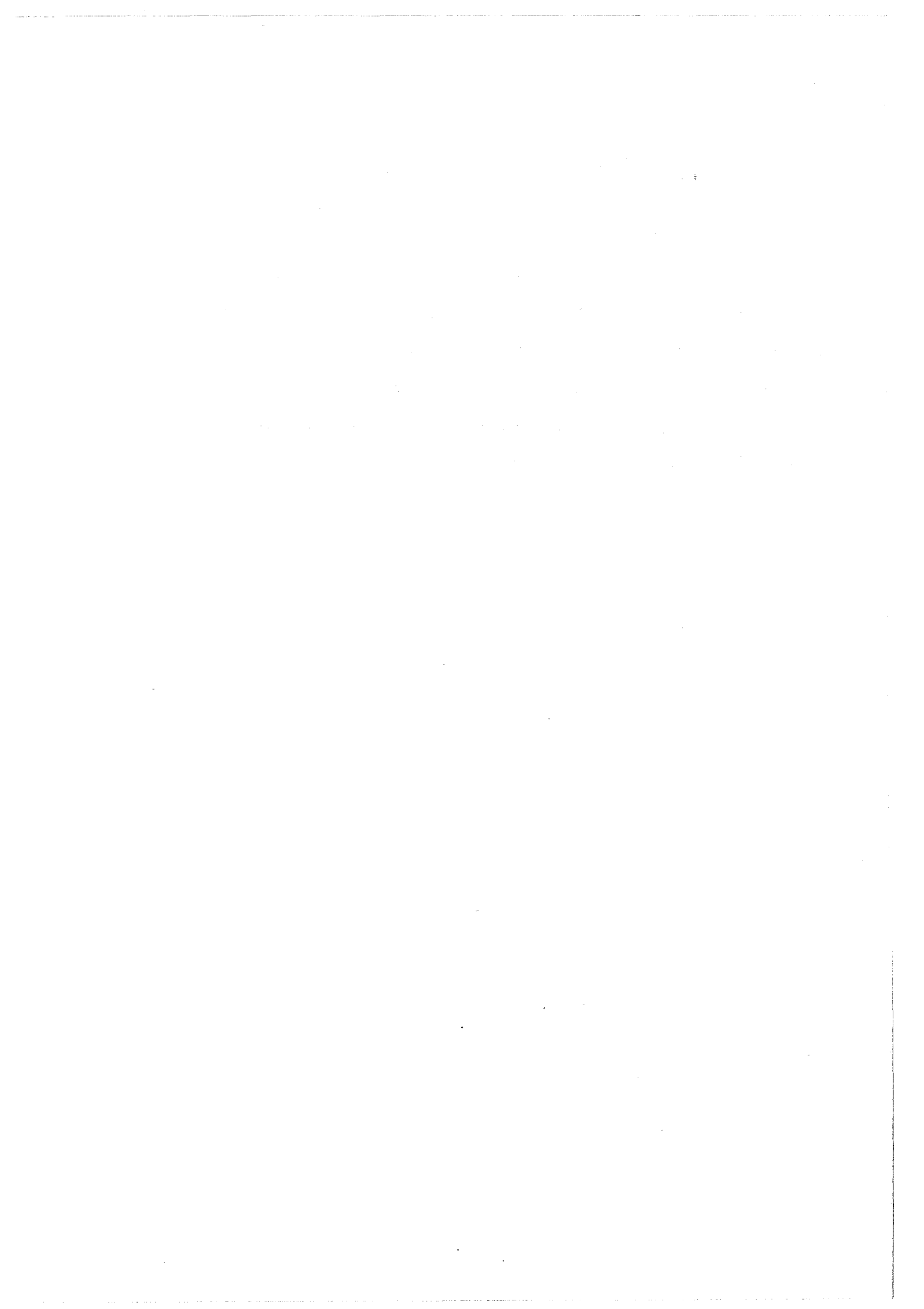
Der Oxydationszustand der Spaltprodukte kann mit den bekannten thermodynamischen Daten vorausgesagt werden.

Dieser sich aus theoretischen Überlegungen ergebende Zustand stimmt gut mit beobachteten Befunden an bestrahlten Proben überein.

Die Frage nach der Stöchiometrie an einer bestimmten Stelle z.B. an der Hülle, wird im wesentlichen durch die Gasgleichgewichte beantwortet. Die Reaktionen der Spaltprodukte liefern Aussagen über die im Querschnitt des Brennelementes gemittelte Stöchiometrieverschiebung in Abhängigkeit vom Abbrand. Für die radiale Verteilung der Spaltprodukte kann unter Berücksichtigung der Stöchiometrieverschiebung im Temperaturgradienten sowie der Reaktionen der Spaltprodukte eine Erklärung gefunden werden (vgl. Mo-Konzentration in Einschlüssen bei Brennstoffen verschiedener Ausgangsstöchiometrie). Dieser Zusammenhang sollte allerdings



durch weitere Untersuchungen an bestrahlten Proben bestätigt werden. Als gesicherte experimentelle Befunde können die Thermodiffusion des Plutoniums in Richtung höherer Temperaturen, die Existenz zumindest zweier verschiedener Typen von Einschlüssen, wovon einer rein metallisch ist, die weitgehende Lösung von Zr und den Seltenen Erden im Brennstoff sowie die Wanderung von Cs, Sr und Ba über die Gasphase in Richtung tieferer Temperaturen angesehen werden.



## Literatur

- [ 1] L.E. Weaver, P.O. Strom, P.A. Killeen,  
NRDL - TR - 633 (1963)
- [ 2] C.A. Anderson,  
LA - 3383 (1965)
- [ 3] M.H. Rand, L.E.J. Roberts,  
Thermodyn., Proc. Symp., Wien, 1965, Bd. I, S. 3
- [ 4] T.L. Markin, E.J. McIver,  
Plutonium 1965, S. 845
- [ 5] T.L. Markin,  
Chem. Eng., Progr. Symp. Ser. 63 (1967) 43
- [ 6] M.H. Rand, T.L. Markin,  
Thermodyn. Nucl. Mat., Proc. Symp., Wien, 1967, S. 637
- [ 7] E.A. Aitken, H.C. Brassfield, R.E. Fryxell,  
Thermodyn., Proc. Symp., Wien, 1965, Bd. II, S. 435
- [ 8] L.M. Atlas, G.J. Schlehman,  
Thermodyn., Proc. Symp., Wien, 1965, Bd. II, S. 407
- [ 9] T.L. Markin, L.E. J. Roberts, A. Walter,  
Thermodyn. Nucl. Mat., Proc. Symp., Wien, 1962, S. 693
- [10] A. Pattoret, J. Drowart, S. Smoes,  
Thermodyn. Nucl. Mat., Proc. Symp., Wien, 1967, S. 613
- [11] T.L. Markin, V.J. Wheeler, R.J. Bones  
J. Inorg. Chem. 30 (1968) 807

- [12] P.O. Perron,  
AECL - 3072 (1968); J. Nucl. Mat. 27 (1968) 237
- [13] R. Szwarc, R.E. Latta,  
J. Am. Ceram. Soc. 51 (1968) 264
- [14] T.L. Markin, R.J. Bones,  
AERE - R 4042 (1962)
- [15] T.L. Markin, R.J. Bones, E.R. Gardner,  
AERE-R 4724 (1964)
- [16] O. Kubaschewski (Ed.),  
At. Energy Rev., Bd. 4, Nr. 1, Wien, 1966
- [17] D.R. Messier,  
J. Amer. Ceram. Soc. 51 (1968) 710
- [18] J.A. Christensen,  
Trans. ANS 7 (1964) 392
- [19] J.A. Christensen, D.R. de Halas, G.R. Horn,  
BNWL - SA - 814 (1966)
- [20] J.A. Christensen,  
BNWL - 536 (1967)
- [21] R.E. Fryxell, E.A. Aitken,  
Trans. Am. Nucl. Soc. 8 (1965) 381
- [22] R.E. Fryxell,  
GEMP - 516 (1967)
- [23] E.A. Aitken,  
70<sup>th</sup> Annual Meeting, Amer. Ceram. Soc., Chicago, 1968;  
AED-Conf. 68 - 069 - 011

- [24] R.E. Fryxell, A.E. Aitken,  
J. Nucl. Mat. 30 (1969) 50
- [25] A.E. Aitken, S.K. Evans, C.N. Craig,  
70<sup>th</sup> Annual Meeting, Amer. Ceram. Soc., Chicago, 1968
- [26] S.K. Evans, E.A. Aitken, C.N. Craig,  
J. Nucl. Mat. 30 (1969) 57
- [27] E.A. Aitken,  
J. Nucl. Mat. 30 (1969) 62
- [28] O. Kubaschewski, E.L. Evans, C.B. Alcock,  
Metallurgical Thermochemistry, Oxford, 1967
- [29] H. Beißwenger, M. Bober, G. Schumacher,  
J. Nucl. Mat. 21 (1967) 38
- [30] H. Beißwenger, M. Bober, G. Schumacher,  
Plutonium as a Reactor Fuel, Proc. Symp., Wien, 1967, S.273
- [31] M. Bober, C. Sari, G. Schumacher,  
ANS Winter Meeting, San Francisco, 1969
- [32] K. Wirtz,  
J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 3098
- [33] H. Kleykamp,  
Z. physik. Chem. N.F., im Druck
- [34] H. Kleykamp,  
Z. phys. Chem. N.F. 67 (1969) 277
- [35] H. Kleykamp,  
Z. phys. Chem. N.F., 66 (1969) 131

- [36] J. P. Coughlin,  
Bureau of Mines, Bull. 542 (1954)
- [37] R.A. Rapp,  
Trans. Met. Soc., AIME 227 (1963) 371
- [38] C.E. Wicks, F. E. Block,  
Bureau of Mines, Bull. 605 (1963)
- [39] C.E. Holley, E.J. Huber, F.B. Baker  
in L. Eyring (Ed.), Progr. in the Science and Technol.  
of the Rare Earths, Bd. 1, Oxford, 1964
- [40] M. H. Rand, O. Kubaschewski,  
The Thermochemical Properties of Uranium Compounds,  
London, 1963
- [41] O. Kubaschewski (Ed.) At. En. Rev., Bd.4, Nr. 1,  
Wien 1966
- [42] W. Trzebiatowski, R. Horyn,  
Bull. Acad. Polon. Sci., Ser, Sci. Chim. 15 (1967) 191
- [43] T.L. Markin, R. S. Street, E. C. Crouch,  
J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970) 59
- [44] I. Cohen, B.E. Schaner,  
J. Nucl. Mat. 9 (1963) 18
- [45] M. Hoch, F.J. Furman,  
Thermodyn., Proc. Symp., Wien, 1962, Bd. II, S. 517
- [46] T.L. Markin, E.C. Crouch,  
J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970) 77
- [47] D.J.M. Bevan, J. Kordis,  
J. Inorg. Nucl. Chem. 26 (1964) 1509

- [48] J.H. Davis, F.T. Ewart, R.G. Taylor,  
AERE - R 6264 (1969)
- [49] M.G. Adamson,  
unveröffentlicht (1969)
- [50] H. Kleykamp,  
KFK-1245 (1970)
- [51] J.A. Christensen,  
71th Meeting, Am. Ceram. Soc., 10 - INS - 69
- [52] B. Kegel,  
Vortrag, Tagung für Mikroanalyse, Wien, Okt. 1969
- [53] N.R. Stalica, C.A. Seils,  
ANL - 7575 (1968)
- [54] D.R. O'Boyle, P.L. Brown, J.E. Sanecki,  
J. Nucl. Mat. 29 (1969) 27
- [55] B.T. Bradbury, J.T. Demant, P.M. Markin, D.M. Poole,  
J. Nucl. Mat. 17 (1965) 227
- [56] B.M. Jeffery,  
J. Nucl. Mat. 22 (1967) 33
- [57] B.G. Childs,  
J. Nucl. Mat. 9 (1963) 217
- [58] W. Dienst,  
persönliche Mitteilung
- [59] F. Schmitz,  
CEA - R - 3795 (1969)

[60] J.I.Bramman, R.M. Sharpe, D. Thom, G. Yates, *ibid.*  
J. Nucl. Mat. 25 (1968) 201

[61] H. Holleck , H. Kleykamp, *ibid.*  
J. Nucl. Mat. 35 (1970) 158

[62] A. Breckner,  
Diplomarbeit, Karlsruhe 1970