

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

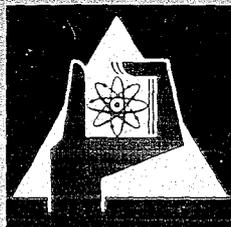
Juli 1970

KFK 1215

Institut für Material- und Festkörperforschung

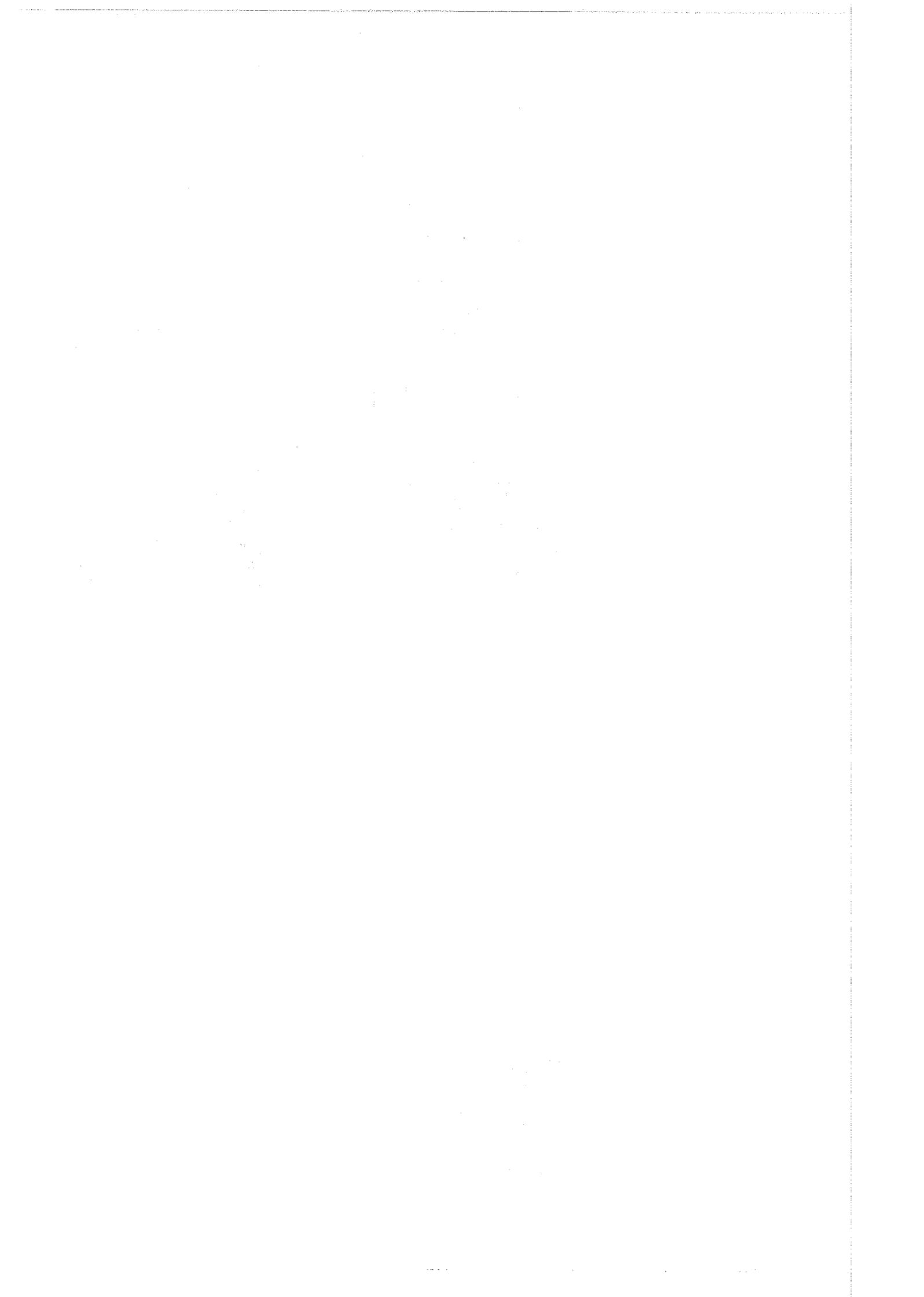
Erzeugung, Nachweis und Ausheilung von Kristallgitter-Punktdefekten
durch Neutronenbestrahlung von keramischen Werkstoffen

W. Dienst



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juni 1970

KFK 1215

Institut für Material- und Festkörperforschung

Erzeugung, Nachweis und Ausheilung von Kristallgitter-
Punktdefekten durch Neutronenbestrahlung von keramischen
Werkstoffen

von

W. Dienst

Gesellschaft für Kernforschung m. b. H., Karlsruhe

14.7.1970

Zusammenfassung

Im ersten Teil des Berichtes werden die Wege zu einer theoretischen Behandlung der Kristallgitterschäden durch Neutronenbestrahlung dargestellt. Dabei wird auch kurz auf die Verhältnisse in binären Gittern Bezug genommen. Die Darstellung berührt die Erzeugung von Punktdefekten und displacement spikes durch Stoßprozesse sowie die entsprechenden Platzwechselfvorgänge im Gitter, ferner die Platzwechsel durch Ionisierung und kurzzeitige Überhitzung in der Umgebung von Spaltfragmentbahnen. Weiterhin wird die stationäre Punktdefektkonzentration im Gleichgewicht zwischen Erzeugung und Ausheilung und die Bildung von Punktdefekt-Clustern betrachtet.

Im zweiten Teil wird ein Überblick über die in der Literatur veröffentlichten experimentellen Ergebnisse über Gitterschäden in nicht spaltbaren keramischen Materialien durch Neutronenbestrahlung gegeben. Die in relativ großer Zahl vorliegenden Ergebnisse für die Leichtmetalloxyde BeO , MgO , Al_2O_3 sind durch einige Angaben über das Bestrahlungsverhalten von Übergangsmetallkarbiden, SiC , Mo und LiF ergänzt. Diese Zusammenstellung läßt eine Abhängigkeit der maximalen Gitterdehnung (durch Bestrahlung) vom Gitterbindungstyp vermuten. Die Gitterdehnung nimmt in der Gitterbindungs-Folge metallisch-ionar-kovalent zu. Dagegen hängt die Sättigungsdosis, d.h. die Neutronenfluenz, bei der die maximale Gitterdehnung erreicht wird, vor allem vom Atomgewicht der Gitteratome ab. Sie scheint für Verbindungen mit Atomen mittleren Atomgewichts etwa um eine dezimale Größenordnung niedriger zu liegen als für leichtatomige Verbindungen. Diese Tendenzen wurden durch eigene Röntgenfeinstrukturuntersuchungen an bestrahlten Pulverproben aus ZrO_2

(kubisch stabilisiert), ZrN und ZrC bestätigt, die im dritten Teil des Berichtes dargestellt sind. Die Proben wurden bei Temperaturen unterhalb 150°C mit Neutronenfluenzen bis zu etwa $5 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$ (schnelle Neutronen/ cm^2) oder mit Uran-Spaltfragmenten bis zu $7 - 10 \cdot 10^{17} \text{ f/cm}^3$ (scheinbare Spaltungen/ cm^3) bestrahlt. Die Gitterdehnung war nach der genannten Neutronenfluenz im wesentlichen gesättigt. Sie wurde in der Reihenfolge ZrO_2 , ZrN, ZrC größer. Nach Spaltfragmentbestrahlung waren die Differenzen der Gitterdehnung zwischen den verschiedenen Zr-Verbindungen kleiner als nach Neutronenbestrahlung. Diese Differenzen wurden in erster Linie auf Unterschiede im Ordnungszustand der Punktdefekt-Cluster zurückgeführt, der vom Gitterbindungstyp abhängt. Bei Spaltfragmentbestrahlung scheint ein thermischer Erholungseffekt durch die thermal rods (längs der Spaltfragmentbahnen) zu einer Verbesserung des Cluster-Ordnungszustandes zu führen.

Pulverproben aus UN und UC wurden nach Bestrahlung bei Temperaturen unterhalb 150°C bis zu Spaltungsdichten von maximal $5 \cdot 10^{20} \text{ f/cm}^3$ (Spaltungen/ cm^3) untersucht. Der Verlauf der Gitterdehnung und -verzerrung mit steigender Spaltungsdichte in UN ist demjenigen in UO_2 ähnlich. Er weist jedoch größere Bestrahlungseffekte und höhere charakteristische Spaltungsdichten auf. Daraus kann geschlossen werden, daß in UN die Bildung großer, geordneter Punktdefekt-Cluster wegen der überwiegend kovalenten Metall-Nichtmetall-Bindung viel schwieriger ist als in UO_2 . Die Gitterdehnung und -verzerrung in UC weist einen wesentlich anderen Verlauf auf als in UN. Das ist möglicherweise auf eine relativ schwache Metall-Nichtmetall-Bindung zurückzuführen, die die Punktdefekt-Clusterbildung in den Teilgittern des UC erleichtert.

An UN wurde nach dem Erreichen einer maximalen linearen Gitterdehnung von $2,1 \cdot 10^{-3}$ nach etwa $5 \cdot 10^{17}$ f/cm³ ein Wiederabfall der Gitterdehnung bis zu schwach negativen Werten bei höheren Spaltungsdichten beobachtet. Dieser Verlauf wurde durch verschiedene Überlappungsvolumen für die Leerstellenkerne und die Zwischengitteratom-Zonen der displacement spikes gedeutet.

An den bestrahlten Proben aus Zr- und U-Verbindungen wurden Erholungsglühungen von je 2 h Dauer in Stufen von 100°C vorgenommen. Nach jeder Glühung wurde die anteilige Ausheilung der Gitterdehnung und -verzerrung gemessen. Die Ausheilung erfolgte in Temperaturbereichen, die in deutlichem Zusammenhang mit dem Schmelzpunkt des Probenmaterials stehen. Stufen beschleunigter Ausheilung der Gitterdehnung zeigten sich bei etwa $0,15 - 0,2 T_M$ und $0,3 - 0,35 T_M$ (T_M = Schmelzpunkt in °K). Sie sind auf die Wanderung der unter Bestrahlung erzeugten isolierten Zwischengitteratome bzw. Leerstellen zurückzuführen.

Der vierte Teil des Berichtes enthält eine Abschätzung über die Beschleunigung der Diffusionsvorgänge im Gitter, die sich durch die Erhöhung der Punktdefektkonzentration und der Platzwechselhäufigkeit unter Bestrahlung ergibt. Diese Abschätzung zeigt, daß eine nachweisbare Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit durch Bestrahlung vor allem für keramische Kernbrennstoffe zu erwarten ist. Sie führt möglicherweise auch zu einer Beschleunigung des diffusionsbedingten Kriechens, die durch eine Abwandlung des Nabarro-Herring-Modells zu beschreiben ist.

Abstract

The first part of this report describes the ways of treating theoretically defects in the crystal lattice caused by neutron irradiation. The situation in binary lattices is briefly dealt with. The description outlines the production of point defects and displacement spikes by collision processes as well as the corresponding lattice-site exchanges and the site exchanges due to ionization and temporary overheating in the neighborhood of fission fragment paths. Further subjects of consideration are the point-defect concentration in equilibrium between defect production and recovery and the formation of point-defect clusters.

The second part gives a survey of experimental results found in literature with respect to lattice defects by neutron irradiation in non-fissile ceramic materials. The comparatively large number of results available for the light-metal oxides BeO, MgO, Al₂O₃ is supplemented by some data on the irradiation behavior of transition-metal carbides, SiC, Mo, and LiF. A comparison of all data suggests a dependence of the maximum lattice expansion (by irradiation) on the type of lattice bonding. The lattice expansion increases in the sequence of metallic → ionic → covalent bond. Conversely, the saturation dose, i.e., the neutron fluence at which the maximum lattice expansion is attained, depends mainly on the atomic weight of the lattice atoms. For compounds which consist of atoms with intermediate atomic weights it seems to be lower by approximately one decimal order of magnitude as compared to compounds of light atoms. These trends have been confirmed by X-ray diffraction

analysis carried out by the author on irradiated powder specimens of ZrO_2 (cubic stabilized), ZrN , and ZrC which is described in the third part of this report. The specimens were irradiated at temperatures below $150^\circ C$ with neutron fluences up to about 5×10^{19} n/cm² (fast neutrons/cm²) or uranium fission fragments up to $7 - 10 \times 10^{17}$ f/cm³ (apparent fissions/cm³). Lattice expansion was nearly saturated after the indicated neutron fluence. It increased in the sequence ZrO_2 , ZrN , ZrC . After fission fragment irradiation the differences of lattice expansions between the different Zr-compounds were smaller than after neutron irradiation. These differences were mainly attributed to differently ordered states of point-defect clusters depending on the type of lattice bonding. In case of fission fragment irradiation a thermal recovery effect by the thermal rods (along the fission fragment paths) seems to improve the ordered state of clusters.

Powder specimens of UN and UC were examined after irradiation at temperatures below $150^\circ C$ up to fission densities of 4×10^{20} f/cm³ (fissions/cm³) at the maximum. The course of lattice expansion and distortion with increasing fission density in UN is similar to that in UO_2 . However, it is characterized by stronger irradiation effects and higher specific fission densities. This leads to the conclusion that in UN the formation of large ordered point-defect clusters is more difficult than in UO_2 owing to the predominant covalent metal/non-metal bond. Lattice expansion and distortion in UC show a course essentially different from that in UN. This may

VII

be due to a relatively weak metal/non-metal bond which facilitates the formation of point-defect clusters in the partial lattices of UC.

Having attained a maximum linear lattice expansion of 2.1×10^{-3} after about 5×10^{17} f/cm³, a reversion of lattice expansion down to slightly negative values was observed for UN at higher fission densities. This course was interpreted as a consequence of different overlapping volumes for vacancy core and interstitial-atom zone of the displacement spikes.

The irradiated specimens of Zr- and U-compounds were subjected to recovery annealings of 2 hours duration each at steps of 100°C. After each annealing step the percentage recovery of lattice expansion and distortion was measured. Recovery took place in temperature ranges which are clearly related to the melting point of the sample material. Steps of accelerated recovery of lattice expansion occurred at about 0.15 - 0.2 T_M and 0.3 - 0.35 T_M (T_M = melting point, °K). They can be attributed to the migration of isolated interstitial atoms and vacancies, respectively, produced under irradiation.

The final part of this report contains an estimation of the enhancement of diffusion processes in the lattice caused by the increase in point defect concentration and the lattice-site exchange-frequency under irradiation. The estimate shows that a measurable increase in the diffusion rate as a result

VIII

of irradiation can be expected especially for ceramic fuels. It could possibly result in an enhancement of diffusion-induced creep which might be described with a modified Nabarro-Herring-model.

Inhalt

1. Erzeugung von Kristallgitterschäden unter Neutronenbestrahlung
 - 1.1 Stoßprozesse durch schnelle Neutronen
 - 1.1.1 Frenkel paar-Erzeugung durch einen Neutronenstoß
 - 1.1.2 Frenkel paar-Erzeugung in binären Gittern
 - 1.1.3 Frenkel paar-Erzeugung in einem Neutronenspektrum
 - 1.2 Stoßprozesse und Ionisierungseffekte durch Spaltfragmente in Kernbrennstoffen
 - 1.2.1 Frenkel paar-Erzeugung durch Stoßprozesse
 - 1.2.2 Lokale Überhitzung und Coulomb'sche Verdrängung von Gitteratomen durch Ionisierungseffekte
 - 1.3 Häufung, Ausheilung und Clusterbildung von Punktdefekten unter Bestrahlung
 - 1.3.1 Displacement spikes, Gitterplatzwechsel bei spontaner Rekombination von Zwischengitteratomen und Leerstellen
 - 1.3.2 Thermal spikes
 - 1.3.3 Konzentration isolierter Punktdefekte bei thermischer Ausheilung durch Rekombination und Einfang in festen Senken
 - 1.3.4 Defektclusterbildung unter Bestrahlung
2. Versuchsergebnisse über die Gitterschäden in nichtspaltbaren, keramischen Werkstoffen nach Neutronenbestrahlung (Literaturübersicht)

- 2.1 BeO
- 2.2 MgO
- 2.3 Al₂O₃
- 2.4 Karbide der Übergangsmetalle
- 2.5 Einige Materialien mit charakteristischen Bindungstypen
 - 2.5.1 Siliziumkarbid
 - 2.5.2 Molybdän-Metall
 - 2.5.3 Lithiumfluorid
- 2.6 Diskussion der Strahlenschäden im Gitter
 - 2.6.1 Verlauf der Gitterdehnung $\Delta a/a$
 - 2.6.2 Röntgenreflexverbreiterung und makroskopische Volumenvergrößerung
 - 2.6.3 Thermische Ausheilung der Gitterdefekte
- 3. Eigene Röntgen-Kristallstrukturuntersuchungen an neutronenbestrahlten Zirkon- und Uranverbindungen
 - 3.1 Das fernbedienbare Röntgenstrahlengoniometer für die Untersuchung der Kristallgitterschäden in bestrahlten Proben
 - 3.1.1 Aufbau der Anlage
 - 3.1.2 Messung, Auswertung, Genauigkeit
 - 3.2 Bestrahlungsversuchsbedingungen
 - 3.3 Versuchsergebnisse für ZrC, ZrN, ZrO₂
 - 3.3.1 Gitterschäden durch Neutronenbestrahlung

- 3.3.1.1 Verlauf der Gitterdehnung $\Delta a/a$ und der scheinbaren Gitterverzerrung η
- 3.3.1.2 Displacement spike-Überlappungsvolumen
- 3.3.1.3 Spezifische Gitteraufweitung
- 3.3.1.4 Thermische Ausheilung der Gitterdehnung nach Bestrahlung
- 3.3.2 Gitterschäden nach Spaltfragmentbestrahlung
- 3.3.3 Folgerungen aus den Versuchsergebnissen
- 3.4 Versuchsergebnisse für UC, UN (unter Vergleich mit UO_2)
 - 3.4.1 Gitterschäden nach Bestrahlung
 - 3.4.1.1 Verlauf der Gitterdehnung $\Delta a/a$ und der scheinbaren Gitterverzerrung η
 - 3.4.1.2 Displacement spike-Überlappungsvolumen für Zwischengitteratome
 - 3.4.1.3 Überlappungsvolumen der Leerstellen-Kerne in den displacement spikes
 - 3.4.1.4 Gitterdefektstruktur bei höheren Spaltungsdichten ($\geq 4 \cdot 10^{18}$ f/cm³)
 - 3.4.2 Thermische Erholung der Gitterschäden
 - 3.4.2.1 Ausheilung der Gitterdehnung
 - 3.4.2.2 Ausheilung der Gitterverzerrung
 - 3.4.3 Folgerungen aus den Versuchsergebnissen
- 4. Änderung physikalischer Eigenschaften durch Strahlenschäden im Gitter
 - 4.1 Einige qualitative Aussagen
 - 4.2 Erhöhung des Diffusionskoeffizienten unter Neutronenbestrahlung

- 4.2.1 Theoretische Erörterung
 - 4.2.1.1 Einfluß der Gitterplatzwechsel durch Stoßprozesse
 - 4.2.1.2 Einfluß der thermal rods und thermal spikes
 - 4.2.1.3 Einfluß der erhöhten Konzentration von Punktdefekten im Gitter
 - 4.2.2 Experimentelle Nachweisbarkeit, Auswirkung auf das Kriechverhalten
5. Schlußfolgerungen

Im Kernreaktorbau hat der Einsatz keramischer Werkstoffe ständig an Bedeutung gewonnen. Diese Tendenz wird durch das Streben nach immer höheren Kühlmitteltemperaturen, im besonderen für gasgekühlte Kernreaktoren, auch weiterhin bestehen bleiben.

Als Kernbrennstoff für Leistungsreaktoren zur Erzeugung elektrischer Energie wird bereits überwiegend Urandioxyd (UO_2) eingesetzt. Für fortgeschrittene Leistungsreaktoren sind auch Urankarbid (UC) und die Uran-Plutonium-Mischverbindungen $(U,Pu)O_2$, $(U,Pu)C$ und eventuell $(U,Pu)N$ vorgesehen, die in ihrem Reaktorbetriebsverhalten den entsprechenden reinen Uranverbindungen sehr ähnlich sind.

Keramische Werkstoffe aus Verbindungen nicht spaltbarer Elemente kommen als Neutronenmoderatoren für hohe Betriebstemperaturen und als Matrix für eine Dispersion keramischer Spaltstoffe in Frage. Das gilt vor allem für die Oxyde BeO , MgO , Al_2O_3 und ZrO_2 , grundsätzlich aber auch für die Karbide SiC und ZrC . Diese Verbindungen zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an leichten, neutronenbremsenden Atomen, durch eine niedrige Neutronenabsorption, durch hohe Schmelzpunkte und relativ hohe Kristallgittersymmetrie aus. In [1] ist eine Zusammenstellung von physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen enthalten. Dieser Bericht bezieht sich im übrigen auf ihre Anwendung zur Herstellung sogenannter coated particles, d. h. für die Umhüllung kleiner Spaltstoffteilchen mit Durchmessern in der Größenordnung von 0,1 mm.

Für diesen Zweck und auch als fester Neutronen-Moderator wird bisher überwiegend Graphit eingesetzt. Das Verhalten dieses Werkstoffes unter Neutronenbestrahlung soll hier jedoch nicht behandelt werden, weil seine Darstellung den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde.

Die Eignung der oben genannten keramischen Werkstoffe für den Kernreaktorbau hängt wesentlich von der Änderung ihrer physikalischen Eigenschaften durch die unter Neutronenbestrahlung erzeugten Kristallgitterschäden ab. Das gilt hier in höherem Maße als für metallische Werkstoffe, weil in diesen die Ausheilung der Kristallgitterschäden durch den einfacheren Gitterbau und - abgesehen von den hochschmelzenden Metallen Nb, Ta, Mo, W - durch die niedrigeren Schmelzpunkte begünstigt ist. Außerdem liegen die Eigenschaften metallischer Werkstoffe z. T. so günstig (z.B. Plastizität, thermische Leitfähigkeit), daß eine Verschlechterung unter Neutronenbestrahlung keinen wesentlichen Einfluß hat.

Dieser Bericht behandelt das Entstehen und Verhalten der Kristallgitterschäden in keramischen Werkstoffen unter Neutronenbestrahlung. Er umreißt die theoretischen Ansichten über die Erzeugung der Kristallgitterschäden, gibt eine Zusammenfassung der in der Literatur vorliegenden Versuchsergebnisse und stellt eigene experimentelle Untersuchungen zur Klärung spezieller Fragen dar. Abschließend werden einige Beziehungen zwischen den Kristallgitterschäden und den durch sie verursachten Eigenschaftsänderungen keramischer Werkstoffe skizziert.

1. Erzeugung von Kristallgitterschäden unter Neutronenbestrahlung

Das Kristallgitter der erwähnten keramischen Materialien ist während ihres Einsatzes in Kernreaktoren dauernd der Einwirkung von atomaren Teilchen mit hoher kinetischer Energie ausgesetzt, die für die Verlagerung von Gitteratomen bzw. -ionen in Zwischengitterplätze ausreicht. Dadurch werden primär sogenannte Frenkel-Paare erzeugt, die aus je einem Zwischengitteratom und einer entsprechenden Leerstelle bestehen. Die Anzahl der je Zeit- und Volumeneinheit in das Kristallgitter einfallenden Teilchen und die von ihnen an das Kristallgitter abgegebenen Energiebeträge sind so groß, daß die von ihnen verursachte Punktdefektkonzentration um Größenordnungen höher liegen kann als diejenige, die durch die thermische Gitterfehlordnung bedingt ist. Dadurch können sich wesentliche Änderungen der Materialeigenschaften unter Reaktorbestrahlung ergeben, die entscheidende werkstoffkundliche Probleme aufwerfen.

Hier sollen zunächst die wesentlichen atomaren Prozesse beschrieben werden, durch die unter der Neutronenbestrahlung in einem Kernreaktor Kristallgitterschäden erzeugt werden können. Sie werden durch schnelle Neutronen und in Kernbrennstoffen durch die Spaltfragmente gespaltener Uran- oder Plutoniumatome ausgelöst.

1.1 Stoßprozesse durch schnelle Neutronen

1.1.1 Frenkelpaar-Erzeugung durch einen Neutronenstoß

Die Reaktorneutronenstrahlung umfaßt ein Energiespektrum von der mittleren thermischen Energie ($< 0,1$ eV je Neutron) bis zu etwa 10 MeV je Neutron. Die sogenannten schnellen Neutronen (etwa mit $E > 0,1$ MeV) können durch Kernstöße Gitteratome (oder -ionen, die im folgenden nicht von Gitteratomen unterschieden werden sollen) aus ihren Gitterpositionen in das Zwischengitter verlagern. Die verlagerten Atome erhalten meistens eine kinetische Energie, die für die Verlagerung weiterer Gitteratome durch Sekundärstöße ausreicht. Möglicherweise können auch noch weitere "Generationen" von Zwischengitteratomen erzeugt werden, so daß sich eine kaskadenförmige Verteilung von Frenkelpaaren, d.h. von paarweise entstandenen Zwischengitteratomen und Leerstellen ergibt.

Die Kernstöße schneller Neutronen können sowohl elastisch als auch unelastisch sein. Durch unelastische Stöße werden die Atomkerne zunächst lediglich auf ein höheres Kernenergieniveau angehoben und können nur durch den Rückstoß der folgenden Emission von γ -Quanten eine - relativ niedrige - kinetische Energie erhalten. Daher sind die elastischen Neutronenstöße für die Erzeugung von Gitterdefekten maßgebend. Diese Stöße können für die Berechnung der entsprechenden Gitterdefekt-Erzeugungsgeschwindigkeit in hinreichender Näherung als Stöße von vollelastischen harten Kugeln behandelt werden.

Die Wahrscheinlichkeit eines elastischen Stoßes zwischen einem Gitteratom und einem Neutron des in das Gitter einfallenden Neutronenflusses ϕ (in Neutronen/cm² · s) wird durch einen Wirkungsquerschnitt σ_{el} je Einzelatom beschrieben (in barn = 10⁻²⁴ cm²). σ_{el} ist im allgemeinen eine Funktion der Neutronenenergie E, und der Neutronenfluß ϕ hängt von der Grenzenergie des betrachteten Anteiles am Reaktor-Neutronenspektrum ab. Der Neutronenfluß im Energieintervall zwischen E und E+dE beträgt dann $\frac{d\phi(E)}{dE} \cdot dE$, und die Anzahl der elastischen Neutronenstöße je Gitteratom und Zeiteinheit ist für diesen partiellen Neutronenfluß durch

$$\sigma_{el}(E) \cdot \frac{d\phi(E)}{dE} dE \quad (1)$$

gegeben. Die σ_{el} -Werte liegen für die hier betrachteten Materialien unterhalb 10 barn, sie entsprechen einer mittleren freien Weglänge der Neutronen von mehreren cm. Daher kann für Bestrahlungsproben üblicher Abmessungen angenommen werden, daß ein Neutron beim Durchgang durch eine Probe nicht mehr als einen Kernstoß ausführt. Bei der Berechnung der Stoßwahrscheinlichkeit brauchen also keine Neutronen vermindertener Energie berücksichtigt zu werden, so daß für $\frac{d\phi}{dE}$ das ungestörte Neutronenspektrum des Reaktors in der Bestrahlungsposition vor dem Einbringen der Probe eingesetzt werden kann.

Die durch den elastischen Stoß eines Neutrons mit der Energie E und der Masse m auf ein Gitteratom der Masse M

übertragene Energie $\bar{\epsilon}$ ergibt sich für das Modell harter Kugeln in bekannter Weise aus den Energie- und Impulserhaltungssätzen zu

$$\bar{\epsilon} = \frac{4m \cdot M}{(m+M)^2} \cdot E \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2} ,$$

wenn θ der Streuwinkel ist. Unter der Annahme isotroper elastischer Neutronenstreuung ergibt sich durch Mittelung bezüglich des Faktors $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ eine mittlere Energieübertragung

$$\bar{\epsilon} = \frac{2m \cdot M}{(m+M)^2} \cdot E$$

und durch Einsetzen der Atomgewichte (Gitteratomgewicht = A)

$$\bar{\epsilon} = \frac{2A \cdot E}{(A+1)^2} \cdot \quad (2)$$

Diese Energie steht zur Erzeugung von Frenkelpaaren in einer Stoßkaskade zur Verfügung. Die Bildungsenergie für ein einzelnes Frenkelpaar sei ϵ_{FP} . Dann ist zur Erzeugung einer größeren Zahl von Frenkelpaaren in einer Stoßkaskade eine Energie von mindestens $2 \epsilon_{FP}$ je Frenkelpaar erforderlich, weil jedes stoßende Atom nach Verlagerung des gestoßenen Atoms in das Zwischengitter mit einem Energieaufwand ϵ_{FP} selbst auch noch mindestens diese Energie besitzen muß, um die Gitterposition des gestoßenen Atoms wieder verlassen zu können. Andernfalls ergibt sich lediglich ein Platzwechsel zwischen gestoßenem und stoßendem Atom, der die Zahl der

Frenkelpaare nicht erhöht. Da sich auch bei den Sekundärstößen von Gitteratomen eine kontinuierliche Verteilung der Streurichtungen und damit der übertragenen Energiebeträge ergibt, wird bei einem Stoß im allgemeinen nicht genau die Energie $(2n+1) \cdot \epsilon_{FP}$ mit $n = 0, 1, 2 \dots$ übertragen. Dadurch behalten die Zwischengitteratome in einer Stoßkaskade erhebliche Restenergiebeträge zwischen 0 und $2 \epsilon_{FP}$, die nicht mehr für die Erzeugung neuer Frenkelpaare ausreichen. Sie können nur Gitterschwingungen anregen und werden damit in Wärmeenergie umgewandelt. Dadurch übersteigt der mittlere Energieaufwand für die Bildung eines Frenkelpaares den Mindestaufwand von $2 \epsilon_{FP}$ beträchtlich und liegt bei $3 \epsilon_{FP}$; genaue Ableitungen für diesen Wert sind in der Literatur angegeben [2, 3]. Hierzu ist anzumerken, daß die Gitterfehlordnungsenergie trotzdem nur ϵ_{FP} /Frenkelpaar be trägt.

Die Zahl der durch den Stoß eines Neutrons der Energie E durchschnittlich erzeugten Frenkelpaare ergibt sich also im Anschluß an Gleichung (2) zu

$$N_{FP}(E) = \frac{1}{3 \epsilon_{FP}} \cdot \frac{2 A \cdot E}{(A+1)^2} \quad (3)$$

Experimentell gemessene ϵ_{FP} -Werte sind im wesentlichen nur für Metalle und einige technisch interessante Halbleiter bekannt [2]. In Verbindungen hängt ϵ_{FP} vor allem vom Typ der Gitterbindung ab und nimmt von der metallischen Bindung über die kovalente zur heteropolaren Bindung hin ab.

Die ϵ_{FP} -Werte dürften im allgemeinen in folgenden Bereichen zu erwarten sein [4]:

| | |
|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| in Metallen | 22-40 eV |
| bei metallisch-kovalenter Bindung | 12-15 eV (z.B. Ge, Si) |
| bei kovalent-heteropolarer Bindung | 7-10 eV ($A^{III}B^V$ - u. $A^{II}B^{VI}$ - Verbindungen ⁺) |
| bei heteropolarer Bindung | 2- 6 eV (A^IB^{VII} -Verbindungen) |

1.1.2 Frenkelpaar-Erzeugung in binären Gittern

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich - mit einheitlichen Werten für A und ϵ_{FP} - auf Festkörper mit nur einer Atomart. Die hier behandelten Materialien sind jedoch von binärer Zusammensetzung. Die Durchrechnung von Stoßfolgen in Gittern, die mit zwei verschiedenen Atomarten besetzt sind, gestaltet sich sehr kompliziert und ist bisher nur in stark vereinfachter oder verallgemeinerter Form durchgeführt worden [5,6]. Die Ergebnisse zeigen folgendes:

⁺) Die den Verbindungskomponenten A und B zugeordneten römischen Ziffern geben die Gruppenzugehörigkeit im Periodensystem der chemischen Elemente an.

1. Auch die größten hier in Frage kommenden Massenunterschiede zwischen beiden Atomarten (z.B. in UC) führen in großen Stoßkaskaden ($\epsilon \approx 1000 \epsilon_{FP}$) zu keiner wesentlichen Abweichung von der Gleichverteilung der erzeugten Frenkel-paare auf beide Teilgitter, wenn die Stoßwahrscheinlichkeiten und Verlagerungsenergieschwellen (ϵ_{FP}) für beide Atomarten übereinstimmen [5]. Das scheint zu heißen, daß dann nach einem Primärstoß mit bestimmter Energieübertragung (z.B. durch ein schnelles Neutron) in einem Teilgitter einer Verbindung vom AB-Typ nur halb so viel Frenkel-paare erzeugt werden, wie in einem gleichartigen einatomigen Gitter. In Wirklichkeit wird jedoch ein Teil der Stoßenergieabgabe an das "fremde" Teilgitter durch Gitteratom-Platzwechsel zwischen Atomen verschiedener Teilgitter kompensiert, weil sie für die Teilgitter - im Gegensatz zum Gesamtgitter - Frenkel-paare ergeben. Daher wird die Frenkel-paar-Erzeugung in dem vom Primärstoß betroffenen Teilgitter gegenüber derjenigen in einem gleichartigen einatomigen Gitter nur um 25% vermindert.

2. Wird nun angenommen, daß auch die Stoßwahrscheinlichkeiten und die Verlagerungsenergieschwellen für die zwei Atomarten verschieden sind, so ergibt sich für die physikalisch sinnvoll erscheinenden Werte-Verhältnisse eine Verminderung der Frenkel-paar-Erzeugung in den Teilgittern gegenüber derjenigen in gleichartigen einatomigen Gittern um höchstens etwa 50%. Das gilt wieder für einen Primärstoß bestimmter Energie und für jedes Teilgitter einer AB-Verbindung [6].

Da im allgemeinen die Verlagerungsenergie-Schwellwerte in den Teilgittern binärer Verbindungen für eine schärfere Aussage nicht hinreichend genau bekannt sind, wird hier die Folgerung gezogen, daß die Frenkelpaar-Erzeugungsgeschwindigkeit in diesen Teilgittern wie diejenige in gleichartigen einatomigen Gittern zu berechnen ist. Die Berechnung bleibt trotzdem im Rahmen der Ungenauigkeit, die ohnehin durch die verwendeten experimentell bestimmten oder theoretisch abgeschätzten Daten gegeben ist. Eine ungleiche Beteiligung des fremden (nicht vom Primärstoß betroffenen) Teilgitters an der Frenkelpaar-Erzeugung, die in kleinen Stoßkaskaden auftreten kann, führt sogar noch zu einer Verringerung des Berechnungsfehlers. Die obige Folgerung, die zunächst für AB-Verbindungen begründet ist, kann ohne Bedenken auch auf die hier behandelten Oxyde vom Typ MeO_2 übertragen werden, weil in diesen die Stoßwahrscheinlichkeiten und Verlagerungsenergieschwellen für die Metallionen viel höher liegen als für die Sauerstoffionen.

Diese Betrachtung über die Abweichungen der Stoßkaskaden und der Frenkelpaar-Erzeugung in den Teilgittern binärer Verbindungen von denjenigen in gleichartigen einatomigen Gittern gilt in vollem Umfang auch für die im Abschnitt 1.2 behandelten Kernstöße von Spaltfragmenten in Kernbrennstoffen. Denn die zugrundeliegenden Berechnungen sind unabhängig von dem Partner des Kernstoßes, durch den die Primärenergie auf ein Gitteratom übertragen wird.

1.1.3 Frenkel-paar-Erzeugung in einem Neutronenspektrum

Nach den Gleichungen (1) und (3) ist die Frenkel-paar-Erzeugungsgeschwindigkeit durch den partiellen Neutronen-fluß im Energieintervall zwischen E und E+dE je Gitteratom und Zeiteinheit gegeben durch

$$dK = \frac{2 A \cdot E}{3 \epsilon_{FP}(A+1)^2} \cdot \sigma_{el}(E) \cdot \frac{d\phi(E)}{dE} dE \quad (4)$$

Bei der Integration dieses Ausdruckes zur gesamten Frenkel-paar-Erzeugungsgeschwindigkeit K ist zu berücksichtigen, daß Atome mit sehr hoher Translationsenergie im Gitter zunächst überwiegend durch Ionisationsprozesse abgebremst werden, bei denen die Energieverluste letztlich in Wärmeenergie überführt werden. Erst unterhalb einer für die Gitteratome charakteristischen Energieschwelle \bar{E}_I erfolgt die Abbremsung im wesentlichen durch Atomstöße. Diese Schwelle ist in Wirklichkeit nicht scharf und läßt sich auch nur näherungsweise angeben; sie ist mindestens etwa gleich der Massenzahl der Gitteratome in keV und entspricht gemäß Gleichung (2) einer Neutronenenergie, die mit E_I bezeichnet werden soll.

Demnach ergibt sich

$$K = \frac{2 A}{3 \epsilon_{FP}(A+1)^2} \left\{ \int_{\bar{E}_I}^{E_I} E \cdot \sigma_{el}(E) \frac{d\phi(E)}{dE} dE + E_I \cdot \int_{E_I}^{\infty} \sigma_{el}(E) \frac{d\phi(E)}{dE} dE \right\} \quad (5)$$

In Bild 1 [7] ist dK/dE (mit dem Faktor $1/K$ normiert) für Eisen in einigen Reaktor-Neutronenspektren dargestellt, die verschieden "hart" sind, d.h. einen verschieden großen Anteil an Neutronen hoher Energie haben, die bezüglich der Erzeugung von Frenkelpaaren am wirksamsten sind. Die praktische Berechnung von K erfordert die Kenntnis einer Energiegruppen-Darstellung des Neutronenflusses ϕ und des elastischen Streuquerschnittes σ_{el} , wie sie in Tabelle 1 [7] wiedergegeben ist, sowie die Kenntnis des integralen schnellen Neutronenflusses.

Im allgemeinen enthalten Bestrahlungsversuchsergebnisse jedoch keine Angaben über die Form des Neutronenspektrums, sondern nur über den integralen schnellen Neutronenfluß oberhalb einer Grenzenergie von 0,1 oder 1 MeV. In diesem Fall kann an Stelle der Gleichung (5) nur eine stark vereinfachte Form

$$K = \frac{2A \cdot \bar{E} \cdot \bar{\sigma}_{el} \cdot \phi_s}{3 \epsilon_{FP} (A + 1)^2} \quad (6)$$

angewendet werden, in der ϕ_s den integralen schnellen Neutronenfluß und \bar{E} eine mittlere Neutronenenergie bedeutet, die unter Zugrundelegung eines dem jeweiligen Reaktortyp entsprechenden "Normalspektrums" unter Berücksichtigung der unteren Grenzenergie für den integralen Neutronenfluß und der Ionisierungsgrenze E_I abgeschätzt werden muß. Bild 1 zeigt, daß die untere Grenzenergie sinnvollerweise bei 0,1 MeV liegen sollte. Für $\bar{\sigma}_{el}$ wäre dann ein Neutronenstreuquerschnitt einzusetzen, der

eine Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Gleichungen (5) und (6) ergibt. Es dürfte jedoch im allgemeinen zulässig sein, $\bar{\sigma}_{e1} = \sigma_{e1}(\bar{E})$ zu setzen, wenn $\sigma_{e1}(E)$ die bekannte Abhängigkeit des Neutronenstreuquerschnittes von der Neutronenenergie bedeutet.

Aus Bild 1 und Tabelle 1 läßt sich entnehmen, daß \bar{E} in thermischen Versuchsreaktor-Neutronenspektren ("1/E+fission spectrum") für Proben mit Atomgewichten 50 - 60 etwa zu 1,0 MeV gewählt werden kann. Im Kern schneller Versuchsreaktoren ("EBR-I core center") ergibt sich dagegen $\bar{E} \approx 1,5$ MeV. Für alle Materialien mit höheren Atomgewichten gelten dieselben \bar{E} -Werte. Sie ergeben sich als

$$\bar{E} = \frac{1}{\phi_s} \cdot \int_{0,1\text{MeV}}^{\infty} \frac{d\phi}{dE} \cdot E \, dE ,$$

weil die Ionisierungsgrenze E_I nach Neutronenstößen nicht mehr wesentlich überschritten wird. Auf leichte Atome mit $A < 30$ werden dagegen durch Neutronenstöße meistens Energiebeträge übertragen, die weit oberhalb der Ionisierungsgrenze liegen, so dass $\bar{E} \approx E_I$ ist.

Leider sind die einzusetzenden E_I -Werte nur sehr unsicher bekannt. Wie bereits oben angedeutet, lassen sich relativ leicht Mindestwerte für die Ionisierung von Gitteratomen

durch geladene Primäratome berechnen [2]. Sie liegen z.B. für Mg bei 160 keV, für Fe bei 1,3 MeV, für Ag bei 3,7 MeV, für Au bei 12,4 MeV. Wesentlich größer und viel unsicherer sind jedoch die Schwellenenergie-Werte für die erforderliche Ionisierung des primär gestoßenen Gitteratoms, das erst bei hinreichend hoher Geschwindigkeit seine äußeren Elektronen abstreift. Nach einem Ansatz von Bohr erfolgt diese Ionisierung erst dann, wenn die Atomgeschwindigkeit etwa gleich der Umlaufgeschwindigkeit des äußersten Hüll-
elektrons ist. Eine überschlägige Rechnung zeigt, daß Atome mittleren Atomgewichtes (etwa Ti bis Mo) dazu eine Translationsenergie von einigen 100 keV haben müssen, so daß sich E_I -Werte oberhalb 5 MeV ergeben würden. Andererseits wird in der Literatur über Meßergebnisse an Fe berichtet, die im wesentlichen die oben angegebenen Mindestwerte für E_I bestätigen [8].

Aus den bisher vorliegenden Kenntnissen kann geschlossen werden, daß für Materialien mit mittleren und hohen Atomgewichten ($A \gtrsim 50$) keine Ionisierungsgrenze E_I berücksichtigt werden sollte. Für niedrigere Atomgewichte A ist $E_I \approx A$ keV anzusetzen.

1.2 Stoßprozesse und Ionisierungseffekte durch Spaltfragmente in Kernbrennstoffen

Selbstverständlich finden auch in Kernbrennstoffen elastische Stoßprozesse zwischen Gitteratomen und schnellen Neutronen statt. Ihre quantitative Behandlung erfolgt gemäß der Darstellung im vorangehenden Abschnitt 1.1. Das Ausmaß der Gitterschäden unter Neutronenbestrahlung wird in Kernbrennstoffen jedoch weit überwiegend durch die Energieumsetzung bei der Abbremsung der Spaltfragmente bestimmt, die bei der Spaltung von Uran- oder Plutonium-Atomen entstehen. Es handelt sich um jeweils zwei mittelschwere, hoch ionisierte Atome verschiedener Masse (für Uran 235 liegen die beiden Schwerpunkte der Massenhäufigkeitsverteilung bei $A=95$ und 139), die mit sehr hoher kinetischer Energie (für Uran 235 zusammen etwa 165 MeV) in entgegengesetzte Richtungen auseinanderfliegen und diese Energie auf einer Bahn von etwa $5 - 10 \mu\text{m}$ Länge in außerordentlich hoher räumlicher Dichte an das Kristallgitter des Kernbrennstoffes abgeben.

1.2.1 Frenkelpaar-Erzeugung durch Stoßprozesse

Die Energieabgabe der Spaltfragmente erfolgt dabei nur zu einem geringen Teil durch Kernstöße, die zur Bildung von Frenkelpaaren führen. Die Berechnung dieses Anteils hängt in empfindlicher Weise von der Wahl der Potentialfunktion für die Wechselwirkung beim Stoß zwischen Spaltfragmenten und Gitteratomen ab. Da diese Potentialfunktion in keinem Fall mit hinreichender Genauigkeit bekannt ist, sind die

theoretischen Aussagen über die Frenkelpaar-Erzeugung durch Spaltfragmente unbefriedigend. Die in der Literatur angegebenen Werte für den durch Kernstöße umgesetzten Anteil der Spaltfragment-Energie schwanken zwischen 45% [9] und etwa 3%, die größte Wahrscheinlichkeit haben jedoch Werte zwischen 5 und 15% [10,11]. Aber auch für einen Stoß-Energieanteil von nur 3% liegt die Frenkelpaar-Erzeugungsgeschwindigkeit durch Spaltfragment-Stöße in Kernbrennstoffen unter üblichen Reaktor-Betriebsbedingungen um mindestens eine Größenordnung höher als diejenige durch Stöße schneller Neutronen. Das gilt auch noch für die Verhältnisse in sogenannten Schnellen Reaktoren, die z.B. durch einen außerordentlich hohen schnellen Neutronenfluß von etwa 10^{16} Neutronen/cm² · s bei einer Spaltungsgeschwindigkeit der Uran- oder Plutoniumatome von etwa $3 \cdot 10^{-9}$ /s gekennzeichnet sind.

Die Weitergabe der Energie von primär durch Spaltfragmente gestoßenen Atomen im Gitter erfolgt in gleicher Weise wie nach Neutronenstößen. Daher beträgt der mittlere Energieaufwand für die Bildung eines Frenkelpaares hier ebenfalls $3 \epsilon_{FP}$. Die Frenkelpaar-Erzeugungsgeschwindigkeit ist dann in grober Näherung gegeben durch

$$K_{ff} = \frac{0,1 \cdot 165 \text{ MeV}}{3 \epsilon_{FP}} \int_0^{\infty} \sigma_f(E) \frac{d\phi(E)}{dE} dE. \quad (7)$$

Der prozentuale in Atomstößen umgesetzte Anteil der Spaltfragment-Energie ist hier zu 10% angenommen worden, σ_f ist der atomare Wirkungsquerschnitt für Kernspaltungen und $d\phi/dE$ der differentielle Reaktor-Neutronenfluß. Für Bestrahlungen in thermischen Reaktoren vereinfacht sich das Integral über das Neutronenspektrum zu dem Produkt $\sigma_{f,th} \cdot \phi_{th}$ aus dem Spaltungsquerschnitt für thermische Neutronen und dem thermischen Neutronenfluß. Die Ionisierungsschwelle $\bar{\epsilon}_I$ für die primär gestoßenen Gitteratome kann hier nicht berücksichtigt werden, weil keine hinreichenden Kenntnisse über die Stoßenergie-Verteilung vorliegen. Die Ionisierungsschwelle liegt aber für Uran- und Plutoniumatome so hoch, daß sie bereits bei den meisten Spaltfragment-Gitteratom-Stößen unterschritten werden dürfte und daher keine wesentliche zusätzliche Unsicherheit für K_{ff} ergibt.

1.2.2 Lokale Überhitzung und Coulomb'sche Verdrängung von Gitteratomen durch Ionisierungseffekte

Nach diesen Ausführungen über die Frenkelpaar-Erzeugung durch Spaltfragmente muß hier stark hervorgehoben werden, daß der weit überwiegende Anteil (etwa 90%) der Spaltfragment-Energie durch Elektronenanregungs- und Ionisierungsprozesse verbraucht wird. Es erscheint jedoch noch nicht geklärt, in welcher Weise die Energiebeträge, die durch Wechselwirkung mit den hoch (bis etwa 10-fach [9,12]) ionisierten Spaltfragmenten an Elektronen der Gitteratome abgegeben werden, zur Gitterschädigung beitragen. Es kommen im wesentlichen zwei Mechanismen in Frage:

1. Der Kernbrennstoff wird durch Energieabgabe der angeregten und freigesetzten Elektronen an das Gitter in einem engen "Schlauch" von ca. 100 \AA Durchmesser längs der 5 bis 10 \mu m langen Spaltfragmentbahn so hoch erhitzt, daß die Beweglichkeit der Gitteratome einem kurzzeitigen Aufschmelzen entspricht. Dieser Vorgang wird vor allem in nicht elektronenleitenden Kristallen von Bedeutung sein, weil die primär "ionisierten" Elektronen ihre Energie nur dort mit hinreichend kurzer Reichweite in Gitterschwingungen umsetzen [12, 13]. Dagegen findet in Halbleitern und vor allem in Metallen zunächst eine weite Energieausbreitung durch Elektronen-Stöße statt, die die lokale Überhitzung in der Umgebung der Spaltfragment-Bahn wesentlich niedriger hält.

Für UO_2 führen z.B. experimentelle Daten in Kombination mit theoretischen Überlegungen zu dem Schluß, daß der oben erwähnte 100 \AA -Schlauch für etwa 10^{-11} s auf Temperaturen in der Umgebung des Schmelzpunktes erhitzt werden kann. Das gilt mit Sicherheit für sehr fein kristallines Material mit Korngrößen unterhalb 100 \AA [14, 15]. Diese Beobachtung kann auf die Reflexion von Excitonen und langsamen Elektronen, deren Energie unterhalb der Korngrenzenpotentialschwelle liegt, an den Korngrenzen zurückgeführt werden. Sie ergibt eine Konzentration der Wärmeerzeugung in der von der Spaltfragment-Bahn "aufgefädelt" Kornreihe. Aber auch für technisch übliche Korngrößen ($> 1 \text{ \mu m}$) ist auf Grund der niedrigen Wärmeleitfähigkeit des UO_2 eine ähnliche Über-

hitzung längs der Spaltfragmentbahnen zu erwarten. Dieser Effekt wird im Abschnitt 4.2.1.2 näher behandelt.

2. Aus der positiven Ionensäule längs der Spaltfragmentbahn werden ionisierte Gitteratome durch Coulomb'sche Abstoßung in Zwischengitterpositionen verdrängt.

Bei elektronenmikroskopischer Untersuchung deuteten die Kontrastverhältnisse in der Umgebung von Spaltfragmentbahnen tatsächlich darauf hin, daß mindestens alle direkt von den Spaltfragmenten berührten Gitteratome aus ihren Gitterpositionen ausgelagert worden waren [14]. Diese Verlagerungen können entweder durch Spaltfragmentstöße mit den Gitteratomen oder durch die gegenseitige Coulomb'sche Abstoßung der positiv ionisierten Gitteratome in der Umgebung der Spaltfragmentbahn verursacht sein. Die mittlere freie Weglänge für Spaltfragmentstöße, die zur Verlagerung von Gitteratomen führen können, beträgt selbst für das starke Brinkmansche Wechselwirkungspotential in Uran-Metall im wesentlichen Spaltfragment-Energiebereich (≈ 10 MeV) noch einige 10 \AA [9]. Da die Spaltfragmentbahnen in keramischen Kernbrennstoffen aber mit etwa 1 Atom/\AA "belegt" sind, kommen Stoßprozesse für die Erzeugung einer kontinuierlichen Folge von Leerstellen längs der Spaltfragmentbahn nicht in Frage.

Dagegen kann die dichte spezifische Energieabgabe der Spaltfragmente von durchschnittlich $1000 - 2000 \text{ eV/\AA}$, die je nach Zusammensetzung des Kernbrennstoffes etwa $500 - 1000 \text{ eV/Gitteratom}$ in der nächsten Umgebung der Spaltfragmentbahn entspricht, zu einer mehrfachen Ionisierung aller unmittelbar passierten Gitteratome führen. Denn die kinetische Energie der abgelösten Elektronen dürfte in der Größenordnung von 100 eV liegen [14]. Eine Abschätzung des Coulomb-Potentials für die sich gegenseitig abstoßenden mehrwertigen Ionen in der ionisierten Säule längs der Spaltfragmentbahn führt zu dem Schluß, daß dieses Potential zur Erzeugung von nicht spontan rekombinierenden Frenkelpaaren ausreicht. Eine Betrachtung der Rekombinationsmöglichkeiten zwischen der erzeugten Leerstelle und den umgebenden Atomen zeigt, daß durchschnittlich mit etwa einem Gitteratomplatzwechsel durch Erzeugung und Rekombination des Frenkel-paares zu rechnen ist. Das bedeutet, daß die Spaltfragment-Energieabgabe durch Ionisierungseffekte auf Grund der damit verbundenen Coulomb-Abstoßung zur Auslösung von Gitterplatzwechseln mit einer Ausbeute von etwa $1 \text{ Platzwechsel}/500 \text{ eV}$ führen kann.

Dieser Platzwechseleffekt hängt nicht nur von dem erreichten Ionisierungsgrad der Gitteratome, sondern auch von der Stabilität des Ionisierungszustandes ab. Die Lebensdauer

des Ionisierungszustandes wird durch Rekombination mit freien Elektronen in Metallen und Halbleitern gegenüber derjenigen in nicht elektronenleitenden Verbindungen herabgesetzt, so daß der beschriebene Platzwechseleffekt möglicherweise nur in diesen einen wesentlichen Einfluß auf die Materialeigenschaften unter Bestrahlung gewinnt.

1.3 Häufung, Ausheilung und Clusterbildung von Punktdefekten unter Bestrahlung

Die in den vorangegangenen Abschnitten behandelte Frenkel-paar-Erzeugungsgeschwindigkeit gestattet allein noch keine Aussagen über entsprechende Änderungen von Materialeigenschaften unter Bestrahlung. Dazu ist vielmehr ein Kenntnis der erzeugten Punktdefektkonzentration und Gitterdefektstruktur erforderlich.

Die Punktdefektkonzentration stellt sich in einem dynamischen Gleichgewicht zwischen der Frenkelpaar-Erzeugung und der Ausheilung der erzeugten Leerstellen und Zwischengitteratome ein. Die Ausheilung kann durch Rekombination, durch Anlagerung an schon vorhandene Gitterbaufehler (Korngrenzen, Versetzungen, Verunreinigungen), die üblicherweise als "feste Senken" bezeichnet werden, und durch Ansammlung in sogenannten (Leerstellen- oder Zwischengitteratom-) Clustern erfolgen. Die Gleichgewichtskonzentration der isolierten Punktdefekte wird im allgemeinen schon nach sehr kurzer Bestrahlungsdauer erreicht. Die länger dauernden Änderungen der Gitterdefektstruktur unter Bestrahlung sind im wesentlichen durch die Defektclusterbildung bestimmt.

Hier soll zuerst der Einfluß der Ausheilung durch Rekombination behandelt werden. Dabei ist zweckmäßigerweise zwischen zwei Fällen zu unterscheiden:

1. der spontanen Rekombination in energetisch instabilen Frenkelpaar-Häufungsbereichen, die nur zu einer lokalen Erhöhung der Platzwechselhäufigkeit im Gitter führt,
2. der thermisch bedingten Rekombination von im Proben-
volumen statistisch verteilten Leerstellen und Zwischen-
gitteratomen.

1.3.1 Displacement spikes, Gitterplatzwechsel bei spontaner Rekombination von Zwischengitteratomen und Leerstellen

Die durch Ionisierungseffekte bedingte Verlagerung von Gitteratomen längs einer Spaltfragmentbahn, die im letzten Teil des Abschnittes 1.2 betrachtet wurde, stellte bereits eine spezielle Erscheinungsform des Falles 1 dar. In einer für nicht spaltbare Materialien allgemeinen Form wird dieser Fall in den sogenannten displacement spikes realisiert, die zuerst von Brinkman beschrieben wurden [16]. Wie Bild 2 [16, 17] zeigt, handelt es sich dabei um eine Ansammlung von Leerstellen, die von einer dicht mit Zwischengitteratomen belegte Zone umgeben ist.

Derartige Punktdefektkonfigurationen entstehen auf Grund der Tatsache, daß der Wirkungsquerschnitt für Atomstöße im Gitter mit abnehmender Translationsenergie des stoßenden Atoms steigt. Bei hinreichend niedriger Energie werden fast alle Gitteratome, die der Bahn des sich durch das Gitter

bewegenden Atoms benachbart sind, durch Stöße aus ihren Gitterpositionen ausgelagert. Die Berechnung der Schwellenergie, bei deren Unterschreitung auf diese Weise displacement spikes erzeugt werden, ist sehr unsicher, weil sie empfindlich von der Wahl des Wechselwirkungspotentials zwischen den Atomen abhängt [9]. Die Schwellenergie scheint sich im allgemeinen in der Größenordnung von 1 - 10 keV zu bewegen. Für Metalle niedrigen Atomgewichtes ($A \leq 40$) liegt sie allerdings weit unterhalb 1 keV.

Die in Bild 2 dargestellte ursprüngliche Form eines displacement spikes ist instabil und bricht spontan in sich zusammen. Das Ergebnis ist ein "Schauer" von Gitterplatzwechseln und eine viel kleinere Zahl von Leerstellen und Zwischengitteratomen, die durch hinreichend großen Abstand voneinander stabil sind. Ihre Anzahl wird übrigens durch "fokussierende" Stöße erhöht, d.h. durch Atomstoßfolgen geringer Energiestreuung in geeigneten Gitterrichtungen, die mit relativ geringem zusätzlichem Energieaufwand Zwischengitteratome in großem Abstand von den zugehörigen Leerstellen erzeugen. Die nach dem Zusammenbruch eines displacement spikes verbleibenden Leerstellen und Zwischengitteratome tragen zu der statistischen Punktdefektverteilung bei, die später behandelt wird. Vorher soll jedoch die Anzahl der Gitterplatzwechsel in den displacement spikes abgeschätzt werden.

Wie oben erwähnt, wird ein displacement spike wahrscheinlich meistens mit einem Energieaufwand in der Größenordnung von 1 - 10 keV erzeugt. Da zur Erzeugung eines Frenkelpaares im groben Durchschnitt $3 \epsilon_{FP} \approx 50$ eV benötigt werden, enthält ein displacement spike etwa 20 - 200 Frenkelpaare. Zur Abschätzung der Platzwechselzahl beim Zusammenbruch des spikes kann die in Bild 2 wiedergegebene Defektanordnung folgendermaßen modifiziert werden: Die Leerstellen besetzen einen kugelförmigen Hohlraum, und die zugehörigen Zwischengitteratome befinden sich zwischen der ersten ungeschädigten, auf einer Kugelfläche angeordneten Atomschicht und der nächstfolgenden. Beim Zusammenbruch des spikes soll der Hohlraum durch radial einrückende Atome der ersten ungestörten Schicht besetzt werden.

Wird ferner eine Atomanordnung in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter angenommen, die für die meisten in den folgenden Abschnitten behandelten Materialien zutrifft, so ergeben sich 1 - 2 Platzwechsel je Frenkelpaar. Demnach erscheint es sinnvoll in displacement spikes näherungsweise eine allgemeine Platzwechselhäufigkeit von 1 Platzwechsel je Frenkelpaar anzunehmen.

Aus den Ergebnissen von Bestrahlungsversuchen ist bekannt, daß nur etwa 10% der erzeugten Punktdefekte nicht spontan rekombinieren. D.h., daß etwa 90% der Punktdefekte in displacement spikes erzeugt werden oder aus anderen Gründen spontan rekombinieren, z.B. durch innere Überlappung

von aufeinander folgenden Stoßkaskaden. Auch in diesen Fällen erscheint es zulässig, für Abschätzungen mit 1 Platzwechsel je Frenkelpaar zu rechnen.

Zusammenfassend ergeben sich daher näherungsweise die folgenden Platzwechselhäufigkeiten P durch spontane Rekombination von Leerstellen und Zwischengitteratomen unter Neutronenbestrahlung:

1) für nichtspaltbare Materialien

$$P = K , \quad (8)$$

wo K die Frenkelpaar-Erzeugungsgeschwindigkeit durch Neutronenstöße gemäß der Darstellung im Abschnitt 1.1 ist,

2) für spaltbare Materialien

$$P = K_{ff} + (9.3\epsilon_{FP}/2 \cdot 500 \text{ eV}) K_{ff} , \quad (9)$$

wo K_{ff} die Frenkelpaar-Erzeugungsgeschwindigkeit durch Spaltfragmentstöße gemäß der Darstellung in Abschnitt 1.2 ist. Hier gelten bezüglich des ersten Gliedes von (9) die gleichen Erwägungen wie für (8). Das zweite Glied ergibt sich aus den Betrachtungen über die Erzeugung von Frenkelpaaren durch Ionisierungseffekte in der Umgebung von Spaltfragmentbahnen im letzten Teil des Abschnittes 1.2, wenn die Aufteilung der durch Ionisierung umgesetzten

Energiebeträge auf die Teilgitter der keramischen Kernbrennstoffe in grober Näherung durch den Faktor 1/2 berücksichtigt wird. Wird für $3\varepsilon_{FP}$ ein Wert von 100 eV gewählt, der an der oberen Grenze des in Frage kommenden Wertebereiches liegt, so ergibt sich im Anschluß an (7)

$$P = (1,9 \cdot 165 \text{ MeV}/1000 \text{ eV}) \cdot \int_0^{\infty} \sigma_f(E) \frac{d\phi(E)}{dE} dE. \quad (10)$$

Das entspricht etwa einer Anzahl von $3 \cdot 10^5$ Platzwechseln je Spaltung. Da sich auch mit einem $3\varepsilon_{FP}$ -Wert von 50 eV oder bei einer nur 3%igen Umsetzung der Spaltfragmentenergie durch Atomstöße (gegenüber 10% in Gleichung 7) nur um den Faktor 1,6 höhere bzw. niedrigere P-Werte ergeben, kann diese Platzwechselzahl von

$$3 \cdot 10^5 \text{ Platzwechsel/Spaltung} \quad (11)$$

als befriedigende allgemeine Näherung angesehen werden.

1.3.2 Thermal spikes

Zur vollständigen Darstellung der Gitterstörungen durch displacement spikes muß auch eine Betrachtung der thermal spikes erfolgen, die aus den displacement spikes entstehen. Bei deren Bildung und Zusammenbruch wird die zunächst zur Verlagerung von Gitteratomen verbrauchte Energie im Bereich des spikes schließlich als Wärme freigesetzt. Die Atombewegungen während des Abbaus dieser sehr

hohen Wärmekonzentration sind zunächst wegen der außerordentlich hohen Temperaturen, Temperaturgradienten und Temperaturänderungsgeschwindigkeiten nicht quantitativ faßbar. Das wird erst bei Temperaturen relativ dicht oberhalb des Schmelzpunktes der bestrahlten Materialien, d.h. etwa bei einer mittleren thermischen Energie von 1 eV je Gitteratom möglich. Der thermal spike hat dann z.B. 5000 Gitteratome erfaßt, wenn ein durchschnittlicher displacement spike von 100 Frenkelpaaren zugrunde gelegt wird, die mit einem Energieaufwand von $3\varepsilon_{FP} = 50$ eV erzeugt worden sind. Wenn dieser thermal spike als kugelförmig angenommen wird, hat er im Kationen-Teilgitter der hier behandelten keramischen Materialien einen Durchmesser von etwa 100 \AA . Die Abschätzung der Wärmeableitung aus dem kugelförmigen thermal spike zeigt, daß er maximal $2 \cdot 10^{-12} \frac{\text{lang}}{\text{s}} \sqrt{\text{Temperaturen}}$ oberhalb des Schmelzpunktes führen kann. Die entsprechende thermisch bedingte Gitterplatzwechselhäufigkeit wird im Abschnitt 4.2.1.2 behandelt.

1.3.3 Konzentration isolierter Punktdefekte bei thermischer Ausheilung durch Rekombination und Einfang in festen Senken

Im folgenden ist nun der Rekombinations-Fall 2 für im Probenvolumen statistisch verteilte Leerstellen und Zwischengitteratome zu behandeln, die nicht spontan rekombinieren. Während für die vorangegangenen Abschätzungen der Atombewegungen durch displacement spikes die Feststellung ausreichte, daß

"fast alle" (z.B. mehr als 90%) unter Neutronenbestrahlung erzeugten Punktdefekte durch spontane Rekombination ausheilen, sind hier gerade über den unbestimmten Rest vorübergehend stabiler Punktdefekte hinreichend genaue Aussagen erforderlich. Da es außerordentlich schwierig ist, solche Aussagen durch theoretische Betrachtungen zu erhalten, wird hier von vornherein auf die Möglichkeit der experimentellen Bestimmung Bezug genommen. Die meßbare, durch Neutronenbestrahlung bedingte Erzeugungsgeschwindigkeit sowohl von Leerstellen als auch von Zwischengitteratomen, die durch thermische Bewegung im Kristallgitter rekombinieren, sei K' (in Atomanteilen/s). Sie soll zur Berechnung der entsprechenden Konzentrationen $c = c_L = c_Z$ (in Atomanteilen) von Leerstellen und Zwischengitteratomen dienen, die auf Grund der Erzeugung in Frenkelpaaren von vornherein gleich sind.

Die Berechnung erfolgt über die Beziehung

$$dc/dt = K' - \nu_Z \cdot c^2 \quad (12)$$

In dieser Gleichung enthält der Ausdruck für die Rekombinationsgeschwindigkeit neben der Punktdefektkonzentration nur die Sprungfrequenz ν_Z der Zwischengitteratome (in s^{-1}), weil diese in den hier interessierenden Temperaturbereichen, in denen die durch Bestrahlung erzeugte Punktdefektkonzentration größer ist als die thermisch bedingte, im allgemeinen größenordnungsmäßig höher liegt als die Sprunghäufigkeit der Leerstellen.

Die Integration der Gleichung (12) ergibt

$$c = \sqrt{K'/v_Z} \cdot \operatorname{tgh} \sqrt{K' \cdot v_Z} \cdot t \quad (13)$$

Im dynamischen Gleichgewicht $dc/dt = 0$ gilt

$$c = \sqrt{K'/v_Z} \quad (14)$$

Die Einstellzeit für einen Anteil von $1 - 1/e$ der Gleichgewichtskonzentration ist

$$\tau_{\text{Rekomb.}} = 0,75 / \sqrt{K' \cdot v_Z} \quad (15)$$

Bei der Einstellung der Gleichgewichtskonzentration isolierter Punktdefekte steht die Rekombination von Leerstellen und Zwischengitteratomen in Konkurrenz mit ihrer Ausheilung an festen Senken im Kristallgitter.

Wenn angenommen wird, daß die entscheidenden, in größter Dichte vorliegenden Senken Versetzungen sind, so ergibt sich bei einer Versetzungsdichte α (in cm/cm^3) in kubischen Kristallen für die Punktdefekte eine Ausheilungswahrscheinlichkeit je Zeiteinheit von

$$W_{\text{Aush. L,Z}} = \frac{1}{6} \alpha d^2 v_{\text{L,Z}} \quad (16)$$

wenn $v_{\text{L,Z}}$ die Sprungfrequenz der Leerstellen bzw. Zwischengitteratome und d der Sprungabstand zur benachbarten Gitter- bzw. Zwischengitterposition ist. Für die Punktdefektkonzentration $c_{\text{L,Z}}$ (von Leerstellen bzw. Zwischengitteratomen) ergibt sich dann die Beziehung

$$dc_{\text{L,Z}}/dt = K' - W_{\text{Aush. L,Z}} \cdot c_{\text{L,Z}} \quad (17)$$

Die Integration dieser Gleichung liefert

$$c_{L,Z} = (K' / W_{\text{Aush. L,Z}}) [1 - \exp(-W_{\text{Aush. L,Z}} \cdot t)] \quad (18)$$

Im dynamischen Gleichgewicht $dc_{L,Z}/dt = 0$ gilt

$$c_{L,Z} = K' / W_{\text{Aush. L,Z}} \quad (19)$$

Die Einstellzeit für einen Anteil von $1-1/e$ der Gleichgewichtskonzentration ist

$$\tau_{\text{Aush. L,Z}} = 1 / W_{\text{Aush. L,Z}} \quad (20)$$

Die gemeinsame Berücksichtigung der konkurrierenden Vernichtung von Punktdefekten durch Rekombination und durch Ausheilung an festen Senken bereitet keine besonderen Schwierigkeiten. Sie erfordert für den stationären Gitterdefektzustand grundsätzlich die Auflösung des Gleichungssystems

$$\begin{aligned} dc_L/dt &= K' - v_Z \cdot c_L \cdot c_Z - \frac{1}{6} d^2 \cdot \alpha \cdot v_L \cdot c_L = 0 \\ dc_Z/dt &= K' - v_Z \cdot c_L \cdot c_Z - \frac{1}{6} d^2 \cdot \alpha \cdot v_Z \cdot c_Z = 0 \end{aligned} \quad (21)$$

Der Aufbau der drei Glieder beider Gleichungen, die die Erzeugung von Punktdefekten sowie ihre Ausheilung durch Rekombination und durch Einfang in festen Senken beschreiben, ist nach den vorangegangenen Ausführungen ohne weiteres klar.

Aus diesen Gleichungen lassen sich nun zwei Näherungslösungen für die Temperaturgebiete entnehmen, die durch die Beziehungen

$$\frac{1}{6}d^2 \cdot \alpha \gg \sqrt{K'/\nu_L} \text{ bzw. } \frac{1}{6}d^2 \cdot \alpha \ll \sqrt{K'/\nu_L} \quad (22)$$

bestimmt sind. Für den höheren Temperaturbereich ergibt sich eine mit Gleichung (19) identische Näherungslösung für die Punktdefektkonzentrationen. Für den tieferen Temperaturbereich gelten dagegen die von Gleichung (14) abweichenden Näherungslösungen

$$c_L = \sqrt{K'/\nu_L} \text{ und } c_Z = \sqrt{\nu_L/\nu_Z} \cdot \sqrt{K'/\nu_L} \quad (23)$$

In Bild 3 ist als Beispiel die Uran-Leerstellenkonzentration c_L in UO_2 als Funktion der Temperatur bei einer Abbrandgeschwindigkeit der Uranatome von $1 \cdot 10^{-8}/s$, einer Ausbeute von 1000 vorübergehend stabilen Uran-Frenkelpaaren je Spaltung und einer Versetzungsdichte von $3 \cdot 10^{11}/cm^2$ dargestellt. Diese Werte sind in späteren Abschnitten näher erläutert bzw. begründet. Die Leerstellen-Sprungfrequenz ν_L wurde berechnet als

$$\nu_L = \nu_D \cdot Z \cdot \exp(S_W/R) \cdot \exp(-Q_W/RT) \quad (24)$$

Hierin ist ν_D etwa die Debye-Frequenz ($ca. 10^{13}/s$), Z die Koordinationszahl im Gitter, S_W die Entropieänderung und Q_W die Aktivierungsenergie für die Wanderung der vorhandenen Leerstellen. In Anlehnung an die theoretische Behandlung für kubisch-flächenzentrierte Metalle (z.B. [18])

wurde hier der Ausdruck $\nu_D \cdot Z \cdot \exp(S_W/R)$ für Uran-Leerstellen in UO_2 zu $5 \cdot 10^{14}/s$ angenommen. Für Q_W wurde der Wert 53 kcal/mol [19] gewählt.

1.3.4 Defektclusterbildung unter Bestrahlung

Die durch Bestrahlung im Gitter erzeugten Punktdefekte heilen nicht nur durch Rekombination und durch Einfang in festen Senken, die bereits im unbestrahlten Material vorhanden waren, sondern auch durch Agglomeration in sogenannten Defektclustern aus, die sich elektronenmikroskopisch sichtbar machen lassen [20, 21, 22, 23, 24, 25, 26]. Es handelt sich dabei vor allem um kleine Kontrastflecken ("dots") von einigen 10 \AA Durchmesser und um Versetzungsschleifen ("loops") von einigen 100 \AA Durchmesser. Diese bilden im allgemeinen die Berandung von großen, ebenen Zwischengitteratom-Clustern. Dagegen dürften die kleinen Flecken sowohl Zwischengitteratom- als auch Leerstellen-Cluster geringerer Größe darstellen. Während sich die Zwischengitteratome auf Grund ihrer höheren Beweglichkeit im Gitter auch zu großen, in Zwischengitterebenen angeordneten Clustern sammeln können, scheinen die Leerstellen - sogar bis zu relativ hohen Bestrahlungstemperaturen von etwa 1000°C - in den ursprünglichen kleinen Clustern zu verbleiben.

Die Annahme erscheint berechtigt, daß die Bildung oder Keimbildung der kleinen, fleckenförmigen Defektcluster im wesentlichen durch displacement spikes bedingt ist. Das gilt im besonderen für die leerstellenreichen Kerne der displacement spikes, die gelegentlich auch als "verdünnte Zonen" bezeichnet werden, im Zusammenhang mit der Bildung von Leerstellenclustern. Dann kann aber gefolgert werden, daß die Defektcluster-Konzentration (in Clusterzahl/cm³) etwa dann einen Sättigungswert erreicht, wenn das Probenvolumen gerade vollständig mit displacement spikes belegt ist. Die weitere Erzeugung von displacement spikes führt dann zur Überlappung bereits vorhandener Cluster mit neuen clusterfähigen Defektwolken, die durch Reaktion gleichnamiger oder ungleichnamiger Defekte eine Vergrößerung oder Vernichtung der vorhandenen Cluster ergibt, aber keine Bildung neuer Cluster.

Der Sättigungsverlauf der Cluster-Konzentration folgt dann einer Gleichung

$$dC/dt = K_{d.sp.} (1 - v \cdot C) , \quad (25)$$

in der C die Cluster-Konzentration in cm⁻³, K_{d.sp.} die displacement spike-Erzeugungsgeschwindigkeit in cm⁻³ · s⁻¹ und v das Cluster-Überlappungsvolumen für displacement spikes in cm³ bedeutet. Die Integration der Gleichung (25) liefert

$$C = (1/v) \cdot [1 - \exp(-K_{d.sp.} \cdot v \cdot t)] \quad (26)$$

Eine quantitative Prüfung dieser Gleichung muß später auf Grund experimenteller Untersuchungsergebnisse über die Einstellung einer Gleichgewichts-Defektstruktur unter Bestrahlung erfolgen. Das gilt im besonderen in Bezug auf die Beobachtung, daß die Konzentration der sichtbaren Defektcluster mit maximal etwa $1 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$ um mehr als 2 Größenordnungen niedriger liegt als die Sättigungs-Clusterkonzentration aus Gleichung (26), wenn v mit dem Volumen eines displacement spikes von etwa 30 \AA Durchmesser (entspr. 100 Frenkelpaaren) gleichgesetzt wird. Hierzu erhebt sich die Frage, ob nur ein sehr kleiner Anteil der vorhandenen Defektcluster elektronenmikroskopisch sichtbar gemacht werden kann, oder ob das Cluster-Überlappungsvolumen viel größer ist und z.B. eher dem Volumen der thermal spikes nahekommt, die sich um die displacement spikes ausbreiten.

Hier soll vorläufig angenommen werden, daß es sich bei den sichtbaren Defektclustern um besonders stabile Anordnungen handelt, die sich in der beobachteten Konzentration im gesamten Temperaturbereich unterhalb von etwa $0,5 T_M$ ($T_M =$ absolute Schmelztemperatur) bilden, in dem keine schnelle thermische Erholung der Strahlenschäden im Gitter eintritt. Diese etwa $1 \cdot 10^{17}$ fleckenförmigen Defektcluster/ cm^3 und $3 \cdot 10^{11}$ Versetzungen/ cm^2 durch ebene Zwischengitteratom-Cluster (von diesen wurden maximal $10^{11} - 10^{12}/\text{cm}^2$ beobachtet) müssen dann als Senken für die Ausheilung von

isolierten Punktdefekten berücksichtigt werden, wie es bei der Wahl der Versetzungsdichte $\alpha = 3 \cdot 10^{11} / \text{cm}^2$ für das Beispiel in Bild 3 bereits geschehen ist. Es läßt sich leicht zeigen, daß dann der mittlere Abstand und der gesamte Einfangsquerschnitt der Versetzungen einerseits und der fleckenförmigen Defektcluster (mit einem Durchmesser von etwa 30 \AA) andererseits für die isolierten Punktdefekte etwa gleich sind. Für einen Versetzungsschleifen-Durchmesser von etwa 100 \AA nimmt die Konzentration der Versetzungsschleifen (Zahl/ cm^3) ebenfalls etwa den Wert $1 \cdot 10^{17} / \text{cm}^3$ an.

Die im allgemeinen bei steigender Bestrahlungsdosis beobachtete Vergrößerung der Zwischengitteratom-Versetzungsschleifen bei wieder abnehmender Versetzungsdichte braucht also zu keiner wesentlichen Verringerung der Senkendichte für isolierte Punktdefekte zu führen. Denn auf jeden Fall bleiben die fleckenförmigen Leerstellencluster von diesem Prozeß der Clustervergrößerung unberührt und bewahren damit eine größenordnungsmäßig unveränderte Senkendichte. Die Erhöhung der durchschnittlichen Größe der Zwischengitteratom-Versetzungsschleifen wird durch die Vernichtung oder "Verdampfung" kleiner Zwischengitteratom-Cluster verursacht, die sich bei deren Überlagerung durch die leerstellenreiche Kerne bzw. die thermal spikes von neuen displacement spikes ergibt. Die Neubildung kleiner Zwischengitteratom-Cluster wird dann in der hohen Sättigungs-

konzentration von Leerstellen-Clustern durch rekombinierenden Einfang der sehr viel leichter beweglichen Zwischengitteratome verhindert.

Abschließend ist in diesem Zusammenhang die Frage zu stellen, wie die durch Bestrahlung erzeugten Punktdefekte bei tiefen Temperaturen hinreichend schnell ausheilen können. Diese Frage ist durch die vorangehenden Ausführungen noch nicht befriedigend beantwortet. Denn ein Blick auf das Beispiel in Bild 3 zeigt, daß die Einstellung einer Punktdefekt-Gleichgewichtskonzentration von z.B. $1 \cdot 10^{-3}$ unterhalb 500°C eine Senkendichte im Gitter erfordert, die bald um mehrere Größenordnungen über den hier als gesichert verwendeten Werten von etwa $1 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$ liegen müßte. Dann entspräche der Einzugsbereich einer Senke schließlich nur noch der Größe eines displacement spikes. Es erscheint jedoch sicher, daß Ausheilungsvorgänge innerhalb solcher Bereiche durch die Platzwechselschauer in displacement spikes ablaufen, von denen das Probenvolumen in hinreichend schneller Folge überdeckt wird.

Daher erfolgt die Ausheilung der Punktdefekte bei tiefen Temperaturen wahrscheinlich nicht durch thermische Bewegung zu Defektclustern sehr hoher Konzentration, sondern durch die bestrahlungsinduzierten Platzwechselvorgänge im Gitter. Dabei bleibt offen, ob die Ausheilung auch in diesem Fall durch Senkeneinfang oder durch Rekombination

erfolgt; in beiden Fällen haben jedoch die Gleichungen
(19) bzw. (23) keine Gültigkeit mehr.

2. Versuchsergebnisse über die Gitterschäden in nicht-spaltbaren keramischen Werkstoffen nach Neutronenbestrahlung
(Literaturübersicht)

Nach der Erörterung der theoretischen Modellvorstellungen über die Erzeugung und die Struktur von Gitterschäden unter Neutronenbestrahlung soll nun ein Überblick über die in der Literatur vorliegenden Versuchsergebnisse über Strahlenschäden im Gitter hochschmelzender Substanzen gegeben werden, die für die Herstellung keramischer Werkstoffe in der Kerntechnik in Frage kommen. Dieser Überblick muß nicht vollständig sein, aber er soll eine breite Diskussionsbasis für die in den folgenden Abschnitten dargestellten eigenen Untersuchungen bieten. In der Literatur liegen zusammenfassende Berichte über die Gitterschäden in bestrahlten keramischen Werkstoffen von Clarke, Wilks und Elston vor [27, 28, 22, 29]; in einem Bericht von Mayer [30] sind speziell Angaben über die Gitter- und Gefügeschäden bei hohen Bestrahlungstemperaturen (ca. 600 - 1100°C) zusammengestellt. In allen Darstellungen kommt den Leichtmetall-Oxyden BeO, MgO und Al₂O₃ das weitaus größte Gewicht zu.

Die Untersuchung der Gitterschäden in bestrahlten Proben erfolgte vor allem durch Röntgenstrahlenbeugung, Dichtemessung und Elektronenmikroskopie, in einzelnen Fällen auch durch Mikrohärtemessung. Von den erwähnten Meßverfahren wird nur die Aufnahme von Röntgenbeugungsdiagrammen durch die Radioaktivität der Proben nach Neutronenbestrahlung

direkt gestört. Daher wird ein Röntgen-Zählrohr-Goniometer für hoch radioaktive Proben, das für die eigenen Messungen im Rahmen dieser Arbeit Verwendung fand, später ausführlich beschrieben. Die übrigen Untersuchungsverfahren erfordern bei der Anwendung auf radioaktive Proben nur geeignete Strahlenschutz- und Fernbedienungsrichtungen für die Präparation und Handhabung der Proben.

Die untersuchten Proben wurden meistens in leichtwasser-moderierten Versuchsreaktoren bestrahlt. Als charakteristische Angabe für die integrale Strahlungseinwirkung wird die sogenannte Neutronenfluenz in schnellen Neutronen je cm^2 (n/cm^2) verwendet, die sich durch zeitliche Integration des Flusses aller Neutronen mit Translationsenergien oberhalb eines bestimmten Grenzwertes ergibt. Dieser untere Grenzwert beträgt für die im folgenden angegebenen Neutronenfluenzen 1 MeV, wenn er nicht ausdrücklich anders angegeben wird.

Für die experimentell gemessenen Änderungen der Gitterdimensionen unter Bestrahlung, wie die relative Änderung der Gitterkonstanten $\Delta a/a$, des Gitterelementarzellen-Volumens $\Delta V/V_{\text{Gitter}}$ ($=3 \Delta a/a$ in kubischen Gittern) und des äußeren Kristallit-Volumens $\Delta V/V_{\text{makro}}$, werden in der folgenden Darstellung Mittelwerte der in der Literatur vorliegenden Versuchsergebnisse angegeben, ohne daß darauf jeweils besonders hingewiesen wird. Dasselbe gilt u.U. für charakteristische Werte der Bestrahlungs- oder Erholungs-temperatur im Zusammenhang mit der Ausheilung von Strahlenschäden im Gitter.

2.1 BeO

Im hexagonalen Gitter des BeO (Wurtzit-Typ) vergrößert sich die a-Achse der Elementarzelle unter Neutronenbestrahlung bei Bestrahlungstemperaturen unterhalb 400°C mit einer Geschwindigkeit von $3 \cdot 10^{-4} / 10^{20} \text{ n/cm}^2$ und erreicht bei einer Neutronenfluenz von $5 \cdot 10^{20} \text{ n/cm}^2$ einen Sättigungswert $\Delta a/a = 1,3 \cdot 10^{-3}$ [31, 32, 33].

Die c-Achse vergrößert sich mit einer Geschwindigkeit von $3 \cdot 10^{-3} / 10^{20} \text{ n/cm}^2$ und zeigt bis $1 \cdot 10^{21} \text{ n/cm}^2$ noch keine Sättigung der Vergrößerung [32, 33].

Gleichzeitig mit der Vergrößerung der Elementarzelle treten oberhalb ca. $1 \cdot 10^{20} \text{ n/cm}^2$ Verbreiterungen und Aufspaltungen der Röntgenreflexe in Erscheinung, die auf die Bildung von ebenen Zwischengitteratom-Clustern parallel zur Basisebene (001) des BeO-Gitters zurückgeführt werden können. Die Konzentration dieser Cluster sättigt sich anscheinend bei $6 - 8 \cdot 10^{20} \text{ n/cm}^2$ [34, 35, 36]. Sie haben bei Bestrahlungstemperaturen $\leq 150^\circ\text{C}$ Durchmesser von 20 - 50 Å und vergrößern sich oberhalb 500°C mit steigender Bestrahlungstemperatur [22]. Daher steigt die Röntgenreflexbreite mit der Bestrahlungstemperatur bis 800 - 900°C an.

Solange sich in den Bestrahlungsproben keine Mikrorisse bilden, stimmt die Vergrößerung der Gitter-Elementarzelle durch Neutronenbestrahlung $\Delta V/V_{\text{Gitter}} = 2 \Delta a/a + \Delta c/c$ mit der makroskopischen Volumenvergrößerung bestrahlter

Einkristallproben überein [31, 32, 37]. Von 400°C an aufwärts geht die Volumenvergrößerung unter Neutronenbestrahlung zurück [31, 33, 38, 39]. Dabei nimmt $\Delta a/a$ ab 500°C stark ab und wird bei etwa 700°C $\Delta a/a \approx 0$ [33, 39]. Die makroskopische Volumenvergrößerung $\Delta V/V_{\text{makro}}$ ist von 600°C an aufwärts größer als die Elementarzellenvergrößerung $\Delta V/V_{\text{Gitter}}$. In diesem Temperaturbereich ergibt sich eine Sättigung der Volumenvergrößerung oberhalb $1 \cdot 10^{21} \text{ n/cm}^2$, die z.B. bei 1000°C nach etwa $2 \cdot 10^{21} \text{ n/cm}^2$ mit $\Delta V/V_{\text{makro}} \approx 2\%$ zu erfolgen scheint [30], und nach theoretischen Ansätzen eine starke Abhängigkeit der Volumenvergrößerungsgeschwindigkeit vom Neutronenfluß [31, 38].

Der $\Delta V/V_{\text{Gitter}}$ -Verlauf in Abhängigkeit von Bestrahlungsdauer und -temperatur wurde durch eine Frenkel-paar-Konzentrationsfunktion

$$c = (K/A) [1 - \exp(-At)]$$

dargestellt, mit der Defekterzeugungsgeschwindigkeit $K = 3,3 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2 \cdot \phi$ und der Ausheilungsgeschwindigkeit $A = 6,1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \cdot \exp(-10300 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}/RT)$ [31]. K ist aus einem $\Delta V/V$ -Wert von 3,3% nach $1 \cdot 10^{21} \text{ n/cm}^2$ bei 100°C bestimmt. Der zusätzliche Volumenbedarf eines Frenkel-paares wurde offenbar als 1 Atomvolumen angenommen.

Die mathematische Darstellung der Abweichung $\Delta V/V_{\text{makro}} > \Delta V/V_{\text{Gitter}}$ bei hohen Temperaturen, die auf einen Überschuß der Konzentration von Leerstellen gegenüber derjenigen von Zwischengitteratomen zurückgeführt werden kann, erforderte

einen wesentlich komplizierten Ansatz für die Punktdefekt-Konzentration. Er ist für beide Defekttypen verschieden und stellt ihre unterschiedlichen Ausheilungsgeschwindigkeiten durch verschiedene Aktivierungsenergien (genauer Aktivierungsenergie- "Spektren") für den Ausheilungsprozeß dar [38].

Die Wiedergabe und Erläuterung der entsprechenden Gleichungen würde den Rahmen dieser Darstellung überschreiten. Hier soll nur festgehalten werden, daß die Anpassung an die experimentellen Ergebnisse unter folgenden Annahmen erreicht wurde: Die Erzeugungsrate ist für Leerstellen und Zwischengitteratome durch die Erzeugung in Frenkelpaaren gleich und beträgt $K = 3,8 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2 \cdot \phi$. Der zusätzliche Volumenbedarf einer Leerstelle ist gleich null, derjenige eines Zwischengitteratoms beträgt 1,4 Gitterplatz-Volumen. Die Punktdefektausheilung ist eine monomolekulare Reaktion, deren Geschwindigkeit als $A = A_0 \cdot \exp(-Q/RT)$ mit variablem Q dargestellt wird. Hierin wird $A_0 = 2 \cdot 10^7 / \text{s}$ gesetzt, und die Aktivierungsenergie Q wird für Zwischengitteratome durch ein Energie-Spektrum zwischen 1 eV und 3,2 eV, für Leerstellen durch ein Energiespektrum zwischen 1 eV und 2,6 eV und eine diskrete Energie von 3,8 eV dargestellt, deren Gewicht für die Ausheilung gleich dem des Energieintervalles zwischen 2,6 und 3,2 eV ist.

Die thermische Erholung von Punktdefekten in isolierter Lage oder kleinen Clustern (Dmr. $< 10 \text{ \AA}$) wird durch die $\Delta a/a$ -Erholung wiedergegeben und läuft bei stufenweiser 1 h-Glühung

zwischen 200 und 1000°C ab [32, 33, 37]. Sie beruht im wesentlichen auf der Rekombination von Leerstellen und Zwischengitteratomen. Diese "kleinen" Defekte - und damit der Anteil ihrer Erholung an der $\Delta V/V_{\text{Gitter}}$ -Erholung - überwiegen nach Bestrahlung bei niedrigen Temperaturen (ca. 100°C) und Neutronenfluenzen in der Größenordnung von 10^{19} n/cm^2 . Oberhalb $1 \cdot 10^{20} \text{ n/cm}^2$ tragen sie nur noch mit etwa 20% zu $\Delta V/V_{\text{Gitter}}$ bei.

Die größeren Defektcluster ($D_{\text{mr}} \geq 50 \text{ \AA}$), durch die die Gitteraufweitung in c-Richtung ($\Delta c/c$) überwiegend verursacht wird, heilen erst oberhalb 800 - 900°C aus [32, 37]. Die $\Delta c/c$ -Erholung nach Neutronenfluenzen oberhalb $1 \cdot 10^{20} \text{ n/cm}^2$ findet zwischen 800 und 1200°C statt [32, 33]. In dieser Erholungsstufe läßt die Beziehung $\Delta V/V_{\text{makro}} > \Delta V/V_{\text{Gitter}}$ auf einen Leerstellenüberschuß im Gitter schließen, so daß die $\Delta c/c$ -Erholung mindestens z.T. nicht auf Rekombinationsvorgängen, sondern auf der Vergrößerung oder der Verbesserung des Ordnungszustandes von Zwischengitteratom-Clustern beruhen muß. Die $\Delta a/a$ - und $\Delta c/c$ -Erholung zeigt als Funktion der Erholungstemperatur einen stufenlosen Verlauf. Daher wurde für die thermische Erholung nach Bestrahlung eine ähnliche mathematische Beschreibung mit einem Aktivierungsenergie-Spektrum vorgeschlagen, wie für die Abhängigkeit der Defektkonzentration von der Bestrahlungstemperatur (s.o.) [37].

Die überschüssigen Leerstellen scheinen etwa bei 1200 - 1500°C auszuheilen, wie sich aus der Erholung der makroskopischen Volumenvergrößerung $\Delta V/V_{\text{makro}} \rightarrow 0$ schließen läßt [32, 40]. In einem ähnlich liegenden Temperaturbereich von 1000 - 1400°C tritt die Erholung der Röntgenreflexverbreiterung ein [33, 34, 41], die auf die Gitterverzerrung durch ebene Zwischengitteratom-Cluster zurückgeführt wurde. Dieser Erholungsvorgang kann auf den Abbau der Cluster durch Rekombination mit Leerstellen und/oder auf eine Vergrößerung der Cluster zurückgeführt werden. Elektronenmikroskopische Beobachtungen zeigten tatsächlich ein starkes Wachstum der Versetzungsschleifen, die die ebenen Zwischengitteratom-Cluster begrenzen, von 1000 - 1200°C an aufwärts; bis 1700°C ließen sich noch Versetzungsschleifen nachweisen. Unter Bestrahlung ergab sich ab 500 - 800°C eine Vergrößerung der Versetzungsschleifen mit steigender Bestrahlungstemperatur.

Die Härte von BeO steigt bei niedriger Bestrahlungstemperatur (ca. 100°C) bis zu etwa $2 \cdot 10^{20} \text{ n/cm}^2$ mit der Neutronenfluenz an und erreicht dort einen Sättigungswert, der einer Härtesteigerung von 40 - 50% entspricht [42, 43]. Bei einer Bestrahlungstemperatur von 600°C ist die Bestrahlungshärtung bereits stark reduziert. Die Bestrahlungshärtung sättigt sich offenbar gleichzeitig mit der Konzentration der primär erzeugten Bestrahlungsdefekte im Gitter und soll auf Punktdefekte, nicht aber auf planare Defektcluster zurückzuführen sein [42].

2.2 MgO

Im kubischen Gitter des MgO (NaCl-Typ) vergrößert sich die Gitterkonstante unter Neutronenbestrahlung bei niedrigen Temperaturen (ca. 100°C) etwa linear mit der Neutronenfluenz bis $7 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$ um $1,4 \cdot 10^{-3}$, zeigt dann einen Sättigungsverlauf bis zu einem Maximum von $2 \cdot 10^{-3}$ nach $1 - 2 \cdot 10^{20} \text{ n/cm}^2$ und fällt bis $4,5 \cdot 10^{20} \text{ n/cm}^2$ wieder auf $0,5 \cdot 10^{-3}$ ab (Bild 4) [44, 45]. Dieser Wert wurde auch noch nach $1 \cdot 10^{21} \text{ n/cm}^2$ gemessen [47]. Die makroskopische Volumenvergrößerung $\Delta V/V_{\text{makro}}$ stimmt bis $7 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$ mit der Elementarzellen-Vergrößerung $\Delta V/V = 3 \Delta a/a$ überein. Oberhalb $7 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$ ist $\Delta V/V_{\text{makro}} > \Delta V/V_{\text{Gitter}}$ und zeigt erst etwa bei $5 \cdot 10^{20} \text{ n/cm}^2$ und $\Delta V/V_{\text{makro}} = 1\%$ Sättigung.

Die Sättigung von $\Delta a/a$ und die Abweichung zwischen $\Delta V/V_{\text{Gitter}}$ und $\Delta V/V_{\text{makro}}$ wird mit der Ausheilung aller neu gebildeten Zwischengitteratome in ebenen Clustern erklärt. Die entsprechenden nicht rekombinierten Leerstellen (5 bis 7,5 Leerstellen je Neutronenstoß [45]) bleiben dabei isoliert oder in kleinen ungeordneten Clustern und verursachen durch eine negative Änderung ihres Gitterplatzvolumens den Wiederabfall von $\Delta a/a$. Diese Kontraktion wurde zu 0,4 - 0,2 Gitterplatz-Volumen je Leerstelle (mit der Neutronenfluenz abnehmend) abgeschätzt, die Dilatation je Zwischengitteratom zu 2,6 - 3,4 Gitterplatz-Volumen [45].

Die Zwischengitteratom-Cluster ließen sich elektronenmikroskopisch durch die begrenzenden Versetzungsschleifen, die auf (110)-Gitterebenen gefunden wurden [20, 22], und durch die Verbreiterung der Röntgenreflexe von etwa $2 \cdot 10^{20} \text{ n/cm}^2$ an aufwärts nachweisen [47]. Wahrscheinlich liegen auch die Leerstellen bei einer Neutronenfluenz $\geq 5 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$ zum größten Teil in kleinen Clustern vor. Denn optische Absorptionsmessungen ergaben, daß dann die Konzentration isolierter Leerstellen höchstens noch 20% der Anzahl nicht rekombinierter Leerstellen entspricht. Nach $8 \cdot 10^{17} \text{ n/cm}^2$ scheinen dagegen die Konzentrationen isolierter Leerstellen und Zwischengitteratome noch fast übereinzustimmen [48].

Bei erhöhten Bestrahlungstemperaturen von 400 und 600°C liegen nach $2 - 4 \cdot 10^{20} \text{ n/cm}^2$ $\Delta a/a$ um 40% bzw. $\Delta V/V_{\text{makro}}$ um 90% niedriger als bei 100°C [22]. Das läßt auf einen stark erhöhten Anteil der Defektausheilung durch Rekombination gegenüber der Ausheilung in Defektclustern schließen.

Bild 5 zeigt die thermische Erholung von $\Delta a/a$ nach Bestrahlung bei etwa 100°C. Die $\Delta a/a$ -Erholung läuft ohne unter Bestrahlung erzeugte Zwischengitteratomcluster ($\leq 5 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$) in 1 h-Glühungen zwischen 200 und 1000°C mit einer Stufe oberhalb 800°C ab, die noch 30 - 40% der Erholung bringt [44, 45, 48]. Diese Erholungsstufe ist wahrscheinlich auf die Bewegung von Leerstellen zurückzuführen; denn es ist z.B. bekannt, daß isolierte Sauerstoffionen-Leerstellen in MgO erst bei

etwa 900°C beweglich werden [49]. Eine frühe Erholungsstufe, die durch die Bewegung von Zwischengitteratomen verursacht sein dürfte, deutete sich gelegentlich im Temperaturintervall von $300 - 400^{\circ}\text{C}$ an.

Wenn Zwischengitteratom-Cluster vorhanden sind (nach $2 \cdot 10^{20} \text{ n/cm}^2$) erholt sich $\Delta a/a$ bereits zwischen 100 und 700°C mit einer abschließenden 50%-Stufe oberhalb 500°C [45]. Bei höheren Erholungstemperaturen nimmt $\Delta a/a$ dann negative Werte an. Sie betragen im Minimum etwa $-0,3 \cdot 10^{-3}$ bei 1200°C (nach $5 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$) bzw. $-0,4 \cdot 10^{-3}$ bei 800°C ($2 \cdot 10^{20} \text{ n/cm}^2$) [45]. Auch dieses $\Delta a/a$ -Verhalten wird auf die überwiegende Ausheilung von Zwischengitteratomen in Zwischengitteratom-Clustern zurückgeführt, die einen Überschuß von Leerstellen in isolierter Position oder in kleinen Clustern und damit eine entsprechende Gitterkontraktion nach Ausheilung aller Zwischengitteratome ergibt.

Dieser Schluß wird durch die in Bild 6 wiedergegebene Erholung von $\Delta V/V_{\text{makro}}$ bestätigt, die der Leerstellen-Ausheilung entspricht. Sie erfolgt erst bei viel höherer Temperatur als die $\Delta a/a$ -Erholung. Sie läuft nach $5 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$ zwischen 200 und $1400 - 1500^{\circ}\text{C}$ mit einer Stufe (von 55% bis 80% Erholung) zwischen 1000 und 1200°C ab. Nach $2 - 4 \cdot 10^{20} \text{ n/cm}^2$ zieht sich die $\Delta V/V_{\text{makro}}$ -Erholung bis 2000°C hin; eine Erholungsstufe (von 60% bis 90% Erholung) zeichnet sich zwischen 1400 und 1800°C ab [22, 40, 44, 45].

Die elektronenmikroskopische Beobachtung der Versetzungsschleifen, die die ebenen Zwischengitteratom-Cluster begrenzen, gestattet auch eine Aussage über die thermische Ausheilung dieser Cluster nach Bestrahlung. Sie scheint etwa zwischen 1000 und 1400°C zu erfolgen. Die Röntgenreflexverbreiterungen, die auf die Gitterverzerrungen in der Umgebung dieser Cluster zurückgeführt werden, lassen sich bei 1200°C vollständig ausheilen [20, 22].

Die kritische Scherspannung von MgO-Einkristallen zeigte schon durch eine relativ niedrige Neutronenfluenz (ca. $1 \cdot 10^{18}$ n/cm² b. 70°C) eine starke Erhöhung (von ca. 5 kp/mm² auf 20-30 kp/mm²), die sich durch 1 h-Glühung nach Bestrahlung zwischen 300 und 900°C ohne deutliche Stufen erholte [48, 50]. Die Bestrahlungshärtung wurde auf Defektcluster zurückgeführt. Die Mikrohärtigkeit war nach $5 \cdot 10^{19}$ n/cm² bei 70°C um etwa 20% gestiegen und zeigte sich nach dieser Neutronenfluenz im wesentlichen gesättigt. Sie erholte sich von dem Bestrahlungseffekt vollständig in 24 h bei 1000°C [44].

2.3 Al₂O₃

Im rhomboedrischen Gitter des Al₂O₃ vergrößerten sich die Gitterkonstanten a und c unter Neutronenbestrahlung meistens um etwa gleiche Anteile [21, 22]. Nur bei erhöhten Bestrahlungstemperaturen (z.B. 300 - 600°C) wurde an hochdichtem Al₂O₃ eine Anisotropie der Gitterdehnung bis zu einem Faktor $\delta c / \delta a \approx 3$ beobachtet [51]. Das Gitter erreicht bei niedrigen Bestrahlungstemperaturen (ca. 100°C) nach einer Neutronenfluenz von $2 \cdot 10^{20}$ n/cm² eine Aufweitung $\Delta a/a = 2 \cdot 10^{-3}$ [44] und nach $5 \cdot 10^{20}$ n/cm² einen Sättigungswert $\Delta a/a = 3 \cdot 10^{-3}$ [21, 22]. $\Delta a/a$ zeigt als Funktion der Neutronenfluenz von vornherein einen gekrümmten Verlauf. Nach $1 \cdot 10^{21}$ n/cm² wurde nur noch $\Delta a/a = 2,3 \cdot 10^{-3}$ gemessen [46]. Die makroskopische Volumenvergrößerung $\Delta V/V_{\text{makro}}$ stimmt bis $3 \cdot 10^{20}$ n/cm² mit der Elementarzellen-Vergrößerung ($\approx 3 \Delta a/a$) überein, übersteigt sie aber bei höheren Neutronenfluenzen und läßt erst bei etwa 10^{21} n/cm² und 1,4% eine Sättigung erkennen [22, 52].

Bei erhöhten Bestrahlungstemperaturen scheinen sich noch folgende Anteile des $\Delta a/a$ -Sättigungswertes bei 100°C zu ergeben: bei 250°C 100%, bei 500 - 600°C 50%, bei 700°C 25%. Messungen bei 250 und 475°C zeigten bei Neutronenfluenzen oberhalb $8 \cdot 10^{20}$ bzw. $5 \cdot 10^{20}$ n/cm² einen Wiederabfall von $\Delta a/a$, der bei 475°C bis auf null

nach etwa $1 \cdot 10^{21}$ n/cm² und dann sogar zu negativen $\Delta a/a$ -Werten führte (Bild 7) [52], bei gleichzeitigem Weiteranstieg von $\Delta V/V_{\text{makro}}$ auf 1,2 - 1,5% nach $1 - 1,5 \cdot 10^{21}$ n/cm² [51, 52]. Die Abhängigkeit von $\Delta V/V_{\text{makro}}$ von der Bestrahlungstemperatur erscheint noch unklar. Möglicherweise ergibt sich eine Vergrößerung von $\Delta V/V_{\text{makro}}$ bei erhöhter Bestrahlungstemperatur im Bereich von 600 - 900°C [53] durch besonders stabile Leerstellenagglomerate. Deren Bildung kann jedoch stark von der Zusammensetzung und vom Gefüge (Korngrößen!) der Proben abhängen .

Elektronenmikroskopisch konnten schon nach $2 \cdot 10^{19}$ n/cm² kleine Defektcluster (Durchmesser ca. 15 Å) in einer Dichte von $1 - 2 \cdot 10^{17}$ /cm³ beobachtet werden. Mit steigender Neutronenfluenz nahm die Größe der Cluster bei gleichbleibender Clusterdichte zu (nach einigen 10^{20} n/cm² auf Durchmesser von 50 - 100 Å). Nach Bestrahlung bei 650°C waren auch Versetzungsschleifen mit Durchmessern von 100 - 500 Å sichtbar.

Eine Röntgenreflexverbreiterung unter Bestrahlung bei ca. 100°C machte sich erst nach etwa $5 \cdot 10^{20}$ n/cm² bemerkbar und blieb auf kleine Werte beschränkt [21, 22]. Daraus wurde geschlossen, daß die Ausheilung der Punktdefekte hier stets überwiegend durch Rekombination und nicht durch Clusterbildung erfolgt. Denn eine hohe Konzentration großer Cluster müßte zu einer starken Gitterverzerrung und damit zu einer entsprechenden Röntgenreflexverbreiterung führen. Durch

Bestrahlung bei 700°C ergab sich dagegen eine stärkere Gitterverzerrung mit einem Maximum bei etwa $9 \cdot 10^{20}$ n/cm² [52].

Die thermische Erholung von $\Delta a/a$ (und auch $\Delta c/c$) und $\Delta V/V$ makro nach Bestrahlung bis zu $5 \cdot 10^{20}$ n/cm² läuft bei einer Glühdauer von 1 h ohne ausgeprägte Stufen zwischen 400 und 1300°C ab [21, 22, 44]. Das größte $\Delta a/a$ -Gefälle ergibt sich etwa bei 800°C und 50% Erholung. Eine Vergrößerung der elektronenmikroskopisch sichtbaren Defektcluster durch Erholungsglühungen wurde erst oberhalb 1200°C beobachtet.

Zur mathematischen Darstellung der Temperaturabhängigkeit konnte sowohl für die Gitterkonstanten-Vergrößerung unter Bestrahlung als auch für ihre thermische Erholung nach Bestrahlung ein Defektausheilungs-Prozeß mit einem festen Spektrum von Aktivierungsenergien zwischen 1,2 und 4,3 eV angenommen werden (s.a. Abschnitt 2.1). Daraus wird geschlossen, daß die Defektausheilungsprozesse unter Bestrahlung und nach Bestrahlung auch physikalisch gleich sind [21]. Der zusätzliche Volumenbedarf je Frenkelpaar wurde zu 2 - 3 Gitterplatz-Volumen abgeschätzt.

Die Mikrohärtigkeit von Al₂O₃ wurde durch $1 \cdot 10^{20}$ n/cm² bei 70°C um etwa 20% erhöht [44]. Die Härtung wurde durch den Einfluß von Punktdefekten erklärt.

2.4 Karbide der Übergangsmetalle

Während die Bestrahlungsversuchsergebnisse für die bisher behandelten Leichtmetall-Oxyde jeweils in relativ großer Zahl vorliegen und ein ziemlich geschlossenes Bild ergeben, stehen von anderen nichtspaltbaren keramischen Materialien nur wenige Ergebnisse geringen Zusammenhanges zur Verfügung. Von diesen bilden die Karbide der Übergangsmetalle die wichtigste Gruppe.

Für die kubischen Karbide TiC, ZrC und NbC (NaCl-Typ) wurden für hohe Neutronenfluenzen von $1 - 2 \cdot 10^{21} \text{ n/cm}^2$ bei einer Bestrahlungstemperatur von etwa 100°C Gitterkonstantenvergrößerungen $\Delta a/a = 5,8 \cdot 10^{-3}$, $5,3 \cdot 10^{-3}$ bzw. $1,6 \cdot 10^{-3}$ gemessen [46]. $\Delta V/V_{\text{makro}}$ war um etwa 50% größer als die Elementarzellenvergrößerung $3 \Delta a/a$. Die isomorphen kubischen Nitride TiN, ZrN, NbN zeigten nach $1 - 5 \cdot 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ähnliche $\Delta V/V_{\text{makro}}$ -Werte von 2 - 3%, die als Sättigungswerte anzusehen sind [53].

Bei Bestrahlungstemperaturen von $300 - 700^\circ\text{C}$ betrug $\Delta a/a$ für TiC und ZrC nur noch etwa $3,3 \cdot 10^{-3}$ bzw. $3 \cdot 10^{-3}$ [54].

$\Delta V/V_{\text{makro}}$ lag noch bei etwa 2,5% bzw. 3% und damit viel höher als $3 \Delta a/a$, schien aber oberhalb $1 - 3 \cdot 10^{21} \text{ n/cm}^2$ wieder abzunehmen. Zur Deutung der Beziehung $\Delta V/V_{\text{makro}}$

$> 3 \Delta a/a$ wurde die Bildung großer Defektcluster in Erwägung gezogen. Bei einer Bestrahlungstemperatur von

1000°C erreichten TiC und ZrC nur noch ein $\Delta V/V_{\text{makro}}$ -Maximum von etwa 1%; nach $5 \cdot 10^{21}$ n/cm² war $\Delta V/V_{\text{makro}}$ wieder auf 0 - 0,5% zurückgegangen [53]. Für NbC verschwand $\Delta V/V_{\text{makro}}$ schon nach $2 \cdot 10^{21}$ n/cm².

Für das hexagonale Karbid WC betragen die Gitterkonstanten-Vergrößerungen nach $1,7 \cdot 10^{21}$ n/cm² bei 100°C $\Delta a/a = 1,7 \cdot 10^{-3}$ und $\Delta c/c = 3,5 \cdot 10^{-3}$ [46].

Im Bereich niedriger Neutronenfluenzen bei Bestrahlungstemperaturen von 50 - 100°C wurden folgende Gitterkonstanten-Änderungen gemessen [55, 56]:

| | | 10^{18} n/cm ² | 10^{20} n/cm ² |
|---------------------------------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|
| TiC (kub.) | $\Delta a/a$ | 0 | |
| Mo ₂ C (hex.) | $\Delta a/a$ | 0 | |
| | $\Delta c/c$ | $2,3 \cdot 10^{-3}$ | |
| Cr ₇ C ₃ (hex.) | $\Delta a/a$ | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | $1,5 \cdot 10^{-3}$ |
| | $\Delta c/c$ | 0 | $2,2 \cdot 10^{-3}$ |

Nach 10^{18} n/cm² wurden für diese Karbide schon deutliche Erhöhungen der Mikrohärtigkeit nachgewiesen. Sie betragen nach 10^{20} n/cm² 30-50% und scheinen sich spätestens nach 10^{19} n/cm² in diesem Wertebereich zu sättigen. Die thermische Erholung der Bestrahlungshärtung durch 1 h-Glühungen

nach Bestrahlung lief in einer kleinen Stufe bei etwa 400°C und einer großen Stufe bei etwa 800°C ab und war bei 1000°C vollständig. Die Relaxationszeit des Erholungsvorganges deutete auf den Abbau von Defektagglomeraten hin.

2.5 Einige Materialien mit charakteristischen Bindungstypen

Zum Abschluß der Darstellung von Versuchsergebnissen aus der Literatur soll hier das Bestrahlungsverhalten einiger Probenmaterialien erwähnt werden, die zwar zum Teil nicht mehr in den Rahmen dieser Arbeit gehören, die sich aber durch einen ziemlich reinen Gitterbindungstyp auszeichnen und daher von grundsätzlichem Interesse sind.

2.5.1 Siliziumkarbid

Das Siliziumkarbid, das wie die im vorangegangenen Abschnitt behandelten Übergangsmetall-Karbide eine überwiegend kovalente Bindung aufweist, zeigt in der kubischen Form β -SiC bei einer Neutronenfluenz von $5 \cdot 10^{20}$ n/cm² und 250°C eine Gitterkonstantenvergrößerung $\Delta a/a = 6 \cdot 10^{-3}$ [57]. Dichtemessungen an bestrahltem SiC deuteten auf eine Sättigung bei $\Delta a/a \approx 7 \cdot 10^{-3}$ nach einigen 10^{20} n/cm² hin [27]. Da andererseits schon nach 10^{20} n/cm² eine Gitterdehnung $\Delta a/a = 7,6 \cdot 10^{-3}$ gefunden wurde [58], könnte auch bei dieser Neutronenfluenz bereits eine Sättigung des $\Delta a/a$ -Anstiegs erreicht sein. $\Delta V/V_{\text{makro}} = 2,5\%$ lag hier nur wenig höher als die Elementarzellenvergrößerung $3 \Delta a/a$.

Durch isochrone Glühung nach Bestrahlung ging $\Delta a/a$ zwischen 350 und 1200°C in einem stufenfreien Verlauf auf null zurück [57,58]. Eine Bestrahlung bei 700°C ergab bei einer Neutronenfluenz von $2 \cdot 10^{20}$ n/cm² eine Gitterkonstantenvergrößerung von

$\Delta a/a = 2,3 \cdot 10^{-3}$ [57]. Die thermische Erholung nach Bestrahlung erfolgte in diesem Fall zu 70% in einer Stufe von 900 - 1100°C und war ebenfalls bei 1200°C vollständig.

2.5.2 Molybdän-Metall

In Rein-Molybdän ergab sich durch Bestrahlung mit Neutronenfluenzen von $6,5 \cdot 10^{16}$ - $1,2 \cdot 10^{20}$ n/cm² bei 35°C [59] zunächst eine Vergrößerung der Gitterkonstanten, die etwa bei $\Delta a/a = 0,5 \cdot 10^{-3}$ nach $5 \cdot 10^{19}$ n/cm² gesättigt war. Der $\Delta a/a$ -Halbwert von $0,25 \cdot 10^{-3}$ wurde bereits nach $3 \cdot 10^{18}$ n/cm² erreicht. Oberhalb von $5 \cdot 10^{19}$ n/cm² fiel $\Delta a/a$ fast linear mit der Neutronenfluenz ab und hatte nach $1,2 \cdot 10^{20}$ n/cm² möglicherweise sogar einen leicht negativen Wert.

Bei $5 \cdot 10^{19}$ n/cm² setzte ein starker Anstieg der Röntgenreflexbreite ein, der nach $1,2 \cdot 10^{20}$ n/cm² noch keine Abschwächung zeigte. Die Härte stieg bis $5 \cdot 10^{19}$ n/cm² etwa linear mit der Neutronenfluenz um 35% an und zeigte dann Sättigung. Durch Glühung nach Bestrahlung mit niedriger Neutronenfluenz ($< 1 \cdot 10^{19}$ n/cm²) ging $\Delta a/a$ im Temperaturbereich von 100 - 200°C um 20 - 30% zurück.

Zur Deutung dieser Ergebnisse wird angenommen, daß die Zwischengitteratome in isolierter Position oder in kleinen Clustern eine Gitterdehnung, die Leerstellen dagegen eine

Gitterschrumpfung verursachen. Die $\Delta a/a$ -Sättigung wird auf die Bildung großer Zwischengitteratom-Cluster zurückgeführt, in denen die Zwischengitteratome keine nennenswerte Gitterdehnung mehr ergeben. Der Wiederabfall von $\Delta a/a$ wird dadurch erklärt, daß sich die Konzentration von isolierten oder schwach geclusterten Leerstellen erst später sättigt als diejenige der Zwischengitteratome. Die Röntgenreflexverbreiterung wird mit der Bildung großer Zwischengitteratomcluster in Zusammenhang gebracht, die $\Delta a/a$ nicht mehr vergrößern, sondern nur noch zur Verzerrung des umgebenden Gitterbereiches führen.

2.5.3 Lithiumfluorid

Abschließend soll das rein ionar gebundene LiF behandelt werden, obwohl hier die Strahlenschäden im Gitter nicht direkt durch Neutronenstöße, sondern durch die Rückstoßatome der Kernreaktion $\text{Li}6 (n_{\text{th}}, \alpha) \text{H}3$ mit einer kinetischen Energie von 2 bzw. 2,7 MeV verursacht werden. Das bedeutet nur insofern eine Einschränkung des Ergebnis-Vergleiches, als die Abhängigkeit der beobachteten Gitterdehnung und -verzerrung von der Neutronenfluenz thermischer Neutronen nicht direkt mit der bisher dargestellten Abhängigkeit dieser Daten von schnellen Neutronenfluenzen verglichen werden kann.

Die Gitterkonstante von LiF stieg unter Bestrahlung mit thermischen Neutronen bei 50°C bis zu einer Neutronenfluenz von $1 \cdot 10^{17} \text{ n}_{\text{th}}/\text{cm}^2$ um $\Delta a/a = 1,3 \cdot 10^{-3}$. $\Delta a/a$ sättigte sich zwischen 10^{17} und $10^{18} \text{ n}_{\text{th}}/\text{cm}^2$ mit $2,1 \cdot 10^{-3}$ und zeigte anschließend einen schwachen Wiederabfall auf $1,5 \cdot 10^{-3}$ bei der maximal erreichten Neutronenfluenz von $6 \cdot 10^{19} \text{ n}_{\text{th}}/\text{cm}^2$ [60]. Die makroskopische Volumenvergrößerung $\Delta V/V_{\text{makro}}$ stimmte bis etwa $10^{17} \text{ n}_{\text{th}}/\text{cm}^2$ mit der Elementarzellenvergrößerung $3\Delta a/a$ überein, stieg dann aber nach 10^{18} , 10^{19} und $6 \cdot 10^{19} \text{ n}_{\text{th}}/\text{cm}^2$ weiter stark an auf etwa 1%, 5% bzw. 12% [60,61]. Eine Verbreiterung der Röntgenreflexe setzte relativ früh zwischen 10^{16} und $10^{17} \text{ n}_{\text{th}}/\text{cm}^2$ ein und erschien nach $10^{18} \text{ n}_{\text{th}}/\text{cm}^2$ im wesentlichen beendet zu sein [60].

Die $\Delta a/a$ -Erholung durch 1 h-Glühung nach Bestrahlung mit niedrigen Neutronenfluenzen ($\leq 10^{18} \text{ n}_{\text{th}}/\text{cm}^2$) erfolgte zwischen 300 und 370°C. $\Delta V/V_{\text{makro}}$ ging nach $10^{19} \text{ n}_{\text{th}}/\text{cm}^2$ zwischen 300 und 550°C um 75% zurück [61]. Auch die Röntgenreflexbreite erholte sich ohne erkennbare Stufen zwischen 300 und 500 - 600°C [60].

2.6 Diskussion der Strahlenschäden im Gitter von nicht-spaltbaren keramischen Werkstoffen

2.6.1 Verlauf der Gitterdehnung $\Delta a/a$

In Bild 8 sind für die bisher behandelten Verbindungen die $\Delta a/a$ -Änderungen bei niedrigen Bestrahlungstemperaturen (ca. 100°C) in Abhängigkeit von der Neutronenfluenz zusammengestellt. Sie sind durch einige besonders markierte eigene Meßpunkte für ZrC, VN und CeO₂ ergänzt.

Zur Größe der dargestellten Gitteraufweitungen ist anzumerken, daß sie auch bei den hier berücksichtigten Bestrahlungstemperaturen von etwa 50 - 120°C schon stark durch thermische Ausheilungsvorgänge beeinflußt sind. Sie beruhen daher nur auf denjenigen Gitterdefekten, deren Ausheilung eine Wanderung von Punktdefekten über größere Entfernungen im Gitter (> 3 Gitteratom-Abstände) oder eine Auflösung von Defektclustern erfordert. Die Ausheilung von Punktdefekten durch Rekombination oder Clusterbildung über kleine Entfernungen ($\lesssim 3$ Gitteratom-Abstände) läuft in dem angegebenen Temperaturbereich bereits unter Bestrahlung ab. Das folgt z.B. aus einigen Messungen an MgO und Al₂O₃ nach Neutronenbestrahlung bei 77°K, nach denen die Gitteraufweitung bei einer Neutronenfluenz von $5 \cdot 10^{18}$ n/cm² etwa um den Faktor 5 höher lag als in Bild 8 [62]. Der Verlauf der thermischen Erholung nach Bestrahlung zeigte, daß in diesem Fall anscheinend auch Defektkomplexe anderer Art als bei höheren Bestrahlungstemperaturen gebildet wurden.

Die Zusammenstellung in Bild 8 erscheint zunächst unübersichtlich läßt aber bei genauer Betrachtung die folgenden allgemeinen Schlüsse zu:

1. Der $\Delta a/a$ -Anstieg über der Neutronenfluenz ist steiler, wenn das Atomgewicht der Metallatome in den Verbindungen höher liegt. Gleichzeitig ist die Neutronenfluenz, bei der sich $\Delta a/a$ sättigt, zu niedrigeren Werten verschoben. Die entsprechende Differenzierung der Sättigungsneutronenfluenzen um etwa eine dezimale Größenordnung zwischen den Verbindungen mit leichten Metallatomen (Be, Mg, Al) und denjenigen mit mittelschweren Metallatomen (V, Cr, Zn, Zr, Mo) ist deutlich zu erkennen. Die $\Delta a/a$ -Sättigungswerte zeigen für diese Gruppen dagegen keinen größenordnungsmäßigen Unterschied.
2. Der $\Delta a/a$ -Sättigungswert scheint vom Gitterbindungs-Typ abzuhängen und in der Folge metallisch \longrightarrow ionar \longrightarrow kovalent zu steigen. Hierzu ist anzumerken, daß die an Metallen gemessenen $\Delta a/a$ -Werte im allgemeinen sehr niedrig, in der Größenordnung von 10^{-4} , liegen. Eine etwa entsprechende Folge läßt sich unter den kubisch kristallisierenden Substanzen in Bild 8 auswählen: Mo, MgO, LiF, CeO₂, VN, ZrC, TiC, SiC.
3. Der Wiederabfall von $\Delta a/a$ nach Durchlaufen eines Maximums ist möglicherweise eine allgemeine Erscheinung. Er scheint sich auf ein relativ schmales Neutronenfluenz-Intervall zu beschränken, dessen Breite etwa dem Faktor 2 entspricht (siehe z.B. MgO, Mo). Aus diesem Grund reichen die vor-

liegenden Versuchsergebnisse in Bild 8 für genauere Aussagen über diesen Effekt nicht aus.

Von diesen drei Punkten kann hier der Punkt 1 auf Grund der Ausführungen über die Gitterdefekt-Erzeugung im Abschnitt 1 schon eingehender diskutiert werden. Die festgestellten Unterschiede im $\Delta a/a$ -Verlauf sind auf entsprechende Unterschiede in der Konzentration isolierter oder nur schwach geclusterter Zwischengitteratome zurückzuführen. Es liegt zunächst nahe, als Ursache verschiedene Defekterzeugungsgeschwindigkeiten anzunehmen. Daher sollen hier zur Repräsentation der beiden betrachteten Verbindungsgruppen die Frenkelpaar-Erzeugungsgeschwindigkeiten im Metallatom-Teilgitter einer Magnesium- und einer Zirkon-Verbindung abgeschätzt werden.

Gemäß den Ausführungen am Ende des Abschnittes 1.1 wird für die Abschätzung die Formel (6)

$$K = \frac{2A \cdot \bar{E} \cdot \bar{\sigma}_{el} \cdot \phi_s}{3 \epsilon_{FP} (A + 1)^2}$$

verwendet. Für $3 \epsilon_{FP}$ kann bei MgO ein Wert von 25 eV gewählt werden (s. Abschnitt 1.1.1); für die Zr-Verbindung erscheint $3 \epsilon_{FP} \approx 35$ eV angemessen. Die den $\Delta a/a$ -Werten für MgO zugrunde liegenden Neutronenfluenzen beziehen sich auf Neutronen mit einer Energie > 1 MeV. Zur Abschätzung von K soll hier die Neutronenfluenz für $E > 0,1$ MeV verwendet werden; diese ist in thermischen Versuchsreaktoren etwa um den Faktor 3

größer als für $E > 1$ MeV. Im Hinblick auf das niedrige Atomgewicht von Mg kann die mittlere Neutronenenergie \bar{E} gleich der Ionisierungsschwelleenergie der Neutronen gesetzt werden, die mit 160 keV angenommen werden soll (s. Abschnitt 1.1.3). Der mittlere elastische Streuquerschnitt für Neutronen $\bar{\sigma}_{e1}$ ist dann für Mg mit 2,5 b anzunehmen. Bei den eigenen Untersuchungen an Zr-Verbindungen im Versuchsreaktor FR 2 (Karlsruhe) (s. Abschnitt 3) wurden Neutronenfluenzen für eine Neutronenenergie $> 0,1$ MeV gemessen. $\bar{\sigma}_{e1}$ für Zirkon liegt in diesem Fall bei etwa 5,0 b. Wegen des hohen Atomgewichts von Zr braucht die Ionisierungsschwelleenergie für den Neutronenstoß-Prozeß nicht mehr berücksichtigt zu werden, so daß

$$\bar{E} = \frac{1}{\phi_s} \cdot \int_{0,1}^{\infty} \frac{d\phi}{dE} E dE$$

gilt (s. Abschnitt 1.1); im FR 2 ist dann $\bar{E} = 0,9$ MeV.

Demnach ergeben sich für Mg- und Zr-Verbindungen im Metallatom-Teilgitter Frenkelpaar-Erzeugungsgeschwindigkeiten von $K=1,2 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \phi_s$ bzw. $2,8 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \phi_s$, $[\phi_s] = \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $[K] = \text{s}^{-1}$

Dieses Ergebnis zeigt, daß die unter Punkt 1 festgestellten Unterschiede im $\Delta a/a$ -Verlauf durch diese Abschätzung nicht erklärt werden können, weil die Unterschiede in den Frenkelpaar-Erzeugungsgeschwindigkeiten zu gering sind. Daher muß in zweiter Linie der Einfluß der Defekt-Struktur auf die Konzentration der Zwischengitteratome untersucht werden.

In dieser Beziehung können große Unterschiede im Volumen der einzelnen displacement spikes vorliegen. Das spike-Volumen ist der oberen Schwellenergie für die spike-Erzeugung etwa proportional. Da Metalle niedrigen Atomgewichtes sehr niedrige Schwellenergie-Werte aufweisen (s. Abschnitt 1.3.1), kann der Schluß gezogen werden, daß in mit leichten Atomen besetzten Gittern viel kleinere displacement spikes erzeugt werden als in denjenigen aus schweren Atomen. Dadurch liegen die Punktdefekte in leichtatomigen Gittern häufiger in isolierter Position vor und bilden kleinere Cluster. Wenn nun die $\Delta a/a$ -Sättigung mit der vollständigen Überdeckung des Probenvolumens mit displacement spikes oder mit den ihnen folgenden thermal spikes in Zusammenhang gebracht wird, kann gefolgert werden, daß die Sättigungs-Neutronenfluenz in schweratomigen Gittern kleiner sein muß als in leichtatomigen.

Damit ist noch nicht die Frage beantwortet, warum die $\Delta a/a$ -Sättigungswerte keinen entsprechenden Unterschied zeigen, so daß der $\Delta a/a$ -Anstieg mit der Neutronenfluenz in leichtatomigen Gittern viel kleiner ist als in schweratomigen. Hierzu muß angenommen werden, daß die Rekombination von Leerstellen und Zwischengitteratomen durch gegenseitige Überlappung von aufeinanderfolgenden Stoßkaskaden desto wahrscheinlicher ist, je gleichmäßiger die Punktdefekte in den Kaskaden verteilt sind, d.h. je größer der Anteil isolierter Defekte ist und je kleiner die sich bildenden

Defektcluster sind.

2.6.2 Röntgenreflexverbreiterung und makroskopische Volumenvergrößerung

Der Beginn der Röntgenreflexverbreiterung bei steigender Neutronenfluenz für MgO, Al₂O₃ und Mo zeigt, daß sich erst bei Sättigung des $\Delta a/a$ -Anstieges große geordnete Zwischengitteratom-Cluster bilden, in denen die Zwischengitteratome keine Gitterdehnung mehr, sondern eine weitreichende Gitterverzerrung verursachen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich in anderen Probenmaterialien derartige Defektcluster auch schon in einem früheren Stadium der Gitterdehnung unter Bestrahlung bilden. Offenbar stellen sie jedoch nicht die Ursache für die $\Delta a/a$ -Sättigung dar.

Der Verlauf der Konzentration isolierter oder schwach geclusterter Leerstellen nach Sättigung der Zwischengitteratom-Konzentration, die durch die $\Delta a/a$ -Sättigung angezeigt wird, ist im wesentlichen durch den weiteren Verlauf der makroskopischen Volumenvergrößerung mit steigender Neutronenfluenz wiedergegeben. Unter Bestrahlung bei etwa 100°C sättigt sich $\Delta V/V_{\text{makro}}$ bei einer Neutronenfluenz, die nur etwa um einen Faktor 2 größer ist als diejenige im $\Delta a/a$ -Maximum (MgO, Al₂O₃). Der Sättigungswert für $\Delta V/V_{\text{makro}}$ liegt nur um etwa 50% höher als derjenige für $\Delta V/V_{\text{Gitter}} = 3 \Delta a/a$ (MgO, Al₂O₃, TiC, ZrC). Diese Unterschiede erscheinen so gering, daß sie nicht auf die sehr verschiedene thermische Beweglichkeit der Zwischengitteratome und Leerstellen und deren

Auswirkung auf die Geschwindigkeit der Ausheilung isolierter Punktdefekte an Defektclustern zurückgeführt werden können. Sie scheinen vielmehr durch verschiedene Überlappungsvolumen des Zwischengitteratom- und Leerstellen-Bereiches in der "Schale" bzw. im Kern von displacement spikes bedingt zu sein. Möglicherweise entspricht die $\Delta a/a$ -Sättigung der vollständigen Schale-Schale-Überlappung, die $\Delta V/V_{\text{makro}}$ -Sättigung dagegen der vollständigen Schale-Kern-Überlappung im Probenvolumen.

2.6.3 Thermische Ausheilung der Gitterdefekte

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse von Versuchen zur thermischen Ausheilung der verschiedenen Gittereigenschaftsänderungen (Gitterdehnung $\Delta a/a$, makroskopische Volumenvergrößerung $\Delta V/V_{\text{makro}}$, Röntgenreflexverbreiterung, Versetzungsstruktur) ergibt ein wenig übersichtliches Bild. Die Versuchsergebnisse lassen sich daher nur in grob umrissenen Gruppen zusammenfassen.

Die $\Delta a/a$ -Erholung nach Bestrahlung bei etwa 100°C erfolgt für die hier betrachteten, zwischen 2000 und 2800°C schmelzenden Verbindungen (Al_2O_3 , SiC , BeO , MgO) bei ein-stündiger Glühung im Temperaturintervall zwischen $200 - 400^{\circ}\text{C}$ (untere Grenze) und $700 - 1100^{\circ}\text{C}$ (obere Grenze). Unter Bestrahlung erfolgt ein entsprechender Rückgang der $\Delta a/a$ -Werte bei Bestrahlungstemperaturen, die um etwa 200°C niedriger liegen. Der $\Delta a/a$ -Verlauf mit steigender Erholungstemperatur zeigt keine ausgeprägten Erholungsstufen. Maximale Erholungsgeschwindigkeiten deuten sich bei etwa 600 bzw. 800°C je

nachdem an, ob unter Bestrahlung große Defektcluster gebildet wurden oder nicht.

Die $\Delta a/a$ -Erholung beginnt wahrscheinlich in dem Temperaturbereich, in dem die Zwischengitteratome eine nennenswerte thermische Beweglichkeit erlangen. Dieser Bereich liegt nach den hier diskutierten Ergebnissen in der Umgebung von $0,2 T_M$ (T_M Schmelzpunkt in $^{\circ}K$). Der Abbau der Gitterdehnung durch die Zwischengitteratome erfolgt dann über verschiedene Prozesse, die sich mit steigender Erholungstemperatur überlappend aneinander anschließen: Rekombination isolierter Zwischengitteratome mit Leerstellen, Anlagerung an Zwischengitteratom-Cluster, Ordnung von Zwischengitteratom-Clustern unter Umlagerung von Zwischengitteratomen, Abbau von Zwischengitteratom-Clustern durch Anlagerung isolierter Leerstellen.

Der Anteil des zuletzt genannten Prozesses an der $\Delta a/a$ -Erholung scheint sich in manchen Fällen (BeO , MgO) durch eine etwas unscharfe abschließende Stufe von den übrigen Anteilen abzuheben. Diese Absonderung beruht dann wahrscheinlich darauf, daß die Leerstellen viel weniger beweglich sind als die Zwischengitteratome. Sie scheinen im Temperaturbereich in der Umgebung von etwa $0,35 T_M$ eine nennenswerte Beweglichkeit zu erlangen.

Diese Folge der Defektausheilungsprozesse entspricht einer mathematischen Darstellung des $\Delta a/a$ -Verlaufes als Funktion der Erholungstemperatur, in der die Zwischengitteratombewegungen mit einem kontinuierlichen "Spektrum" von thermischen Aktivierungsenergien beschrieben werden, das unterhalb der

Wanderungsenergie für isolierte Zwischengitteratome beginnt (entspr. der Rekombination mit dicht benachbarten Leerstellen) und mit der Wanderungsenergie für Leerstellen endet (entspr. etwa der Aktivierungsenergie für die Umordnung teilweise geordneter Zwischengitteratom-Cluster). Der Abschluß der $\Delta a/a$ -Erholung durch Bewegung isolierter Leerstellen im Gitter ist durch einen besonderen Term mit einer thermischen Aktivierungsenergie darzustellen, die gleich der Wanderungsenergie für Leerstellen ist. Dieser mathematische Ansatz würde dann der im Abschnitt 2.1 (BeO) erwähnten Darstellung für den zeitlichen Aufbau der Punktdefektkonzentration unter Bestrahlung entsprechen.

Oben wurde erwähnt, daß die $\Delta a/a$ -Erholung unter Bestrahlung oder bei Anwesenheit großer Zwischengitteratomcluster bei tieferen Temperaturen abläuft als nach Bestrahlung im clusterfreien Gitter. Diese Beobachtung kann darauf zurückgeführt werden, daß durch die erhöhte Bestrahlungstemperatur bzw. Neutronendosis der ordnende Umbau der größeren Zwischengitteratom-Cluster bereits unter Bestrahlung abläuft.

Ein ähnlicher Effekt für die Leerstellen-Cluster dürfte der Grund dafür sein, daß auch der Überschuß $\Delta V/V_{\text{makro}} - \Delta V/V_{\text{Gitter}}$ unter Bestrahlung schon bei niedrigeren Temperaturen absinkt als durch eine Erholungsglühung nach Bestrahlung. Bei erhöhter Bestrahlungstemperatur sammeln sich die Leerstellen von vornherein in größeren Clustern, in denen sie eine geringere Probenvolumenvergrößerung (je Leerstelle) verursachen als in kleinen Clustern. Die für die Vergrößerung der Leerstellen-Cluster charakteristische Aktivierungsenergie ist in diesem Fall etwa die Wanderungsenergie der durch Bestrahlung erzeugten isolierten Leerstellen.

Durch Glühung nach Bestrahlung erholt sich der Überschuß von $\Delta V/V_{\text{makro}}$ über $3 \Delta a/a = \Delta V/V_{\text{Gitter}}$ erst bei 1000 bis 1500°C (BeO, MgO, Al₂O₃). Dieser Überschuß ist durch Leerstellen in isolierter Position und kleinen Clustern gegeben, über denen das Gitter nicht zusammenbricht. Das gilt im wesentlichen auch für die bei Erholungsglühungen an MgO beobachtete Gitterschrumpfung ($\Delta a/a < 0$) oberhalb von 700°C, die sich zwischen 800 und 1500°C erholt. In diesem Fall spielt ab 700 - 800°C (ca. 0,35 T_M) die Wanderung isolierter Leerstellen eine entscheidende Rolle für die letzte Stufe der $\Delta a/a$ -Erholung, wenn im Gitter noch keine großen Zwischengitteratomcluster vorliegen. Dagegen findet die Erholung von $\Delta V/V_{\text{makro}}$ überwiegend durch voll-thermische Aktivierung der Leerstellendiffusion (Bildung und Wanderung von isolierten Leerstellen) bei einer Temperatur im Bereich um 0,5 T_M statt. Dabei kommt es zum gleichzeitigen Abbau von Leerstellen- und Zwischengitteratom-Clustern, der wahrscheinlich zum Teil durch auslöschende Reaktion unter Leerstellendiffusion zwischen beiden Cluster-Typen vor sich geht. Der Abbau der wesentlich größeren Zwischengitteratom-Cluster wird durch die Erholung der Röntgenreflexbreite und die elektronenmikroskopisch beobachtbare Vergrößerung der Versetzungsstruktur unter Abnahme der Versetzungsdichte nachgewiesen. Diese beiden Erholungsvorgänge laufen ebenfalls im Temperaturbereich von etwa 1000 - 1500°C ab (BeO, MgO).

Es erscheint bemerkenswert, daß sich nach Abschnitt 2.4 die Bestrahlungshärtung von hochschmelzenden Karbiden mittelschwerer Metalle zwar etwa in dem hier diskutierten $\Delta a/a$ -

Erholungstemperaturbereich erholt (durch 1 h-Glühungen zwischen 300 und 1000°C), aber zwei deutliche Erholungsstufen bei etwa 400 und 800°C zeigt. Das ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Bestrahlungshärtung nur durch die Defektcluster im Bereich der displacement spikes verursacht ist und daher nicht vom Ausheilungsverhalten der isolierten Punktdefekte abhängt. Das "Spektrum" der Erholungsprozesse ist dann weitgehend

1. auf Rekombinationsvorgänge durch Wanderung von Zwischengitteratomen innerhalb der einzelnen spike-Bereiche und
2. den Abbau von Zwischengitteratom-Clustern und die ordnende Kontraktion von Leerstellen-Clustern durch Wanderung von isolierten oder nur lose geclusterten Leerstellen beschränkt.

Abschließend läßt sich die allgemeine Feststellung machen, daß für die hier behandelte Gruppe von hochschmelzenden Verbindungen keine gegenseitige Verschiebung der Ausheilungstemperaturbereiche für die Gitterdefekte beobachtet wurde, die in systematischem Zusammenhang mit den verschiedenen Schmelzpunkten steht. Diese grundsätzlich zu erwartende Verschiebung wird durch den Einfluß der verschiedenen Atomgewichte und Gitterstrukturen auf die Defektstruktur und -ausheilung überdeckt. Der Einfluß der Gitterstruktur scheint sich besonders deutlich am Al_2O_3 zu zeigen, das hier mit dem niedrigsten Schmelzpunkt (2035°C) relativ sehr hoch liegende $\Delta a/a$ -Erholungstemperaturen erfordert. Al_2O_3 weist ein Kationen-Defektgitter auf, das die Einlagerung von isolierten Zwischengitteratomen stark begünstigt [29]. Andererseits wird die Bildung von

Defektclustern behindert, und die $\Delta a/a$ -Erholung erfolgt im wesentlichen durch eine Rückordnung isolierter Zwischengitteratome. Die geringe Neigung von Al_2O_3 zur Defektclusterbildung wird durch relativ niedrige Werte der Röntgenreflexverbreiterung und der überschüssigen äußeren Volumenvergrößerung ($\Delta V/V_{\text{makro}} - \Delta V/V_{\text{Gitter}}$) unter Bestrahlung bestätigt.

Wenn der Schmelzpunkt einer Probensubstanz viel niedriger liegt als für die hier behandelte Gruppe von Verbindungen, zeigt sich selbstverständlich eine deutliche Herabsetzung der Ausheilungstemperaturen für die Gitterdefekte. Das wird z.B. durch die Ergebnisse für LiF belegt.

3. Eigene Röntgen-Kristallstrukturuntersuchungen an neutronenbestrahlten Zirkon- und Uranverbindungen

Die in der Literatur vorliegenden Untersuchungsergebnisse über das Bestrahlungsverhalten keramischer Werkstoffe vermitteln in erster Linie eine befriedigende Kenntnis der Kristallgitterschäden in neutronenbestrahlten Leichtmetalloxyden. Die allgemeinen Aussagen über Erzeugung, Struktur und Ausheilung der Gitterdefekte beziehen sich dementsprechend vorwiegend auf leichtatomige, ionar gebundene Verbindungen.

Für die in diesem Abschnitt dargestellten eigenen Bestrahlungsversuche bot sich daher das Ziel an, 1. die Strahlenschäden im Gitter von Verbindungen schwererer Metalle und 2. den Einfluß kovalenter Gitterbindungen auf die Defektstruktur zu untersuchen. Sie sollten ferner 3. einen Vergleich der Gitterschäden durch schnelle Neutronen und durch Spaltfragmente ermöglichen und 4. zur Untersuchung bestrahlter keramischer Kernbrennstoffe führen.

Innerhalb dieses breiten Programmrahmens mußten sich die durchgeführten Versuche selbstverständlich auf einige Schwerpunkte beschränken. Das galt im besonderen für die Wahl der Proben-substanzen, die mit Rücksicht auf die kerntechnische Brauchbarkeit und chemische Verwandtschaft auf zwei Gruppen isotyper Verbindungen fiel: ZrO_2 , ZrN , ZrC und UO_2 , UN , UC .

Die in der Literatur vorliegenden Untersuchungsergebnisse über die im wesentlichen durch Spaltfragmente verursachten Strahlenschäden im Gitter keramischer Kernbrennstoffe sind viel weniger zahlreich als die Ergebnisse für nicht spaltbare keramische Materialien, die im Abschnitt 2 dargestellt wurden. Sie werden gemeinsam mit den eigenen experimentellen Untersuchungen an UN und UC im Abschnitt 3.4 behandelt.

3.1 Das fernbedienbare Röntgenstrahlengoniometer für die Untersuchung der Kristallgitterschäden in bestrahlten Proben

Die in dieser Arbeit enthaltenen eigenen Meßergebnisse wurden ausnahmslos durch Röntgenfeinstrukturanalyse gewonnen. Die für dieses Meßverfahren hier verwendete Versuchsanordnung, die speziell zur Untersuchung radioaktiver Proben aufgebaut wurde, soll bereits an dieser Stelle beschrieben werden, damit später nicht der Zusammenhang zwischen Bestrahlungsversuchsbedingungen und -ergebnissen unterbrochen wird.

Die Beschreibung gibt die charakteristischen Merkmale eines Zählrohr-Goniometers für Röntgenstrahlenbeugungs-Untersuchungen an hoch radioaktiven Proben wieder und weicht nur in technischen Einzelheiten von vergleichbaren Apparaturen ab [63, 64, 65]. Daneben sind in der Literatur auch Röntgenbeugungs-Film-aufnahmen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren beschrieben worden [66]. Die Brauchbarkeit dieses Verfahrens hängt - neben einer möglichst weit gehenden Verkleinerung der Probenmenge - entscheidend von der Auswahl des Filmmaterials ab, das eine stark selektive Empfindlichkeit für die Röntgen-Meßstrahlung einerseits und für die radioaktive Probenstrahlung andererseits aufweisen muß.

Zählrohr-Goniometer für Röntgenfeinstrukturuntersuchungen an neutronenbestrahlten Proben müssen im allgemeinen eine spezielle Umrüstung erfahren, weil die Proben radioaktiv sind und durch ihre β - γ -Eigenstrahlung Störimpulse im Röntgenzählrohr erzeugen können, deren Impulsrate um Größenordnungen

höher liegt als diejenige der Röntgen-Meßstrahlung. Die Unterdrückung dieser Störung durch elektronische Diskriminierung der Zählrohrimpulse ist meistens unzureichend. Vielmehr ist dafür Sorge zu tragen, daß die γ -Strahlung der Probe nicht zusammen mit den an der Probenoberfläche gebeugten Röntgenstrahlen auf das Zählrohr trifft und die Reflexe des Beugungsdiagrammes überdeckt. Daher wird meistens ein Monochromator-Kristall in den Strahlengang zwischen Probe und Zählrohr gebracht, der die Röntgenstrahlung umlenkt, bevor sie auf den Detektor trifft. Dieser befindet sich dann nicht mehr in einer Linie mit der an der Probe gebeugten Röntgenstrahlung, sondern unter einem Winkel zu ihr und kann daher durch eine entsprechende Bleiabschirmung gegen die sich geradlinig ausbreitende γ -Strahlung der Probe geschützt werden.

3.1.1 Aufbau der Anlage

Für den Aufbau der hier beschriebenen Apparatur wurde die erwähnte Umrüstung an einer Siemens-Feinstruktur-Anlage "Kristalloflex 4" vorgenommen. Als Röntgenstrahlenquelle diente eine Cu-Röhre, als Detektor ein Proportional-Zählrohr. Zur Röntgenstrahlenumlenkung wurde ein LiF-Monochromator gewählt, da dieser für die Cu- K_{α} -Strahlung einen fast doppelt so großen Glanzwinkel hat wie ein Quarz-Monochromator (für Cu- $K_{\alpha 1}$ ist $2\theta = 44,96^{\circ}$ an der (200)-Ebene von LiF gegenüber $2\theta = 26,8^{\circ}$ an der (10 $\bar{1}$ 1)-Ebene von Quarz). Die Abschirmung des Zählrohres gegen die γ -Strahlung

der Probe wird durch den größeren Winkel zwischen der an der Probe gebeugten Strahlung und der Achse des Zählrohres erleichtert.

Wesentlich beim Umbau des Gerätes war die Entscheidung, Detektor und Monochromator unverändert auf dem Goniometer umlaufen zu lassen und die erforderliche Zählrohr-Abschirmung unabhängig vom Goniometer abzustützen. Dadurch blieb die Genauigkeit des Gerätes uneingeschränkt erhalten.

Bild 9 zeigt die Anordnung der Anlage. Das Zählrohr-Goniometer und die Röntgenröhre sind getrennt vom Hochspannungserzeuger in einer aus Bleiwänden errichteten Zelle aufgebaut. Auf einem Beton-Fundament steht ein Stahltisch 1 und auf diesem wiederum das Goniometer 2. Neben der Zelle befinden sich der Hochspannungserzeuger 3 und der Meßschrank 4. Bestrahlte Proben werden nach dem Öffnen der Abschirm-Schiebetür 5 mit Hilfe des Kranes 6 in einem Abschirmbehälter 7 in die Zelle transportiert. Ein Dreibackenfutter 8 wird beim Öffnen der verschraubten Aluminiumkapseln benötigt, in denen sich die Proben während des Transportes befinden.

Die Bleiabschirmung der Zelle ist 10 cm dick und ausreichend für eine Spaltproduktaktivität von etwa 10 Ci. Das Aus- und Einladen der Proben und die Bedienungsarbeiten am Goniometer erfolgen mit Hilfe zweier Manipulatoren, die ebenso wie das in die Frontwand eingelassene Bleiglas-Fenster in Bild 9 angedeutet sind. Die Zelle ist so mit Kunststoffplatten

ausgelegt, daß keine für die Manipulatoren unerreichbaren Winkel vorhanden sind. Die Grundfläche der Zelle beträgt 1800 mm x 1300 mm. Die gesamte Anlage steht auf einer Fläche von etwa 4 m x 5 m. Wie Bild 9 erkennen läßt, wurde der Antrieb des auf dem Stahltisch aufgebauten Goniometers an die Außenwand der Zelle gelegt und ist mit ihm über eine starre Achse verbunden. Hierdurch können das Wechseln der Zahnräder zur Wahl der Winkelgeschwindigkeit und das Aufsetzen des Schrittschaltwerks wie beim normalen Goniometer in einfacher Weise erfolgen.

Die schwierigste Aufgabe beim Umbau des Goniometers war die Abschirmung des Zählrohres. Bild 10 zeigt den Bleimantel, der Detektor und Monochromator gleichzeitig umschließt. Er besteht aus zwei Teilen mit einer Masse von insgesamt etwa 20 kg. Der obere Teil kann zum Auswechseln des Zählrohres abgenommen werden. Die Stellschrauben zum Justieren des Monochromators befinden sich außerhalb der Abschirmung. Es wäre kaum möglich gewesen, das Goniometer mit diesem zusammen mit Zählrohr und Monochromator umlaufenden Gewicht zu belasten, ohne die Genauigkeit des Gerätes zu gefährden. Daher wurde die Abschirmung mit kugellagerten Rollen ausgestattet und läuft auf einer getrennt vom Goniometer abgestützten Stahlschiene um (Bild 10). Sie wird während des Betriebes vom Zählrohrträger mitgezogen, der nur die Reibung der Laufrollen überwinden muß, da die Abschirmung durch ein verschiebbares Gewicht ausbalanciert ist (Bild 11). Die Form der Zählrohrabschirmung wurde so

gewählt, daß der Arbeitsbereich des Goniometers möglichst wenig eingeschränkt wurde. Zählrohr und Monochromator können über einen Winkel von maximal $2\vartheta = -45^\circ$ bis $2\vartheta = 160^\circ$ bewegt werden.

Wegen der konzentrisch zum Goniometerkreis geführten Stahlschiene für die Abschirmung mußte das Goniometer unverrückbar aufgebaut werden. Daher entfiel die Möglichkeit, wie beim Seriengerät die Stellung von Röntgenröhre und Goniometer zueinander mit Hilfe eines am Goniometerfuß angebrachten Justierschlittens zu verändern. Diese Funktion wurde auf die Röntgenröhre übertragen, die in der waagerechten Haubenhalterung verschiebbar eingebaut wurde. Wie in Bild 10 angedeutet ist, wird die Röhre in der Halterung durch zwei Federn gegen eine zum Justieren verstellbare Schraube gedrückt. Nach dem Justieren wird die Röhre durch einen Spannring in ihrer Lage fixiert. Das Auswechseln der Röntgenröhre erfolgt durch eine Öffnung an der Rückwand der Zelle.

Als Probenträger dienen runde Scheiben von etwa 25 mm Durchmesser. Diese werden im Goniometer von einem speziell angefertigten, mit den verwendeten Ferngreifern bedienbaren Probenhalter aufgenommen, der in Bild 11 erkennbar ist. Er enthält einen aushebbaren Transporttrog für die Probe und einen durch Bajonettverschluß arretierbaren, gefederten Druckstempel, der die Probe an der zum Röntgenstrahlengang justierten Anlagefläche fixiert.

3.1.2 Messung, Auswertung, Genauigkeit

Die Röntgenfeinstrukturmessung wird für jede Probe durch die Aufnahme eines Übersichtdiagramms mit einer Zählrohr-Winkelgeschwindigkeit von etwa $1^\circ/\text{min}$ eingeleitet. Aus diesem Diagramm lassen sich die Winkelintervalle entnehmen, in denen die zur Bestimmung der Gitterkonstanten und der Gitterverzerrung (aus der Reflexverbreiterung) geeigneten Einzelreflexe liegen. Im allgemeinen handelt es sich um 2 bis 3 Reflexe, unter denen sich derjenige mit dem größten erfaßbaren Glanzwinkel befindet. Der genaue Verlauf des Intensitätsprofils dieser Reflexe über dem Untergrund der radioaktiven Strahlung der Probe wird anschließend durch Impulzzählung bei diskontinuierlichem Winkelvorschub mit einem elektrisch gesteuerten Schrittschaltwerk ermittelt.

Die sich überlappenden Reflexe des zur Messung verwendeten Cu- K_α -Dubletts werden durch Auflösung der Intensitätskurve gemäß dem Ansatz $J(\vartheta) = J_1(\vartheta_1) + K_{21} J_1(\vartheta_1 - \Delta_{12} \vartheta)$ getrennt, in dem J_1 die differentielle Intensität des $K_{\alpha 1}$ -Reflexes bedeutet, K_{21} das durch Eichmessungen bestimmte Verhältnis der Gesamtintensität des $K_{\alpha 2}$ -Reflexes zu der des $K_{\alpha 1}$ -Reflexes und $\Delta_{12} \vartheta_1$ den Winkelabstand beider Reflexe. Die entsprechende zeichnerische Auswertung nimmt ihren Anfang mit der etwas unsicheren, aber wenig kritischen Ermittlung des Winkels ϑ_{10} , für den $J(\vartheta_{10}) = 0$ und $J(\vartheta) > 0$ für $\vartheta > \vartheta_{10}$ ist.

Bild 12 und 13 zeigen als Beispiel den (533)-Reflex einer unbestrahlten und einer bestrahlten massiven UO_2 -Probe (Abbrand etwa 7700 MWd/t, Spaltproduktaktivität etwa 3 Ci) im Übersichtsdiagramm bzw. im durch Impulzzählung ermittelten genauen Intensitätsprofil, aus dem die zur weiteren Auswertung herangezogene $K_{\alpha 1}$ -Komponente durch die oben erwähnte Korrektur abgetrennt wurde.

Aus den an den Röntgenreflexen gemessenen Beugungswinkeln 2ϑ lassen sich über die Beziehung $2 \sin \vartheta = \lambda/d$ die entsprechenden Kristallgitterebenen-Abstände d berechnen (λ ist die verwendete Röntgenwellenlänge), aus denen sich nach bekannten Formeln die gesuchte Gitterkonstante a ergibt. Eine kritische Betrachtung des Auswertungsverfahrens und der an unbestrahlten Proben gemessenen Gitterkonstanten-Werte zeigt übereinstimmend, daß der maximale relative Fehler der Gitterkonstantenbestimmung an kubisch kristallisierenden Substanzen ohne Verwendung einer Vergleichssubstanz genau bekannter Gitterkonstante $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ beträgt. Bei vergleichenden Gitterkonstantenmessungen, die bei der Verfolgung von Bestrahlungseffekten im allgemeinen durch abwechselnde Aufnahmen an gleichartigen unbestrahlten und bestrahlten Proben gegeben sind, liegt der relative Meßfehler nur bei $\pm 1,5 \cdot 10^{-4}$.

Da hier ein Vergleich der Röntgenreflexverbreiterung zwischen den verschiedenen Probensubstanzen erforderlich war, wurde die scheinbare Gitterverzerrung η über die bekannte Beziehung $\eta = \beta / \tan \vartheta$ berechnet, in der β die Vergrößerung der Röntgen-

reflex-Halbwertsbreite (bezüglich des Glanzwinkels θ) gegenüber Vergleichsproben mit praktisch fehlerfreier Kristallstruktur bedeutet. Die Fehlergrenze für die angegebenen η -Werte liegt bei $\pm 20\%$ relativer Abweichung. Eine wesentliche Reflexverbreiterung durch Kristallitfragmentation unter Bestrahlung wurde nach den hier gewählten niedrigen Neutronenfluenzen für die bestrahlten Zirkon-Verbindungen als ausgeschlossen angesehen. Für die bestrahlten Uran-Verbindungen wurde diese Möglichkeit durch eine geeignete Analyse der Reflexverbreiterung besonders geprüft. Das Ergebnis dieser Prüfung ist in Abschnitt 3.4.1.4 enthalten.

3.2 Bestrahlungsversuchsbedingungen

Als Kernbrennstoffproben wurden meistens Pulver aus natürlichem, fast stöchiometrischem UC (4,83 Gew.-% C, 0,03 Gew.-% N, $a = 4,960 \pm 0,001 \text{ \AA}$) und UN (5,52 Gew.-% N, 0,04 Gew.-% C, $a = 4,889 \pm 0,001 \text{ \AA}$) verwendet. Nur in wenigen Fällen kamen zur Erzielung relativ hoher Spaltungs-dichten angereicherte Proben mit 8% U 235 zum Einsatz. Die angereicherten UN-Proben stimmten mit den oben angegebenen Daten für natürliches UN überein. Dagegen wiesen die ange-reicherten UC-Proben einen überstöchiometrischen C-Gehalt von etwa 4,9 Gew.-% auf; die Gitterkonstante betrug $a = 4,960 \text{ \AA}$. An UO_2 -Proben wurden keine eigenen Versuche durchgeführt, weil in dem hier untersuchten Spaltungs-dichte-Bereich zuverlässige Literaturergebnisse aus Be-strahlungsversuchen an UO_2 zur Verfügung standen. Die nicht spaltbaren Proben bestanden aus handelsüblichen ZrC-, ZrN- und ZrO_2 (mit 4,8% CaO kubisch stabilisiert) -Pulvern mit Gitterkonstanten $a = 4,692, 4,575$ bzw. $5,111 \pm 0,001 \text{ \AA}$.

Die Pulverproben wurden in Mengen von je 0,05 - 0,2 g in entsprechend sehr flache Näpfchen aus Aluminium, Titan oder Molybdän mit 15 mm Innendurchmesser gepreßt. Zur Be-strahlung im Reaktor FR 2 (Kernforschungszentrum Karlsruhe) wurden die scheibenförmigen Probenträger unter Helium in Aluminiumkapseln eingeschweißt. Die Bestrahlungstemperaturen lagen unterhalb 150°C .

Die Uranverbindungen wurden meistens in einem thermischen Neutronenfluß von $2 \cdot 10^{13}$ n/cm²·s bestrahlt; der schnelle Neutronenfluß (E > 100 keV) betrug etwa $7 \cdot 10^{11}$ n/cm²·s. Die Proben wurden mit solchen aus den entsprechenden Zirkonverbindungen (UC mit ZrC, UN mit ZrN, UO₂ mit ZrO₂, UO₂ wurde nicht ausgewertet) so gepaart, daß sich die Probenoberflächen während der Bestrahlung mit 0,2 mm Abstand (durch einen Al-Zwischenring) gegenüberlagen. Auf diese Weise wurde auch eine maximal 10 µm dicke Schicht (entspr. Reichweite der Spaltfragmente) unter der Probenoberfläche der Zirkonverbindungen mit Spaltfragmenten bestrahlt; der Spaltfragment"fluß" durch die Probenoberfläche betrug etwa $5 \cdot 10^8$ ff/cm²·s. Die für die Bestrahlungsversuche gewählten Neutronenfluenzen entsprachen in den Uranverbindungen Spaltungsdichten von $7 \cdot 10^{15}$ bis $1,3 \cdot 10^{19}$ f/cm³. In einigen Fällen wurden für einzelne UC- und UN-Proben durch Bestrahlung in höheren thermischen Neutronenflüssen von 5 bis $9 \cdot 10^{13}$ n/cm²·s und/oder Verwendung von angereichertem Material mit 8% U 235 Spaltungsdichten bis zu etwa $6 \cdot 10^{20}$ f/cm³ erreicht.

Zur Untersuchung der durch Neutronenbestrahlung verursachten Gitterschäden wurden Proben aus den Zirkonverbindungen einzeln bestrahlt. In diesen Fällen betrug der schnelle und thermische Neutronenfluß $4 \cdot 10^{12}$ n/cm²·s (E > 100 keV) bzw. $9 \cdot 10^{13}$ n/cm²·s. Die gewählten schnellen Neutronenfluenzen lagen bei $6 \cdot 10^{18}$, $1,3 \cdot 10^{19}$ und $2,5 \cdot 10^{19}$ n/cm².

Zur Verfolgung der thermischen Erholung der Gitterschäden in den Uran- und Zirkonverbindungen wurden die bestrahlten Proben zum Teil, bei 200°C beginnend, im Abstand von 100°C je 2 Stunden lang im Hochvakuum geglüht.

3.3 Versuchsergebnisse für ZrC, ZrN, ZrO₂

3.3.1 Gitterschäden nach Neutronenbestrahlung

3.3.1.1 Verlauf der Gitterdehnung $\Delta a/a$ und der scheinbaren Gitterverzerrung η

In Bild 14 sind die Änderung der Gitterkonstanten und die scheinbare Gitterverzerrung von ZrC, ZrN und ZrO₂ durch Neutronenbestrahlung in Abhängigkeit von der schnellen Neutronenfluenz dargestellt. Dieses Verfahren erscheint berechtigt, weil auch in dem relativ weichen Neutronenspektrum des FR 2 mit hohem Anteil thermischer Neutronen die durch ($n_{\text{thermisch}}, \gamma$)-Reaktionen übertragene Rückstoßenergie für alle Gitteratome mindestens um den Faktor 100 niedriger liegt als die Translationsenergie auf Grund elastischer Neutronenstöße. Das aus Bild 14 zu entnehmende Ergebnis, daß die relative Gitterkonstantenvergrößerung für ZrN keinen wesentlich schnelleren Anfangsanstieg mit der Neutronenfluenz zeigt als für ZrC und ZrO₂, berechtigt zu der Annahme, daß auch die Rückstoßenergie der relativ häufigen N^{14} ($n_{\text{thermisch}}, p$) C^{14} -Reaktion einen vernachlässigbar geringen Anteil an der Defekterzeugung im Zr-Teilgitter hat. Diese Annahme ist durch die hohe Ionisierungswirkung des Rückstoß-C-Atoms, die nur einen geringen Anteil der Rückstoßenergie zur Übertragung in Atomstößen übrig läßt, und durch die relativ schlechte Stoßenergieübertragung auf die schweren Zr-Atome zu deuten.

Aus Bild 14 läßt sich im einzelnen entnehmen, daß die Gitterkonstantenvergrößerung $\Delta a/a$ für alle drei Zirkonverbindungen nach einer Neutronenfluenz von $2,5 \cdot 10^{19}$ n/cm² weitgehend gesättigt erscheint. Die $\Delta a/a$ -Sättigungswerte nehmen in der Reihenfolge ZrO₂, ZrN, ZrC zu und dürften etwa $1 \cdot 10^{-3}$, $3,5 \cdot 10^{-3}$ bzw. $5,5 \cdot 10^{-3}$ betragen. Lokale Gitterverzerrungen durch die Bestrahlung sind in ZrO₂ bis $2,5 \cdot 10^{19}$ n/cm² nicht sicher nachweisbar. Dagegen ergibt sich für ZrN und ZrC von $6 \cdot 10^{18}$ n/cm² an eine sehr deutliche Verbreiterung der Röntgenreflexe +).

3.3.1.2 Displacement spike-Überlappungsvolumen

Damit erfährt an erster Stelle die im Abschnitt 2.6.1 formulierte Vermutung eine Bestätigung, daß sich in Verbindungen mit mittelschweren Metallatomen die Gitteraufweitung durch Neutronenbestrahlung bei viel niedrigeren Neutronenfluenzen sättigt als in leichtatomigen Verbindungen, die eine $\Delta a/a$ -Sättigung erst nach einigen 10^{20} n/cm² zeigten. Dieser Unterschied wurde im Abschnitt 2.6.1 auf die Bildung von displacement spikes zurückgeführt. Dementsprechend soll der $\Delta a/a$ -Sättigungsverlauf hier durch eine Belegung des Probenvolumens mit

+) Neueste Messungen nach $5,5 \cdot 10^{19}$ n/cm² ergaben $\Delta a/a$ -Werte, die von den geschätzten Sättigungswerten relativ um 0 bis + 20% abwichen. Die hier verwendeten Sättigungswert-Verhältnisse dürften demnach einen maximalen relativen Fehler von 20% aufweisen. Die bestrahlungsbedingte Gitterverzerrung in ZrC und ZrN war nach $5,5 \cdot 10^{19}$ n/cm² zum größten Teil wieder abgebaut. ZrO₂ zeigte keine wesentliche Gitterverzerrung.

displacement spikes beschrieben werden, die schließlich zur Überlappung der einzelnen spike-Volumenbereiche führt.

Wie in Abschnitt 1.3.4 erwähnt, wird dann die Konzentration überlappungsfreier displacement spikes durch die Gleichung (26) beschrieben:

$$C = (1/v) [1 - \exp(-K_{d.sp.} \cdot v \cdot t)] \quad (26)$$

C ist die spike-Konzentration in cm^{-3} , v das scheinbare spike-Volumen in cm^3 , $K_{d.sp.}$ die spike-Erzeugungsgeschwindigkeit in $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Diese Gleichung kann in die Form

$$C = (1/v) [1 - \exp(-v^* \cdot \bar{\Sigma} \cdot \phi \cdot t)]$$

gebracht werden, in der v^* die Summe der spike-Volumina je Neutronenstoß, $\bar{\Sigma}$ der mittlere makroskopische Wirkungsquerschnitt für Neutronenstöße mit Zr-Atomen in cm^2/cm^3 und ϕ der schnelle Neutronenfluß ist. Aus $\bar{\sigma}_{e1} = 5 \text{ b}$ im schnellen Neutronenfluß des FR 2 ergibt sich für ZrC, ZrN und ZrO_2 $\bar{\Sigma} = 0,195/\text{cm}$, $0,205/\text{cm}$ bzw. $0,15/\text{cm}$.

Die Halbwertsneutronenfluenz ist dann $(\phi \cdot t)_{1/2} = \ln 2 / v^* \cdot \bar{\Sigma}$. Daraus ergibt sich $v^* = \ln 2 / \bar{\Sigma} \cdot (\phi \cdot t)_{1/2}$. Mit den aus Bild 14 zu entnehmenden $\Delta a/a$ -Halbwerts-Neutronenfluenzen errechnet sich für ZrC und ZrN $v^* \approx 1,0 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ und für ZrO_2 $v^* \approx 3,1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$. Da im Zr-Teilgitter dieser Verbindungen nur mit etwa 500 Frenkelpaaren je Neutronenstoß zu rechnen ist (s. Abschnitt 2.6.1), liegen diese v^* -Werte mindestens um eine dezimale Größenordnung höher als das

Volumen der erzeugten displacement spikes. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß der Sättigungsverlauf der Gitteraufweitung bzw. die zugrundeliegende Einstellung einer stationären Gitterdefektstruktur der spike-Belegung des Probenvolumens bis zur Überlappung der thermal spikes entspricht, die durch den Zusammenbruch der displacement spikes entstehen und sich weit über deren Volumen hinaus ausbreiten. Wenn zur Festlegung des thermal spike-Volumens eine mittlere thermische Energie von 1eV je Atom im spike-Bereich angenommen wird, und wenn die mittlere Energieübertragung von etwa 20 keV je Neutronenstoß im Zr-Teilgitter vollständig in displacement spikes umgesetzt wird, ergibt sich ein v^* thermal spikes von $5-7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3$.

Man muß sich jedoch der Tatsache bewußt bleiben, daß v^* nur ein scheinbares Volumen ist, das die Wirksamkeit der thermal spikes bei der Einstellung einer stationären Gitterdefektstruktur beschreibt. Diese Wirksamkeit ist nicht nur durch die Größe sondern auch durch die Dauer der thermal spikes bedingt, die in engem Zusammenhang mit der thermischen Leitfähigkeit der Probensubstanzen stehen dürfte. Der Unterschied der v^* -Werte für ZrC, ZrN und ZrO₂ ist möglicherweise auf die viel schlechtere Wärmeleitfähigkeit in ZrO₂ zurückzuführen. Eine genauere quantitative Betrachtung der Verhältnisse ist hier nicht möglich, weil sie eine Trennung der Wärmeableitung aus den thermal spikes durch Phononen und durch Elektronen erfordern würde.

3.3.1.3 Spezifische Gitteraufweitung

Neben dem scheinbaren spike-Volumen v^* liefern die $\Delta a/a$ -Kurven noch eine weitere Information durch die $\Delta a/a$ -Sättigungswerte. Für diese gilt $(\Delta a/a)_{\text{sätt.}} = C_{\text{sätt.}} \cdot \frac{1}{3} \overline{\Delta V}$, wenn $\overline{\Delta V}$ die mittlere Probenvolumenvergrößerung je displacement spike ist (in cm^3). Nach Gleichung 26 ist $C_{\text{sätt.}} = 1/v$. Unter Annahme einer gleichen mittleren Anzahl von displacement spikes je Neutronenstoß in den drei Zr-Verbindungen ist $1/v$ proportional $1/v^*$. Dann gilt

$$(\Delta a/a)_{\text{sätt.}} = \text{const.} \cdot \overline{\Delta V}/v^*$$

Mit den Werten $(\Delta a/a)_{\text{sätt.}} = 5,5 \cdot 10^{-3}$, $3,5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-3}$ und $v^* = 1,0 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$, $1,0 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$, $3,1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ für ZrC, ZrN bzw. ZrO_2 ergibt sich für die drei Verbindungen ein $\overline{\Delta V}$ -Verhältnis von 5,5:3,5:3,1. Da nur das Verhältnis der relativen Volumenänderungen $\overline{\Delta V}$ eine sinnvolle Aussage über die Gitterdefektstruktur gestattet, sind die $\overline{\Delta V}$ -Verhältniszahlen noch durch das jeweilige Atomvolumen (im Zr-Teilgitter, Gitterkonstanten s. Abschnitt 3.2) zu dividieren. Das $\overline{\Delta V}$ -Verhältnis für ZrC, ZrN und ZrO_2 ist dann 2,3 : 1,5 : 1.

Dieser Unterschied im zusätzlichen Volumenbedarf der Gitterdefekte je Neutronenstoß in den drei Zr-Verbindungen ist sicher nicht auf verschiedene Frenkelpaar-Erzeugungsraten zurückzuführen, weil mit etwa gleicher Stoßenergieübertragung (mindestens für ZrC und ZrN) und sogar mit in Richtung

$ZrO_2 \rightarrow ZrN \rightarrow ZrC$ (Richtung zunehmenden Anteiles kovalenter Bindung) zunehmender Schwellenergie für die Verlagerung von Gitteratomen zu rechnen ist (s. Abschnitt 1.1.1).

Der Anstieg der $\bar{\delta V}$ - Werte beim Übergang von überwiegend ionarer zu überwiegend kovalenter Gitterbindung ($ZrO_2 \rightarrow ZrN \rightarrow ZrC$) kann vielmehr in folgender Weise gedeutet werden: Auf ionare Punktdefekte wirken Coulomb - Kräfte als relativ weit reichender Antrieb zur Rekombination von Zwischengitterionen und Leerstellen und zur Bildung geordneter Defektcluster. Diese Cluster dürften dann bereits elektroneutral kombinierte Kation-Anion-(z.B. ZrO_2^-) Cluster sein. In diesen weitgehend geordneten Clustern (zu denen im weiteren Sinne auch die mit Leerstellen rekombinierten Zwischengitterionen zu rechnen sind) ist die Gitteraufweitung je Zwischengitterion geringer als in weniger geordneten Zwischengitteratom-Clustern, wie sie in einem überwiegend kovalent gebundenen Gitter zu vermuten sind, in denen ordnende Kräfte nur mit viel geringerer Reichweite wirken.

Neben dem verschiedenen Ordnungsgrad der Defektcluster kann auch der Volumenbedarf der einzelnen Punktdefekte eine Rolle spielen. Der Radius eines Zr-Atoms ist wesentlich größer als derjenige eines Zr^{4+} -Ions (1,60 Å gegenüber 0,79 Å). Dieser Unterschied kann ebenfalls zu einer größeren Gitteraufweitung durch Zwischengitteratome in kovalent gebundenen Gittern als durch Zwischengitterionen in ionar gebundenen Gittern führen.

Zu diesen Betrachtungen muß einschränkend vermerkt werden, daß auch der weniger dichte und in den Oktaederlücken unbesetzte Bau des Zr-Teilgitters im ZrO_2 zu der Verminderung der Gitteraufweitung durch Strahlenschäden im Vergleich zu ZrN und ZrC beitragen kann. Für den Vergleich zwischen ZrN und ZrC gilt jedoch keine entsprechende Einschränkung.

Die in Bild 14 dargestellte scheinbare Gitterverzerrung durch Neutronenbestrahlung ergibt im wesentlichen eine zusätzliche Bestätigung der vorangehenden Ausführungen: Die Erzeugung von Gitterdefekten, die zur Gitteraufweitung führen, beinhaltet von vornherein die Bildung von Defektclustern. Diese lassen sich in ZrC und ZrN deutlich durch die lokalen Gitterverzerrungen am Rande der Cluster nachweisen. In ZrO_2 machen sich bis zu einer Neutronenfluenz von $2,5 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$ keine Gitterverzerrungen bemerkbar. Dieser Unterschied entspricht in großen Zügen der Staffelung der $\overline{\delta V}$ -Werte. Seine Größe läßt jedoch vermuten, daß die Gitteraufweitung in ZrO_2 viel stärker als in ZrC und ZrN durch isolierte Punktdefekte mitbestimmt ist.

3.3.1.4 Thermische Ausheilung der Gitterdehnung nach Bestrahlung

In Bild 15 ist der Verlauf der $\Delta a/a$ -Erholung in ZrC, ZrN und ZrO_2 durch stufenweise Glühung nach Bestrahlung dargestellt. Die Erholungskurven zeigen in der Reihenfolge ZrO_2 ,

ZrN, ZrC eine gegenseitige Verschiebung zu höheren Temperaturen hin. Diese Verschiebung kann in direkten Zusammenhang mit der Staffelung der Schmelzpunkte der drei Zr-Verbindungen (2715°C , 2980°C bzw. 3540°C) gebracht werden und dürfte daher durch die verschiedene Beweglichkeit der ausheilenden Gitterdefekte bedingt sein. Mindestens für ZrO_2 und ZrN deutet sich eine Gliederung der Erholungskurven durch zwei Stufen an, deren größtes Gefälle bei etwa $0,2 T_M$ bzw. $0,3 T_M$ liegt. Entsprechende Stufen wurden bereits im Abschnitt 2.6.3 erwähnt und sinngemäß der Wanderung isolierter Zwischengitteratome bzw. isolierter Leerstellen mit abschließender Anlagerung an Zwischengitteratom-Cluster zugeordnet. Die $\Delta a/a$ -Erholung im Bereich zwischen den beiden Stufen ergibt sich wahrscheinlich durch Umordnung von Defektclustern.

Die Höhe der ersten $\Delta a/a$ -Erholungsstufe scheint in der Reihenfolge ZrO_2 , ZrN, ZrC abzunehmen. Das bedeutet, daß der relative Anteil isolierter Zwischengitteratome an der Gitteraufweitung in dieser Folge sinkt. Diese Deutung steht in Übereinstimmung mit dem früheren Schluß (s. Abschnitt 3.3.1.3), daß der Anstieg der Gitteraufweitung in der gleichen Reihenfolge wesentlich durch den abnehmenden Ordnungsgrad der Zwischengitteratom-Cluster bedingt ist. Dem entspricht auch die für ZrC beobachtete Ausweitung des ungestuften mittleren Bereiches der $\Delta a/a$ -Erholungskurve, der der Umordnung von Defektclustern zugeordnet wurde.

Die $\Delta a/a$ -Erholungskurve für ZrC läßt sich fast durch eine Gerade annähern. Ein derartiger Erholungsverlauf wurde auch für einige Leichtmetalloxyde angegeben (s. Abschnitt 2).

In diesem Fall waren nach Bestrahlung überhaupt keine größeren Defektcluster vorhanden, so daß zur Erholung der Gitteraufweitung die Bildung und Bewegung sehr kleiner Defektcluster erforderlich war, die zwangsläufig nur einen geringen Grad der Anpassung an die Gitterordnung aufweisen.

Die thermische Erholung der scheinbaren Gitterverzerrung in ZrC und ZrN ließ sich wegen großer Meßwertschwankungen nicht durch eine aussagekräftige Kurve darstellen. Es wurde jedoch festgestellt, daß die η -Erholung im gleichen Temperaturbereich wie die $\Delta a/a$ -Erholung abläuft und bei 800°C im wesentlichen beendet ist. Diese Beobachtung stützt die Vermutung, daß die lokalen Gitterverzerrungen in ZrC und ZrN hier überwiegend durch den geringen Ordnungsgrad der Defektcluster bedingt sind. Die Ausheilung findet daher im Zusammenhang mit dem ordnenden Umbau der Cluster statt. Eine Entspannung des Gitters durch die Auflösung von Defektclustern würde erst bei viel höheren Temperaturen ($>1000^\circ\text{C}$, s. Abschnitt 2) einsetzen.

3.3.2 Gitterschäden nach Spaltfragmentbestrahlung

Für die Ergebnisse nach Spaltfragmentbestrahlung von ZrC, ZrN und ZrO_2 wurde eine scheinbare Spaltungsdichte (in " f/cm^3 ") aus der Geometrie der Bestrahlungsanordnung

und unter Annahme einer Spaltfragment-Reichweite von 6-8 μm in den Zr-Verbindungen abgeschätzt. Die Auswertung der Röntgenreflexe war hier dadurch erschwert, daß die begrenzte Eindringtiefe der Spaltfragmente ein komplexes "Profil" von Gitterschäden über der Probentiefe ergibt. Dieses führt zu einem entsprechenden Röntgenreflex-Profil für die bestrahlten Proben, weil die Eindringtiefe der verwendeten Cu-K_α -Röntgenstrahlung mit derjenigen der Spaltfragmente etwa übereinstimmt.

Dieses Profil ist nur für ZrC erkennbar, weil es hier durch die großen $\Delta a/a$ -Werte stark gespreizt wird. Bild 16 zeigt als Beispiel den ZrC - (531) - Reflex nach $1,4 \cdot 10^{17} \text{ f/cm}^3$. Für ZrN und ZrO_2 führt das Profil nur zu einer scheinbaren Reflexverbreiterung, die die Ermittlung des $\Delta a/a$ -Anstieges mit der scheinbaren Spaltungsdichte unsicher und eine η -Bestimmung unmöglich macht. Die nach dem üblichen Auswertungsverfahren ermittelten $\Delta a/a$ -Sättigungswerte dürften jedoch zutreffend sein.

In Bild 17 sind die $\Delta a/a$ -Meßwerte nach Spaltfragment-Bestrahlung dargestellt. Die eingezeichneten Kurven stellen nur ordnende Hilfslinien dar, weil die Berechnung der scheinbaren Spaltungsdichte und der $\Delta a/a$ -Verlauf mit großen Unsicherheiten belastet sind. Hier sollen daher nur die $\Delta a/a$ -Sättigungswerte diskutiert werden.

Dazu ist zunächst zu erläutern, warum für ZrC zwei $\Delta a/a$ -Kurven, $(\text{ZrC})_1$ und $(\text{ZrC})_2$, eingetragen sind. Diese Kurven entsprechen

der Lage der mit 1 und 2 bezeichneten Intensitätsmaxima in den Röntgenreflexprofilen, für die in Bild 16 ein Beispiel wiedergegeben ist. Diese beiden Intensitätsmaxima haben bei allen Bestrahlungs- und Erholungsglühversuchen an ZrC-Proben die Eigenschaften eigenständiger, voneinander unabhängiger Röntgenreflexe gezeigt.

Zur Deutung dieser Beobachtung muß daran erinnert werden, daß die Energie von Spaltfragmenten zu Beginn ihrer Bahn überwiegend durch Ionisierungsprozesse in Wärmeenergie mit hoher Dichte (je Einheit der Bahnlänge) umgesetzt wird. Dadurch ergeben sich kurzzeitig hoch überhitzte zylindrische Zonen längs der Spaltfragmentbahnen, sogenannte thermal rods. Zum Ende der Spaltfragmentbahn hin zeigt die Energieumsetzung abnehmende Dichte und erfolgt in zunehmendem Maß durch Stoßprozesse. Es ist daher vorstellbar, daß in einseitig mit Spaltfragmenten bestrahlten Proben an der inneren Front der geschädigten Zone eine Schicht vorliegt, die durch displacement spikes geschädigt ist, aber nicht die simultane thermische Erholung durch die thermal rods zeigt. Von einer derartigen Schicht kann der Teilreflex 1 stammen. Die ihm zugrunde liegende Defektstruktur muß dann im wesentlichen mit derjenigen in neutronenbestrahlten Proben übereinstimmen. Der $(\Delta a/a)_1$ -Sättigungswert liegt mit $5,3 \cdot 10^{-3}$ tatsächlich sehr nahe bei dem früher nach Neutronenbestrahlung gemessenen Wert (ca. $5,5 \cdot 10^{-3}$); auch die thermische $(\Delta a/a)_1$ -Erholung nach Bestrahlung fällt mit der $\Delta a/a$ -Erholung nach Neutronenbestrahlung praktisch zusammen (Bild 18).

Der Teilreflex 2 stammt von demjenigen Bereich der geschädigten Zone, in dem sich displacement spikes und thermal rods etwa in homogener Verteilung überlagern. Die Defektstruktur ähnelt dann derjenigen in keramischen Kernbrennstoffen. Es soll angenommen werden, daß die Röntgenreflex - Intensitäten für ZrN und ZrO_2 überwiegend durch diesen Bereich bestimmt sind. Seine Gitteraufweitung im Sättigungszustand läßt sich dann nach Bild 17 für ZrC, ZrN und ZrO_2 etwa durch die $\Delta a/a$ -Werte $2,5 \cdot 10^{-3}$, $1,7 \cdot 10^{-3}$ bzw. $1,0 \cdot 10^{-3}$ beschreiben.

Diese Werte liegen für ZrC und ZrN viel niedriger als die $\Delta a/a$ -Sättigungswerte nach Neutronenbestrahlung, die vorzugsweise auf Gitterdefekte in Clustern relativ niedrigen Ordnungsgrades zurückgeführt wurden (s. Abschnitt 3.3.1.3). Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß der wesentliche zusätzliche Effekt der Spaltfragmentbestrahlung in einer simultanen thermischen Erholung der Gitterschäden durch die thermal rods besteht, die zu einer besseren Ordnung in den Defektclustern führt. Mit diesem Schluß stimmt die Beobachtung durchaus überein, daß für ZrO_2 die $\Delta a/a$ -Sättigungswerte nach Neutronen- und nach Spaltfragmentbestrahlung keinen erkennbaren Unterschied zeigen, weil für ZrO_2 auch nach Neutronenbestrahlung schon ein hoher Ordnungsgrad der Defektcluster vermutet wurde (s. Abschnitt 3.3.1.3).

Die Deutung der verringerten Gitteraufweitung bei Spaltfragment-Bestrahlung durch eine Änderung der Defektstruktur, nicht aber der Defektkonzentration wird durch die thermische $\Delta a/a$ -Erholung in spaltfragmentbestrahlten Proben bestätigt, die durch die Meßwerte in den Bildern 18, 19 und 20 gekennzeichnet ist. In ZrC und ZrN erfolgt die $\Delta a/a$ -Erholung durch Glühung nach Spaltfragment-Bestrahlung bei viel niedrigeren Temperaturen als nach Neutronenbestrahlung. Demnach ist das Schwergewicht der Erholung zur Wanderung isolierter Zwischengitteratome und sehr kleiner Defektcluster verlagert, weil der ordnende Umbau der größeren Defektcluster bereits während der Spaltfragment-Bestrahlung erfolgte. Wenn die Herabsetzung der Gitteraufweitung durch Spaltfragment-Bestrahlung gegenüber derjenigen durch Neutronenbestrahlung nur durch eine niedrigere Konzentration von Gitterdefekten bei gleicher Verteilung auf unveränderte Defekttypen verursacht wäre, dürfte sie nicht mit einer Verschiebung der thermischen $\Delta a/a$ -Erholung zu niedrigeren Temperaturen verbunden sein.

3.3.3 Folgerungen aus den Versuchsergebnissen

Zusammenfassend lassen sich aus den Untersuchungen an den drei Zr-Verbindungen die folgenden allgemeinen Schlüsse ziehen:

Die Erzeugung von Strahlenschäden in Gittern, die mittelschwere Atome enthalten, ist vorwiegend durch displacement

spikes bedingt. Das gilt im besonderen für die Defektstrukturen bei der Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen Defekterzeugung und -ausheilung. Diese werden im Zusammenhang mit der Wärmeableitung aus den thermal spikes möglicherweise auch durch die Wärmeleitfähigkeit des bestrahlten Materials beeinflusst.

Ionare Gitterbindung begünstigt die Bildung geordneter Defektcluster. In kovalent gebundenen Gittern bilden sich unter Neutronenbestrahlung Defektcluster geringeren Ordnungsgrades.

Bei der Erzeugung von Gitterschäden durch Spaltfragmente ergibt sich ein simultaner Erholungseffekt durch lokale Überhitzung in der Umgebung der Spaltfragmentbahnen (thermal rods). Dieser kann den Ordnungszustand in den Defektclustern verbessern.

Bei der thermischen Ausheilung von Gitterschäden nach Bestrahlung steht die Lage der Erholungstemperaturintervalle in engem Zusammenhang mit dem Schmelzpunkt der Probensubstanzen.

3.4 Versuchsergebnisse für UC, UN (unter Vergleich mit UO_2)

3.4.1 Gitterschäden nach Bestrahlung

3.4.1.1 Verlauf der Gitterdehnung $\Delta a/a$ und der scheinbaren Gitterverzerrung η

Bild 21 zeigt die Änderung der Gitterkonstanten und die scheinbare Gitterverzerrung von UC und UN in Abhängigkeit von der Spaltungsdichte. Die Gitterdefekterzeugungsrate durch Stöße schneller Neutronen und (n, γ) -Rückstöße sowie durch $N 14$ (n_{th}, p) $C 14$ -Rückstöße in UN lag größenordnungsmäßig um Faktoren $10^3 - 10^5$ niedriger als die Defekterzeugungsrate durch Spaltfragmente.

Die Gitterkonstanten-Änderung $\Delta a/a$ stimmt für niedrige Spaltungsdichten im wesentlichen mit früheren Messungen anderer Autoren an UC und UN bis zu etwa $1,5 \cdot 10^{17} f/cm^3$ überein [67, 68, 69]. Nach den Ergebnissen dieser Messungen stieg die Gitterkonstante etwa proportional mit der Spaltungsdichte bis $1 \cdot 10^{16} f/cm^3$ um $0,8 \cdot 10^{-3}$ an. Bei höheren Spaltungsdichten wurde der Anstieg schwächer und schien bei $1 - 5 \cdot 10^{17} f/cm^3$ zur Sättigung der Gitterkonstantenvergrößerung $\Delta a/a$ zu führen. Der Sättigungswert betrug für UC etwa $1,5 \cdot 10^{-3}$ und schien für UN etwas höher zu liegen.

Wie aus Bild 21 zu entnehmen ist, erreichte bei den in diesem Bericht beschriebenen Bestrahlungsversuchen UC bei etwa $1 \cdot 10^{17} f/cm^3$ einen $\Delta a/a$ -Sättigungswert von $1,5 \cdot 10^{-3}$. Die Gitterkonstantenvergrößerung von UN sättigte sich dagegen erst

nach etwa $5 \cdot 10^{17} \text{ f/cm}^3$ bei $\Delta a/a \approx 2,0 \cdot 10^{-3}$. Sie fiel dann im Intervall von $1 - 4 \cdot 10^{18} \text{ f/cm}^3$ wieder auf null ab und ging bei höheren Spaltungsdichten sogar vorübergehend in eine negative Gitterkonstantenänderung über. Bild 21 zeigt, daß die an UN beobachtete Sättigung und der folgende Wiederabfall von $\Delta a/a$ mit einer starken Erhöhung der scheinbaren Gitterverzerrung η verbunden sind, die bei höheren Spaltungsdichten wieder auf einen wesentlich geringeren Betrag zurückgeht.

Die an UC gemessenen $\Delta a/a$ -Werte in Bild 21 zeigen im Spaltungsdichte-Intervall von etwa $5 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{18} \text{ f/cm}^3$ eine relativ starke Streuung zwischen $1,15 \cdot 10^{-3}$ und $1,55 \cdot 10^{-3}$, so daß die Frage offen bleibt, ob auch für UC nach Sättigung ein Wiederabfall von $\Delta a/a$ eintritt. Dieser wäre dann jedenfalls viel kleiner als der an UN beobachtete $\Delta a/a$ -Abfall. Andere Autoren scheinen für UC bei etwa $3 \cdot 10^{18} \text{ f/cm}^3$ keinen Wiederabfall von $\Delta a/a$ gefunden zu haben [66,70]. Oberhalb von $7 \cdot 10^{18} \text{ f/cm}^3$ ergab sich hier für UC ein erneuter $\Delta a/a$ -Anstieg, der in den Meßergebnissen anderer Autoren keine Parallele findet [66,70]. Er führte zu einer endgültigen Sättigung der Gitterkonstantenvergrößerung bei $\Delta a/a \approx 4,5 \cdot 10^{-3}$ nach etwa $3 \cdot 10^{19} \text{ f/cm}^3$; anschließend folgte ein langsamer Wiederabfall von $\Delta a/a$.

Die scheinbare Gitterverzerrung η stieg für UC mit steigender Spaltungsdichte bis zum Auftreten dieses $\Delta a/a$ -Maximums kontinuierlich an (Bild 21). Bei höheren Spaltungsdichten erfolgte ein Rückgang der bestrahlungsbedingten Gitterverzerrung. Der stärkste η -Anstieg lag etwa zwischen $1 \cdot 10^{17}$ und $2 \cdot 10^{18} \text{ f/cm}^3$.

Hierzu kann aus der Literatur entnommen werden, daß zwischen $3 \cdot 10^{18}$ und $1 \cdot 10^{19} \text{f/cm}^3$ ein Anstieg der Röntgenreflexbreiten beobachtet wurde [66,70]. Oberhalb von $1 \cdot 10^{19} \text{f/cm}^3$ ergab sich teils ein Rückgang [66], teils eine weitere Zunahme der Gitterverzerrung [70].

Bild 22 zeigt zum Vergleich die Änderung der Gitterkonstanten von UO_2 in Abhängigkeit von der Spaltungsdichte [71]. Eine zusammenfassende Betrachtung der in der Literatur vorliegenden Ergebnisse von Untersuchungen über Gitterschäden in UO_2 nach Neutronenbestrahlung bei tiefen Temperaturen (meistens unterhalb 100°C) ergibt folgendes: $\Delta a/a$ erreicht bereits zwischen 10^{16} und 10^{17}f/cm^3 einen Sättigungswert von maximal nur $1,0 \cdot 10^{-3}$ [71, 72, 73]. Während in einigen Versuchsreihen [72, 73] über einen breiten Bereich der Spaltungsdichte - nach [72] bis oberhalb $5 \cdot 10^{20} \text{f/cm}^3$ - $\Delta a/a$ -Sättigungswerte von etwa $1,0 \cdot 10^{-3}$ beobachtet wurden, ergaben andere schon bei etwa 10^{17}f/cm^3 einen Wiederabfall auf $\Delta a/a = 0,5 \cdot 0,6 \cdot 10^{-3}$ (Bild 22, [71]) bzw. bei $2-3 \cdot 10^{18} \text{f/cm}^3$ $\Delta a/a$ -Werte von nur $0,2-0,5 \cdot 10^{-3}$ [74, 75]. Im ersten Fall erschienen die Röntgenreflexe nur geringfügig, im letzteren dagegen stark verbreitert.

Der Beginn deutlich nachweisbarer Röntgenreflexverbreiterung mit steigender Spaltungsdichte dürfte für UO_2 bei etwa $1 \cdot 10^{17} \text{f/cm}^3$ liegen [71, 76]. Das Auftreten der Reflexverbreiterung ist möglicherweise im wesentlichen auf das

Spaltungsdichte-Intervall beschränkt, in dem ein Wiederabfall der Gitterkonstanten-Änderung $\Delta a/a$ erfolgt [66,71].

Demnach erscheint der $\Delta a/a$ - und η -Verlauf für UN und UO_2 grundsätzlich ähnlich. Die charakteristischen $\Delta a/a$ - und η -Änderungen sind jedoch für UN viel größer als für UO_2 und ergeben sich bei höheren Spaltungsdichten. Dagegen zeigt UC nach der anfänglichen $\Delta a/a$ -Sättigung einen wesentlich anderen $\Delta a/a$ - und η -Verlauf als UN und UO_2 .

3.4.1.2 Displacement spike-Überlappungsvolumen für Zwischengitteratome

Die im Abschnitt 1.3.4 angegebene Gleichung (26) für die Konzentration überlappungsfreier displacement spikes

$$C = (1/v) [1 - \exp(-K_{d.sp.} \cdot v \cdot t)] \quad (26)$$

läßt sich auch zur Analyse des $\Delta a/a$ -Verlaufes von UC, UN und UO_2 heranziehen, wenn angenommen wird, daß die $\Delta a/a$ -Sättigung durch eine vollständige Belegung des Probenvolumens mit displacement spikes bedingt ist. C ist die spike-Konzentration in cm^{-3} , v das für die Überlappung benachbarter spikes charakteristische scheinbare spike-Volumen in cm^3 , $K_{d.sp.}$ die spike-Erzeugungsgeschwindigkeit in $cm^{-3}s^{-1}$. Die Gleichung kann hier in die Form

$$C = (1/v) [1 - \exp(-v^* \cdot \sum_f \phi_{th} \cdot t)]$$

gebracht werden, in der v^* die Summe der spike-Volumina je

Spaltung, Σ_f der makroskopische Wirkungsquerschnitt des Urans für Spaltungen durch thermische Neutronen und ϕ_{th} der thermische Neutronenfluß ist. Das Produkt $\Sigma_f \cdot \phi_{th}$ ist die Spaltungsdichte (in cm^{-3}).

Die Halbwerts-Spaltungsdichte ist dann $(\Sigma_f \cdot \phi_{th} \cdot t)_{1/2} = \ln 2/v^*$. Sie beträgt nach Bild 21 für UC und UN etwa $1,1 \cdot 10^{16} \text{f/cm}^3$ und dürfte nach den im vorangehenden Abschnitt erwähnten Literaturangaben für UO_2 etwa $7 \cdot 10^{15} \text{f/cm}^3$ betragen. Aus diesen Werten ergibt sich für UC und UN $v^* \approx 6 \cdot 10^{-17} \text{cm}^3$ und für UO_2 $v^* \approx 1 \cdot 10^{-16} \text{cm}^3$. Andere Autoren wiesen für UC und UN den exponentiellen Verlauf von $\Delta a/a$ gemäß Gleichung (26) tatsächlich nach und berechneten aus ihren Meßergebnissen v^* -Werte von $0,8 - 1,0 \cdot 10^{-16} \text{cm}^3$ [67,69].

Nach den Ausführungen im Abschnitt 1.2.1 werden je Spaltung etwa $0,1 \cdot 165 \text{ MeV}/3 \epsilon_{FP}$ Frenkelpaare erzeugt, wenn ϵ_{FP} die Schwellenergie für die Verlagerung eines Gitteratoms in einen Zwischengitterplatz ist. Wenn $3 \epsilon_{FP}$ näherungsweise zu 50 eV angenommen wird, ergeben sich $3,3 \cdot 10^5$ Frenkelpaare je Spaltung, die - wie früher erwähnt - etwa zur Hälfte in displacement spikes erzeugt werden. Diese würden dann ein Punktdefekt-Volumen von etwa $1 \cdot 10^{-17} \text{cm}^3$ enthalten, das etwa um den Faktor 10 niedriger liegt als die oben angegebenen v^* -Werte.

Das große spike-Überlappungsvolumen, das das reine Punktdefekt-Volumen weit übertrifft, kann für die Kernbrennstoffe

UC, UN und UO_2 nicht durch die Wirksamkeit der thermal spikes gedeutet werden, die den displacement spikes in viel größerer räumlicher Ausdehnung folgen. Denn diese thermal spikes sind hier gegenüber den thermal rods zu vernachlässigen, in denen längs der Spaltfragmentbahnen der weitaus größte Teil der Spaltfragmentenergie durch Ionisierungseffekte in Wärme umgesetzt wird. Das Volumen eines thermal rod ist mindestens um eine dezimale Größenordnung höher anzusetzen, als die oben angegebenen v^* -Werte.

Die Differenz zwischen spike-Überlappungsvolumen und reinem Punktdefekt-Volumen im spike muß hier vielmehr auf eine weite räumliche Streuung der für den $\Delta a/a$ -Anstieg verantwortlichen Punktdefekte zurückgeführt werden, die eine "Verdünnung" des spikes im Verhältnis von etwa 1 Punktdefekt / 10 normal besetzte Gitterplätze ergibt. In der Literatur besteht eine allgemeine Übereinstimmung darüber, daß der $\Delta a/a$ -Anstieg durch den zusätzlichen Volumenbedarf von Zwischengitteratomen in isolierter Position oder in kleinen, nur wenig geordneten Clustern verursacht wird, und in den bekannten displacement spike-Modellen ist tatsächlich ein ziemlich kompakter Leerstellen-Kern von den entsprechenden Zwischengitteratomen in viel weniger dichter Verteilung umgeben (Bild 2).

Damit läßt sich der anfängliche Anstieg und die Sättigung der Gitterkonstanten-Vergrößerung $\Delta a/a$ folgendermaßen deuten: Die ungeordnete Einlagerung von Zwischengitteratomen, deren Erzeugung durch Atomstöße von Spaltfragmenten verursacht worden ist, führt zu einer Aufweitung des Gitters. Der Volumeneffekt der gleichzeitig erzeugten Leerstellen ist vergleichsweise gering. Im Bereich von displacement spikes bilden sich Zwischengitteratom-Cluster, die zu einem Gleichgewicht zwischen der weiteren Erzeugung von Zwischengitteratomen und ihrer Ausheilung an diesen Clustern führen. Die fortschreitende Belegung des Probenvolumens mit displacement spikes ergibt schließlich die Einstellung dieses Gleichgewichtes in der gesamten Probe. Sie ist bei beginnender Überlappung der displacement spikes erreicht; das für die Überlappung maßgebende Volumen entspricht der Zwischengitteratom-Zone der displacement spikes.

Die vorhandenen Zwischengitteratom-Cluster können sich unter der Einwirkung von thermal rods ordnen und vergrößern; dieser Effekt wurde an UO_2 elektronenmikroskopisch direkt beobachtet [24]. Die großen geordneten Cluster verursachen keine wesentliche Gitteraufweitung mehr. Daher ist das Gleichgewicht zwischen der Erzeugung von Zwischengitteratomen und ihrer Ausheilung an diesen Clustern mit einer Sättigung der Gitteraufweitung verbunden. Am Rande der Zwischengitteratom-Cluster ergeben sich lokale Gitterverzerrungen, die nach den Ausführungen im vorangegangenen Abschnitt tatsächlich vorzugsweise im Zusammenhang mit der $\Delta a/a$ -Sättigung beobachtet wurden.

3.4.1.3 Überlappungsvolumen der Leerstellen-Kerne in den displacement spikes

Die bisherigen Ausführungen geben keine Erklärung für den nach der Sättigung erfolgenden Wiederabfall von $\Delta a/a$, der mit Sicherheit an UN und UO_2 beobachtet wurde. Er wurde für UO_2 durch den Abbau einer Übersättigung des Gitters mit ungeordnet eingelagerten Zwischengitteratomen bei Bildung großer, geordneter Zwischengitteratom-Cluster gedeutet [66]. Diese Deutung verträgt sich jedoch nicht mit dem hier angenommenen kontinuierlichen Aufbau der Cluster-Struktur und kann auf den an UN gemessenen sehr starken $\Delta a/a$ -Abfall bis zu negativen Werten nicht zutreffen.

Der $\Delta a/a$ -Wiederabfall läßt sich jedoch auch auf andere Weise erklären: Wenn die Zwischengitteratome im Spaltungsdichte-Bereich der $\Delta a/a$ -Sättigung große, geordnete Cluster bilden, verbleiben die viel weniger beweglichen Leerstellen noch in isolierter Position oder kleinen ungeordneten Clustern. Ihre Konzentration erhöht sich weiter mit steigender Spaltungsdichte, weil für Leerstellen noch kein Gleichgewicht zwischen Erzeugung und Ausheilung erreicht ist. Damit steigt auch die Rekombinationswahrscheinlichkeit für die Zwischengitteratome, so daß deren Konzentration in isolierter Position und kleinen ungeordneten Clustern unter den Sättigungswert fällt, der mit den großen geordneten Zwischengitteratom-Clustern im Gleichgewicht steht. Folglich nimmt $\Delta a/a$ wieder ab, bis die

Konzentration von Leerstellen ebenfalls gesättigt ist.

Diese Deutung legt es nahe, den Wiederabfall von $\Delta a/a$ mit einer fortschreitenden Belegung des Probenvolumens mit den Leerstellen-Kernen von displacement spikes in Zusammenhang zu bringen. Die formale Beschreibung dieses Zusammenhanges kann sich eng an die Darstellung des $\Delta a/a$ -Anstieges durch die Konzentration überlappungsfreier displacement spikes im vorangegangenen Abschnitt anlehnen. Dann ist der Verlauf des $\Delta a/a$ -Abfalles mit steigender Spaltungsdichte proportional dem noch nicht von Leerstellen-Kernen überdeckten Proben- volumenanteil. Dieser ist durch $1 - v_L \cdot C$ gegeben, wenn C die spike-Konzentration und v_L das für die Überlappung charakteristische scheinbare Volumen des Leerstellen-Kernes im displacement spike ist. Im Bereich des Wiederabfalles läßt sich $\Delta a/a$ demnach beschreiben durch

$$\Delta a/a = \Delta a/a_{\max} + (\Delta a/a_{\max} - \Delta a/a_{\min}) \cdot \exp(-v_L^* \cdot \sum_f \phi_{th} \cdot t).$$

In diesem Ausdruck bedeutet $\Delta a/a_{\max}$ die maximale Gitterkonstanten-Vergrößerung, die sich ergeben würde, wenn Zwischengitteratome ausschließlich durch räumliche Koinzidenz mit dem Leerstellen-Kern eines displacement spikes - und nicht durch Anlagerung an große Zwischengitteratom-Cluster - ausheilen könnten. $\Delta a/a_{\min}$ ist der nach Beendigung des Wiederabfalles tatsächlich erreichte $\Delta a/a$ -Wert. v_L^* ist die Summe der scheinbaren Leerstellenkern-Volumen v_L je Spaltung und $\sum_f \phi_{th} \cdot t$ die Spaltungsdichte. Die Halbwerts-Spaltungsdichte für den $\Delta a/a$ -Abfall steht zu v_L^* in der Beziehung $(\sum_f \phi_{th} \cdot t)_{1/2} = \ln 2 / v_L^*$.

Der durch eigene Messungen bestimmte $\Delta a/a$ -Wiederabfall für UN (Bild 21) läßt sich dann etwa mit den folgenden charakteristischen Werten am besten annähern: Halbwerts-Spaltungsdichte $= 8 \cdot 10^{17} \text{ f/cm}^3$, $\Delta a/a_{\text{max}} = 5 \cdot 10^{-3}$, $\Delta a/a_{\text{min}} = 0$. Die in der Literatur enthaltenen Angaben über den $\Delta a/a$ -Wiederabfall von UO_2 lassen für die näherungsweise Darstellung folgende Werte brauchbar erscheinen: Halbwerts-Spaltungsdichte $3 \cdot 10^{17} \text{ f/cm}^3$, $\Delta a/a_{\text{max}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$, $\Delta a/a_{\text{min}} = 0,5 \cdot 10^{-3}$. Die im entscheidenden Bereich stark streuenden Messungen an UC beinhalten als Möglichkeit einen $\Delta a/a$ -Wiederabfall der folgenden Darstellung: Halbwerts-Spaltungsdichte $3 \cdot 10^{17} \text{ f/cm}^3$, $\Delta a/a_{\text{max}} = 2,0 \cdot 10^{-3}$, $\Delta a/a_{\text{min}} = 1,2 \cdot 10^{-3}$.

Damit würden sich für UC, UN und UO_2 Leerstellenkern-Überlappungsvolumen v_L^* von etwa $2 \cdot 10^{-18}$, $9 \cdot 10^{-19}$ bzw. $2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ ergeben. Diese Werte liegen um 1 bis 2 dezimale Größenordnungen niedriger als das im vorangegangenen Abschnitt angegebene scheinbare Volumen v^* des gesamten displacement spikes und dürften damit in die Größenordnung des kompakten Volumens der im displacement spike enthaltenen Leerstellen kommen. Eine genauere Aussage würde die Kenntnis der internen Ausheilungsrate beim Zusammenbruch der displacement spikes erfordern.

Für UN ergibt sich ein deutlich niedrigeres Leerstellenkern-Überlappungsvolumen als für UC und UO_2 . Dieses Ergebnis kann verschiedene Gründe haben, die alternativ oder gleichzeitig wirksam sind: Die displacement spikes in UN können von vornherein kleiner sein, die interne Rekombination in den

displacement spikes kann im Verhältnis zur Clusterbildung höher liegen, die Neigung zur Bildung großer Leerstellen-Cluster kann geringer sein als in UC und UO_2 . Der nur an UN beobachtete vollständige Abbau der Kristallgitter-Aufweitung durch Zwischengitteratome deutet auf einen besonders hohen Überschuß isolierter und schwach geclusterter Leerstellen und damit auf eine geringe Neigung zur Bildung großer Leerstellen-Cluster hin. Die genannten Gründe lassen sich alle möglicherweise auf eine besonders starke Metall-Nichtmetall-Atombindung zurückführen, die die Bildung von Frenkelpaaren und den Aufbau von Punktdefekt-Clustern behindert, weil diese jeweils von vornherein aus UN-"Molekülen" bestehen müssen. In UO_2 , das eine vorwiegend ionare Gitterbindung aufweist, dürften aus Gründen der Elektroneutralität ebenfalls binäre Gitterdefekte vorliegen. Die weit reichenden Coulomb'schen Bindungskräfte lassen jedoch eine größere Flexibilität bei der Bildung und bei der Bewegung der Defekte im Gitter zu. In UC ist möglicherweise die Metall-Nichtmetall-Atombindung wesentlich schwächer als in UN, so daß sich im Uran- und Kohlenstoffteilgitter getrennt Punktdefekte und Punktdefekt-Cluster bilden können. Das Fehlen eines deutlich nachweisbaren $\Delta a/a$ -Wiederabfalles für UC deutet auf die frühere Bildung großer Leerstellen-Cluster hin.

3.4.1.4 Gitterdefektstruktur bei höheren Spaltungsdichten

($\approx 4 \cdot 10^{18}$ f/cm³)

Bild 21 zeigt oberhalb von etwa $4 \cdot 10^{18}$ f/cm³ einige Effekte, die Einblick in die Entwicklung der Struktur großer Punktdefekt-Cluster mit steigender Spaltungsdichte geben.

Für UN nimmt die Gitterkonstanten-Änderung $\Delta a/a$ negative Werte an. Diese beruhen wahrscheinlich auf einer leichten Gitterkontraktion in der Umgebung der Leerstellen, die sich erst nach Ausheilung der meisten Zwischengitteratome durch einen hohen Leerstellenüberschuß bemerkbar machen kann. Die Gitterkontraktion je Leerstelle scheint um mehrere dezimale Größenordnungen niedriger zu liegen als die Gitteraufweitung je Zwischengitteratom. Die Sättigung der Gitterkontraktion deutet auf die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen der Erzeugung von Leerstellen und ihrer Ausheilung an großen Leerstellen-Clustern bei Spaltungsdichten oberhalb etwa $2 \cdot 10^{19}$ f/cm³ hin. Der langsame Wiederanstieg von $\Delta a/a$ bei höheren Spaltungsdichten könnte durch eine Vergrößerung der Defektcluster-Struktur bedingt sein.

Die scheinbare Gitterverzerrung η von UN geht zwischen $4 \cdot 10^{18}$ und $1 \cdot 10^{19}$ f/cm³ etwa auf die Hälfte des Maximalwertes zurück. Für UO₂ kann ein ähnlicher η -Verlauf vermutet werden [71]. Der η -Wiederabfall läßt auf eine Verschiebung der Größenverteilung der vorhandenen Zwischengitteratom-Cluster zu größeren Durchmessern hin schließen, die zu einer Verminderung der lokalen Gitterverzerrung führt. Diese Cluster-Vergrößerung

ließ sich an UO_2 elektronenmikroskopisch nachweisen (Bild 23), und beruht wahrscheinlich auf der "Verdampfung" der kleineren Cluster durch die thermal rods entlang der Spaltfragmentbahnen. Eine Neubildung kleiner Zwischengitteratom-Cluster findet nicht statt, weil die Ausheilung der Zwischengitteratome in dem hier betrachteten Spaltungsdichte-Bereich überwiegend durch Rekombination erfolgt (s. Abschnitt 3.4.1.3).

Der fortgesetzte η -Anstieg für UC bei Spaltungsdichten oberhalb $4 \cdot 10^{18} \text{ f/cm}^3$ deutet darauf hin, daß hier die Struktur der großen Defektcluster wesentlich verschieden von derjenigen in UN und UO_2 ist. Möglicherweise führt die frühe Bildung großer Leerstellen-Cluster zu zusätzlichen lokalen Gitterverzerrungen, die den Abbau der Gitterverzerrung in der Umgebung von Zwischengitteratom-Clustern überwiegen. Auch Unterschiede in der Form der Leerstellen-Cluster könnten für die Gitterverzerrung eine Rolle spielen. So ist z.B. zu erwägen, ob eine relativ schwache Uran-Kohlenstoff-Bindung im UC die Bildung von planaren Uran-Leerstellen-Clustern, die zu Versetzungsschleifen zusammenbrechen, gegenüber der Bildung von Leerstellen-Poren begünstigen kann.

Der neue $\Delta a/a$ -Anstieg für UC bei Spaltungsdichten oberhalb etwa $6 \cdot 10^{18} \text{ f/cm}^3$ könnte im Prinzip dadurch verursacht sein, daß die Kohlenstoffatome eine viel geringere Neigung zur Clusterbildung haben, als die entsprechenden verlagerten Uranatome. Bei Bildung von Uranatom-Clustern würden sich dann die Kohlenstoffatome zu einem überstöchiometrischen UC-Gitter mit erhöhter Gitterkonstante ordnen. Dieser Effekt müßte in

empfindlicher Weise von der Zusammensetzung des Probenmaterials und von der Bestrahlungstemperatur abhängen. Der langsame Wiederabfall von $\Delta a/a$ oberhalb von $3 \cdot 10^{19} \text{ f/cm}^3$ dürfte durch die Einlagerung von Spaltproduktatomen in das UC-Gitter bedingt sein.

Zur Beantwortung der Frage, ob sich bei hohen Spaltungsdichten neben einer Gitterverzerrung auch eine Kristallit-Unterteilung durch bestrahlungsbedingte Gitterdefekte bemerkbar macht, wurde eine Analyse der Röntgenreflexverbreiterung nach einem in der Literatur angegebenen Auswertungsverfahren durchgeführt [77]. Die Ergebnisse zeigten, daß die Röntgenreflexverbreiterung unter Bestrahlung bis zu einer Spaltungsdichte von etwa $3 \cdot 10^{19} \text{ f/cm}^3$ überwiegend durch lokale Gitterverzerrungen verursacht wurde, die nach den vorangegangenen Ausführungen auf große Defektcluster im Gitter zurückzuführen sind. Bei höheren Spaltungsdichten waren die Reflexe überwiegend durch eine Verkleinerung der Gitterbereiche kohärenter Streuung für die Röntgenstrahlung verbreitert. Diese Verkleinerung dürfte sich durch die Ordnung der Versetzungen, die durch die Defektclusterbildung erzeugt werden, zu Subkorngrenzen ergeben. Möglicherweise spielt dabei auch die Entmischung nicht löslicher Spaltprodukt-Atome eine Rolle.

Die Tendenz zur Kristallit-Unterteilung oberhalb ca. $3 \cdot 10^{19} \text{ f/cm}^3$ stimmte für UN und UC überein. An UN-Proben wurde die Größe der kohärent streuenden Bereiche nach $1,5 \cdot 10^{20}$ und $6 \cdot 10^{20} \text{ f/cm}^3$ zu etwa 400 \AA ermittelt. Die

Bildung von Subkorngrenzen ist mit einem Abbau der Gitterverzerrung verbunden, der sich für UC in dem η -Wiederabfall oberhalb von $3 \cdot 10^{19}$ f/cm³ deutlich bemerkbar macht.

3.4.2 Thermische Erholung der Gitterschäden

3.4.2.1 Ausheilung der Gitterdehnung

Zur Ausheilung der Gitterschäden wurden die bestrahlten UC- und UN-Proben aufeinanderfolgenden isothermen Wärmebehandlungen von je 2 Stunden Dauer im Abstand von 100°C unterworfen; die erste Wärmebehandlung erfolgte bei 200°C. Bild 24 zeigt die prozentuale Ausheilung der Gitterkonstantenvergrößerung $\Delta a/a$ in Abhängigkeit von der Erholungstemperatur. Neben den Erholungskurven aus eigenen Messungen sind zum Vergleich Ergebnisse aus der Literatur eingetragen, die für UC durch einen schraffierten Bereich und für UN und UO₂ durch gestrichelte Kurven wiedergegeben werden [69, 73, 78]. Der von Bloch angegebene $\Delta a/a$ -Ausheilungsverlauf für UO₂ [73] stimmt in großen Zügen mit Ergebnissen von Wait für Spaltungsdichten von $6 \cdot 10^{16}$ - $5 \cdot 10^{17}$ f/cm³ überein [79]. Der $\Delta a/a$ -Ausheilungsverlauf für UN nach Rogers und Adam [78] fällt etwas aus dem Rahmen der übrigen Ergebnisse und soll deshalb im folgenden unberücksichtigt bleiben, ohne damit die Zuverlässigkeit dieser Erholungskurve in Zweifel zu ziehen.

Dann lassen sich aus Bild 24 für Spaltungsdichten in der Umgebung des $\Delta a/a$ -Maximums (für UC und UO_2 ca. $1 \cdot 10^{17} f/cm^3$, für UN ca. $5 \cdot 10^{17} f/cm^3$) im wesentlichen je zwei $\Delta a/a$ -Ausheilungsstufen entnehmen, deren Halbwerte in der ersten Stufe für UC, UN und UO_2 bei etwa 180, 260 bzw. 290°C erreicht werden und in der zweiten Stufe bei etwa 590, 720 und 770°C. Diese Werte entsprechen homologen Temperaturen (im Verhältnis zur absoluten Schmelztemperatur T_M) von 0,16 bis 0,18 T_M für die erste Stufe und von 0,31 - 0,34 T_M für die zweite Stufe.

Entsprechende Punktdefekt-Erholungsstufen wurden bereits in den Abschnitten 2.6.3 und 3.3.1.4 erwähnt. Sie sind auch für hochschmelzende Metalle bekannt und liegen dort bei 0,15 - 0,16 T_M und 0,30 - 0,35 T_M [z.B. 80, 81, 82]. Sie werden im allgemeinen durch die Wanderung von \bullet - im Gitter bereits vorhandenen \bullet - Zwischengitteratomen bzw. Leerstellen gedeutet. Für hochschmelzende Metalle wurde in manchen Fällen noch eine weitere Erholungsstufe bei 0,2 - 0,22 T_M beobachtet.

Es liegt daher nahe, die in Bild 24 erkennbaren $\Delta a/a$ -Ausheilungsstufen folgendermaßen zu erklären: In der ersten Stufe wandern Zwischengitteratome zu Leerstellen, mit denen sie rekombinieren, oder zu Zwischengitteratom-Clustern, an die sie sich anlagern. In der zweiten Stufe wandern Leerstellen zu Zwischengitteratom-Clustern und bauen sie durch Rekombinationsprozesse ab.

Die relativ große zweite $\Delta a/a$ -Ausheilungsstufe für UO_2 deutet auf eine besonders starke Tendenz zur Bildung von Zwischengitteratom-Clustern hin, die eine entsprechend geringe Konzentration von isolierten, in der ersten Ausheilungsstufe wandernden Zwischengitteratomen zur Folge hat. Die verschiedene Höhe der zweiten Ausheilungsstufe für UN und UC kann auf einen geringeren Ordnungsgrad der Zwischengitteratom-Cluster in UN zurückgeführt werden, der zu einer größeren anteiligen Gitteraufweitung durch die Cluster führt.

In der ersten $\Delta a/a$ -Ausheilungsstufe deutet sich für UN (nach $5 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{18} \text{ f/cm}^3$) und für UC nach höheren Spaltungsdichten ($2 - 6 \cdot 10^{18} \text{ f/cm}^3$) eine Teilstufe bei $0,21 - 0,22 T_M$ an. Sie entspricht vermutlich einer Verbesserung des Ordnungszustandes der Zwischengitteratom-Cluster durch Wanderung von Zwischengitteratomen innerhalb oder zwischen den Clustern. Das - bezüglich der Spaltungsdichte - frühere Auftreten dieser Stufe in UN ist durch den von vornherein geringeren Ordnungsgrad der Zwischengitteratom-Cluster gegenüber denjenigen in UC bedingt. Möglicherweise handelt es sich bei dieser Ausheilungs-Teilstufe nur in UN um eine Verbesserung des Ordnungszustandes innerhalb der einzelnen Zwischengitteratom-Cluster, in UC dagegen um eine Vergrößerung der Clusterstruktur durch Vereinigung kleiner Zwischengitteratom-Cluster mit benachbarten Punktdefekt-Clustern.

Die an UC bei hohen Spaltungsdichten oberhalb etwa $6 \cdot 10^{18} \text{ f/cm}^3$ beobachtete zusätzliche $\Delta a/a$ -Vergrößerung (Bild 21) scheint bereits bei 200°C , d.h. im Temperaturbereich der Zwischengitteratom-Wanderung auszuheilen (s. UC-Meßpunkte f. $1,3 \cdot 10^{19} \text{ f/cm}^3$ in Bild 24). Die $\Delta a/a$ -Ausheilung an UN-Proben mit hohen Spaltungsdichten oberhalb etwa $3 \cdot 10^{18} \text{ f/cm}^3$ gibt wenig Aufschluß über die Gitterdefektstruktur, weil der Volumen-Effekt der für $\Delta a/a$ in diesem Spaltungsdichte-Bereich maßgebenden Leerstellen sehr gering ist (Bild 21). Die $\Delta a/a$ -Ausheilungskurve für eine Spaltungsdichte von $5,5 \cdot 10^{18} \text{ f/cm}^3$ (Bild 24) zeigt einen schon bei 200°C beendeten $\Delta a/a$ -Abfall durch Rekombination der restlichen Zwischengitteratome, die sich noch außerhalb großer geordneter Cluster befinden. Der dadurch erreichte negative $\Delta a/a$ -Wert dürfte dem reinen zusätzlichen Volumenbeitrag der Leerstellen in der Probe entsprechen. Das gilt auch für die nach höheren Spaltungsdichten ($1,3 \cdot 10^{19}$ und $1,5 \cdot 10^{20} \text{ f/cm}^3$) gemessene Gitterkontraktion. Die Ausheilung dieser Gitterkontraktion erfolgt in dem Temperaturbereich, in dem nach vorangegangenen Ausführungen mit einer hinreichenden Leerstellen-Beweglichkeit gerechnet werden kann (Bild 24).

3.4.2.2 Ausheilung der Gitterverzerrung

Die Bilder 25 und 26 zeigen die Ausheilung der scheinbaren Gitterverzerrung durch Bestrahlung, η - η unbestr., für UN bzw. UC in Abhängigkeit von der Erholungstemperatur. Vergleichbare Messungen anderer Autoren scheinen in der Literatur nicht vorzuliegen.

Für alle Spaltungsdichten bis zu etwa $1,5 \cdot 10^{19} \text{f/cm}^3$ in UN zeigt der η -Verlauf zunächst bis zu Erholungstemperaturen von $300 - 400^\circ\text{C}$ einen Anstieg. Er ist bis zu $8 \cdot 10^{17} \text{f/cm}^3$ besonders deutlich ausgeprägt und geht bei höheren Spaltungsdichten, d.h. im Bereich starker Zwischengitteratom-Clusterbildung unter Bestrahlung, erheblich zurück. Dieser Anstieg läßt darauf schließen, daß es im Temperaturintervall der ersten $\Delta a/a$ -Ausheilungsstufe zu einer Erhöhung der lokalen Gitterverzerrungen teils durch Neubildung, teils durch Vergrößerung von Zwischengitteratom-Clustern kommt. Die $\Delta a/a$ -Erholung in dieser Stufe ist also mit Sicherheit nicht nur durch Rekombination wandernder Zwischengitteratome mit Leerstellen bedingt.

Für Spaltungsdichten bis zu $4 \cdot 10^{18} \text{f/cm}^3$ in UN scheint die strahlungsbedingte Gitterverzerrung $\eta - \eta_{\text{unbestr.}}$ im Erholungstemperatur-Bereich von $400 - 800^\circ\text{C}$ ohne ausgeprägte Stufen bis auf Null zurückzugehen. Der η -Abfall beginnt anscheinend bei desto niedrigerer Erholungstemperatur, je stärker die Gitterverzerrung nach Bestrahlung ist, stimmt aber im letzten Teil seines Verlaufes - im Bereich der zweiten $\Delta a/a$ -Ausheilungsstufe - für alle Spaltungsdichten überein. Vermutlich hängt der Verlauf des η -Abfalles im wesentlichen von der Zwischengitteratom-Clusterdichte (Clusterzahl je cm^3) ab und ist durch die Vereinigung von Zwischengitteratom-Clustern mit benachbarten Zwischengitteratom- oder Leerstellen-Clustern und - im letzten Teil - durch den Abbau von Zwischengitteratom-Clustern durch

Leerstellen-Zuwanderung bedingt.

Für Spaltungsdichten oberhalb $4 \cdot 10^{18} \text{ f/cm}^3$ in UN deuten die Meßergebnisse nach $1,3 - 1,5 \cdot 10^{17} \text{ f/cm}^3$ in Bild 25 auf eine Verschiebung der η -Erholung zu höheren Temperaturen hin. Bei diesen Spaltungsdichten wurde eine Vergrößerung der Zwischengitteratom-Cluster unter Bestrahlung festgestellt (s. η -Verlauf in Bild 21). Die großen geordneten Cluster - und damit die Gitterverzerrung in ihrer Umgebung - werden hier fast nur noch durch die Zuwanderung von Leerstellen abgebaut, die sich bei steigender Spaltungsdichte von Leerstellen-Clustern zunehmender Stabilität lösen müssen.

Auch die Gitterverzerrung in UC (Bild 26) zeigt für die niedrige Spaltungsdichte von $5 \cdot 10^{16} \text{ f/cm}^3$ zunächst bei 300°C Erholungstemperatur einen Anstieg, der auf eine Vergrößerung oder Neubildung von Zwischengitteratom-Clustern durch Zwischengitteratom-Wanderung schließen läßt. Von diesem Fall abgesehen, kommt es jedoch stets zu einer laufenden η -Ausheilung über den gesamten Erholungstemperaturbereich. Der η -Abfall kann in der gleichen Weise wie für UN gedeutet werden. Der Beginn der η -Ausheilung schon bei 200°C würde dann einer höheren Beweglichkeit der Zwischengitteratom-Cluster in UC entsprechen.

3.4.3 Folgerungen aus den Versuchsergebnissen

Zusammenfassend lassen sich aus den Untersuchungsergebnissen für die drei Uran-Verbindungen die folgenden allgemeinen Schlüsse ziehen:

Die Erzeugung von bleibenden Strahlenschäden im Gitter der Uran-Verbindungen ist überwiegend durch displacement spikes bedingt. Diese Anschauung erscheint durch den Rückgang der Gitteraufweitung nach Durchlaufen eines Maximums (bei steigender Spaltungsdichte) bestätigt, wenn die Gliederung der displacement spikes in einen ziemlich kompakten Leerstellenkern und eine viel größere mit Zwischengitteratomen belegte Zone in Betracht gezogen wird.

Der Charakter der Gitterbindung ist für die Uran-Verbindungen weniger klar als für die untersuchten Zirkon-Verbindungen. Daher läßt sich auch kein systematischer Zusammenhang zwischen der Gitterbindung und der Struktur der Strahlenschäden im Gitter angeben. Anscheinend ist in UN die Bildung großer und geordneter Punktdefekt-Cluster besonders schwierig. Das ist möglicherweise auf eine starke kovalente Metall-Nichtmetall-Atombindung zurückzuführen, die nur binäre Defektcluster zuläßt.

In UC scheint diese Bindung schwächer zu sein, so daß sich relativ leicht geordnete Uran-Defektcluster bilden können. Die Bildung von Leerstellen-Clustern erfolgt daher in UC wahrscheinlich bei niedrigerer Spaltungsdichte als in UN und UO_2 . Sie könnte zu Überstöchiometrie-Effekten im UC-Gitter

führen. UO_2 scheint zur Bildung besonders großer Zwischengitteratom-Cluster zu neigen. Das kann durch den starken ionaren Gitterbindungsanteil bedingt sein. Aber auch die relativ niedrige thermische Leitfähigkeit, die möglicherweise die Ausheilung von Gitterschäden durch die thermal rods verstärkt, kann eine Rolle spielen.

Bei der thermischen Ausheilung der Gitterschäden nach Bestrahlung steht die Lage der charakteristischen Erholungstemperaturen in einem grundsätzlich bekannten Zusammenhang mit dem Schmelzpunkt der Uran-Verbindungen. Die Ausheilungsvorgänge durch die Wanderung von isolierten Zwischengitteratomen und Leerstellen erfolgen bei homologen Temperaturen von etwa $0,15 - 0,2 T_M$ bzw. $0,3 - 0,35 T_M$. Im Temperaturbereich zwischen diesen Ausheilungsstufen scheint eine kontinuierliche Verbesserung des Ordnungszustandes der Zwischengitteratom-Cluster zu erfolgen, der wahrscheinlich vor allem auf einer Vergrößerung ihres mittleren Durchmessers durch Vereinigung benachbarter Punktdefekt-Cluster beruht. Der anteilige Beitrag der einzelnen Ausheilungsstufen ist für die drei Uranverbindungen verschieden und hängt vom Ordnungszustand und von der Größe der Zwischengitteratom-Cluster ab.

4. Änderung physikalischer Eigenschaften durch Strahlenschäden im Gitter

4.1 Einige qualitative Aussagen

Es ist kaum möglich, sinnvolle quantitative Beziehungen zwischen den Betrachtungen über die Erzeugung von Kristallgitterschäden im Abschnitt 1 und der Änderung von physikalischen Eigenschaften bestrahlter keramischer Werkstoffe durch vorübergehend beständige Gitterdefekte herzustellen. Das ist auf die mangelnden Kenntnisse über den Anteil spontaner Rekombination von Frenkelpaaren und über die Verteilung der Punktdefekte auf isolierte Positionen und auf Cluster verschiedener Größe zurückzuführen. Die Ergebnisse von Versuchen zur Ableitung derartiger Beziehungen wirken meistens etwas erzwungen und bringen höchstens eine größenordnungsmäßige Bestätigung, aber keine Verfeinerung der gängigen Modelle und Formeln.

Die durch Röntgenfeinstruktur-Untersuchung ermittelte Gitterdehnung und -verzerrung sind integrale Größen und geben in diesem Zusammenhang auch keine wesentliche Unterstützung. Aussichtsreicher erscheint die Verknüpfung der direkten Beobachtung bestimmter Gitterdefekttypen mit der Änderung einer physikalischen Eigenschaft. Hierfür kommen z.B. die elektronenmikroskopische Auszählung und Ausmessung von Punktdefektclustern und die entsprechende Änderung der mechanischen Festigkeit (kritische Schubspannung) in Betracht [z.B. 82].

Hier sollen nur einige qualitative Beziehungen skizziert werden, die mit dem Inhalt der Abschnitte 2 und 3 im Zusammenhang stehen. Die durch Zwischengitteratome in isolierter Position oder in kleinen Clustern verursachte Gitterdehnung führt zu einer entsprechenden Vergrößerung der Kristallit-Dimensionen. Bei isotroper Defekteinlagerung und Gitterdehnung liegt die relative Vergrößerung der linearen Abmessungen nur in der Größenordnung von 10^{-3} und hat keine wesentlichen Konsequenzen für den technischen Einsatz keramischer Werkstoffe unter Neutronenbestrahlung. Durch die Bildung großer Defektcluster kann diese Vergrößerung jedoch - ohne weitere Gitterdehnung - in die Größenordnung von 10^{-2} kommen. Das gilt im besonderen bei anisotroper Defekteinlagerung in nicht-kubischen Kristallgittern. In diesem Fall können dann interkristalline Spannungen zur Zerstörung des bestrahlten Werkstoffes durch Korngrenzenrisse führen. Diese Gefahr ist z.B. für BeO gut bekannt [22]. Eine thermische Ausheilung der schädlichen Abmessungsänderungen erfolgt erst durch den Abbau der großen Defektcluster im Temperaturbereich nennenswerter Volumenselbstdiffusion, d.h. für die hier betrachteten keramischen Werkstoffe bei Temperaturen oberhalb von 1000°C .

Als besonders stabile Formen der Kristallgitterschäden unter Bestrahlung bilden sich schließlich Poren durch Leerstellenkondensation und Subkorngrenzen durch räumliche Ordnung von

Versetzungen, die als Begrenzung ebener Punktdefekt-Cluster entstanden sind. Die Porenbildung führt möglicherweise bei hohen Bestrahlungsdosen zu einer technisch wesentlichen Probenvolumenvergrößerung, die erst bei sehr hohen Temperaturen von 1500-2000°C ausheilbar ist.

Die Wärmeleitfähigkeit bestrahlter keramischer Werkstoffe dürfte vor allem durch isolierte Punktdefekte im Gitter herabgesetzt werden. Sie wird dagegen durch große geordnete Defektcluster nicht wesentlich beeinflusst. Daher ist zu erwarten, daß sich die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit etwa gleichzeitig mit der Gitterdehnung unter Bestrahlung sättigt, die die Erzeugung isolierter und schwach geclusterter Zwischengitteratome wiedergibt. Ebenso sollten die Temperaturbereiche, in denen die thermische Erholung der Wärmeleitfähigkeit und der Gitterkonstanten nach Bestrahlung stattfindet, etwa übereinstimmen. Die wenigen in der Literatur vorliegenden Untersuchungsergebnisse über die Wärmeleitfähigkeit von keramischen Werkstoffen nach Neutronenbestrahlung bieten keinen Widerspruch zu dieser Ansicht. Demnach erreichen die hier behandelten keramischen Werkstoffe unter Reaktorbetriebsbedingungen bald nach Betriebsbeginn den Sättigungswert ihrer Wärmeleitfähigkeitsabnahme durch Kristallgitterschäden. Die thermische Erholung der Wärmeleitfähigkeit erfolgt im wesentlichen bei Temperaturen unterhalb 1000°C.

Die Erhöhung der Verformungsfestigkeit von keramischen Werkstoffen durch Neutronenbestrahlung, die vor allem durch Mikrohärtmessungen verfolgt wurde, kann grundsätzlich durch

alle Gitterdefekt-Typen wesentlich beeinflußt werden. Da die Bestrahlungshärtung im allgemeinen schon nach sehr niedrigen Strahlungsdosen nachweisbar ist, muß sie allerdings vorzugsweise durch primäre Strahlenschäden im Gitter verursacht sein. Die Sättigung der Bestrahlungshärtung dürfte daher etwa gleichzeitig mit der Sättigung der Gitterdehnung erfolgen, die die vollständige Belegung des Probenvolumens mit den durch Bestrahlung primär erzeugten Gitterdefekten anzeigt. Die Struktur der primären Gitterdefekte hängt aber entscheidend vom Atomgewicht der Gitteratome und wahrscheinlich auch von der Art der schädigenden Teilchen (schnelle Neutronen oder Spaltfragmente) ab. So ist zu vermuten, daß die Bestrahlungshärtung in leichtatomigen Verbindungen, in denen primär keine größeren Defektcluster erzeugt werden, durch isolierte und schwach geclusterte Punktdefekte verursacht wird. Die thermische Ausheilung der Bestrahlungshärtung erfolgt dann etwa im gleichen Temperaturbereich wie diejenige der Gitterdehnung. Mit steigendem Atomgewicht der Gitteratome beginnen auch große Defektcluster für die Bestrahlungshärtung eine Rolle zu spielen. Die Ausheilungstemperaturen verschieben sich dann allmählich in den Bereich nennenswerter Volumenselbstdiffusion. Dementsprechend scheint sich die Härte keramischer Kernbrennstoffe nach Bestrahlung erst weit oberhalb von 1000°C zu erholen [83].

4.2 Erhöhung des Diffusionskoeffizienten unter Neutronenbestrahlung

Wie im vorangehenden Abschnitt erwähnt, ist es sehr schwierig, quantitative Aussagen über die in Reaktorwerkstoffen unter Neutronenbestrahlung bestehende Gitterdefektstruktur zu machen. Dagegen besteht durchaus die Möglichkeit, eine Abschätzung der Atombeweglichkeit im Gitter unter Bestrahlung zu geben, die für eine quantitative Behandlung von technisch wesentlichen Problemen brauchbar ist. Diese Abschätzung erfordert nur die Kenntnis der Platzwechselhäufigkeit im Gitter unter Bestrahlung, die wesentlich leichter zu erfassen ist als die bestehende Gitterdefektstruktur. Sie ergibt einen effektiven Diffusionskoeffizienten, der mit dem thermischen Diffusionskoeffizienten verglichen werden kann. In einem Temperaturbereich, in dem sich eine wesentliche Erhöhung des Diffusionskoeffizienten durch die Reaktorstrahlung ergibt, kann es zu technisch interessanten Änderungen des Verhaltens keramischer Werkstoffe unter Reaktorbetriebsbedingungen gegenüber demjenigen unter rein thermischer Belastung kommen. Einige Beispiele werden später erörtert.

4.2.1 Theoretische Erörterung

4.2.1.1 Einfluß der Gitterplatzwechsel durch Stoßprozesse

Der Diffusionskoeffizient in kubischen Kristallgittern kann in der Form

$$D = \frac{1}{6} d^2 \cdot c \cdot \nu$$

dargestellt werden, wenn d der Abstand zwischen benachbarten gleichartigen Gitteratomen ist, c die Konzentration der für den Diffusionsprozeß erforderlichen Gitterdefekte (Leerstellen oder Zwischengitteratome) und ν die Sprunghäufigkeit dieser Defekte. Das Produkt $c \cdot \nu$ ist dann die Platzwechselhäufigkeit im Gitter (in Atomanteilen/s).

In den Gleichungen (8) und (11) im Abschnitt 1.3.1 wurde die geschätzte mittlere Platzwechselhäufigkeit für nicht spaltbare und spaltbare Materialien mit

$$P = K \text{ bzw. } P = 3 \cdot 10^5 \cdot \text{Spaltungsrate}$$

(in Atomanteilen/s) angegeben; K ist die Frenkelpaar-Erzeugungsgeschwindigkeit. Damit würden sich unter Bestrahlung effektive Diffusionskoeffizienten

$$D^* = \frac{1}{6} d^2 \cdot K \text{ bzw. } D^* = \frac{1}{6} d^2 \cdot 3 \cdot 10^5 \cdot \text{Spaltungsrate}$$

ergeben.

Im Abschnitt 2.6.1 wurden Frenkelpaar-Erzeugungsgeschwindigkeiten für Mg- und Zr-Verbindungen zu $K = 1,2 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \phi_s$ bzw. $K = 2,8 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \phi_s$ abgeschätzt. Diese Werte gelten zwar nur für Neutronenspektren in thermischen Versuchsreaktoren, sind aber für eine beispielhafte Angabe der Größenordnung von D^* durchaus geeignet. In einem schnellen Neutronenfluß $\phi_s = 1 \cdot 10^{15} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$, der etwa den Bedingungen in modernen Leistungsreaktoren entspricht, wäre demnach im Metallatom-Teilgitter nicht spaltbarer keramischer Werkstoffe mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten

$$D^* = \text{in der Größenordnung von } 10^{-22} \text{ cm}^2/\text{s}$$

zu rechnen.

Im Uran-Teilgitter keramischer Kernbrennstoffe würde sich bei einer Spaltungsrate von $3 \cdot 10^{-9}/s$, die ebenfalls etwa den Bedingungen in modernen Leistungsreaktoren entspricht, ein effektiver Diffusionskoeffizient

$$D^* = 3 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/s$$

ergeben. Dieser läßt jedoch die sehr starke lokale Erhitzung des Gitters durch die thermal rods und thermal spikes in der Umgebung der Spaltfragment-Bahnen unberücksichtigt, die zu einer kurzzeitigen Erhöhung der thermischen Atombeweglichkeit führen muß und daher eine weitere Erhöhung des effektiven Diffusionskoeffizienten unter Bestrahlung erwarten läßt. Dieser Effekt wurde bereits in Abschnitt 1.2.2 erwähnt und soll im folgenden etwas ausführlicher behandelt werden.

4.2.1.2 Einfluß der thermal rods und thermal spikes

Die Aufheizung des Gitters in der Umgebung von Spaltfragmentbahnen wird vor allem durch Ionisierungsprozesse verursacht. Der Energieverlust der Spaltfragmente wird überwiegend in kinetische Energie der abgelösten Elektronen umgesetzt. Die in der "heißen Säule" (thermal rod) längs der Spaltfragmentbahn erreichte Temperatur hängt 1. von der Ausbreitung der Elektronenenergie vor der Übergabe an das Atomgitter und 2. von der Wärmeableitung aus dem aufgeheizten Bereich ab.

In Isolatoren und Halbleitern, z.B. in UO_2 , können die Primärelektronen um die positive Ionensäule längs der Spaltfragmentbahn schwingen und ihre Energie durch zahlreiche Stöße mit Gitteratomen in der näheren Umgebung der Spaltfragmentbahn an das Gitter abgeben [12]. Diese Energieabgabe erfolgt wahrscheinlich so schnell, daß sie für die Betrachtung der anschließenden Wärmeableitung als momentan angesehen werden kann. In elektronenleitenden Verbindungen, z.B. in UC und UN, führt dagegen der Energieaustausch der Primärelektronen mit Leitungselektronen zu schneller Energieausbreitung bei schwacher Kopplung an das Atomgitter, so daß mit einer wesentlich schwächeren Aufheizung des Gitters zu rechnen ist. Die Leitungselektronen bewirken außerdem eine schnellere Entladung der positiven Ionensäule längs der Spaltfragmentbahn.

Wenn für UO_2 die primäre Aufheizung längs der Spaltfragmentbahn durch einen linienhaften, $10 \mu m$ langen Wärmeblitz mit einer Energiebelegung von 1500 eV/\AA dargestellt wird, läßt sich aus der Wärmeableitungsgleichung

$$T - T_0 = (q/4\pi t) \cdot \exp(-r^2/4 \lambda t/c\varphi)$$

der Radius einer Zone berechnen, in der im Verlauf der Wärmeableitung der Schmelzpunkt des UO_2 überschritten wird. Wenn die Energiebelegung $q = 1500 \text{ eV/\AA}$, die Wärmeleitfähigkeit $\lambda = 0,007 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$, die Temperaturleitfähigkeit $\lambda/c\varphi = 0,008 \text{ cm}^2/\text{s}$, der Schmelzpunkt $T_M = 2800^\circ\text{C}$ und die Probertemperatur $T_0 = 800^\circ\text{C}$ eingesetzt werden, ergibt sich

$5 \cdot 10^{-12}$ bis $2 \cdot 10^{-11}$ s nach dem Wärmeblitz ein Schmelzzonenradius von 55 - 60 Å. Später wird dieser Radius schnell kleiner.

Wenn in der "Schmelze" mit einem Volumen von $1 \cdot 10^{-15}$ cm³ je Spaltung und einer Lebensdauer von $2 \cdot 10^{-11}$ s für schwere Atome ein Diffusionskoeffizient von $1 \cdot 10^{-4}$ cm²/s angenommen wird, der etwa dem Selbstdiffusionskoeffizienten von geschmolzenen Metallen dicht oberhalb des Schmelzpunktes entspricht, ergibt sich bei einer Spaltungsrate von $3 \cdot 10^{-9}$ /s ein über das gesamte Probenvolumen und die Bestrahlungszeit gemittelter effektiver Diffusionskoeffizient im Uran-Teilgitter

$$D^* = 1,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Dieser Wert ist zweifellos sehr ungenau und dürfte nur eine obere Grenze für den effektiven Diffusionskoeffizienten durch die thermal rods darstellen, weil die Atombeweglichkeit unter allseitigem Einschluß in festem UO₂ wahrscheinlich geringer ist als in Schmelzen unter Atmosphärendruck.

Der hier mit 10% angenommene Anteil der Spaltfragmentenergie, der durch Kernstöße verbraucht wird (s. Abschnitt 1.2.1), wird bei der Rekombination der erzeugten Frenkelpaare direkt an das Gitter abgegeben und führt im Bereich von displacement spikes zu einer starken lokalen Aufheizung (thermal spikes). Wenn angenommen wird, daß in Kernbrennstoffen 5% der Spaltfragmentenergie in displacement spikes zu je 10 keV in Wärme umgesetzt werden, zeigt eine ähnliche Berechnung wie

die vorangegangene - hier für kugelförmige Schmelzzonen - daß sich durch die thermal spikes im Uran-Teilgitter von UO_2 ein effektiver Diffusionskoeffizient

$$D^* = 7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$$

ergibt. Die Berechnung des Schmelzzonenradius erfolgte hier nach der Formel

$$T_M - T_0 = [Q/(4\pi\lambda t/c\varphi)^{3/2} \cdot c \cdot \varphi] \cdot \exp(-r^2/4\lambda t/c\varphi)$$

mit der im Punkt $r = 0$ freigesetzten spike-Energie $Q = 10\,000 \text{ eV}$.

Der Einfluß der thermal spikes ist demnach für Kernbrennstoffe vernachlässigbar. Denn der entsprechende effektive Diffusionskoeffizient liegt weit unterhalb des durch thermal rods bedingten Diffusionskoeffizienten und nicht wesentlich oberhalb desjenigen durch Platzwechsel auf Grund von Stoßprozessen.

Dagegen könnte er für die Diffusion in nicht spaltbaren Verbindungen mit Metallatomen mittleren oder hohen Atomgewichtes durchaus eine wesentliche Rolle spielen. In derartigen Verbindungen ist unter Neutronenbestrahlung mit displacement spikes einer Energie von je einigen keV zu rechnen.

Wenn z.B. für ZrO_2 angenommen wird, daß die durch Neutronenstöße an das Gitter übergebene Energie zu 50% in displacement spikes von je 5 keV umgesetzt wird, ergibt sich in einem schnellen Neutronenfluß $\phi_s = 1 \cdot 10^{15} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ mit $T_M = 2715^\circ\text{C}$, $T_0 = 800^\circ\text{C}$, $\lambda = 0,0055 \text{ cal/cm}\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{C}$, $c = 0,17 \text{ cal/g}\cdot^\circ\text{C}$, $\varphi = 5,6 \text{ /cm}^3$ nach dem oben für UO_2 erläuterten Verfahren ein effektiver Diffusionskoeffizient

$$D^* \approx 2 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Dieser Wert liegt deutlich, jedoch nicht entscheidend höher als derjenige durch Platzwechsel auf Grund von Stoßprozessen.

4.2.1.3 Einfluß der erhöhten Konzentration von Punktdefekten im Gitter

Wie sich aus der oben angegebenen Darstellung des Diffusionskoeffizienten $D = \frac{1}{6} d^2 \cdot c \cdot \nu$ ergibt, muß auch die Erhöhung der Punktdefektkonzentration c im Gitter unter Neutronenbestrahlung zu einem höheren Diffusionskoeffizienten führen. Zum Vergleich mit den in den vorangehenden Abschnitten angegebenen Werten des effektiven Diffusionskoeffizienten D^* soll hier eine grobe Abschätzung des Einflusses von isolierten und "fast isolierten" Punktdefekten versucht werden.

Es wurde bereits früher darauf hingewiesen, daß sich die Punktdefekte in isolierten Positionen, in kleinen ungeordneten Clustern und am Rande größerer Cluster durch Röntgenfeinstrukturmessungen nicht getrennt nachweisen lassen. Daher wird hier aus der Gitterdehnung eine scheinbare Konzentration isolierter Punktdefekte unter der Annahme abgeschätzt, daß jedes Frenkelpaar einen zusätzlichen Volumenbedarf von 2 Gitteratom-Volumen hat. Die Einflüsse von Leerstellen und Zwischengitteratomen sollen nicht unterschieden werden.

Die Erzeugungsgeschwindigkeit K' (in Atomanteilen/s) von isolierten Punktdefekten, die vorübergehend stabil sind und thermisch (d.h. nicht spontan oder durch thermal rods in Kernbrennstoffen) ausheilen, ergibt sich dann aus dem Anfangsanstieg der Gitterdehnung $\Delta a/a$ unter Bestrahlung, der z.B. für die Uranverbindungen in Bild 21 etwa $7 \cdot 10^{-20}/f/cm^3$ und für die Zirkonverbindungen in Bild 14 etwa $8 \cdot 10^{-22}/n_s/cm^2$ beträgt. Mit den bereits früher verwendeten Werten der Spaltungsrate und des schnellen Neutronenflusses von $3 \cdot 10^{-9}/s$ bzw. $1 \cdot 10^{15} n_s/cm^2 \cdot s$ erhält man für die Uran- und Zirkonverbindungen

$$K' = 8 \cdot 10^{-6}/s \text{ bzw. } 1,2 \cdot 10^{-6}/s.$$

Die gesamte Defekterzeugungsgeschwindigkeit beträgt (mit $1 \cdot 10^5$ FP/f, s. Abschnitt 1.2.1)

$$K = 3 \cdot 10^{-4}/s \text{ bzw. } 6 \cdot 10^{-6}/s$$

(s. Abschnitt 4.2.1.1).

Demnach würde der Anteil der spontanen und durch thermal rods bedingten Ausheilung isolierter Zwischengitteratome für die Uranverbindungen etwa 97% und für die Zirkonverbindungen 80% betragen.

Die theoretischen Beziehungen, nach denen aus der Punktdefekt-Erzeugungsgeschwindigkeit K' die Punktdefektkonzentration im Gitter unter Bestrahlung ermittelt werden kann, wurden bereits im Abschnitt 1.3.3 dargestellt. Wenn die dort angegebenen

Gleichungen (19) bzw. (21) für c_L und c_Z (Konzentration von Leerstellen und Zwischengitteratomen) in den Ausdruck $d = \frac{1}{6} d^2 \cdot c \cdot \nu$ für den Diffusionskoeffizienten eingesetzt werden, ergibt sich der effektive Selbstdiffusionskoeffizient unter Bestrahlung jeweils sowohl durch Leerstellen als auch durch Zwischengitteratome zu

$$D^* = K'/\alpha \quad \text{für } \frac{1}{6} d^2 \alpha \gg \sqrt{K'/\nu_L} \quad (\text{I})$$

$$D^* = \frac{1}{6} d^2 \sqrt{K' \cdot \nu_L} \quad \text{für } \frac{1}{6} d^2 \alpha \ll \sqrt{K'/\nu_L} \quad (\text{II})$$

Als Beispiel wurde der Uran-Selbstdiffusionskoeffizient für UO_2 mit einer Punktdefekt-Erzeugungsgeschwindigkeit $K' = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und den bereits in Abschnitt 1.3.3 verwendeten Werten der Versetzungsdichte α und der Leerstellen-Sprungfrequenz ν_L berechnet. Das Ergebnis ist in Bild 27 mit den Bezeichnungen Senkenausheilung (Temperaturbereich I) und Rekombination (Temperaturbereich II) eingetragen.

In diesem Bild sind für UO_2 alle im Abschnitt 4.2 behandelten Möglichkeiten einer Erhöhung des Diffusionskoeffizienten im Uran-Teilgitter unter Bestrahlung zusammengestellt. Zum Vergleich ist bei hohen Temperaturen ($> 1200^\circ\text{C}$) auch der thermische Selbstdiffusionskoeffizient eingetragen. Die Bereiche, in denen für UO_2 bzw. UC und UN der Uran-Selbstdiffusionskoeffizient D^* unter Bestrahlung zu erwarten ist, sind schraffiert dargestellt. Die niedrigere Obergrenze des D^* -Bereiches für UC und UN ergibt sich wegen der bereits früher erwähnten viel geringeren Wirksamkeit der thermal rods in diesen elektronenleitenden Verbindungen. Diese Grenze wurde für niedrige Temperaturen ($< 600^\circ\text{C}$) auf Grund von experimentell

ermittelten D^* -Werten für Uran-Metall [84] abgeschätzt. Diese stimmten befriedigend mit einem Platzwechsel-Modell von Brinkman [9] überein, das einem erweiterten displacement spike entspricht, in dem sich die Zwischengitteratome auf den viel größeren Bereich des folgenden thermal spike ausbreiten.

Für die untersuchten Zirkon-Verbindungen lassen sich aus der Literatur keine brauchbaren Werte für α und v_L entnehmen. Wenn ähnliche Werte wie für UO_2 unterstellt werden, würde D^* für diese Verbindungen in einem schnellen Neutronenfluß von $1 \cdot 10^{15}$ n/cm²·s bei hohen Temperaturen ($> 500^\circ\text{C}$) in der Größenordnung 10^{-18} cm²/s liegen, bei tiefen Temperaturen ($< 500^\circ\text{C}$) nach den Ausführungen in den Abschnitten 4.2.1.1 und 4.2.1.2 in der Größenordnung von 10^{-21} cm²/s. Diese Größenordnungen sind möglicherweise typisch für keramische Werkstoffe mit Metallatomen mittleren Atomgewichtes.

4.2.2 Experimentelle Nachweisbarkeit, Auswirkung auf das Kriechverhalten

Die quantitativen Angaben im vorangehenden Abschnitt lassen sich zu der Aussage verallgemeinern, daß der Diffusionskoeffizient durch Neutronenbestrahlung nur bei Temperaturen unterhalb $0,4 - 0,5 T_M$ (T_M Schmelzpunkt im $^\circ\text{K}$) wesentlich erhöht wird. Bei $0,5 T_M$ liegen die Volumenselbstdiffusionskoeffizienten der am langsamsten diffundierenden Verbindungskomponenten in keramischen Werkstoffen etwa bei Werten von

$10^{-18} - 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$. Bei höheren Temperaturen ist der Diffusionskoeffizient auch unter Bestrahlung durch die thermische Beweglichkeit der Gitteratome bestimmt.

Die Werte des bestrahlungsbedingten Diffusionskoeffizienten D^* sind im allgemeinen nur für Kernbrennstoffe oberhalb der experimentellen Nachweisgrenze zu erwarten, die bei etwa $10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ liegen dürfte. Dagegen scheint D^* in nicht spaltbaren keramischen Werkstoffen meistens unterhalb dieser Grenze zu bleiben. Das bedeutet gleichzeitig, daß in diesen Fällen mit einer nennenswerten Beeinflussung diffusionsbedingter Werkstoffeigenschaften durch Neutronenbestrahlung nicht zu rechnen ist. Diese Aussage gilt - im Anschluß an den vorangehenden Abschnitt - für einen schnellen Neutronenfluß von etwa $1 \cdot 10^{15} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ und eine Senkendichte für die Punktdefekt-Ausheilung, deren Wirksamkeit einer Versetzungsdichte in der Größenordnung von $10^{11}/\text{cm}^2$ entspricht. Eine größenordnungsmäßige Erhöhung bzw. Herabsetzung dieser Werte (z.B. verminderte Senkendichte in Verbindungen mit besonders geringer Neigung zur Defektcluster-Bildung) kann durchaus zu meßbaren D^* - Werten führen.

Es ist bezeichnend für die geringe Auswirkung einer Neutronenbestrahlung auf die Diffusionskoeffizienten in nicht spaltbaren keramischen Werkstoffen, daß in der Literatur nur ein Bericht über die direkte experimentelle Messung eines bestrahlungsbedingten Diffusionskoeffizienten vorzuliegen scheint [85]. Es handelt sich um eine Be 7-tracer-Messung der relativ

schnellen Be-Diffusion in BeO. Sie erfolgte nach Neutronenbestrahlung und lieferte den Nachweis einer vorübergehenden Beschleunigung der Be-Selbstdiffusion, die auf die unter Bestrahlung erzeugte erhöhte Defektkonzentration im O-Teilgitter des BeO zurückgeführt wurde. Da somit die Diffusion der "fremden" Verbindungskomponente in einem geschädigten Teilgitter beobachtet wurde, lassen sich aus dem Bericht kaum quantitative Werte zum Vergleich mit den Abschätzungen in Abschnitt 4.2.1 entnehmen. Er bestätigt allerdings, daß eine wesentliche Beschleunigung der Diffusion durch die unter Bestrahlung erzeugten Gitterdefekte nur bei Temperaturen unterhalb $0,5 T_M$ eintritt ($< 1200^\circ\text{C}$ für Be-Diffusion, $< 1000^\circ\text{C}$ für He-Diffusion, $T_M = 2550^\circ\text{C}$). Für die Diffusion von He-Atomen, die unter Bestrahlung aus Be-Atomen durch Neutroneneinfang erzeugt werden, ergab sich ein bestrahlungsbedingter Diffusionskoeffizient in der Größenordnung von $10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$. Er entsprach damit etwa den obigen Abschätzungen für relativ langsam diffundierende Verbindungskomponenten.

Die He-Diffusion in BeO beansprucht ein gewisses technologisches Interesse, weil die Bildung von He-Blasen zu einer ausgeprägten Korngrenzenschädigung in polykristallinem Material beitragen kann. Das gilt in noch viel höherem Maß für die Diffusion von Spaltgasen (überwiegend Xe) in den keramischen Kernbrennstoffen. Denn die Bildung von Spaltgasblasen führt zu einer beträchtlichen, höchst unerwünschten Volumenvergrößerung des Brennstoffes, die einen entscheidenden Anteil der sogenannten Spaltprodukt-Schwellung ergibt. Es ist jedoch außerordentlich schwierig,

echte Spaltgas-Diffusionskoeffizienten unter oder nach Bestrahlung zu messen, weil die Spaltgasfreigabe aus bestrahlten Kernbrennstoffen ein komplexer Prozeß ist. Daher kann in theoretischen Untersuchungen der Spaltgasblasen-Bildung die bestrahlungsbedingte Beschleunigung der Spaltgas-Diffusion bei niedrigen Temperaturen ($< 0,5 T_M$) nur durch die in Abschnitt 4.2.1 erläuterten theoretischen Abschätzungen berücksichtigt werden (z.B. [86]). Die Messung von Diffusionskoeffizienten in bestrahlten Kernbrennstoffen nach dem üblichen Verfahren der Verfolgung von radioaktiven Tracern verbietet sich naturgemäß durch die hohe eigene Radioaktivität des Probenmaterials.

Eine interessante indirekte Auswirkung bestrahlungsbedingter Diffusion kann sich grundsätzlich durch Erhöhung der Plastizität keramischer Werkstoffe unter langdauernder mechanischer Belastung ergeben. Es ist bekannt, daß das Kriechen oxydkeramischer Werkstoffe in dem hier interessierenden Temperaturbereich unterhalb $0,5 T_M$ unter niedriger Spannung ($\lesssim 5 \text{ kp/mm}^2$) überwiegend auf einem Leerstellen-Diffusionsprozeß beruht [87], der zuerst von Nabarro [88] und Herring [89] beschrieben wurde. Er führt im wesentlichen zu der Beziehung

$$\dot{\epsilon} = k \cdot \sigma \cdot D/T, \quad (27)$$

in der $\dot{\epsilon}$ die Kriechgeschwindigkeit ist, k eine materialabhängige Konstante, σ die verformende Spannung, D der Volumenselbstdiffusionskoeffizient (in Verbindungen sinngemäß derjenige der langsamer diffundierenden Komponente) und T die absolute Temperatur.

Da nach den vorangehenden Ausführungen die Volumenselbstdiffusion unter Bestrahlung stark beschleunigt sein kann, ist mit einer bestrahlungsbedingten Plastizitäts-Erhöhung in keramischen Werkstoffen zu rechnen. Es liegt nahe, die erhöhte Kriechgeschwindigkeit einfach durch Einführung des im Abschnitt 4.2.1 abgeschätzten Volumendiffusionskoeffizienten unter Bestrahlung D^* in die obige Gleichung (27) für $\dot{\epsilon}$ zu beschreiben.

Das ist jedoch nicht ohne weiteres möglich, weil die spannungsinduzierte Diffusion nach dem Nabarro-Herring-Mechanismus eigentlich durch den Leerstellen-Diffusionskoeffizienten $D_L = D/c_{Lth} = \frac{1}{6} d^2 \cdot v_L$ bestimmt ist; c_{Lth} ist die Leerstellenkonzentration im thermischen Gleichgewicht bei der mittleren Probertemperatur. In Gleichung (27) ergibt sich D ursprünglich nur als Produkt $D_L \cdot c_{Lth}$, in dem c_{Lth} im allgemeinen nicht durch die bestrahlungsbedingte Leerstellenkonzentration ersetzt werden kann. Der Leerstellen-Diffusionskoeffizient D_L wird durch eine Änderung der Leerstellen-Konzentration nicht beeinflusst. Daher verbleibt als Bestrahlungseinfluß nur die Erhöhung der Leerstellen-Beweglichkeit durch die Zwischengitter-Diffusion unter Bestrahlung einschließlich derjenigen in den "geschmolzenen" Zonen der thermal rods. Die im Abschnitt 4.2.1 abgeschätzten Zwischengitter-Diffusionskoeffizienten liegen jedoch mit maximal 10^{-16} cm²/s im Vergleich zu den thermisch bedingten Leerstellen-Diffusionskoeffizienten (z.B. für UO₂ bei 1000°C $D_L \approx 10^{-10}$ cm²/s) so niedrig, daß sie zu keiner nachweisbaren

Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit führen können.

Andererseits ist nach einigen in der Literatur vorliegenden Bestrahlungsversuchsergebnissen für UO_2 kaum zu bezweifeln, daß die Kriechgeschwindigkeit in keramischen Kernbrennstoffen durch die unter Bestrahlung erzeugten Gitterdefekte deutlich nachweisbar erhöht werden kann. Anscheinend ist in UO_2 bei Uran-Spaltungsraten von $3 \cdot 10^{-9}$ - $3 \cdot 10^{-8}$ /s für Temperaturen unterhalb etwa $1200^\circ C$ mit einer starken Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit zu rechnen. Die Kriechgeschwindigkeit scheint dann innerhalb eines breiten Temperaturbereiches von etwa $1100^\circ C$ bis $600^\circ C$ (möglicherweise sogar bis $300^\circ C$) nur schwach von der Temperatur abzuhängen und für eine Spannung von 2 kp/mm^2 zwischen $5 \cdot 10^{-6}$ /h und $5 \cdot 10^{-5}$ /h zu liegen [90].

Wahrscheinlich läßt sich eine quantitative Deutung dieses Sachverhaltes durch eine Anpassung des Nabarro'schen Gedankenganges finden. Nabarro ging davon aus, daß die thermische Erzeugung von Leerstellen im Gitter an Korngrenzen, die unter Zugspannung stehen begünstigt ist. Die erhöhte Leerstellenkonzentration führt zu einem Diffusionstransport von Gitteratomen zu diesen Korngrenzen. Diese Betrachtung kann sinngemäß auf die Ausheilung der durch Bestrahlung erzeugten Punktdefekte in Defektclustern übertragen werden: Die Ausheilung von Punktdefekten ist in der Umgebung derjenigen Defektcluster begünstigt, die so orientiert liegen, daß ihre Bildung und Vergrößerung zur Relaxation der anliegenden Spannung führt. Das gilt z.B. für planare

Zwischengitteratom-Cluster, deren Ebene senkrecht zu einer Zugspannungsrichtung liegt.

Möglicherweise läßt sich auf diesem Weg die thermische Leerstellenkonzentration c_{Lth} in der Nabarro'schen Betrachtung durch die bestrahlungsbedingte Leerstellenkonzentration c_L ersetzen. Das würde bedeuten, daß für die experimentelle Untersuchung der Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ unter Bestrahlung die Beziehung

$$\dot{\epsilon} \text{ proportional } D^*$$

angenommen werden kann, soweit die Punktdefektkonzentration durch Ausheilung in Defektclustern und nicht durch Rekombination von Zwischengitteratomen und Leerstellen bestimmt ist.

Eine genauere Verfolgung dieses Gedankenganges würde über den Rahmen dieser Arbeit hinausführen. Hier soll abschließend nur vermerkt werden, daß ein sehr einfacher Ansatz, der von einer ausschließlich optimalen Orientierung der Defektcluster zur Spannungsrichtung (im Sinne einer möglichst wirksamen Relaxation) ausgeht [19], für UO_2 eine Kriechgeschwindigkeit ergibt, die innerhalb des oben angegebenen Intervalls für experimentell hergeleitete Kriechgeschwindigkeitswerte liegt.

5. Schlußfolgerungen

Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse experimenteller Untersuchungen über die Kristallgitterschäden in keramischen Werkstoffen durch Neutronenbestrahlung ist bereits in den Abschnitten 2 und 3 erfolgt. Hier sollen zum Abschluß die wesentlichen Folgerungen aus dieser Diskussion zusammengefaßt werden.

Die Gitterschäden sind in Verbindungen mit Atomen mittleren und hohen Atomgewichtes ($A \gtrsim 50$) von vornherein vorwiegend durch Punktdefekt-Cluster bestimmt, die sich primär in großen displacement spikes bilden. In leichtatomigen Verbindungen erfolgt die primäre Gitterschädigung dagegen im wesentlichen durch isolierte Punktdefekte, deren Wirkung durch eine hohe Rekombinationsrate beschränkt ist. Bei hohen Neutronenfluenzen ($> 10^{20} \text{ n/cm}^2$) kommt es auch in diesen Verbindungen zur sekundären Bildung von Punktdefekt-Clustern.

Die Dehnung und Verzerrung des Gitters durch Punktdefekt-Cluster hängt entscheidend von deren Größe und Ordnungszustand ab. Die Gitteränderung ist desto stärker, je geringer die Neigung zur Bildung großer, geordneter Cluster ist. Diese Neigung ist vom Gitterbindungstyp abhängig und nimmt in Richtung des Überganges (metallisch-) ionar-kovalent ab. In keramischen Kernbrennstoffen werden die entsprechenden Unterschiede durch die thermal rods entlang der Spaltfragmentbahnen vermindert. Der thermische Erholungseffekt der thermal

rods führt zu einer Verbesserung des Defektcluster-Ordnungszustandes. Trotzdem zeigen sich zwischen UO_2 und UN noch sehr deutliche Unterschiede in der Defektcluster-Bildung, die einer Verschiebung des Gitterbindungstyps in der Richtung ionar \longrightarrow kovalent entsprechen. UC läßt sich dagegen - wahrscheinlich wegen einer relativ schwachen Metall-Nichtmetall-Bindung - schwer einordnen; möglicherweise spielt hier der metallische Bindungsanteil eine entscheidende Rolle.

Der Verlauf der Gitterdehnung und -verzerrung mit der Bestrahlungsdosis scheint durch die Belegung des Probenvolumens mit displacement spikes bestimmt zu sein und hängt daher von deren Größe und Struktur ab. Sättigungseffekte ergeben sich desto früher, je größer die displacement spikes sind. Die Gliederung der displacement spikes in einen kompakten Leerstellen-Kern und eine umgebende mit Zwischengitteratomen belegte Zone viel größeren Volumens erscheint bestätigt. Das Volumenverhältnis zwischen Zwischengitteratom-Zone und Leerstellen-Kern beträgt für keramische Kernbrennstoffe mindestens 10:1. Es erscheint unsicher, ob die Größe der thermal spikes, die den displacement spikes folgen, und damit auch die Wärmeleitfähigkeit des bestrahlten Materials eine wesentliche Rolle für den Verlauf der Gitterschädigung mit der Bestrahlungsdosis spielt.

Die thermische Ausheilung der Gitterdefekte nach Bestrahlung erfolgt in Temperaturbereichen, die in deutlichem Zusammenhang mit dem Schmelzpunkt des Probenmaterials stehen. Stufen

beschleunigter Ausheilung der Gitterdehnung zeigen sich bei etwa $0,15 - 0,2 T_M$ und $0,3 - 0,35 T_M$ (T_M = Schmelzpunkt in $^{\circ}K$). Sie sind auf die Wanderung der unter Bestrahlung erzeugten isolierten Zwischengitteratome bzw. Leerstellen zurückzuführen. Die Ausheilungsstufen erscheinen desto deutlicher, je stärker die Neigung zur Bildung von Punktdefekt-Clustern unter Bestrahlung war. In dem Temperaturbereich, der von den beiden Ausheilungsstufen eingeschlossen wird, vollzieht sich die Ausheilung isolierter Punktdefekte und kleiner Punktdefekt-Cluster sowie die Ordnung großer Cluster. Die Ausheilung der großen Defektcluster wird erst durch Volumendiffusionsvorgänge bei Temperaturen in der Umgebung von $0,5 T_M$ vervollständigt.

Eine Änderung der physikalischen Eigenschaften des bestrahlten Materials kann nicht nur durch die Bildung einer Gitterdefektstruktur unter Bestrahlung erfolgen, sondern auch durch bestrahlungsbedingte Platzwechsel im Gitter, die keine bleibenden Gitterschäden zurücklassen. Denn sowohl die erhöhte Punktdefektkonzentration als auch die erhöhte Platzwechselhäufigkeit unter Bestrahlung führen zu einer Beschleunigung der Diffusionsvorgänge im Gitter, die durch einen effektiven Diffusionskoeffizienten beschrieben werden kann. Eine nachweisbare Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit durch Bestrahlung ist vor allem für keramische Kernbrennstoffe zu erwarten. Sie kann gegebenenfalls auch zu einer Beschleunigung des diffusionsbedingten Kriechens führen, die möglicherweise durch eine Abwandlung des Nabarro-Herring-Modells zu beschreiben ist.

Die zahlreichen Röntgengoniometer-Aufnahmen für die im Abschnitt 3 dargestellten Untersuchungen wurden von Herrn H.-D. Gottschalg durchgeführt und ausgewertet. Seine sachkundige und exakte Mitarbeit hat die experimentellen Arbeiten sehr erleichtert.

Die Vorbereitung der Bestrahlungsproben und die Anfertigung graphischer Darstellungen für diesen Bericht übernahm Herr G. Gausmann mit bewährter Sorgfalt.

An der Konstruktion und Erprobung der Umbauten für das verwendete Zählrohrgoniometer haben die Herren W. Stegmaier und G. Gausmann mitgearbeitet.

Literatur

- [1] Ortega M.
Bibliographie CEA No. 86, 1967

- [2] Hauser O.
Werkstoffe der Kerntechnik, Bd. IV, Kapitel 10
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963

- [3] Hauser O., Balarin M.
Phys. Stat. Sol. 2 (1962) 1471

- [4] Balarin M., Hauser O., Schenk M. u.a.
ZfK-WF 29, 1966

- [5] Baroody E.M.
Phys. Rev. 112 (1958) 1571

- [6] Felder R. M.
AERE-R 5295, 1966

- [7] Rossin A. D.
ASTM Spec. Techn. Publ. Nr. 286 (1961) 145

- [8] Harries D. R., Barton P. J., Wright S. B.
ASTM Spec. Techn. Publ. Nr. 341 (1963) 276

- [9] Brinkman J. A.
NAA-SR-6642, 1960

- [10] Noggle T. S., Stiegler J. O.
ASTM Spec. Techn. Publ. Nr. 306 (1962) 47

- [11] Chadderton L. T., Torrens I. Mc C.
Proc. Royal Soc. A 294 (1966) 80

- [12] Goland N. A.
Studies in Radiation Effects on Solids,
Vol. I, S. 159 (Herausgeber G.J. Dienes)
Gordon and Breach, New York-London-Paris, 1966
- [13] Chadderton L. T., Morgan T. V., Torrens I. McC.
Phil. Mag. 13 (1966) 185
- [14] Whapham A. D., Makin M. J.
Phil. Mag. 7 (1962) 1441
- [15] Rogers M. D.
J. Nucl. Mat. 16 (1965) 298
- [16] Brinkman J.
Am. J. Phys. 24 (1956) 246
- [17] Beeler J. R., Besco D. G.
Radiation Damage in Solids, Vol. I, S. 43
IAEA, Wien, 1962
- [18] Wechsler M. S.
ASTM Spec. Techn. Publ. Nr. 341 (1963) 86
- [19] Blank H.
KFK 700, 1967, Abschn. VI
- [20] Bowen D. H., Clarke F. J. P.
Phil. Mag. 9 (1964) 413
- [21] Hickman B.S., Walker D.G.
J. Nucl. Mat. 18 (1966) 197
- [22] Wilks R. S.
J. Nucl. Mat. 26 (1968) 137

- [23] Golyanov V.M., Pravdyuk N. F.
Proc. 3rd UN Int. Conf. PUAE, Vol. 11, S.485
UN, Genf, 1964
- [24] Whapham A. D., Sheldon B. E.
Phil. Mag. 12 (1965) 1179
- [25] Manley A. J.
J. Nucl. Mat. 27 (1968) 216
- [26] Eyre B. L., Sole M. J.
J. Nucl. Mat 18 (1966) 314
- [27] Clarke F. J. P.
AERE-M 659, 1960
- [28] Clarke F. J. P., Wilks R. S.
Proc. Conf. Nucl. Appl. Nonfiss. Ceramics, S. 57
(Herausgeber A. Boltax, J. H. Handwerk)
ANS, Hinsdale, 1966
- [29] Elston J.
Revue des Hautes Temperatures 2 (1965) 323
- [30] Mayer J. T.
NASA TN D-4414, 1968
- [31] Collins C. G.
J. Nucl. Mat. 14 (1964) 69
- [32] Hickman B. S., Walker D.G., Hemphill R.
J. Nucl. Mat. 14 (1964) 167
- [33] Sabine T. M.
J. Nucl. Mat. 14 (1964) 159

- [34] Austerman S. B., Miller K. T.
Phys. Stat. Sol. 11 (1965) 241
- [35] Belbeoch B., Borenstajn J., Roulliay M. u.a.
Comptes Rendus-Ser. A/B-264 (1967) 883
- [36] Walker D. G., Mayer R. M., Hickman B. S.
J. Nucl. Mat. 14 (1964) 147
- [37] Hickman B. S., Pryor A. W.
J. Nucl. Mat. 14 (1964) 96
- [38] Pryor A. W., Hickman B. S.
AAEC/TM 318, 1966
- [39] Keilholtz G. W., Lee J. E., Moore R. E.
Nucl. Sci. Eng. 26 (1966) 329
- [40] Desport J. A., Smith J. A. G.
J. Nucl. Mat. 14 (1964) 135
- [41] Walker D. G.
J. Nucl. Mat. 15 (1965) 111
- [42] Rau R. C., Laceyfield K.
Phys. Stat. Sol. 21 (1967) K69
- [43] Davis P. J.
AAEC/E 135, 1965
- [44] Stevanovic M., Elston J.
Proc. Brit. Ceram. Soc. 7 (1967) 423

- [45] Hickman B. S., Walker D. G.
Phil. Mag. 11 (1965) 1101
- [46] Keilholtz G. W., Moore R. E., Osborne M. F.
ORNL-3913, 1967, S. 104 ff.
- [47] Walker D. G., Hickman B. S.
Phil. Mag. 12 (1965) 445
- [48] Davidge R. W.
J. Nucl. Mat. 25 (1968) 75
- [49] Chen Y., Williams R. T., Sibley W. A.
Phys. Rev. 182 (1969) 960
- [50] McGowan W. C., Sibley W. A.
Phil. Mag. 19 (1969) 967
- [51] Keilholtz G. W., Moore R. E.
Nucl. Appl. 3 (1967) 686
- [52] Thorne R. P., Howard V. C.
Proc. Brit. Ceram. Soc. 7 (1967) 439
- [53] Keilholtz G. W., Moore R. E.
ORNL-4229, 1968, S. 142
- [54] Keilholtz G. W., Moore R. E., Osborne M. F.
Nucl. Appl. 4 (1968) 330
- [55] Konozenko I. D., Nespor V. S.
Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics Nr. 1 (1965) 45
- [56] Kovalchenko M. S., Ogorodnikov V. V.
Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics Nr. 10 (1966) 802

- [57] Ferguson I. F.
Phil. Mag. 16 (1967) 635
- [58] Babcock R.
IEEE Trans. Nucl. Sci., Vol. NS-12(1965)Nr. 6, S.43
- [59] Gray D. L., Cummings W. V.
Acta Met. 8 (1960) 446
- [60] Kapfhammer W., Peisl H., Waidelich W.
Z. Angew. Phys. 23 (1967) 249
- [61] Shvarts K. K., Vitol A. Ya., Podin A. V. u.a.
Phys. Stat. Sol. 18 (1966) 897
- [62] Kingery W. D.
J. Nucl. Mat. 24 (1967) 21
- [63] Cummings W. V., Gruber W. J.
HW-56170, 1960
- [64] Bloch J.
CEA-1449, 1960
- [65] Schenk M. u.a.
Exp. Technik d. Physik 14 (1966) 215
- [66] Wait E., Duck M.J., Fox A.C., Jackson E.E., Junkinson A.R.
Radiation Damage in Solids, Vol. II, S. 231
IAEA, Wien, 1962
- [67] Adam J., Rogers M.D.
J. Nucl. Energy A/B, Reactor Sci. Techn. 14 (1961) 51
- [68] Childs B.G., Ogilvie A., Ruckman J.C., Whitton J.L.
Radiation Damage in Reactor Materials, S. 241
IAEA, Wien, 1963

- [69] Bloch J., Mustelier J. P.
J. Nucl. Mat. 17 (1965) 350
- [70] Freas D. G., Austin A. E., Rough F. A.
ASTM Spec. Techn. Publ. Nr. 306 (1962) 131
- [71] Roberts L.E.J., Frost B. R. T. u.a.
Proc. 3rd UN Int. Conf. PUAE, Vol. 11, S. 464
UN, Genf, 1964
- [72] Berman R. M.
WAPD-BT-21, 1960, S. 33
- [73] Bloch J.
J. Nucl. Mat. 3 (1961) 237
- [74] Boyko E. R., Eichenberg J. D., Roof R.B., Halteman E.K.
WAPD-BT-6, 1958, S. 64
- [75] Eichenberg J. D., Frank P.W., Kisiel T. J. u.a.
TID-7546, Book 2, 1958, S. 616
- [76] Tucker Ch. W., Senio P.
KAPL-749, 1952
- [77] Trömel M., Hinkel H.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69 (1965) 725
- [78] Rogers M. D., Adam J.
AERE-R 4046, 1962
- [79] Bradbury B. T., Frost B. R. T.
Studies in Radiation Effects on Solids, Vol. II, S.159
(Herausgeber G. J. Dienes)
Gordon and Breach, New York-London-Paris, 1967

- [80] Kulcynski G.L., Kissinger H.E., Mastel B.
Symp. Radiation Damage in Reactor Materials, SM-120/A-2
IAEA, Wien, 1969
- [81] Ivanov A. N., Elesin L. A., Pravdyuk M.F.
Symp. Radiation Damage in Reactor Materials, SM-120/C-6
IAEA, Wien, 1969
- [82] Moteff J., Rau R.C., Kingsbury F. D.
Symp. Radiation Damage in Reactor Materials, SM-120/F-6
IAEA, Wien, 1969
- [83] Dienst W., Brucklacher D.
Proc. Int. Symp. Ceramic Nuclear Fuels, S. 82
Am. Ceramic Soc., Columbus, 1969
- [84] Bleiberg M. L.
J. Nucl. Mat. 1 (1959) 182
- [85] de Bruin H. J.
Phil. Mag. 16 (1967) 427
(AED-Conf. 1966-217-2)
- [86] Nelson R. S.
J. Nucl. Mat. 25 (1968) 227
- [87] Vasilos T., Passmore E. M.
Strengthening Mechanisms Metals and Ceramics, S. 161
Syracuse University Press, Syracuse, 1966
- [88] Nabarro F. R. N.
Report Conf. on Strength of Solids, S. 75
Phys. Soc., London, 1948

- [89] Herring C.
J. Appl. Phys. 21 (1950) 437
- [90] Brucklacher D., Dienst W., Thümmel F.
KFK 817, 1968.

Tabelle 1: Wirkungsquerschnitt von Eisen für die Erzeugung von Frenkelpaaren durch Neutronenstoß (aus [7]).

Neutronenenergiegruppen-Darstellung des Wirkungsquerschnittes (Table I) und verschiedener Reaktorneutronenspektren (Table II).

E_L untere Grenze der Energiegruppe, E_{ave} durchschnittliche Energie der Gruppe, σ_{eltr} Stoßquerschnitt je Fe-Atom, V Zahl der Frenkelpaare je Neutronenstoß, σ_v atomarer Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung eines Frenkelpaares

TABLE I.—VACANCY FORMATION CROSS-SECTIONS.

| Group | E_L , Mev | Lethargy, $\sim U(E_L)$ | E_{ave} , Mev | σ_{eltr} , barns | $V(E_{ave})$ | σ_v , barns |
|---------|-------------|----------------------------|-----------------|-------------------------|--------------|--------------------|
| 1..... | 3.668 | 1.0 | 5.247 | 1.4 | 2427 | 3397 |
| 2..... | 2.225 | 1.5 | 2.948 | 1.3 | 1400 | 1820 |
| 3..... | 1.35 | 2.0 | 1.788 | 1.4 | 820 | 1148 |
| 4..... | 0.825 | 2.5 | 1.088 | 1.5 | 500 | 750 |
| 5..... | 0.5 | 3.0 | 0.6625 | 2.5 | 305 | 762 |
| 6..... | 0.3 | 3.5 | 0.4 | 3.5 | 183 | 648 |
| 7..... | 0.18 | 4.0 | 0.24 | 3.3 | 110 | 330 |
| 8..... | 0.11 | 4.5 | 0.145 | 4.8 | 64 | 307 |
| 9..... | 0.067 | 5.0 | 0.0885 | 5.2 | 39 | 203 |
| 10..... | 0.0407 | 5.5 | 0.05038 | 5.0 | 24 | 120 |
| 11..... | 0.025 | 6.0 | 0.0328 | 5.4 | 14 | 76 |
| 12..... | 0.015 | 6.5 | 0.02 | 6.1 | 8.6 | 52 |
| 13..... | 0.0091 | 7.0 | 0.012 | 6.7 | 5.2 | 35 |
| 14..... | 0.0055 | 7.5 | 0.0073 | 7.0 | 3.0 | 21 |
| 15..... | 0.0021 | 8.5 | 0.0038 | 7.4 | 1.4 | 10 |
| 16..... | 0.0005 | 10 | 0.0013 | 8.8 | 0 | 0 |

TABLE II.—CALCULATED MULTIGROUP SPECTRA.
(Not Normalized)

| Energy Group ^a | Fission Spectrum | 1/E + Fission Spectrum | EBR-I Core Center | EBR-I Vessel Wall | ZPR-III 6F, Center |
|---------------------------|------------------|------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| 1..... | 0.1314 | 0.075 | 0.1084 | 0.00336 | 0.1929 |
| 2..... | 0.2117 | 0.12 | 0.1929 | 0.00701 | 0.3607 |
| 3..... | 0.2298 | 0.32 | 0.2470 | 0.01428 | 0.5338 |
| 4..... | 0.1803 | 0.44 | 0.2850 | 0.03542 | 0.7796 |
| 5..... | 0.1140 | 0.48 | 0.3308 | 0.0719 | 0.9924 |
| 6..... | 0.0661 | 0.46 | 0.2716 | 0.08116 | 0.8807 |
| 7..... | 0.0340 | 0.40 | 0.1907 | 0.0653 | 0.6500 |
| 8..... | 0.0164 | 0.34 | 0.1112 | 0.0482 | 0.4095 |
| 9..... | 0.0084 | 0.28 | 0.0555 | 0.0249 | 0.2347 |
| 10..... | 0.00407 | 0.23 | 0.0194 | 0.0258 | 0.1673 |
| 11..... | 0.00194 | 0.20 | 0.0047 | 0.00846 | 0.0379 |
| 12..... | 0.00093 | 0.19 | ... | 0.00658 | 0.0269 |
| 13..... | 0.00044 | 0.18 | ... | 0.00269 | 0.0049 |
| 14..... | 0.00021 | 0.17 | ... | ... | 0.0008 |
| 15..... | 0.00015 | 0.16 | ... | ... | 0.00017 |
| 16..... | 0.00003 | 0.16 | ... | ... | ... |

^a Group structure described in Table I.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that proper record-keeping is essential for ensuring the integrity and reliability of financial data. This section also outlines the various methods and tools used to collect and analyze financial information, highlighting the need for consistency and transparency in the reporting process.

2. The second part of the document focuses on the role of internal controls in preventing fraud and errors. It details the various types of controls, such as segregation of duties, authorization requirements, and regular reconciliations, and explains how they contribute to the overall risk management framework. This section also discusses the importance of a strong control environment and the role of management in fostering a culture of integrity and accountability.

3. The third part of the document addresses the challenges of financial reporting and the need for high-quality disclosures. It discusses the impact of accounting standards and the importance of providing clear, concise, and relevant information to investors and other stakeholders. This section also highlights the role of external auditors in providing independent assurance on the financial statements and the importance of maintaining open communication with the market.

4. The final part of the document provides a summary of the key findings and recommendations. It emphasizes the need for continuous improvement in financial reporting practices and the importance of staying up-to-date with the latest developments in the field. The document concludes by reiterating the commitment to transparency and integrity in all financial reporting activities.

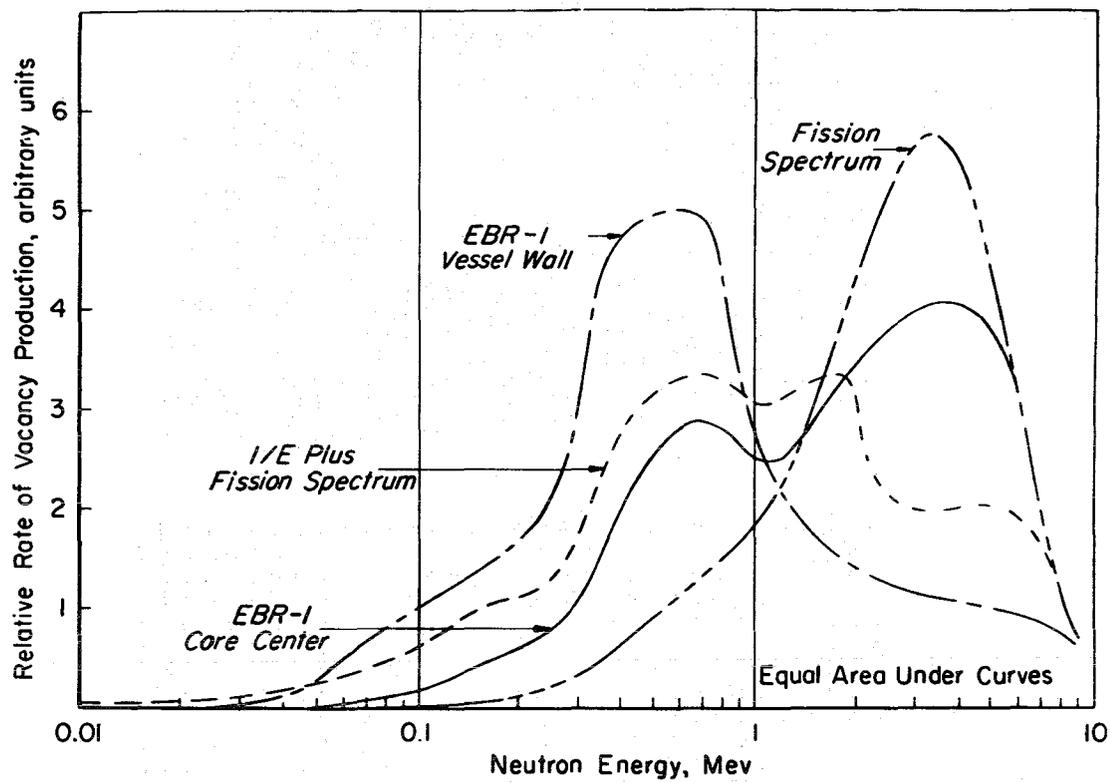


Bild 1: Relative Frenkelpaar-Erzeugungsrate als Funktion der Neutronenenergie für verschiedene Reaktor-neutronenspektren aus Tabelle 1 (aus [7]).

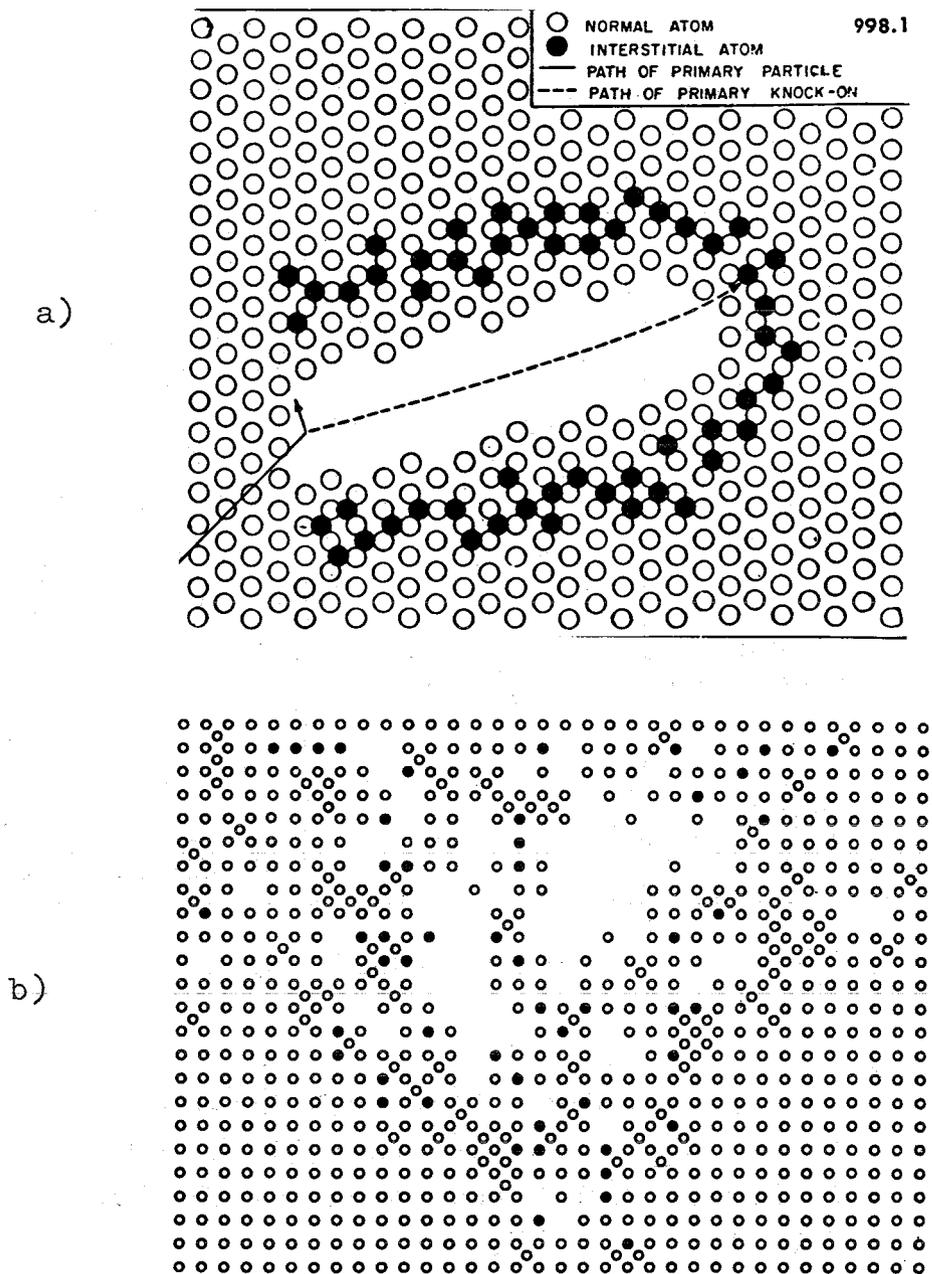


Bild 2: Ursprüngliche instabile Anordnung von Leerstellen und Zwischengitteratomen in einem displacement spike

a) schematisch nach Brinkman [16]

b) erzeugt durch ein Cu-Atom mit 15 keV Translationsenergie nach Berechnung für ein planares Cu-Gitter (aus [17]). Die vollen Punkte bedeuten Platzwechselfvorgänge.

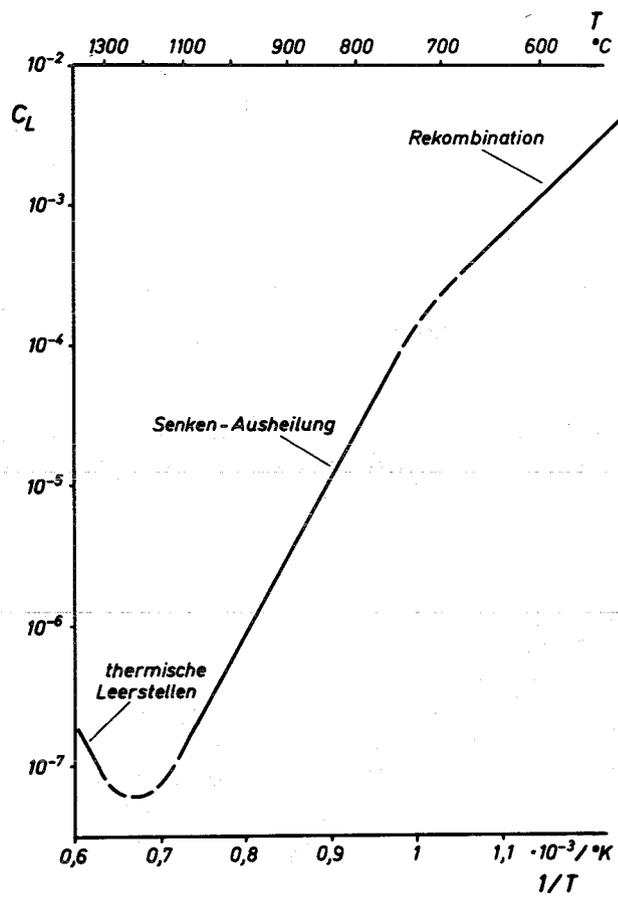


Bild 3 Uran-Leerstellenkonzentration C_L in UO_2 unter Bestrahlung bei einer Abbrandgeschwindigkeit von $10^{-6}/s$

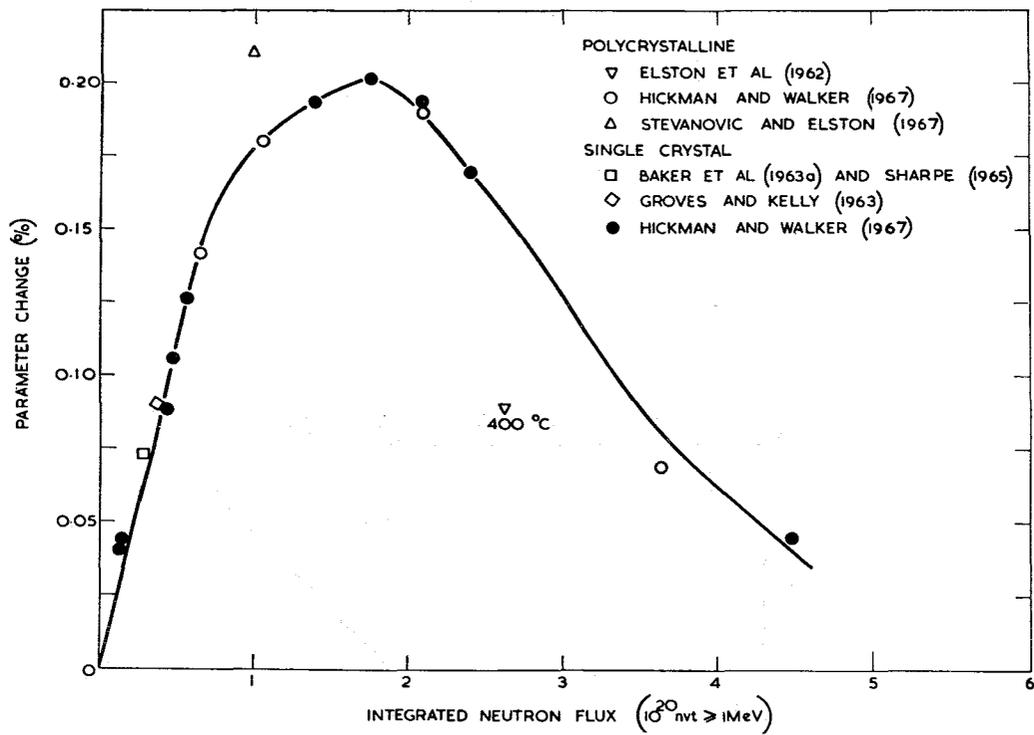


Bild 4: Relative Änderung der Gitterkonstante ($\Delta a/a$) von MgO in Abhängigkeit von der Neutronenflussdosis (aus [22])

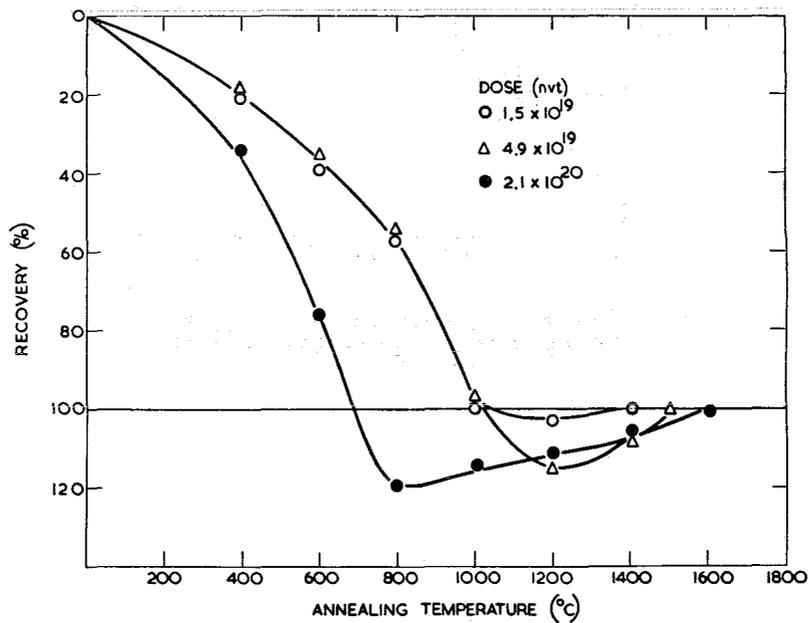


Bild 5: Thermische Ausheilung der Gitterkonstantenänderung $\Delta a/a$ von MgO nach Bestrahlung in Abhängigkeit von der Glühtemperatur (nach [45])

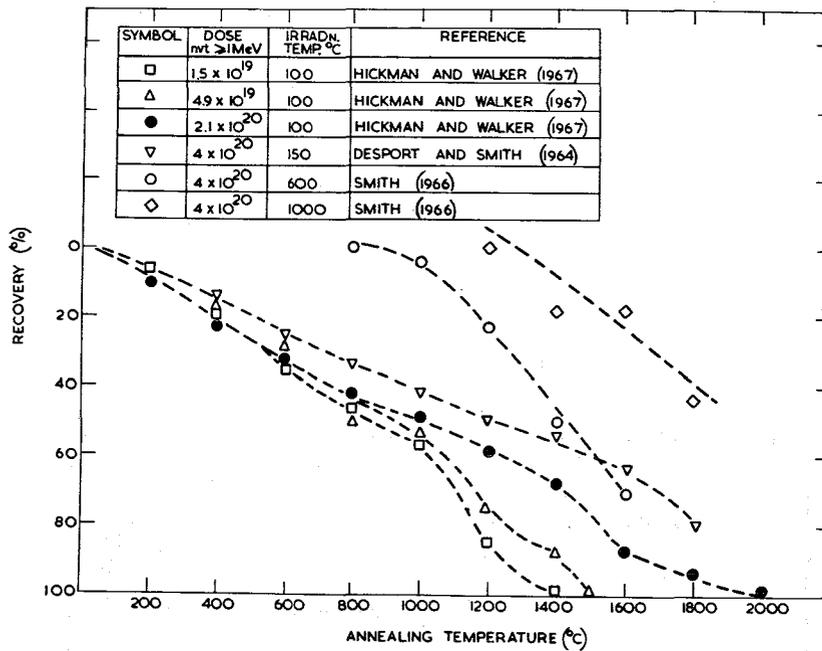


Bild 6: Thermische Ausheilung der Volumenvergrößerung $\Delta V/V_{\text{makro}}$ von MgO nach Bestrahlung in Abhängigkeit von der Glüh-temperatur (aus [22])

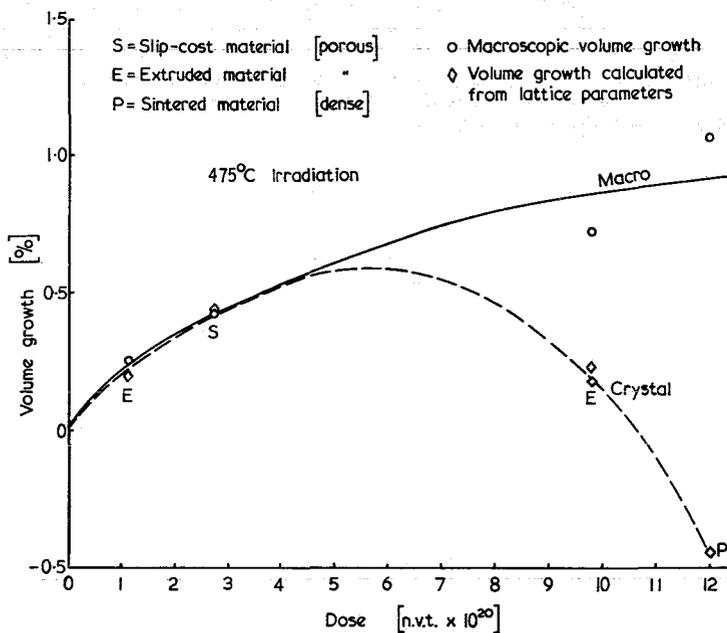


Bild 7: Vergleich der Volumenvergrößerung $\Delta V/V_{\text{makro}}$ und der Gitterzellen-Vergrößerung von Al_2O_3 in Abhängigkeit von der Neutronen-fluenz (aus [52])

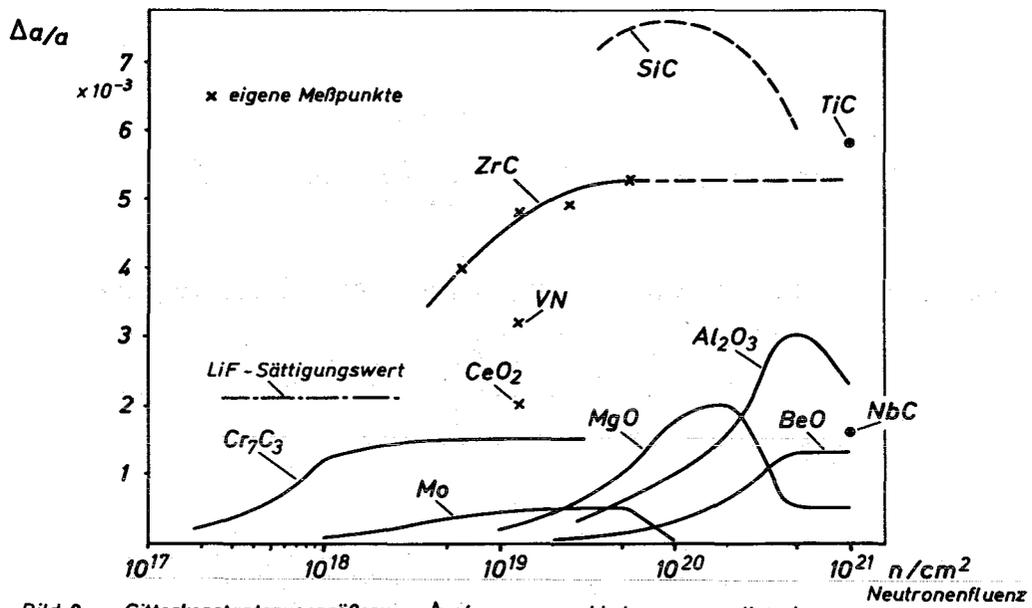


Bild 8 Gitterkonstantenvergrößerung $\Delta a/a$ von verschiedenen, vor allem keramischen Materialien durch Bestrahlung mit schnellen Neutronen in Abhängigkeit von der Neutronenfluenz

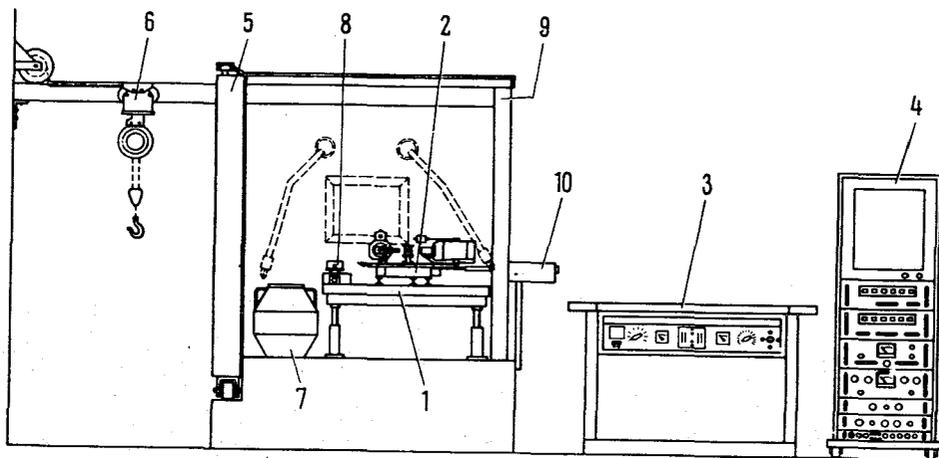


Bild 9: Aufbau der Röntgenfeinstruktur-Anlage.

1 Tisch, 2 Goniometer, 3 Hochspannungserzeuger,
 4 Meßschrank, 5 Abschirmschiebetür, 6 Kran,
 7 Abschirmbehälter, 8 Dreibackenfutter, 9 Blei-
 abschirmung, 10 Antrieb des Goniometers

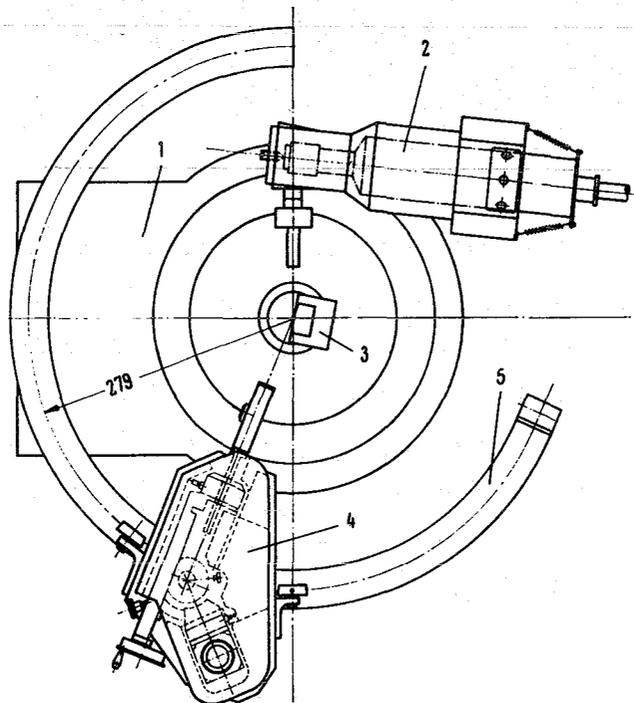


Bild 10: Goniometer mit Röntgenröhre und Zählrohr-
 abschirmung

1 Goniometer, 2 Röntgenröhre und Röhrenhal-
 terung, 3 Probe und Probenhalter, 4 Blei-
 abschirmung, 5 Laufschiene

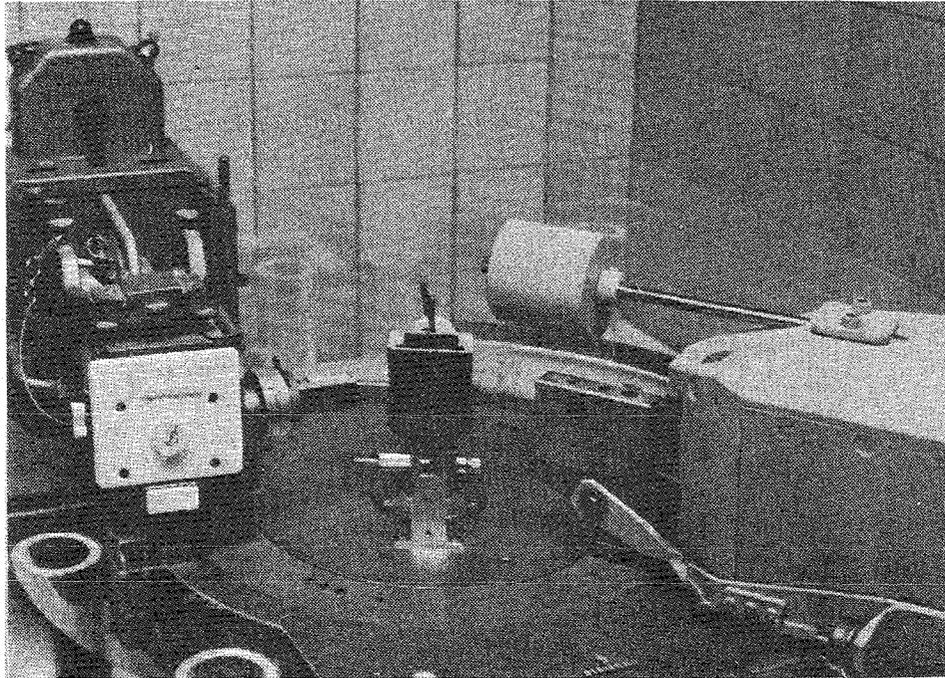


Bild 11: Blick durch das Fenster der Bleizelle auf das Röntgen-Goniometer. Rechts die auf Rollen laufende Abschirmung für Zählrohr und Monochromator mit dem Ausgleichsgewicht, in der Mitte der Halter für Rundproben von 1 1/4 Zoll Durchmesser, links die Haubenthalterung für die Röntgenröhre

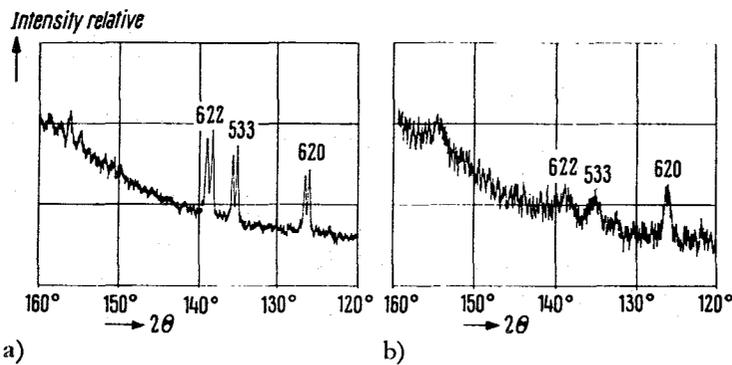


Bild 12: Ausschnitt aus dem Röntgeninterferenz-Übersichtsdiagramm einer massiven UO_2 -Probe. a) unbestrahlt, b) bestrahlt (7700 MWd/t, etwa 3 Ci)

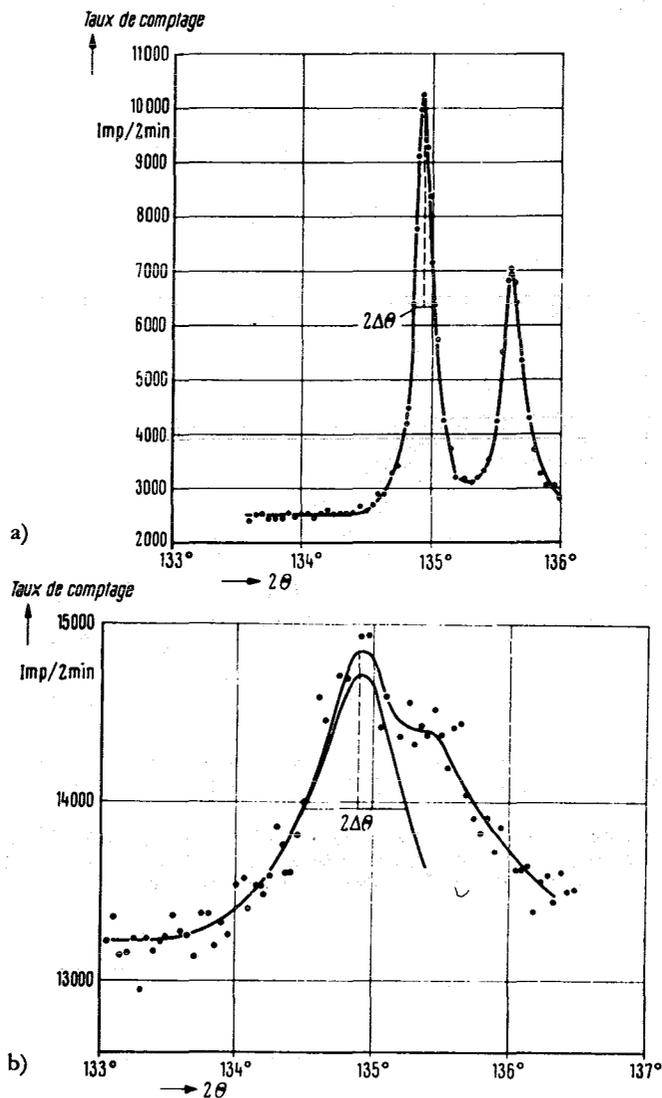


Bild 13: Durch Impulszählung ermitteltes Intensitätsprofil der (533)-Reflexe in Bild 12 mit korrigiertem $K_{\alpha 1}$ -Profil
a) unbestrahlte, b) bestrahlte Probe

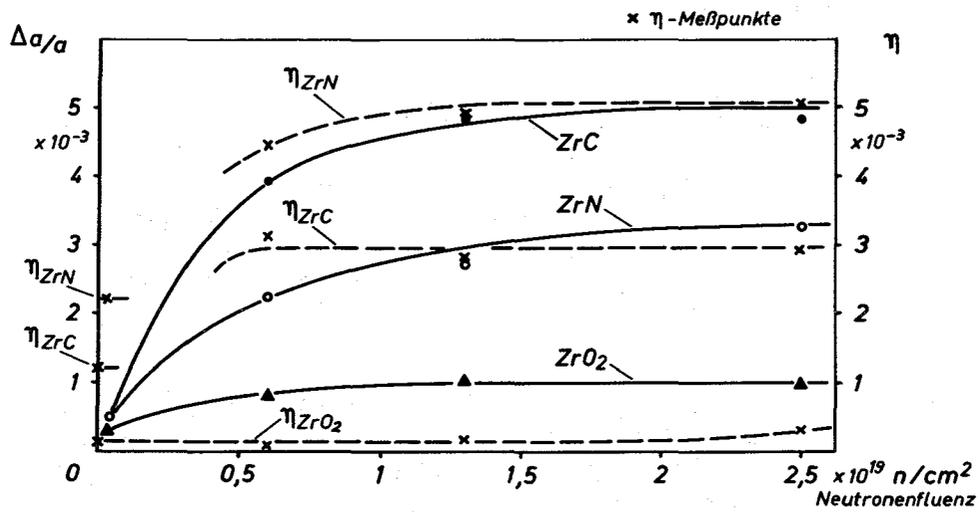


Bild 14 Gitterkonstantenvergrößerung $\Delta a/a$ und Gitterverzerrung η von ZrC, ZrN und ZrO₂ durch Bestrahlung mit schnellen Neutronen in Abhängigkeit von der Neutronenfluss

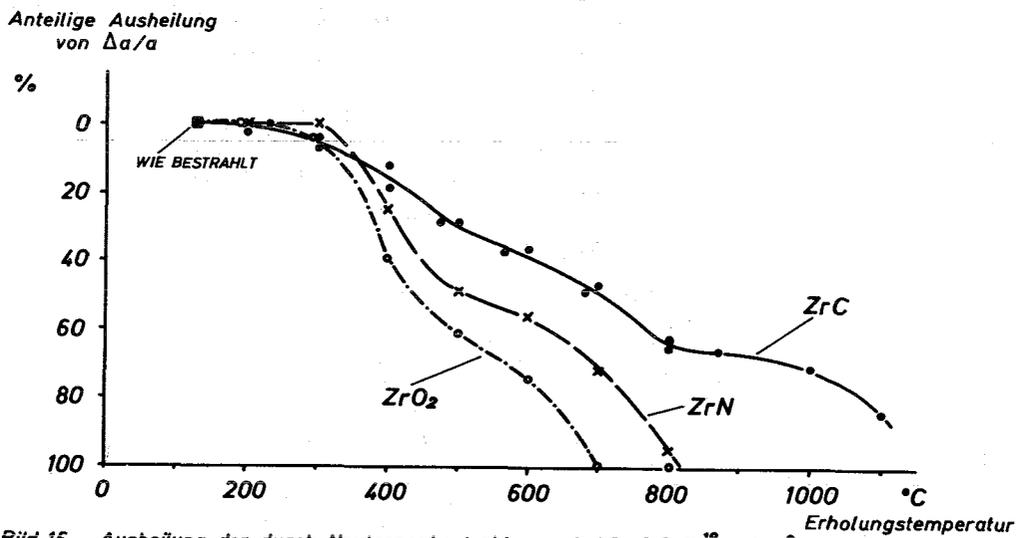


Bild 15 Ausheilung der durch Neutronenbestrahlung mit $1,3 - 2,5 \cdot 10^{19} \text{ n}_s/\text{cm}^2$ verursachten Gitterkonstantenvergrößerung $\Delta a/a$ in ZrC, ZrN und ZrO₂ durch eine Folge von 2 h -Glühungen in Stufen von ca. 100 °

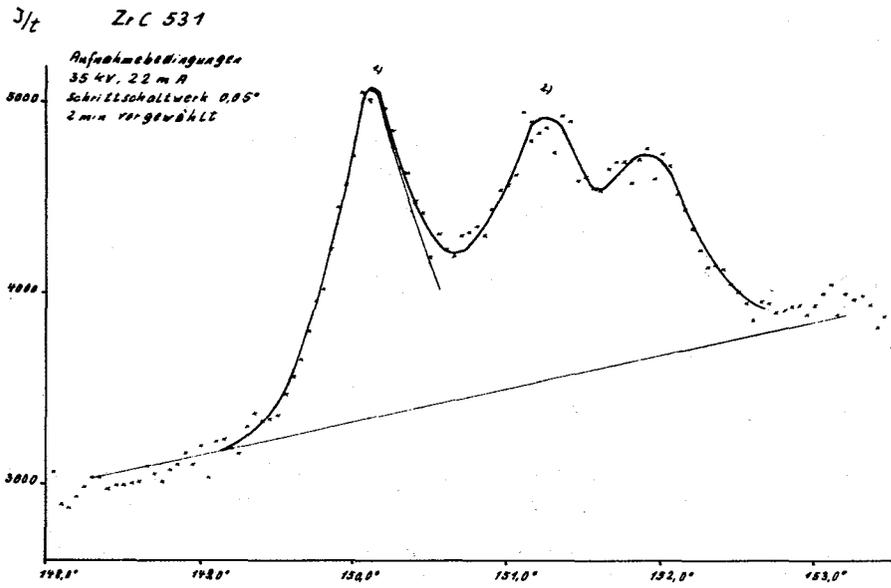


Bild 16: Profil des (531)-Reflexes von ZrC (in Imp./2 min über 2- θ) nach Spaltfragmentbestrahlung mit $1,4 \cdot 10^{17}$ "f/cm³"

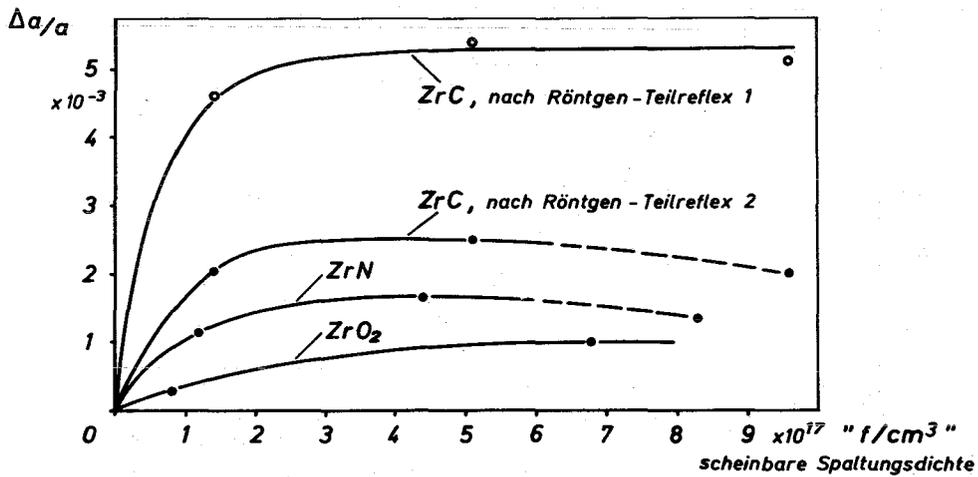


Bild 17 Gitterkonstantenvergrößerung $\Delta a/a$ von ZrC, ZrN und ZrO₂ durch Spaltfragmentbestrahlung in Abhängigkeit von der scheinbaren Spaltungsdichte

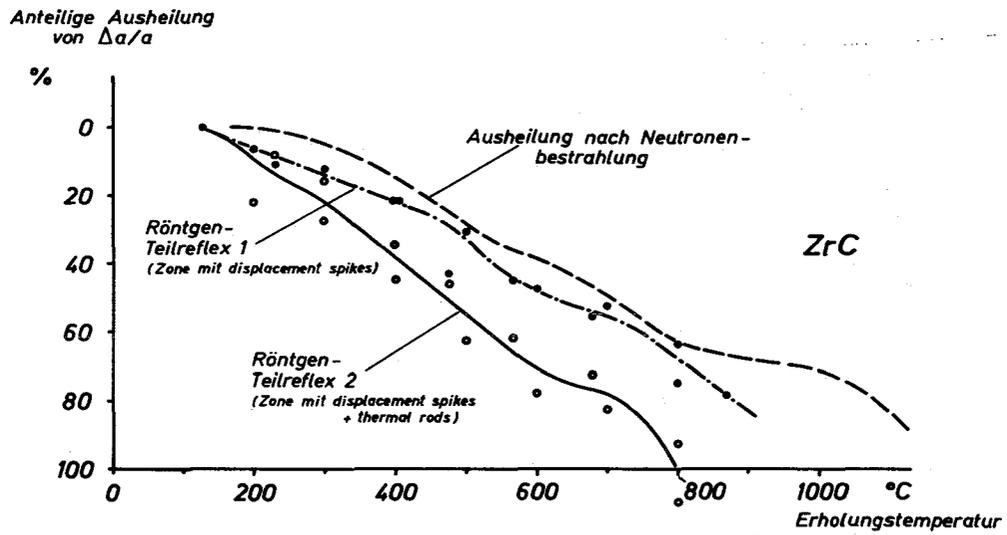


Bild 18 Ausheilung der durch Spaltfragmentbestrahlung bis zu $0,5 \cdot 10^{16}$ "f/cm³" verursachten Gitterkonstantenvergrößerung $\Delta a/a$ in ZrC durch eine Folge von 2 h-Glühungen in Stufen von ca. 100 °

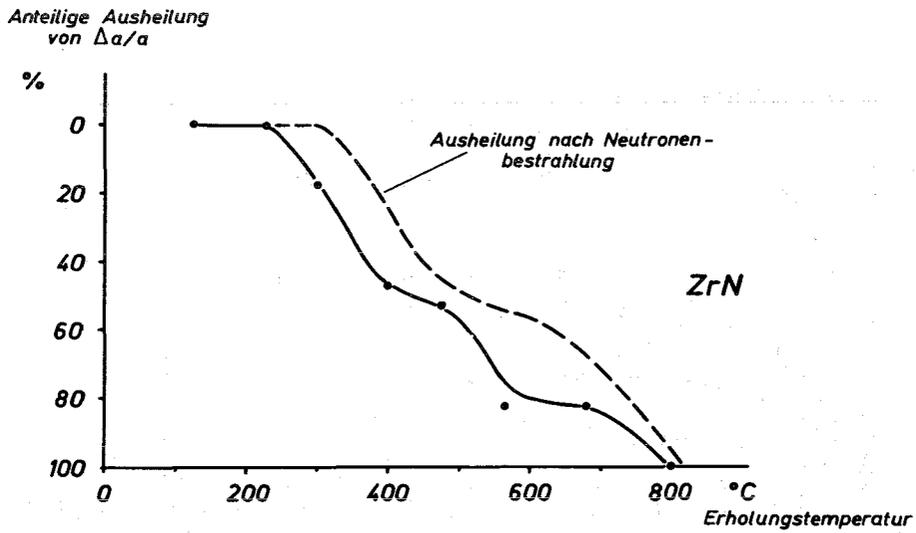


Bild 19 Ausheilung der durch Spaltfragmentbestrahlung bis zu $8 \cdot 10^{17}$ "f/cm³" verursachten Gitterkonstantenvergrößerung $\Delta a/a$ in ZrN durch eine Folge von 2 h-Glühungen in Stufen von ca. 100 °

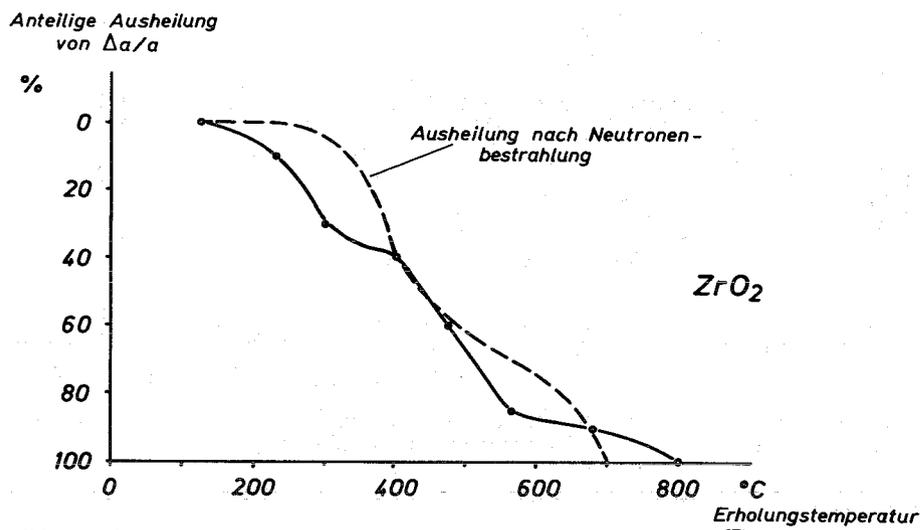


Bild 20 Ausheilung der durch Spaltfragmentbestrahlung bis zu $7 \cdot 10^{17}$ "f/cm³" verursachten Gitterkonstantenvergrößerung $\Delta a/a$ in ZrO₂ durch eine Folge von 2h-Glühungen in Stufen von ca. 100°

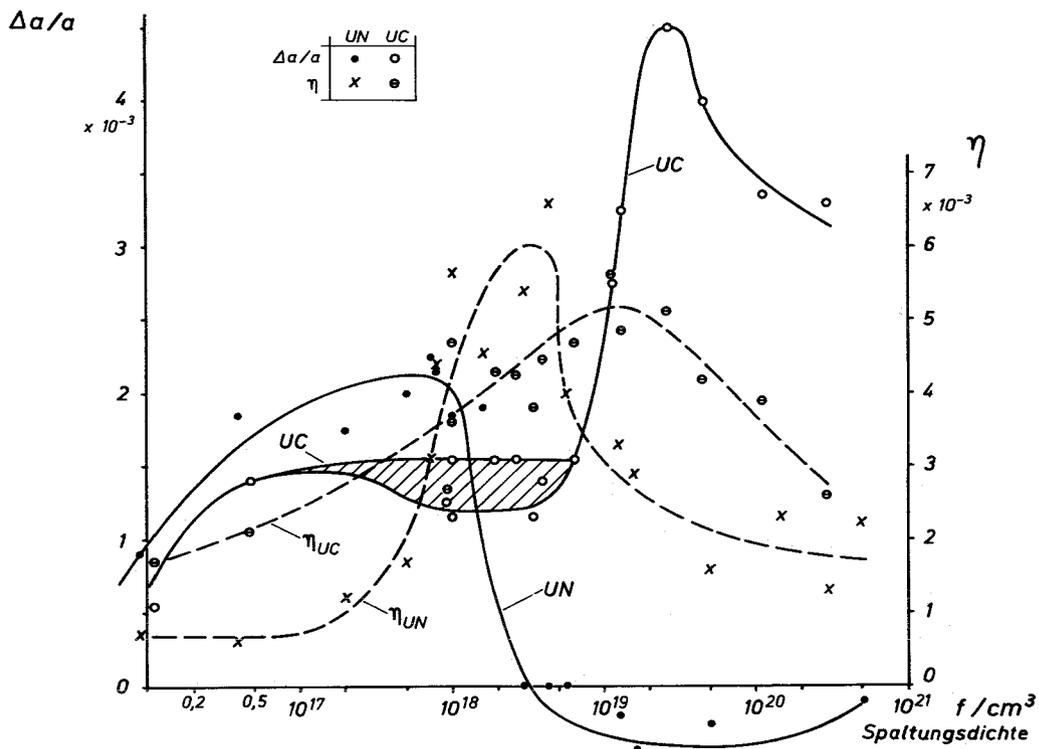


Bild 21 Gitterkonstantenvergrößerung $\Delta a/a$ und scheinbare Gitterverzerrung η von UN und UC durch Neutronenbestrahlung in Abhängigkeit von der Spaltungsichte

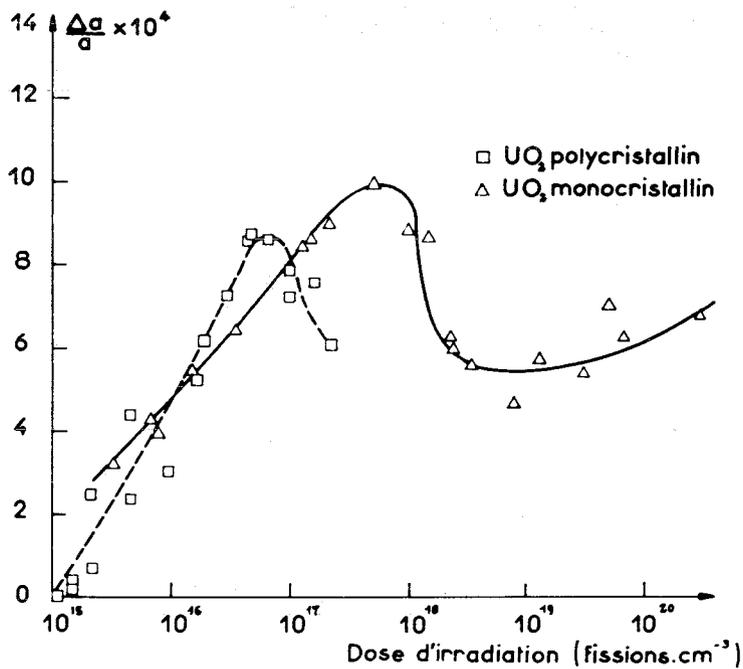


Bild 22: Gitterkonstanten-Vergrößerung $\Delta a/a$ von UO_2 in Abhängigkeit von der Spaltungsichte bei einer Bestrahlungstemperatur von $70^\circ C$ (nach [71]).

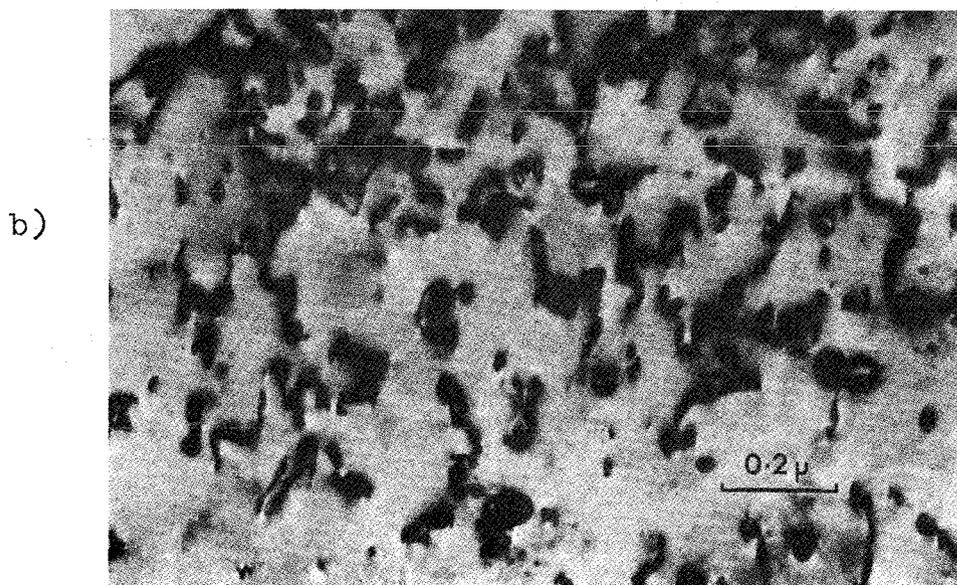
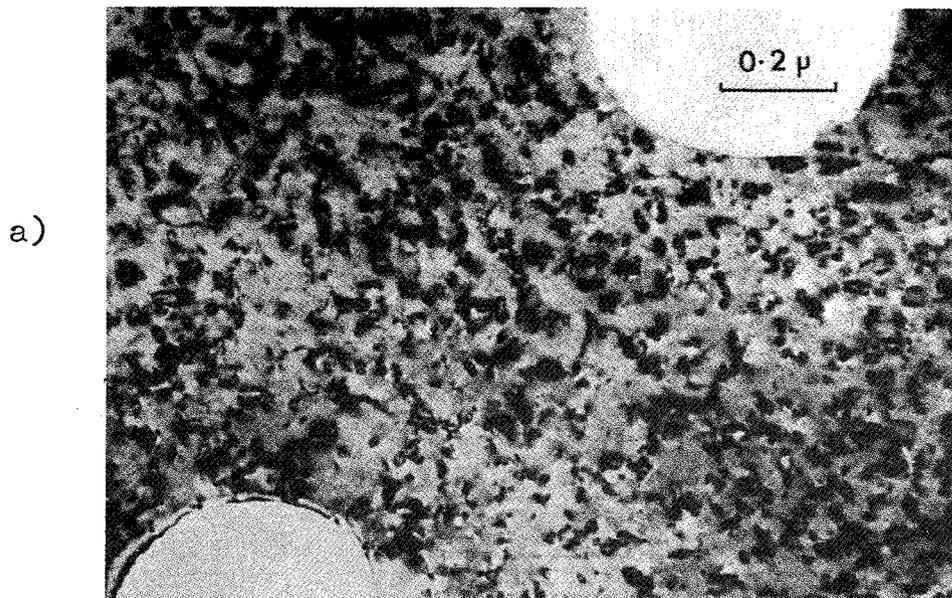


Bild 23: Versetzungsschleifen in UO_2 (aus [24])

a) nach $3,6 \cdot 10^{17} \text{ f/cm}^3$

b) nach $1,1 \cdot 10^{18} \text{ f/cm}^3$ mit deutlicher Vergrößerung und Tendenz zur Bildung eines Versetzungsnetzes

Anteilige Ausheilung
von $\Delta a/a$

Parameter: Spaltdichte in f/cm^3

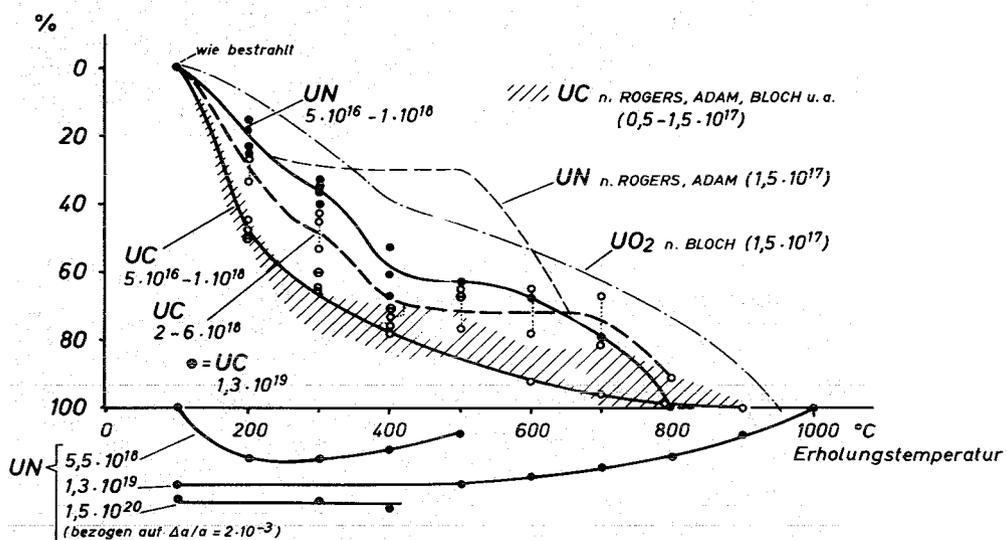


Bild 24 Ausheilung der durch Neutronenbestrahlung verursachten Gitterkonstantenänderung $\Delta a/a$ in UO_2 , UN und UC durch eine Folge von 2h-Glühungen in Stufen von 100°

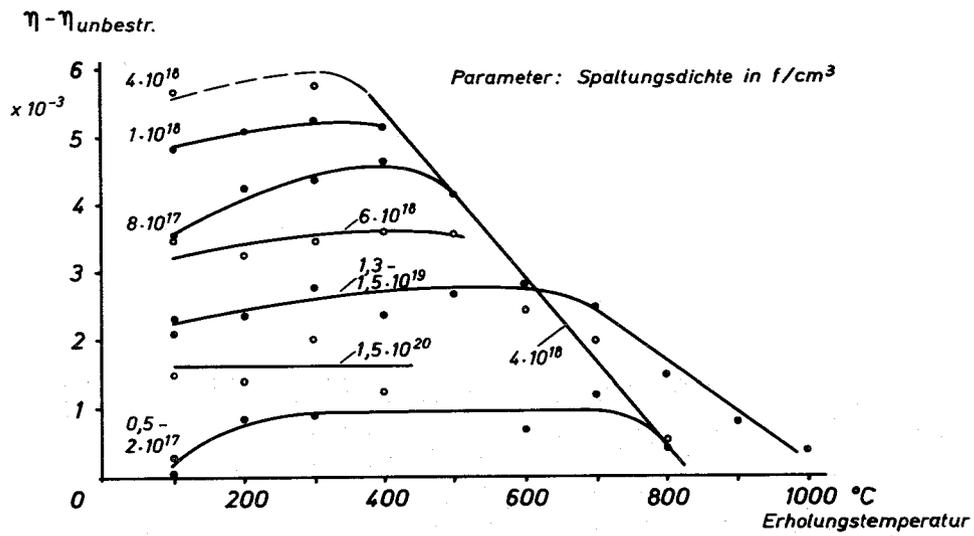


Bild 25 Ausheilung der durch Neutronenbestrahlung verursachten scheinbaren Gitterverzerrung $\eta - \eta_{\text{unbest.}}$ in UN durch eine Folge von 2h-Glühungen in Stufen von 100 °

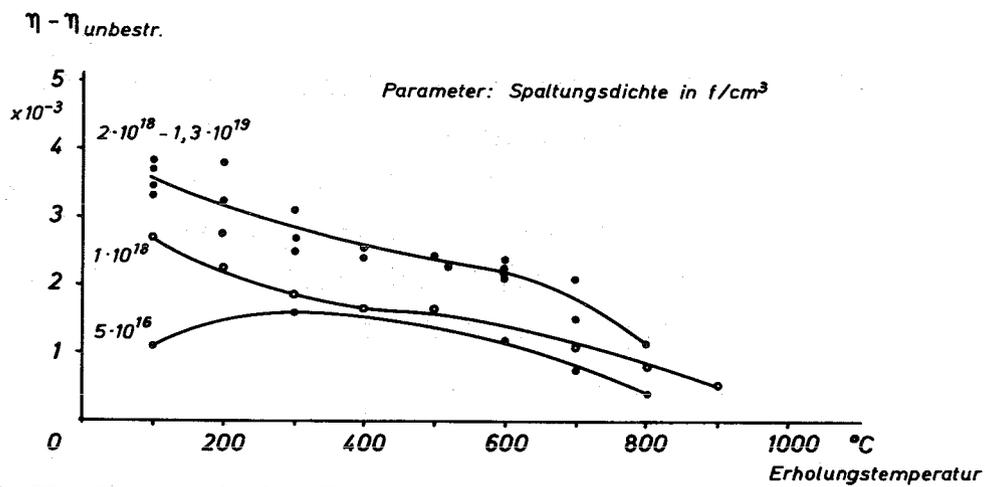


Bild 26 Ausheilung der durch Neutronenbestrahlung verursachten scheinbaren Gitterverzerrung $\eta - \eta_{\text{unbest.}}$ in UC durch eine Folge von 2h-Glühungen in Stufen von 100 °

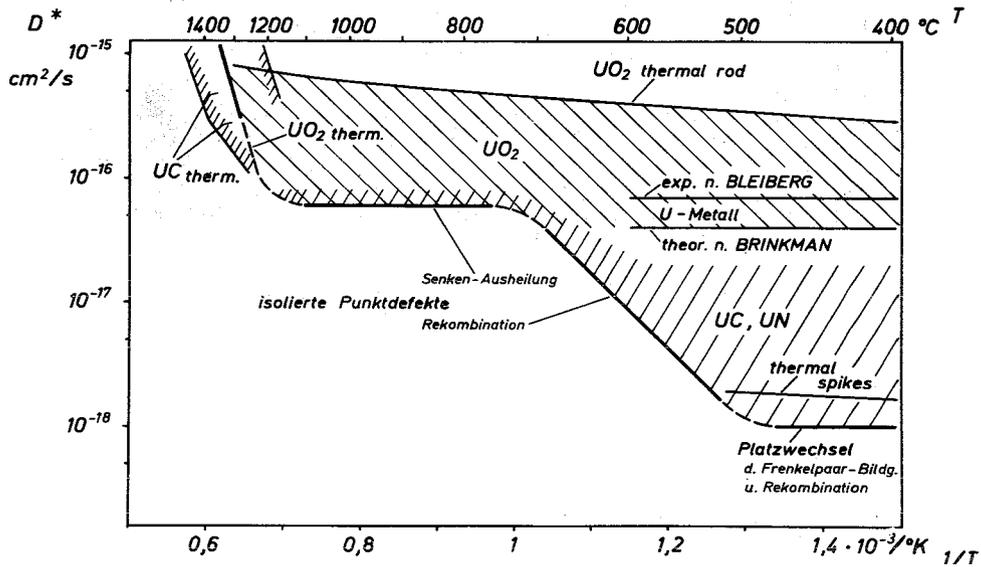


Bild 27: Scheinbarer Uran-Selbstdiffusionskoeffizient D^* in UO_2 (und zum Vergleich in UC, UN) unter Bestrahlung bei einer Abbrandgeschwindigkeit von $10^{-8}/\text{s}$ in Abhängigkeit von der Bestrahlungstemperatur