

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

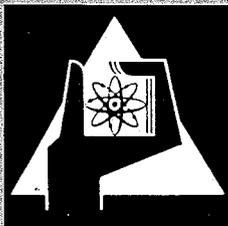
Februar 1972

KFK 1324

Institut für Material-und Festkörperforschung  
Projekt Schneller Brüter

Nachbestrahlungsuntersuchungen mit der Mikrosonde  
an  $\text{UO}_2$ - und  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ -Brennstäben der Versuchsgruppen 3 und 4 a  
der FR 2-Kapselbestrahlungen

H. Huber, H. Kleykamp



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Februar 1972

KFK 1324

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Schneller Brüter

Nachbestrahlungsuntersuchungen mit der Mikrosonde  
an  $\text{UO}_2$ - und  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ -Brennstäben der Versuchs-  
gruppen 3 und 4a der FR2-Kapselbestrahlungen

---

von

H. Huber

H. Kleykamp

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

---

23. 2. 1972



## Zusammenfassung

Mit der abgeschirmten Cameca-Mikrosonde wurden Nachbestrahlungsuntersuchungen an  $\text{UO}_2$ - und  $(\text{U}_{0,85} \text{Pu}_{0,15})\text{O}_2$ -Brennstäben der Versuchsgruppen 3 und 4a der FR2-Kapselbestrahlungen durchgeführt. Die Schwerpunktsuntersuchungen der mit thermischen Neutronen bis zu Abbränden von ca. 6,5% bestrahlten Proben waren:

- radiale U- und Pu-Verteilung,
- Verteilung der Spaltprodukte im Brennstoff und an der Hülle,
- Verträglichkeit des Brennstoffs mit der Hülle.

In den  $\text{UO}_2$ -Brennstäben (11,5%  $^{235}\text{U}$ ) wurde eine Abnahme der U-Konzentration im Brennstoffaußenbereich aufgrund eines Flußanstiegs und entsprechender Zunahme der Spaltungsdichte beobachtet. In den Mischoxid-Brennstäben wurde ein starker Anstieg der Pu-Konzentration in Zentralkanalnähe und meistens ein flaches Minimum im äußeren Bereich der Stengelkristallzone festgestellt. Diese beiden Effekte beruhen vorwiegend auf der Thermodiffusion von  $\text{PuO}_2$  im Temperaturgradienten. Der Verlauf der Urankonzentration ist komplementär.

Die Zusammensetzung und Verteilung verschiedener metallischer und oxidischer Spaltproduktausscheidungen, die teilweise auch die Komponenten des Hüllmaterials Stahl 1.4988 enthalten, wurden untersucht. Neben den bekannten metallischen Ausscheidungen, die aus Mo, Tc, Ru, Rh und geringen Mengen Pd bestehen, wurden Pd, Sn und Te enthaltende Phasen sowie Fe-reiche Ausscheidungen zusammen mit Pd, Ni, Mo und Tc beobachtet. Ferner wurde eine Reihe oxidischer Phasen gefunden, die Cs, Sr, Ba, Zr, Mo und evtl. Cr enthalten.

In den untersuchten  $\text{UO}_2$ -Proben wurden keine Unverträglichkeiten an der Hüllinnenseite festgestellt. Im Mischoxid wurden mit Ausnahme der Probe mit dem geringsten Abbrand (1,3%) Reaktionen beobachtet: Hüllmaterial im Brennstoff, vorwiegend Fe, das am weitesten, bis zu ca. 1,2 mm tief eingedrungen war, in geringem Maß Ni; weiterhin Korngrenzenreaktionen mit einer Schichtdicke bis zu 200  $\mu\text{m}$  und schichtförmiger Angriff der Hülle. Cr reichert sich vorwiegend in den Korngrenzen oder an der Hüllinnenseite an, das Verhalten von Ni und besonders Fe ist komplementär. Weiterhin wurden Anreicherungen von Cs, Ba, Mo und Te an der Hülle festgestellt.

Die Folgerungen aus diesen Ergebnissen für die Nachuntersuchungen weiterer Bestrahlungsversuche werden diskutiert.

## Summary

Post-irradiation studies with the shielded microprobe analyzer have been performed on  $\text{UO}_2$  and  $(\text{U}_{0.85}\text{Pu}_{0.15})\text{O}_2$  fuel elements of the number 3 and 4a test series of the FR2 capsule irradiations. The main topics of the thermal neutron irradiated specimens up to about 6.5% burn-up were:

- radial distribution of U and Pu,
- distribution of fission products in the fuel and at the cladding,
- compatibility of the fuel with the cladding.

A decrease of the U concentration was observed in the outer region of the  $\text{UO}_2$  fuel (11.5%  $^{235}\text{U}$ ) based on the flux depression and the corresponding decrease of fission density in the inner region. A large increase of the Pu concentration near the central void combined with a flat minimum in the outer region of the columnar grain zone was established in the mixed oxide fuel. Both these effects are primarily based on the thermal diffusion of  $\text{PuO}_2$  in the thermal gradient. The behaviour of the U concentration is complementary.

The composition and distribution of various metallic and oxide fission product inclusions which in part contain the components of the cladding material stainless steel 1.4988 were investigated. In addition to the known metallic inclusions consisting of Mo, Tc, Ru, Rh and small amounts of Pd, furthermore Pd, Sn and Te containing phases and Fe rich precipitations together with Pd, Ni, Mo and Tc were observed. On the other hand several oxide phases containing Cs, Sr, Ba, Zr, Mo and probably Cr were found.

No incompatibilities were established at the fuel-cladding interface of the  $\text{UO}_2$  fuels. On the contrary reactions were observed in the mixed oxide specimens with the exception of those with the minimum burn-up of 1.3%: cladding material was transported into the fuel up to about 1.2 mm, most extensively Fe, in smaller amounts Ni. Furthermore an intergranular and layerwise attack of the cladding with reaction zones up to 0.2 mm were established. Cr was enriched on grain boundaries or at the surface of the cladding, the behaviour of Ni and especially of Fe was complementary. Moreover enrichments of Cs, Ba, Mo and Te at the fuel cladding interface were detected.

The implications of these results are discussed in connection with future post-irradiation studies.

## Inhaltsverzeichnis

- I. Einleitung
- II. Brennstoff- und Bestrahlungsdaten
- III. Experimentelles und Meßmethoden
  - III.1. Probenvorbereitung, Einstelldaten der Mikrosonde
  - III.2. Quantitative Bestimmung des Urans und Plutoniums
  - III.3. Analyse kleiner Einschlüsse mit defokussiertem Elektronenstrahl
  - III.4. Untersuchungen zur Meßgenauigkeit
- IV. Verteilung von Uran und Plutonium im Brennstoff
  - IV.1. Meßverfahren
  - IV.2. Konzentrationsprofile von Uran im  $UO_2$
  - IV.3. Konzentrationsprofile von Uran und Plutonium im Mischoxid
  - IV.4. Lokale Inhomogenitäten im Brennstoff
  - IV.5. Asymmetrische Plutonium-Verteilung
- V. Spaltprodukte
  - V.1. Untersuchungsmethoden
  - V.2. Metallische Ausscheidungen mit Mo, Tc, Ru und geringen Anteilen von Rh und Pd
  - V.3. Metallische Ausscheidungen mit Pd und Begleitelementen
  - V.4. Anreicherungen an Te
  - V.5. Anreicherungen an Zr
  - V.6. Ausscheidungen mit Mo und Ba
  - V.7. Zweiphasige Einschlüsse mit Mo, Tc, Ru, Rh und Pd sowie Mo und Ba
  - V.8. Anreicherungen an Cs und J
  - V.9. Nicht gefundene Spaltprodukte
- VI. Hüllmaterial im Brennstoff
  - VI.1. Metallische Ausscheidungen
  - VI.2. Oxidische Ausscheidungen
- VII. Verträglichkeit mit der Hülle
  - VII.1. Allgemeines
  - VII.2. Einzelbefunde
- VIII. Folgerungen



## I. Einleitung

Die Eignung der Mikrosonde als wertvolles Analysengerät bei der Untersuchung bestrahlter Kernbrennstoffe ist bekannt. In der Literatur (z.B. [1-15]) werden über abgebrannte  $UO_2$ - und Mischoxid-Brennstäbe viele Einzelergebnisse mitgeteilt, die sich vorwiegend auf die ausgeschiedenen und in der Brennstoffmatrix gelösten Spaltprodukte beschränken [1-3, 5, 6, 8, 9-15]. In geringem Maß wurde jedoch auch über Entmischungerscheinungen von Uran und Plutonium im Brennstoff [5, 7, 9-11] und über die Verträglichkeit mit der Hülle [4, 6, 8, 11, 14, 15] berichtet. Bisher fehlt aber die Deutung der Einzelercheinungen im Rahmen einer systematischen Analyse und die Darstellung eines Zusammenhangs mit den Brennstoff- und Bestrahlungsdaten.

Die von Giacchetti und Ransch [4] sowie Kegel [10, 11] im Kernforschungszentrum Karlsruhe begonnenen Arbeiten wurden mit der modifizierten Cameca-Mikrosonde MS 46, die mit einem biologischen Bleischild und einer Abschirmung für die Spektrometer versehen worden war, fortgesetzt. Insbesondere sollte durch die Analyse einer größeren Anzahl von Proben ein gewisser Einblick in die Abhängigkeit von Brennstoff- und Bestrahlungsparametern gewonnen und durch gezielte Untersuchungen festgestellt werden, welche Befunde Einzelercheinungen darstellen und welche allgemeinere Gültigkeit besitzen. Die Befunde schienen zunächst sehr komplex und unsystematisch zu sein: So ist in Abb. 1 die Gefügaufnahme einer quer zur Brennelementachse geschliffenen Probe und in Abb. 2 eine Detailaufnahme der in Abb. 1 mit einem Pfeil markierten Zone dargestellt, die die Vielzahl der Einzelercheinungen erkennen läßt. Eine Beschränkung der Probenzahl war notwendig. Die Auswahl beruhte auf den Gefügaufnahmen verschiedener Vergrößerungen (Abb. 1 und 2), auf  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\gamma$ -Autoradiographien (Abb. 10) und den Herstellungs- und Bestrahlungsberichten [16-19]. Die Schwerpunktsuntersuchungen bestanden aus:

- radiale U- und Pu-Verteilung,
- Verteilung der Spaltprodukte im Brennstoff und an der Hülle,
- Verträglichkeit des Brennstoffs mit der Hülle.

Die Untersuchungen galten vorwiegend Mischoxidproben, denen einige  $UO_2$ -Proben vorangingen.

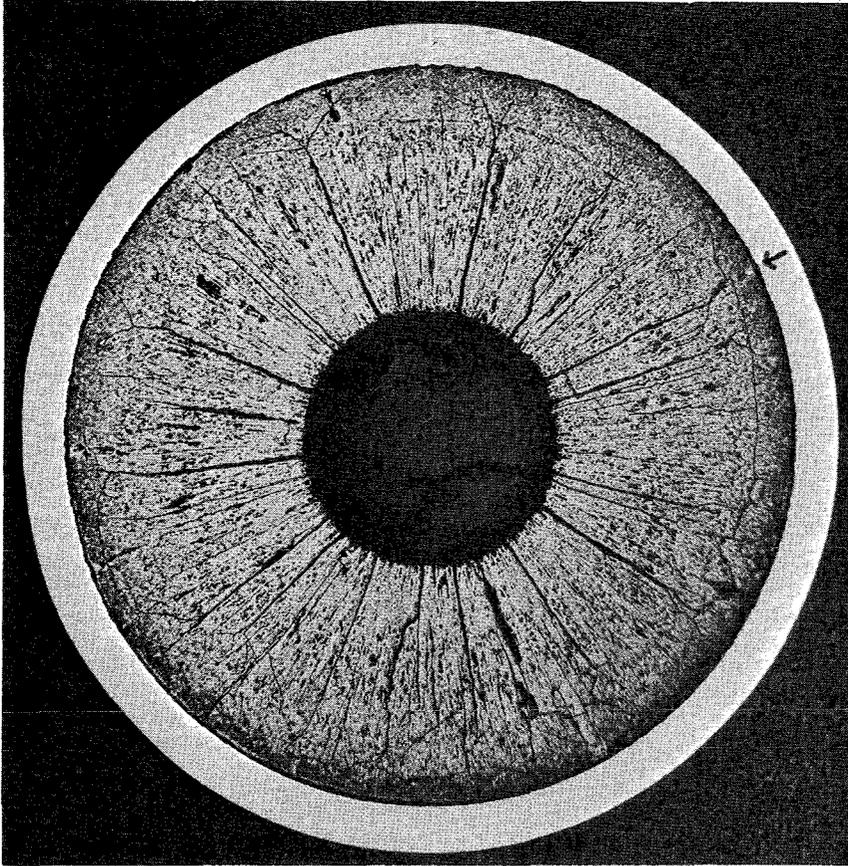


Abb. 1 Metallographische Gesamtübersicht eines Querschliffs,  
KVE 37-4A/19-4, Vergrößerung 15fach

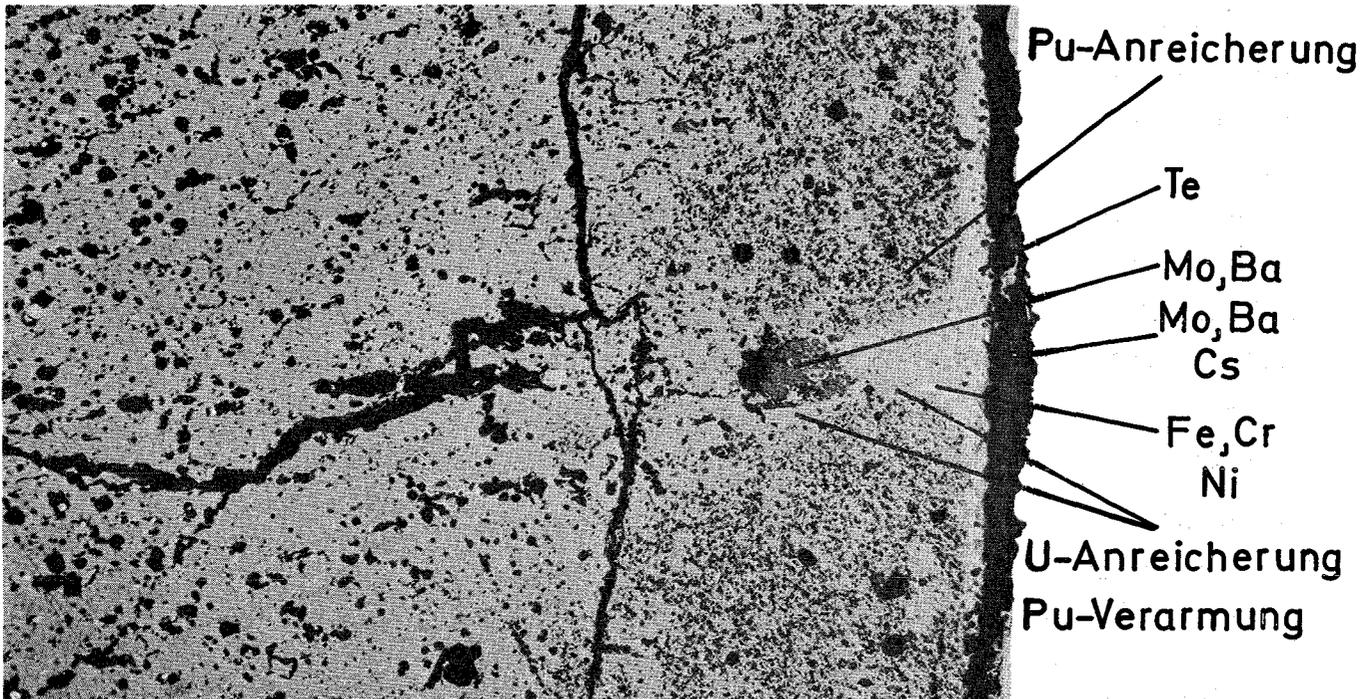


Abb. 2 Detailaufnahme der Abb. 1 (s. Pfeil) in Hüllnähe,  
KVE 37-4A/19-4, Vergrößerung 200fach

In den folgenden Kapiteln werden die mit der Mikrosonde gewonnenen Ergebnisse zusammengestellt und bei Vorliegen ausreichenden experimentellen Materials klassifiziert. Systematische Aussagen werden erst dann zu erzielen sein, wenn auch Proben vorliegen, die nach anderen Spezifikationen hergestellt und unter anderen Bedingungen bestrahlt wurden.

## II. Brennstoff- und Bestrahlungsdaten

Aus der Vielzahl der vorhandenen Proben der Versuchsgruppen 3 und 4a der FR2-Kapsel-Bestrahlungen wurden diejenigen ausgewählt, die aufgrund von Gefügebildungen sowie  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\gamma$ -Autoradiographien ein möglichst hohes Maß an Information versprochen. Für ihre Wahl zur Untersuchung mit der Mikrosonde wurden bestimmte Kriterien, wie ein in der  $\alpha$ -Autoradiographie sichtbares, ausgeprägtes Plutonium-Profil, oder genügend große Spaltproduktausscheidungen und Reaktionszonen an der Hülle zugrunde gelegt. Stark poröse Proben mit herausgebrochenen Stellen wurden wegen zu geringer Reproduzierbarkeit nicht, Längsschliffe wegen zu hoher Strahlenbelastung nur in einem Fall untersucht. In Tabelle 1 sind die Proben zusammen mit deren Dosisleistung angegeben. Dieser Wert bezieht sich nur auf die  $\gamma$ -Strahlung unmittelbar vor der Mikrosondenuntersuchung bei einem Abstand Quelle - Meßgerät von 30 cm.

Tab.: 1      Ausgewählte Proben und deren Dosisleistung

Vg.	KVE	Prüfling	Probe	Dosisleistung [mrem/h]	Probendicke [mm]
3	25	2	6a	< 500	*
3	27	14	5a	< 2000	*
3	29	AG	6a	*	*
4a	33	B7	4a	*	*
4a	33	B7	6a	*	*
4a	35	4A/1	3a	600	*
4a	35	4A/2	4	350	*
4a	36	4A/8	1	7000	Längsschliff
4a	37	4A/15	4	< 1500	0,6
4a	37	4A/16	6	2000	0,3
4a	37	4A/19	4	1000	0,8

\* nicht gemessen

Der Brennstoff besteht aus angereichertem Urandioxid (11,5% <sup>235</sup>U) oder aus Mischoxid (15% Pu und U nat). Die Brennstoffdaten aller Mischoxidproben stimmen bis auf den Tablettendurchmesser und die Nenndichte überein und sind zusammen mit denen der UO<sub>2</sub>-Proben in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tab.: 2 Brennstoffdaten der untersuchten Proben [16,17]

	KVE 25/27/29	KVE 33/35/36	KVE 37
Zusammensetzung	UO <sub>2</sub> mit 11,5% U-235 im U-Anteil	15 ± 1% Pu 85 ± 1% U-nat	wie KVE 33 "
Pu-Isotope		Pu-239 90,90% Pu-240 8,21% Pu-241 0,85% Pu-242 0,14%	" " " "
Sinterung	1500°C, 2h, H <sub>2</sub>	1420°C, 2h, 92% N <sub>2</sub> -8% H <sub>2</sub>	" "
Solldichte	88% th.D.	90% th.D.	85% ± 2% th.D.
Brennstoffdichte	Pfl. 2 88,1% th.D. Pfl.14 88,6% th.D. Pfl.AG 89,0% th.D.	Prüfl.B7 91,4% th.D. " 4A/1 92,0% th.D. " 4A/2 92,1% th.D. " 4A/8 91,6% th.D.	Prüfl.4A/15 85,1%th.D. " 4A/16 85,2%th.D. " 4A/19 83,8%th.D.
Tablettendurchmesser	6,25 ± 0,01 mm	6,20 ± 0,05 mm	6,25 ± 0,05 mm
O/M-Verhältnis	2,01	1,98 ± 0,01 <sub>5</sub>	wie KVE 33
Gasbindung	1 atm He	1 atm He	"
Hauptverunreinigungen	Fe 225 ppm Si 340 ppm C 74 ppm Al 60 ppm	C 122 ppm Fe 70 ppm Mo 65 ppm Ca 50 ppm	" " " "
Restgasgehalt	Prüfl. 2 u. 14: 0,02 ml CO/g; 0,04 ml H <sub>2</sub> /g Prüfl. AG: 0,05 ml CO/g; 0,13 ml H <sub>2</sub> /g	100 ppm H <sub>2</sub> O	"
Hülle	X4CrNiNb 20/25	X8CrNiMoVNb 16/13 (4988)	"
Hüllinnendurchmesser	6,4 ± 0,05 mm	6,4 ± 0,025 mm	"
Wandstärke	0,5 ± 0,05 mm	0,5 mm	"

Tab.: 3 Bestrahlungsdaten der untersuchten Proben [18,19]

KVE	25	27	29	33	35	35	36	37	37	37
Prüfling	2	14	AG	B7	4A/1	4A/2	4A/8	4A/15	4A/16	4A/19
Position im KVE	unten	Mitte	Mitte	Mitte	unten	Mitte	Mitte	Mitte	Mitte	oben
Bestrahlung	1.7.67 -22.7.68	22.8.67 -10.2.69	23.9.67 - 8.4.68	2.2.68 -8.4.68	11.3.68-15.9.68		12. 4.68 -13.11.68	19.5.68 - 5.10.69		
Zeit [d]	280	399	133	57	142	142	161	389	389	389
Zyklen <sup>1)</sup>	10	14	5	2	5	5	6	13	13	13
max.Stabl.[W/cm] <sup>3)</sup>	725	576	625	668	670	650	605	575	510	492
mittl.Stabl.[W/cm] <sup>3)</sup>	472	390	490	546	522	519	543	402	370	400
Abbrand [Wd/g] <sup>2)</sup>	50720	59150	24690	11770	32540	32260	38230	62050	56300	61880
Radialer Spalt [µm]	90 <sub>±</sub> 10	90 <sub>±</sub> 10	90 <sub>±</sub> 5	113 <sub>±</sub> 20	110 <sub>±</sub> 20	110 <sub>±</sub> 20	115 <sub>±</sub> 15	80 <sub>±</sub> 20	80 <sub>±</sub> 20	80 <sub>±</sub> 20
max.Hüllaußentemp. [°C] <sup>3)</sup>	560	470	500	530	530	520	490	470	420	410
mittl.Hüllaußentemp. [°C] <sup>3)</sup>	400	350	410	450	430	430	450	350	330	350

1) ohne Kurzabschaltungen

2) berechnet aus thermischen Betriebsdaten, der radiochemisch berechnete Abbrand liegt ca. 12 bis 20% niedriger

3) mit der Thermoelementanzeige berechnet

Die Bestrahlung der Brennstäbe erfolgte in FR2-Kapseleinsätzen in den Jahren 1967 bis 1969. Die Bestrahlungszeit und andere Bestrahlungsdaten sind in Tabelle 3 angegeben. Maximale und mittlere Hüllaußentemperatur sind mit Hilfe der Thermoelementanzeige berechnet worden. Die in Tabelle 3 angegebenen Stableistungen sind ebenfalls aus thermischen Betriebsdaten gewonnen worden, die nach radiochemischen Methoden berechneten Werte liegen um 12 bis 20% niedriger.

### III. Experimentelles und Meßmethoden

#### III.1. Probenvorbereitung, Einstelldaten der Mikrosonde

Die Proben wurden in der Metallographie der Heißen Zellen auf eine Höhe von weniger als 2 mm aktiven Materials abgeschliffen und poliert. In Ausnahmefällen wurden auch wesentlich stärkere Proben untersucht, die ursprünglich nicht für die Mikrosonde vorgesehen waren. Die Proben hatten einschließlich der Araldit-Einbettmasse die Abmessungen von 5/4 Zoll Durchmesser und 19 mm Höhe. Sie wurden nach der metallographischen Untersuchung dekontaminiert. Wischtests bei der Einlieferung in die Dekontaminationszelle ergaben Werte von ca.  $1 \cdot 10^6$  bis  $2 \cdot 10^6$  Impulse/min  $\beta$ -Strahlung und  $1 \cdot 10^5$  bis  $2 \cdot 10^5$  Impulse/min  $\alpha$ -Strahlung. Die Proben wurden mit Isopropanol abgespritzt und anschließend mit Zellstoff abgetupft. Der Vorgang wurde 20 bis 40 mal wiederholt, bis der Wischtest nur noch eine Kontamination von weniger als 150 Impulse/min  $\beta$ - und 5 Impulse/min  $\alpha$ -Strahlung ergab. In Sonderfällen, z.B. bei leicht ausbrechendem Probenmaterial, wurden noch 1500 Impulse/min  $\beta$ - und 100 Impulse/min  $\alpha$ -Strahlung toleriert. Die Dosisleistung der Proben ist in Tabelle 1 verzeichnet.

Da die Caesium und Jod enthaltenden Spaltproduktverbindungen bei der metallographischen Bearbeitung mit Wasser leicht herausgewaschen werden können, wurden die beiden zuletzt untersuchten Proben der Versuchsgruppe 4a (KVE 37-4A/15-4, KVE 37-4A/19-4) wasserfrei mit einer Dispersion aus Dekalin und Tonerde mit einem Zusatz von 5  $\mu$ -Diamantpulver behandelt.

Die Proben wurden nach der Dekontamination mit einem Bleibehälter in die Mikrosonde übernommen. Einzelheiten über die Abschirmung der Mikrosonde wurden von Giacchetti und Ransch [4] sowie Kegel [10,11] beschrieben. Auf die Benutzung der äußeren Bleiburg wurde wegen der besseren Handhabung verzichtet.

Die nachfolgend genannten Einstelldaten der Mikrosonde sind Standardwerte, die je nach Problemstellung teilweise abgeändert wurden: Hochspannung des Elektronenstrahls 20 bis 25 kV, Strahlstrom in der Probenebene 50 bis 120 nA, Zählzeit bei Punktanalysen 100 s. Die elektronische Diskriminierung erfolgte auf die volle Linienbreite der

im Siemens-Impulsspektroskop sichtbaren Impulshöhenverteilung. Die aus den gezählten Impulsen berechneten zählstatistischen Fehler lagen im allg. unterhalb 5% relativ, die Nachweisgrenzen im allg. knapp unterhalb 1%.

Als Orientierungshilfe bei den Mikrosondenuntersuchungen standen von allen Proben ein Schnittplan des Brennstabs, metallographische Übersichts- und Detailaufnahmen, sowie meist auch eine  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\gamma$ -Autoradiographie zur Verfügung. Von allen untersuchten Punkten, Linien und Flächen wurden die x-y-Koordinaten protokolliert und in einen Koordinatenplan eingezeichnet, aus welchem weitere geometrische Daten wie z.B. Entfernungen meist zeichnerisch ermittelt wurden.

Auf einige experimentelle Schwierigkeiten, die bei künftigen Untersuchungen z.T. mit einigem Aufwand behoben werden können, sei hier hingewiesen:

1. Die Proben waren nach der Dekontamination oft in einem metallographisch wenig befriedigenden Zustand; sie waren leicht zerkratzt, rauh und teilweise durch Rückstände der Reinigungsflüssigkeit verschmutzt, die aus den Poren ausgelaufen war.
2. Zur gleichzeitigen Messung von U und Pu müßte ein zweiter PET-Spektrometerkristall eingebaut und gleichzeitig zwei der vier vorhandenen Spektrometer durch solche mit einem größeren erfaßbaren Bragg-Winkelbereich ersetzt werden.
3. Sauerstoff ließ sich nicht erfassen, da die Bleiabschirmung in den Spektrometern die zum Nachweis erforderliche Kristallstellung verhindert.
4. Da die Proben nicht bedampft waren, ergaben sich Justierschwierigkeiten, der Elektronenstrahl ließ sich wegen elektrischer Aufladungen bezüglich des mikroskopischen Bildes nicht genau lokalisieren und befand sich meist nicht im Fadenkreuz des Mikroskops. Eine Metallbedampfung würde das mikroskopische Bild verderben. Aufdampfversuche mit Zinkselenid (Interferenzaufdampfschicht) nach Bühler, Pepperhoff und Schüller [20] sind vorgesehen, wobei zu untersuchen ist, ob Zinkselenid eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit besitzt. Vorversuche an unbestrahltem  $UO_2$  brachten zufriedenstellende Ergebnisse.

Die Eigenart bestrahlter Brennstoffproben bringt es mit sich, daß die mit der Mikrosonde durchführbaren Meßmethoden auf ihre Anwendbarkeit überprüft und mit neuen Varianten versehen werden müssen und daß Fehlermöglichkeiten abzuschätzen und möglichst klein zu halten sind.

So ergeben sich z.B. bei der quantitativen Bestimmung von Uran und Plutonium folgende Schwierigkeiten:

1. Da die kritischen Anregungsspannungen der K- und L-Linien so hoch liegen, daß die hieraus folgende Hochspannung der Mikrosonde gar nicht bzw. nur mit schlechter zeitlicher Stabilität erreicht werden kann und der Anteil des Bremsspektrums sehr hoch wird, muß mit den M-Linien gemessen werden. Literatur- und Tabellenangaben für die Wellenlängen und Massenabsorptionskoeffizienten hierzu sind nur teilweise vorhanden. Hinzu kommt, daß die Dichten von Probe und Oxidstandards im allg. nicht gleich sind, wodurch weitere Fehler durch die Standards verursacht werden. Ferner stand bei den in diesem Bericht aufgeführten Messungen ein geeigneter  $\text{PuO}_2$ -Standard noch nicht zur Verfügung.
2. Die Porosität, die verschiedenen Phasen mit unterschiedlicher Härte und zusätzlich notwendige Schritte bei der Probenvorbereitung, wie z.B. Dekontamination bringen es mit sich, daß die Probenoberflächen bezüglich Ebnung und Reinheit nicht immer der gewohnten Qualität entsprechen. Wenn die Größe von Spaltprodukteinschlüssen die Größenordnung des Durchmessers des Elektronenstrahls erreicht oder unterschreitet, ergeben sich weitere Probleme.

Im folgenden wird deshalb die Anwendung und Neuentwicklung einiger Meßmethoden beschrieben.

### III.2. Quantitative Bestimmung des Urans und Plutoniums

Die über den Radius gemessenen Impulsraten für U und Pu geben mit gewissen Einschränkungen, wie z.B. der Porosität der Probe, einer erforderlichen Korrekturrechnung und dem Einfluß einer störenden  $\text{M}\gamma$ -Linie des Urans bei der Pu-Messung (MB) die Relativverteilung dieser beiden Elemente wieder. Es besteht nun der Wunsch, die Impulsraten absolut in Gewichtsprozenten zu eichen. Hierzu bieten sich drei Methoden an:

- a) Die herkömmliche Methode durch Vergleich mit reinen U- und Pu- bzw. UO<sub>2</sub>- und PuO<sub>2</sub>-Standards. Hierbei sind aus Gründen der Korrekturrechnung die Oxide als Standards vorzuziehen. Ein Nachteil dieser Standards besteht in der Porosität und dem damit verbundenen Oberflächenfehler. Verschiedene vom Elektronenstrahl getroffene Stellen ergeben somit unterschiedliche Röntgenintensitäten. Die Oberflächenfehler sind außerdem für Probe und Standard nicht gleich.
- b) Die Bildung eines Mittelwertes durch Integration der Intensitätsprofile und Gleichsetzen mit der Ausgangszusammensetzung. Aus Gründen der Zylindergeometrie ist folgender Mittelwert zu berechnen:

$$\int_{r_1}^{r_0} \frac{2\pi r \cdot y(r) dr}{\pi (r_0^2 - r_1^2)}$$

y = radiale Verteilung der Röntgenintensität in willkürlichen Einheiten,

r<sub>1</sub> = Radius des Zentralkanals,

r<sub>0</sub> = Radius der Hüllinnenwand.

Diese Methode hat jedoch etliche Nachteile: Der Zentralkanal ist nicht kreisrund, der Brennstoffaußenbereich ist sehr porös und inhomogen, daher ergibt sich hier ein ungenaues Profil. Von der Ausgangszusammensetzung ist der abgebrannte Spaltstoffanteil Pu abzuziehen.

Gleichsetzen mit der Ausgangszusammensetzung setzt voraus, daß weder U noch Pu in axialer Richtung zu- oder abgewandert ist. Diese Einschränkungen verhindern die Anwendung dieser Methode.

- c) Die sog. Zweipunkt-Methode. Wir nützen hierbei die Tatsache aus, daß die radialen U- und Pu-Profile komplementär zueinander sind (s. IV.3.). Man wählt auf den Profilen zwei beliebige, jedoch möglichst markante Stellen A und B aus, z.B. das Pu-Maximum am Zentralkanal und das Pu-Minimum (Abb. 3). Dann gilt für die Konzentration des Plutoniums p und des Urans u an der Stelle A:

$$(1) \quad p + u = a.$$

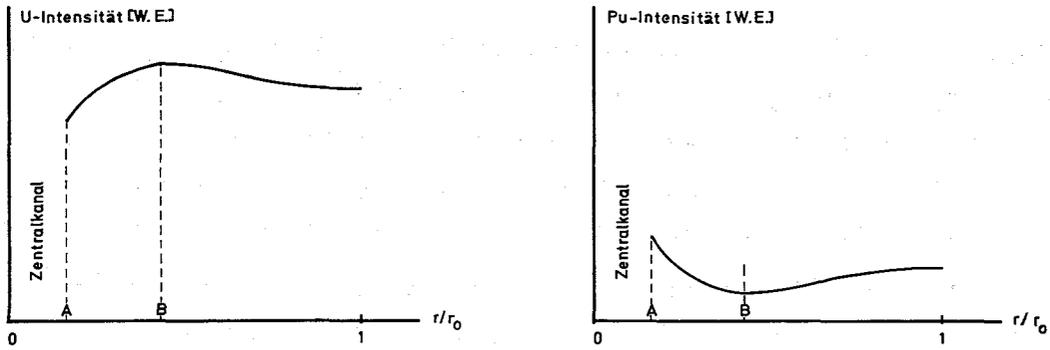


Abb. 3 Zur quantitativen Erfassung der Uran- und Plutonium-Profile

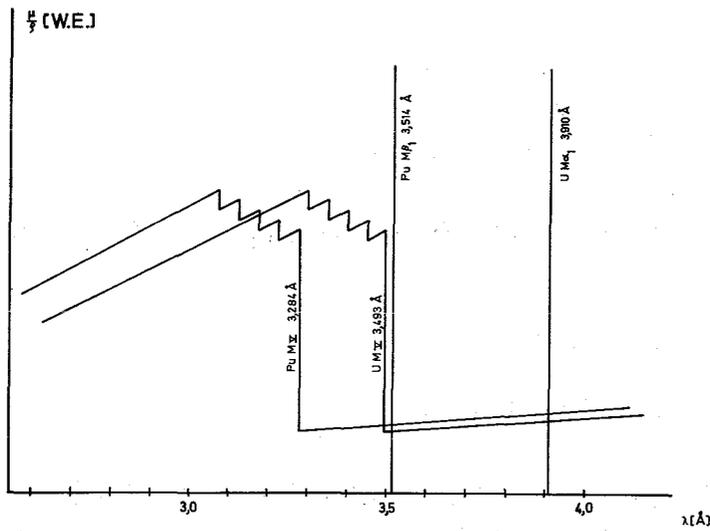


Abb. 4 Lage der M-Emissionslinien und M-Absorptionskanten des Urans und Plutoniums (schematisch)

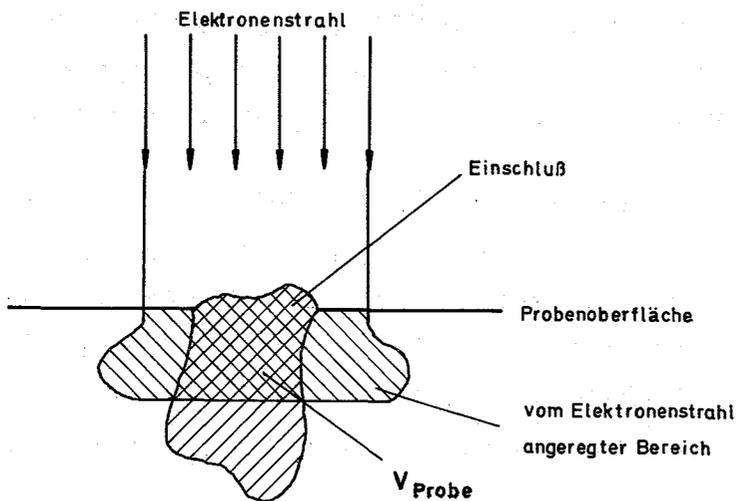


Abb. 5 Anregungsvolumen in einem Einschluß bei defokussiertem Elektronenstrahl (schematisch)

Hierbei ist  $a = 1$  zu setzen, wenn auf  $p + u = 1$  normiert wird. Bei Berücksichtigung des Sauerstoffanteils ist bei stöchiometrischem Oxid  $a = 0,8815$  zu setzen. Entsprechend gilt an der Stelle B:

$$(2) \quad \alpha p + \beta u = a, \quad \alpha < 1 \text{ und } \beta > 1,$$

wobei  $\alpha$  und  $\beta$  die aus den Profilen zu ermittelnden Intensitätsverhältnisse zwischen den Stellen A und B sind. Dies sind zwei Gleichungen für die beiden unbekannt Konzentrationen von U und Pu am Zentralkanal mit den Lösungen

$$p = \frac{a(1-\beta)}{\alpha-\beta}, \quad u = \frac{a(1-\alpha)}{\beta-\alpha}.$$

Diese Methode bietet einige Vorteile:

1. Die Messungen der Standards, insbesondere des unhandlichen  $\text{PuO}_2$ -Standards und die hiermit verbundenen Ungenauigkeiten entfallen.
2. Systematische Fehler der Probe, z.B. Rauigkeiten, Oberflächenschichten, leichte Neigung der Oberfläche kürzen sich bei der Bildung der Quotienten  $\alpha$  und  $\beta$  weitgehend heraus.

Folgende Nachteile sind jedoch abzuschätzen:

1. Die Werte  $\alpha$  und  $\beta$  sind Intensitätsverhältnisse und sind streng genommen derselben Korrekturrechnung für Absorption, Atomnummer und Fluoreszenz wie bei der herkömmlichen Methode a) zu unterwerfen. Beide Punkte A und B stellen jedoch Mischoxide mit nicht allzu stark voneinander abweichender Zusammensetzung dar. Eine evtl. trotzdem noch anfallende Absorptionskorrektur ist nur dann zu beachten, wenn die Pu  $M\beta$ -Linie auf der kurzwelligen Seite einer der Uran-M-Kanten liegt.

Da Wellenlängenangaben der Pu  $M\beta$ -Linie nicht zur Verfügung standen, mußten sie von uns gemessen werden. Die M-Spektren einer  $\text{UO}_2$ - und einer  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ -Probe wurden mit dem PET-Kristall ( $d = 4,375 \text{ \AA}$ ) aufgenommen. Die gemessenen Wellenlängen sind in Tab. 4 dargestellt und werden mit den zugänglichen Wellenlängen des Urans nach Bearden [21,22] verglichen.

Tab.: 4 M-Emissionslinien von Uran und Plutonium

Linie	L (mm)	(Å)	(Å)
		gemessen	nach Bearden
U $M\alpha_{1,2}$	223,69	3,915	$M\alpha_1: 3,910 \pm 0,001$ $M\alpha_2: 3,924 \pm 0,001$
U MB	212,63	3,721	$3,716 \pm 0,001$
Pu $M\alpha_{1,2}$	211,8	3,707	-
Pu MB	200,8	3,514	-
U $M\gamma$	199,26	3,487	$3,479 \pm 0,001$

L bedeutet hierbei die Entfernung zwischen Probe und Spektrometerkristall.

Wegen benachbarter Störlinien des U bzw. Pu muß U mit der  $M\alpha$ -, Pu mit der MB-Linie gemessen werden.

Die Differenzen zwischen unseren Meßwerten und den sehr genauen, mit Fehlerangaben versehenen Tabellenwerten der U M-Linien wurden für die Pu-Linien als Fehler angenommen. Abb. 4 zeigt schematisch den Absorptionsverlauf der fünf M-Kanten von U und Pu (nach Bearden und Burr [22]) sowie die für Analysen verwendeten Emissionslinien U  $M\alpha$  und Pu MB. Bei Beachtung der Fehlergrenzen ergibt sich, daß beide Emissionslinien - wie erhofft - noch mit Sicherheit auf der langwelligen Seite aller Absorptionskanten von U und Pu liegen. Die Absorption der U- und Pu-Strahlung kann also im Mischoxid mit beliebigem U/Pu-Verhältnis sowie in  $UO_2$  bzw.  $PuO_2$  als näherungsweise gleich angesehen werden, eine Absorptionskorrektur wird sowohl für die herkömmliche Methode a) als auch für die Zweipunkt-Methode c) vernachlässigbar klein. Eine Atomnummernkorrektur dürfte wegen der benachbarten Ordnungszahlen von Pu und U entfallen. Für eine Fluoreszenzkorrektur gelten ähnliche Überlegungen wie für die Absorption.

2. Wegen der unterschiedlichen Atomgewichte von U und Pu und ebenso wegen einer unterschiedlichen Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung der Oxide in den Punkten A und B sind die Werte a in Gleichung (1) und (2) streng genommen nicht gleich. Man kann jedoch Extremwerte abschätzen. Als Minimum für a ergibt sich für reines überstöchiometrisches Uranoxid der Zusammensetzung  $^{238}\text{UO}_{2,1}$  der Wert  $a = 0,8763$ . Als Maximum für a ergibt sich für reines unterstöchiometrisches Plutoniumoxid der Zusammensetzung  $^{239}\text{PuO}_{1,9}$  der Wert  $a = 0,8865$ .

Man kann also als Mittelwert für stöchiometrisches Urandioxid ( $^{238}\text{UO}_{2,0}$ )  $a = 0,8815$  einsetzen und erhält somit einen Fehler von 0,52% absolut. Als relativer Fehler ergibt sich für a und somit auch für die U- und Pu-Konzentrationen der Wert  $0,59 = \text{ca. } 0,6\%$ . Da reines Uranoxid und reines Plutoniumoxid in Wirklichkeit nie gemessen werden, läßt sich die Abschätzung im Bedarfsfall verfeinern.

3. In den Gleichungen (1) und (2) sind die Anteile der in der Matrix oxidisch gelösten Spaltprodukte (SP) nicht berücksichtigt. Die Menge ist jedoch abhängig von den Spaltstoffisotopen und deren Konzentration, vom Neutronenspektrum, vom Abbrand und von der Bestrahlungsdauer. Aus den Werten von Holleck und Kleykamp [23] läßt sich der Anteil s der in der Matrix verbleibenden Spaltprodukte für ein spezielles Beispiel ( $^{239}\text{Pu}$ , schnelle Neutronen) berechnen:

Man ermittelt die Größe

$$s = \frac{\sum_i A_i \cdot \eta_i}{100 \cdot A_{\text{Pu}}} = \frac{\overset{\text{gelöste SP}}{\sum_i A_i \eta_i}}{\underset{\text{alle SP}}{100 \cdot \sum_i A_i \eta_i}} ;$$

$A_i$  = Atomgewichte der in der Matrix gelösten Spaltprodukte,  
 $A_{\text{Pu}}$  = Atomgewicht des Plutoniums,  $\eta_i$  = Spaltproduktausbeute des Elements i bezogen auf 100 Spaltungen.

Es ergibt sich  $s = 0,432$ , d.h. ca. 43 Gewichtsprozent der entstehenden Spaltprodukte verbleiben in der Matrix. Rechnet man den von diesen Spaltprodukten gebundenen Sauerstoff hinzu, so erhält man einen maximalen Wert von  $s^* \approx 0,5$  ( $\approx 50\%$ ).

Hierbei wurden die Spaltprodukte Y, Zr, die Seltenen Erden sowie sicherheitshalber das gesamte Mo als in der Matrix vorhanden angenommen.

Mit Hilfe des Abbrandes  $\gamma$  errechnet man jetzt den gelösten Anteil

$$s^{**} = \frac{\gamma \cdot s^*}{(1-\gamma) + \gamma \cdot s^*} \approx \gamma s^*.$$

Bei 10% Abbrand ( $\gamma = 0,1$ ) ergibt sich somit ein Gewichtsanteil von maximal 0,05 ( $\hat{=} 5\%$ ). Da es sich hierbei um einen systematischen Fehler handelt, würde man den Wert  $a$  um die Hälfte, d.h. 2,5% niedriger mit einem Fehler von  $\pm 2,5\%$  ansetzen:

$$a = 0,8815 - 0,025 = 0,856.$$

4. Bei der Messung des Pu mit der M $\beta$ -Linie ist eine störende benachbarte U My-Linie zu berücksichtigen. Bei Kenntnis des Intensitätsverhältnisses

(Intens. U M $\alpha$ )/(Intens. U My an der Stelle des Maximums von Pu M $\beta$ )

kann diese Störung rechnerisch eliminiert werden. Das Intensitätsverhältnis beträgt etwa 100:1, soll aber noch genauer bestimmt werden. Der störende Einfluß ist bei hohen Pu-Konzentrationen vernachlässigbar.

5. Die erreichbare statistische Genauigkeit sowie der Oberflächenfehler sind durch Tests und Ermittlung von Standardabweichungen festzustellen.

Die Fehlerquellen (1), (4) und (5) sind natürlich auch bei der herkömmlichen Methode (a) vorhanden. Weitere Untersuchungen über die Größe dieser Fehler werden z. Zt. durchgeführt.

### III.3. Die Analyse kleiner Einschlüsse mit defokussiertem Elektronenstrahl

Bei der quantitativen Bestimmung sehr kleiner Einschlüsse in einer Matrix bestehen Schwierigkeiten bei der Fokussierung und der Justierung des Elektronenstrahls auf den zu untersuchenden Einschuß. Außerdem ist die Bedingung nicht mehr erfüllt, wonach der vom Elektronenstrahl erregte Bereich ganz im Innern des Einschlusses liegen muß.

Am Beispiel eines Einschlusses, der aus den beiden Komponenten Mo und Ru besteht, soll gezeigt werden, daß sich auch bei defokussiertem Elektronenstrahl quantitative Beziehungen herleiten lassen. Dieses Verfahren wurde bereits von Philibert und Weinryb [24] bei der Analyse von Ausscheidungen auf Abdruckfilmen angewandt. Dabei darf der Einschuß sogar eine unebene Oberfläche besitzen und teilweise außerhalb des Erregungsbereiches des Elektronenstrahls liegen (s. Abb. 5). Analog zur Herleitung der "Ersten Näherung" setzt man für die Probe und die Standards folgende Gleichungen an:

$$(1) \quad I_{\text{Mo}} = \alpha_{\text{Mo}} \cdot C_{\text{Mo}}^* \cdot V_{\text{Probe}}$$

$$(2) \quad I_{\text{Ru}} = \alpha_{\text{Ru}} \cdot C_{\text{Ru}}^* \cdot V_{\text{Probe}}$$

$$(3) \quad I_{\text{MoStd}} = \alpha_{\text{Mo}} \cdot C_{\text{MoStd}}^* \cdot V_{\text{MoStd}}$$

$$(4) \quad I_{\text{RuStd}} = \alpha_{\text{Ru}} \cdot C_{\text{RuStd}}^* \cdot V_{\text{RuStd}}$$

Hierbei bedeuten: I die Röntgenintensitäten,  $\alpha$  Proportionalitätsfaktoren, die vom Strahlstrom, von der Spektrometergeometrie und von der Spektrometereinstellung abhängen,  $C^*$  die Konzentrationen in Atomen pro Volumeneinheit. Die Röntgenintensitäten sind proportional zur Gesamtzahl der angeregten Atome des betreffenden Elements. Wir berücksichtigen:

$$(5) \quad C^* = \frac{L}{A} \cdot \rho$$

(L = Loschmidtsche Zahl,  $\rho$  = Dichte des betr. chemischen Elementes in der Probe bzw. im Standard, A = Atomgewicht).

Nimmt man wie bei der "Ersten Näherung" weiter an, daß die angeregten Volumina der Standards umgekehrt proportional zu deren Dichten sind,

so ergibt sich

$$(6) \quad V_{\text{MoStd}} = \frac{B}{S_{\text{MoStd}}}, \quad V_{\text{RuStd}} = \frac{B}{S_{\text{RuStd}}}.$$

Bei der Division der Gleichungen (1) bis (4) kürzt sich  $V_{\text{Probe}}$  heraus und man erhält bei Berücksichtigung von (5) und (6) als Ergebnis

$$(7) \quad \frac{I_{\text{Mo}}}{I_{\text{Ru}}} \cdot \frac{I_{\text{RuStd}}}{I_{\text{MoStd}}} = \frac{S_{\text{Mo}}}{S_{\text{gesamt}}} : \frac{S_{\text{Ru}}}{S_{\text{gesamt}}} = C_{\text{Mo}} : C_{\text{Ru}}.$$

Mit

$$C_{\text{Mo}} + C_{\text{Ru}} = 1$$

hat man eine zweite Gleichung zur Bestimmung der Massenkonzentrationen  $C_{\text{Mo}}$  und  $C_{\text{Ru}}$ .

Dieses Verfahren läßt sich leicht auf drei- und mehrkomponentige Systeme erweitern. Es gilt jedoch nur mit folgenden Einschränkungen bzw. Voraussetzungen:

1. Der Einschluß muß einphasig und homogen sein.
2. Infolge der unbekannteten Geometrie des Einschlusses und des unvollständigen Durchtritts der Röntgenstrahlung durch die Matrix ist eine Korrekturrechnung für Absorption, Atomnummer und Fluoreszenz nicht möglich.
3. Da man zwischen der Messung von Probe und Standard das Spektrometer nicht verstellen soll und ebenso zwischen den Messungen der Einschlußkomponenten die Probe nicht verschoben werden darf, wird man die Messungen zweckmäßig in der Reihenfolge Mo Standard, Mo Probe, Ru Probe, Ru Standard durchführen.

#### III.4. Untersuchungen zur Meßgenauigkeit

Eine Übersicht über die Fehlermöglichkeiten bei einer Analyse mit der Mikrosonde wurde in [25] gegeben. Zwei wesentliche Fehler sind der Fehler aus der Zählstatistik der Röntgenimpulse und der Oberflächenfehler, der aus Inhomogenitäten, Rauigkeiten, Verunreinigungen usw. der Probenoberfläche resultiert.

1. Der Fehler aus der Zählstatistik: In die "Erste Näherung" der Konzentrationsbestimmung

$$C = C_o \cdot \frac{I}{I_o} \quad I = P - B$$

(C = Massenkonzentration, I = gezählte Impulse, P = Peak, B = Untergrund; der Index o kennzeichnet die entsprechenden Größen des Standards) gehen der Fehler von  $C_o$  sowie die zählstatistischen Fehler von Probe und Standard ein, wobei gerade bei radioaktiven Proben der Fehler des Untergrundes im Prinzip nicht vernachlässigbar klein ist.

Bei Anwendung des quadratischen Fehlerfortpflanzungsgesetzes ergibt sich für den relativen Fehler  $\Delta C/C$  von C:

$$\left(\frac{\Delta C}{C}\right)^2 = \left(\frac{\Delta C_o}{C_o}\right)^2 + \frac{P}{I^2} + \frac{B}{2I^2} + \frac{P_o}{I_o^2} + \frac{B_o}{2I_o^2}$$

und für die Nachweisgrenze  $C_g$  bekanntlich

$$C_g = C_o \cdot \frac{3 \sqrt{B_o}}{P_o - B_o}$$

Der relative Fehler und die Nachweisgrenze hängen von der elektronischen Diskriminierung der Impulshöhenverteilung der Röntgenimpulse ab. Bei zu weiter Diskriminierung erhält man einen zu hohen Untergrund, bei zu enger Diskriminierung geht zu viel vom Nutzsinal verloren. Unter Zugrundelegung einer Gaußkurve für die Impulshöhenverteilung des Nutzsinals und eines linear steigenden bzw. fallenden Untergrundes wurden die Minima für die relativen Fehler  $\Delta C/C$  und die Nachweisgrenze berechnet und experimentell bestätigt. Die Minima sind sehr flach. Es ergibt sich die einfache Regel: Je nach Anforderung an die Langzeitkonstanz sollte man als Kanalbreite den einfachen bis vierfachen Wert der Halbwertsbreite der Impulshöhenverteilung wählen [25].

2. Der Oberflächenfehler: Der zählstatistische und der Oberflächenfehler zusammen bestimmen die Streuung der Meßwerte, wenn man die Röntgenintensitäten von mehreren Probenstellen mißt. Da sich der zählstatistische Fehler  $\sqrt{I}$  berechnen läßt, gewinnt man aus der Standardabweichung der Messungen den Oberflächenfehler. Unter den bei uns üblichen Meßbedingungen liegen Oberflächenfehler und zählstatistische Fehler im allg. in derselben Größenordnung.

#### IV. Die Verteilung von Uran und Plutonium im Brennstoff

Die Untersuchungen zur Uran- und Plutonium-Verteilung in den Brennstäben haben eine große Bedeutung für die Eingangs- und Ausgangsgrößen der Brennelement-Auslegungsparameter, wie Änderung des Dopplerkoeffizienten oder die Neutronenfluß- und Temperatur-Verteilung, sowie für die Abhängigkeit des chemischen Potentials des Sauerstoffs vom Brennelementradius mit den sich daraus ergebenden Folgerungen für die Verträglichkeit. Deshalb wurden in allen Mischoxidproben Messungen des U- und Pu-Profils durchgeführt, denen einige Untersuchungen zum Verlauf der U-Konzentration in den angereicherten  $\text{UO}_2$ -Brennstäben vorangingen.

##### IV.1. Meßverfahren

Die Porosität der Proben und eine zeitliche Drift der Mikrosonde bereiten bei der Aufnahme von Konzentrationsprofilen Schwierigkeiten. Es wurden zwei Methoden angewandt und auf ihre Eignung überprüft:

- a) Aufnahme des Profils mit dem Linienschreiber bei kontinuierlichem Verschieben der Probe.
- b) Punktanalysen ausgewählter Probenstellen in geeigneten Abständen und anschließende grafische Aufzeichnung von Hand.

Die erste Methode brachte infolge der Porosität zunächst keine befriedigenden Ergebnisse. Die zweite hat den Vorteil, daß man Probenstellen auswählen kann, die keine mikroskopisch sichtbaren Poren und Rauigkeiten enthalten. Die Methode ist jedoch bei der Messung und Auswertung sehr zeitraubend und benötigt wegen der zeitlichen Drift häufige Kontrollmessungen eines Standards, wodurch zwangsläufig die Fehler der Standardmessungen das Meßergebnis mit beeinflussen.

Als bisher beste Methode hat sich die Aufnahme mittels Linienschreiber herausgestellt, wobei man ungeeigneten Probenstellen durch leichtes Verschieben der Probe senkrecht zur Meßrichtung ausweicht. Die Methode läßt sich bei Proben mit großen Stengelkristallzonen gut anwenden. Zur Kontrolle der zeitlichen Drift wurde jede Meßstrecke zweimal in entgegengesetzter Richtung über den vollen Durchmesser der Probe durchgeführt.

Aus Gründen der Kristallbestückung und Abschirmung der Spektrometer ist die Messung von U und Pu nur mit einem Spektrometer, d.h. nur zeitlich nacheinander möglich. Verschiebungen bis zu einigen  $\mu\text{m}$  bei der Messung und der Auswertung der Konzentrationsprofile dieser Elemente sind die Folge. Deshalb ist auch das Probenstromprofil als Orientierungsmöglichkeit oft ungenau. Als Orientierungspunkt in den Diagrammen diente meist die Innenkante der Hülle.

#### IV.2. Konzentrationsprofile von U im $\text{UO}_2$

Ein typischer radialer Verlauf der durch Punktanalysen ermittelten Intensitätsverteilung des Urans im  $\text{UO}_2$  ist in Abb. 6 dargestellt. Als Standard wurde U-Metall verwendet. Man erkennt in allen untersuchten  $\text{UO}_2$ -Proben ein Absinken der U-Intensität von innen nach außen und eine stärkere Streuung der Meßwerte im Außenbereich. Beide Effekte sind in gewissem Maß eine Folge der Probenporosität und Rauigkeit, obwohl bei der Messung mikroskopisch sichtbaren Poren bei einem Auflösungsvermögen des Mikroskops von ca. 1 bis 2  $\mu\text{m}$  ausgewichen wurde.

Die Kurve in Abb. 6 stellt die Uran-Verteilung in der Brennstoffmatrix der Probe KVE 27-14-5a nach 59150 Wd/g Abbrand dar. Die Ausgangsstöchiometrie  $\text{UO}_{2,001}$  entspricht einem gewichtsmäßigen Uran-Anteil von 88,1%. Durch den Abbrand sinkt die mittlere Uran-Konzentration im Oxid um 5,6% ab. Geht man davon aus, daß nur die Metalle der Seltenen Erden und Zirkon im Oxid gelöst sind, so ergibt sich eine mittlere Uran-Konzentration im Brennstoff von 84,7%. Da in der Brennstoffaußenzone keine Ausscheidungen festgestellt wurden, kann man annehmen, daß der Elektronenstrahl bei der Analyse auch die Erdalkalien und Edelmetalle, sowie Mo und Tc in Form einer Vorstufe von Ausscheidungen und einen Teil der Spaltgase erfaßt hat, so daß sich die Urankonzentration im Brennstoff auf 83,8% erniedrigt. Diese Konzentrationsabnahme ist in Abb. 6 erkennbar. Darüber hinaus sieht man, daß die U-Konzentration im Brennstoffaußenbereich stärker als im Innern abnimmt, ein Effekt, der auf die Absenkung des Neutronenflusses  $\phi$  im Innern zurückzuführen ist. Bei einer Anreicherung von 11,5% und einem Brennstoffradius von 3,125 mm ergibt sich für die FR2-Bestrahlung eine Flußabsenkung  $\phi_{\text{min}} / \phi_{\text{max}}$  von ca. 2/3 [26,27],

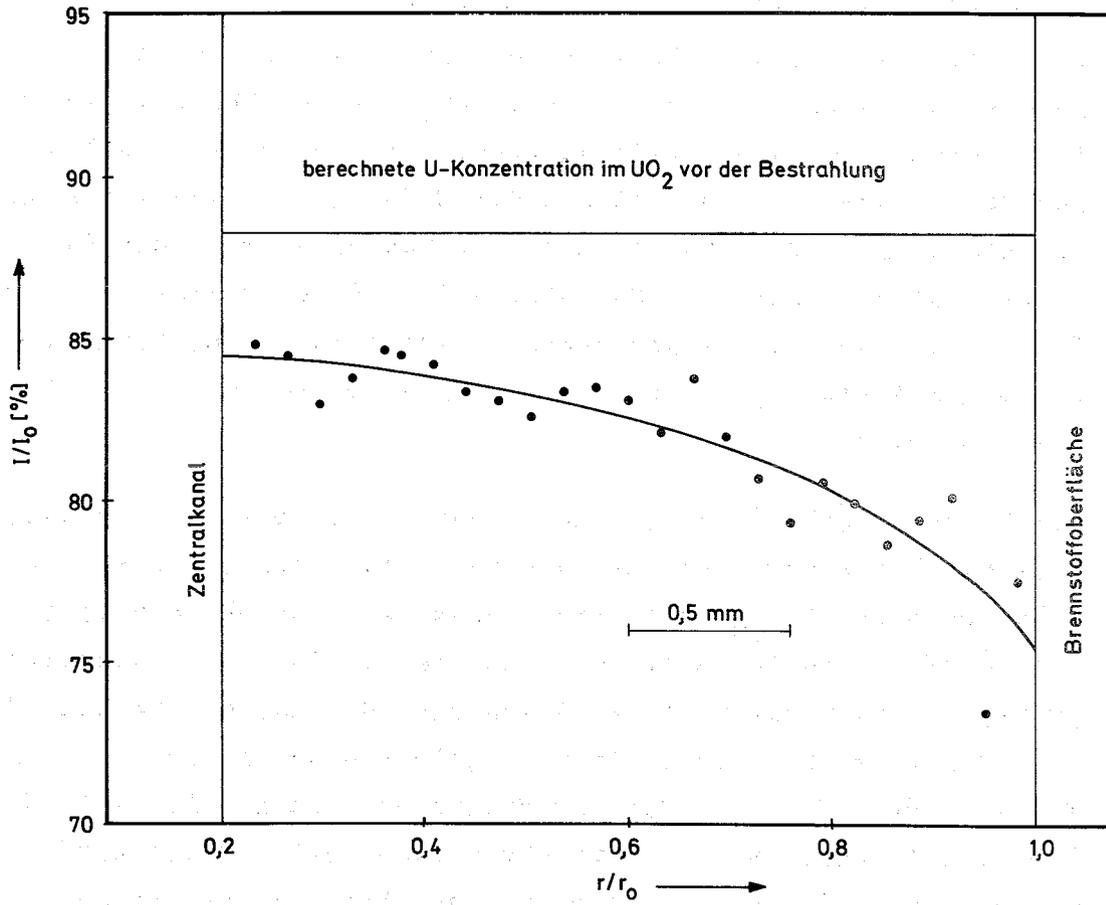


Abb. 6 Radiales Uran-Profil im  $\text{UO}_2$  nach 6% Abbrand durch Punktanalyse, KVE 27-14-5a

so daß man bei roher Abschätzung am Zentralkanal ca. 85% Uran und an der Brennstoffoberfläche ca. 82% Uran erwarten kann, Werte also, die mit den experimentellen Ergebnissen gut übereinstimmen.

Die Änderung des O/M-Gewichtsverhältnisses ist zu gering, als daß damit der radiale Verlauf der Uran-Intensität in Abb. 6 erklärt werden könnte.

#### IV.3. Konzentrationsprofile von U und Pu im Mischoxid

Entmischungserscheinungen von U und Pu im Temperaturgradienten mit einer Pu-Anreicherung am Zentralkanal wurden bereits mehrfach [5, 7, 9-11] beobachtet. Aus simulierten Versuchen von Schumacher [28-30] ergab sich folgende Deutung: Eine Pu-Anreicherung am heißen Ende eines zylindrischen Prüflings kann auf eine selektive Verdampfung von U und Pu an der Oberfläche, auf selektive Verdampfungs-Kondensations-effekte in Poren und Hohlräumen infolge des Temperaturgefälles sowie auf eine Thermodiffusion zurückgeführt werden. Oberhalb eines O/M-Verhältnisses von 1,98 herrscht in der Dampfphase des Mischoxids  $(U_{0,85}Pu_{0,15})O_2$  bei  $2000^{\circ}C$  das  $UO_3$ -Molekül vor, während das  $PuO$ -Molekül in geringerer Konzentration auftritt. Es wird also bevorzugt Uran verdampft, das sich an den kälteren Stellen niederschlägt. Als Langzeiteffekt kommt die Thermodiffusion von  $PuO_2$  in Richtung des Temperaturgradienten hinzu. Notwendigerweise folgt hieraus eine Pu-Anreicherung auf der heißen Seite.

Die Ergebnisse konnten an den bestrahlten Mischoxidproben der Ausgangszusammensetzung  $(U_{0,85}Pu_{0,15})O_{1,98}$  bestätigt werden. Beispiele für die von uns ermittelten Profile von U und Pu sind in Abb. 7 und 8 dargestellt. Die geschlossenen und offenen Meßpunkte in Abb. 8 stellen zwei Meßreihen in entgegengesetzter Meßrichtung dar. Eine Übersicht über den ungefähren Verlauf der Pu-Profile aller untersuchten Proben gibt Tab. 5. Die gemessenen Pu-Profile stimmen qualitativ mit den  $\alpha$ -Autoradiographien überein. Allen Pu-Profilen gemeinsam ist ein Pu-Maximum am Zentralkanal mit nicht horizontaler Tangente in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Schumacher [28-30]. Eine Ausnahme mit horizontaler Tangente bildet die Probe KVE 36-4A/8-1. Dort dürfte infolge der hohen Temperatur in der Schmelzzone kein Temperaturgradient vorhanden

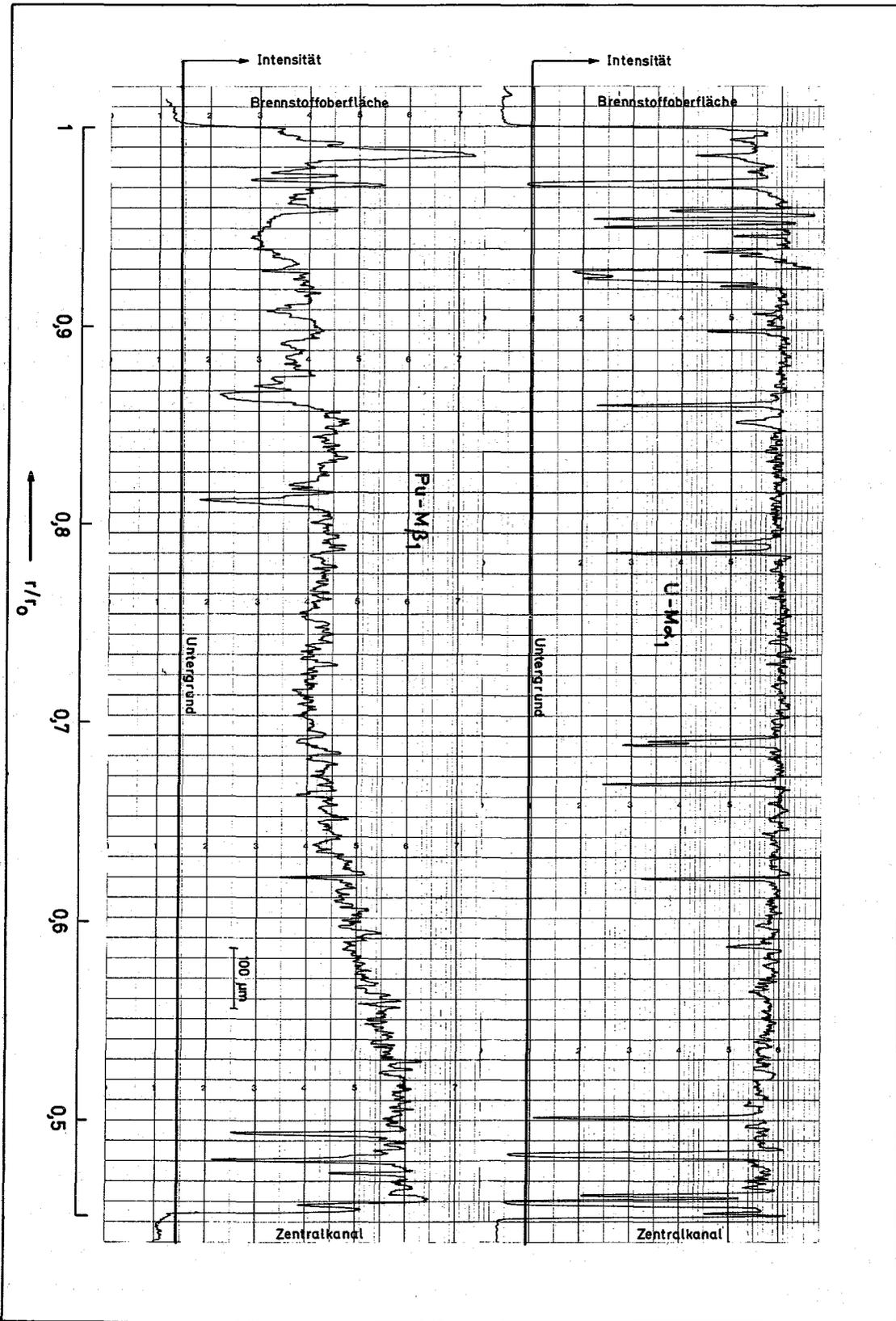


Abb. 7 Schreiberdiagramm eines radialen Uran- und Plutonium-Profiles nach ca. 4% Abbrand, KVE 36-4A/8-1

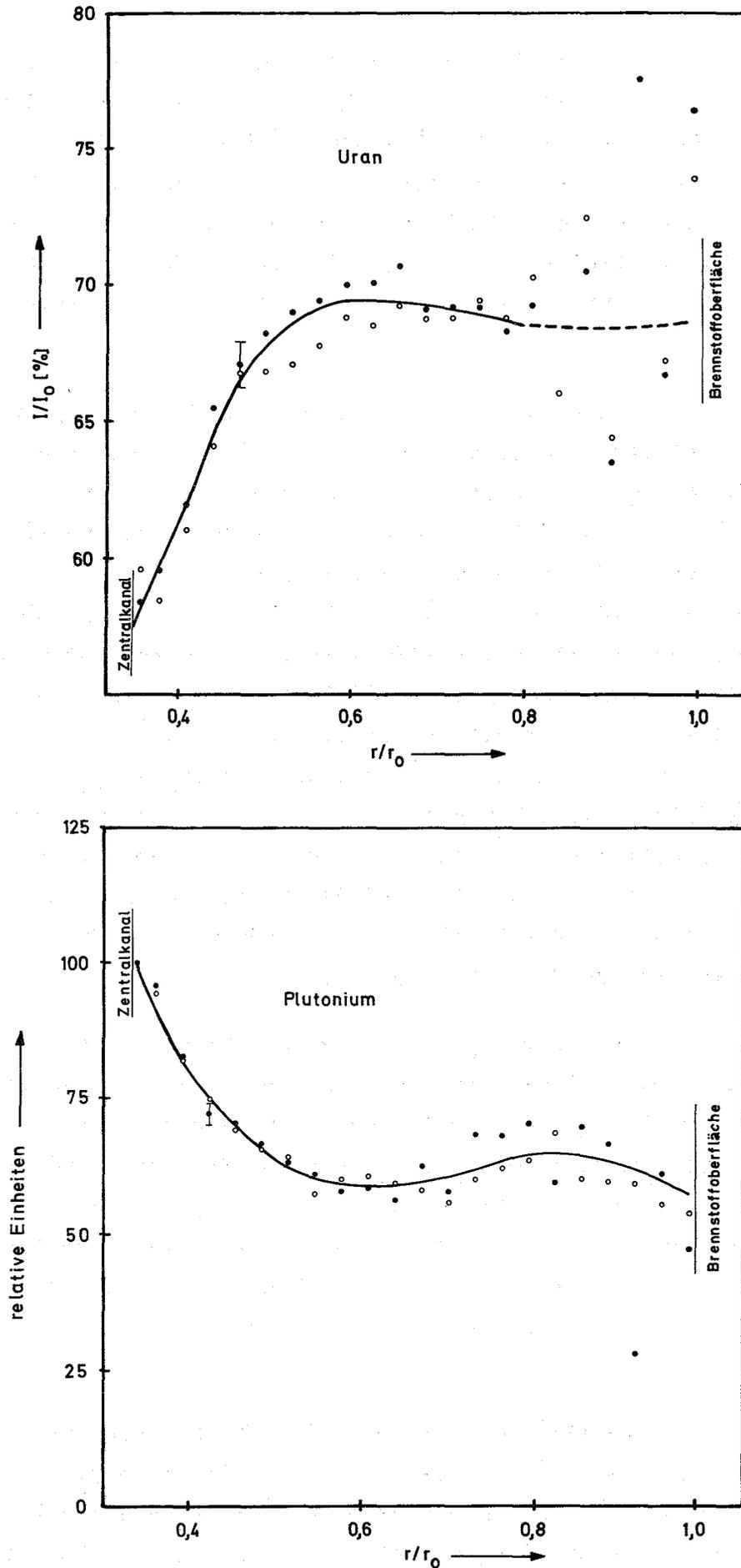


Abb. 8 Radiales Uran- und Plutonium-Profil nach ca. 3,5% Abbrand durch Punktanalyse, KVE 35-4A/1-3a, der zählstatistische Fehler ist als Fehlergrenze eingezeichnet.

gewesen sein. Der an das Maximum anschließende Verlauf ist von Probe zu Probe etwas verschieden. Im allg. ergibt die Pu-Kurve zwischen 0,2 und 0,5 der Entfernung zwischen Zentralkanalwand und Hüllinnen-seite ein flaches Minimum oder ein leicht nach außen abfallendes Plateau. Die Minima liegen noch im Stengelkristallbereich. Da bei fast allen Pu-Profilen ein Pu-Minimum festgestellt wurde, kann man annehmen, daß die Thermodiffusion des Plutoniums der dominierende Effekt ist.

Im Brennstoffaußenbereich ist die Ausgangsstruktur der  $\text{UO}_2$ - und  $\text{PuO}_2$ -Körner noch weitgehend erhalten. Dort ist die Probe außerdem sehr porös, so daß eine quantitative Bestimmung kaum möglich ist. Man kann jedoch meist erkennen, daß die Pu-Konzentration im Außenbereich aufgrund einer erhöhten Spaltproduktkonzentration - infolge Flußabsenkung im Inneren - abgenommen hat. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 noch einmal zusammengestellt. Die Größen  $\alpha$  stellen die Pu-Intensitätsverhältnisse Minimum/Maximum bzw. Plateau/Maximum dar, die  $\beta$ -Werte sind die entsprechenden U-Intensitätsverhältnisse der U-Profile.

O'Boyle [9] findet ein mittleres  $\alpha$  von 0,71 an  $(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})\text{O}_2$ -Proben mit 2,7% Abbrand. Unsere Meßwerte liegen zwischen ca. 0,6 und 0,4; die von uns ermittelten Profile sind also stärker ausgeprägt, es ergibt sich ein mittleres Pu-Intensitätsverhältnis Maximum/Minimum (bzw. Plateau) von ungefähr 2:1. Dieser Unterschied beruht vorwiegend auf der verschiedenen Bestrahlungszeit.

Die Vergleichsmessung mit  $\text{UO}_2$ - bzw.  $\text{PuO}_2$ -Standards und die in Kap. III beschriebene Zweipunkt-Methode sind Möglichkeiten, aus den Relativverteilungen absolute Konzentrationsangaben zu erhalten. Die Tab. 5 zeigt, daß die Messungen mit Hilfe eines  $\text{UO}_2$ -Standards und der Zweipunkt-Methode bis zu 10% abs. in beiden Richtungen voneinander abweichende Ergebnisse bringen. Eine Klärung der Zuverlässigkeit beider Methoden können nur Tests an geeigneten Mischoxid-Standards sowie an  $\text{UO}_2$ - und  $\text{PuO}_2$ -Standards bringen. Diese Versuche werden z.Zt. durchgeführt.

Zur Deutung der ermittelten Profile müßten weitere Messungen über die Abhängigkeit von Parametern, wie z.B. vom Temperaturprofil und dem Abbrand vorliegen. Ein Zusammenhang mit den existierenden Bestrahlungsdaten konnte noch nicht aufgestellt werden. Es wurde jedoch beobachtet,

daß an den Proben mit dem höchsten Abbrand die kleinsten Werte  $\alpha$  auftreten und daß die Brennstoffdichte einen Einfluß auf das Ausmaß der Entmischung hat. Aus den  $\alpha$ -Autoradiographien von Längsschnitten scheint außerdem hervorzugehen, daß Brennstoff nicht nur in radialer, sondern auch in Längsrichtung der Prüflinge wandert.

#### IV.4. Lokale Inhomogenität der Brennstoffverteilung

In der Porositätszone werden oft dichtere Bereiche neben porösen gefunden (Abb. 9). In den porösen Bereichen liegt eine erhöhte Pu-Konzentration, in den dichteren eine erhöhte U-Konzentration vor, wahrscheinlich wegen der  $UO_2$ - $PuO_2$ -Ausgangskornstruktur des mechanisch gemischten Pulvers.

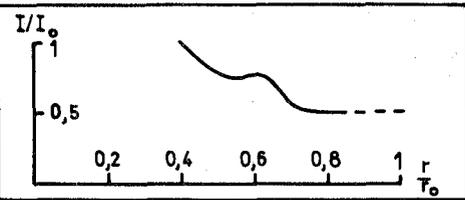
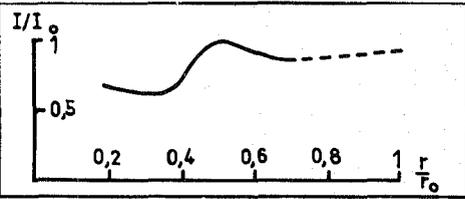
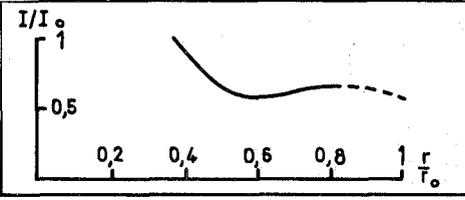
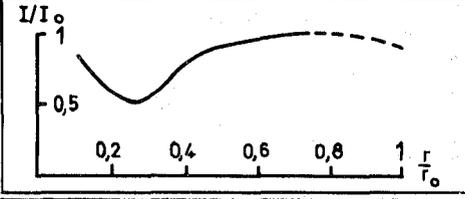
Die größere Porosität in den  $PuO_2$ -Körnern kann durch die Entstehung von Spaltprodukten erklärt werden. Wenn der Diffusionskoeffizient von Pu im Mischoxid höher als der von U ist, kann der Porositätsunterschied auch dadurch gedeutet werden, daß das Pu schneller in das ursprüngliche  $UO_2$ -Korn diffundiert, so daß im  $PuO_2$  poröse Stellen zurückbleiben.

#### IV.5. Asymmetrische Plutonium-Verteilung

In einer Probe wurde eine nicht rotationssymmetrische Pu-Verteilung gefunden (KVE 37-4A/15-4). Die  $\alpha$ -Autoradiographie (Abb. 10) kennzeichnet Stellen reinen Urans in Hüllnähe sowie starker Pu-Anreicherungen. Mit der Mikrosonde wurden Konzentrationsprofile ermittelt und an den eingezeichneten Stellen Punktanalysen durchgeführt. Die Zahlenwerte geben die relativen Pu-Intensitäten in % bezüglich des Pu-Maximums wieder. Eine quantitative Bestimmung ergab für das Pu-Maximum eine Pu-Konzentration von 36% als Differenz zu einer U-Messung von 64% gegen einen  $UO_2$ -Standard. Mittels der Zweipunkt-Methode ergab sich ein Wert von 29% für das Pu-Maximum, der zuverlässiger zu sein scheint.

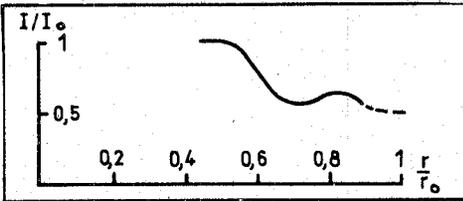
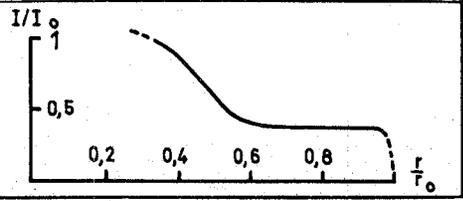
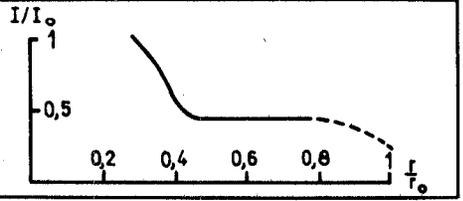
Tab.: 5

Meßdaten aus den Pu- und U-Profilen

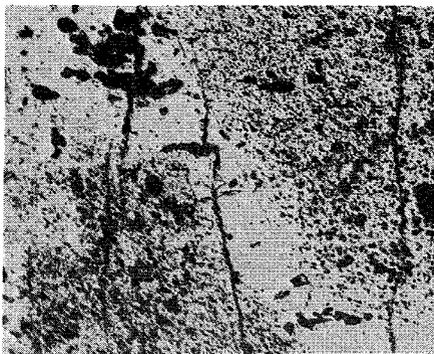
Probe Nr. KVE	Radialer Pu-Verlauf (Zentralkanal links) Maximum auf 1 mm normiert	Intensitäts- verhältnisse Pu-Minimum zu Kante Zentral- kanal		mittels Zweipunktmethode				mittels Mes- sung gegen UO <sub>2</sub> -Standard		Mo/Ru-Verlauf vom Zentral- kanal zur Hülle
		$\alpha$ (Pu)	$\beta$ (U)	p % (Pu)	u % (U)	ap % (Pu)	Bu % (U)	p % (Pu)	u % (U)	
33-B7-4a		0,526	0,435							steigend
33-B7-6a		0,625								leicht steigend
35-4A/1-3a		0,595	1,187	31,8	68,2	19,0	81,0			steigend
35-4A/2-4		Max: Min: Plateau =85:53 :95								konstant

1  
28  
1

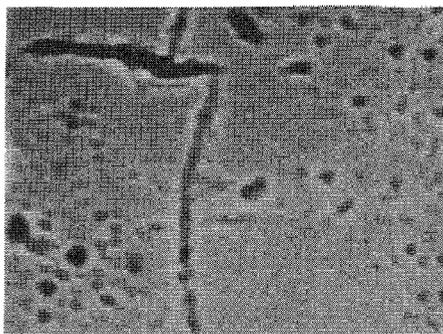
Tab.: 5 Fortsetzung

Probe Nr. KVE	Radialer Pu-Verlauf (Zentralkanal links) Maximum auf 1 mm normiert	Intensitäts- verhältnisse Pu-Minimum zu Kante Zentral- kanal		mittels Zweipunktmethode				mittels Mes- sung gegen UO <sub>2</sub> -Standard		Mo/Ru-Verlauf vom Zentral- kanal zur Hülle
		$\alpha$ (Pu)	$\beta$ (U)	Konzentr. am Zentral- kanal		Konzentr. im Minimum bzw. Plateau		p % (Pu)	u % (U)	
				p % (Pu)	u % (U)	$\alpha$ p % (Pu)	$\beta$ u % (U)	p % (Pu)	u % (U)	
36-4A/8-1		0,591	1,068	14,3	85,7	8,4	91,6			nicht gemessen
37-4A/15-4	Pu-Profil nicht rotations- symmetrisch s. Abb. 10									nicht gemessen
37-4A/16-6		0,434	1,308	35,3	64,7	15,3	84,7	28,8	71,2	kein Mo in den Ru-Einschl.
37-4A/19-4		0,445 0,453	1,191 1,197	25,5 26,5	74,5 73,5	11,3 12,0	88,7 88,0	35,1 30,8	64,9 69,2	nicht gemessen

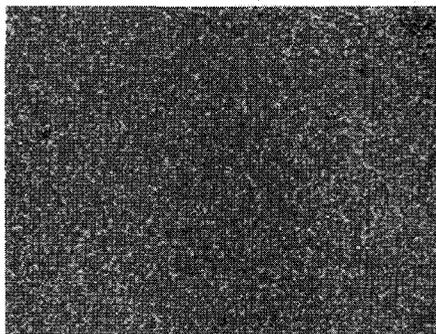
\* Zwei zueinander senkrechte Meßreihen



Gefügeaufnahme 200fach



Probenstrombild



Plutonium

Abb. 9 Plutonium-Verarmung in den dichteren Stellen der  $(U,Pu)O_2$ -Matrix, KVE 37-4A/15-4, Vergrößerung 600fach

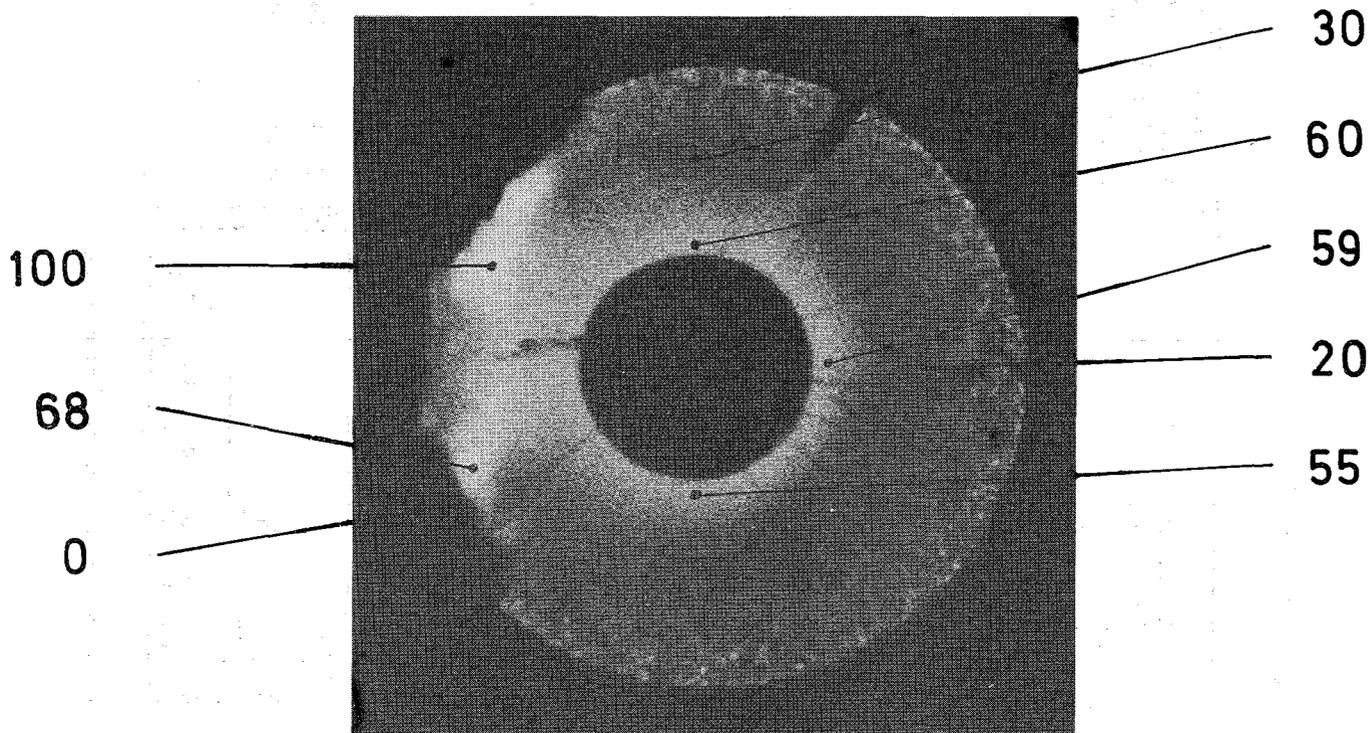


Abb. 10  $\alpha$ -Autoradiographie im Mischoxid. Die hellen Zonen kennzeichnen die asymmetrische Plutonium-Verteilung. Die Zahlenwerte sind die mit der Mikrosonde gemessenen relativen Pu-Intensitäten in %, bezogen auf das Maximum. KVE 37-4A/15-4, Vergr. 15-fach

## V. Spaltprodukte

### V.1. Untersuchungsmethoden

Bei der Suche nach Spaltprodukten wurden im wesentlichen zwei Methoden angewandt:

- a) Besondere Objektstellen wurden aufgrund ihres lichtmikroskopischen Bildes analysiert.
- b) Die häufigsten und besonders wichtigen Spaltprodukte wurden mit der charakteristischen Spektrometereinstellung durch systematisches Abtasten der Probe untersucht, z.B. mäanderförmig oder durch langsames Absuchen der Hüllinnenkante. Als Signal diente meist die akustische Anzeige und der Ausschlag des Ratemeters. Wurde eine Anreicherung gefunden, dann wurde an dieser Stelle nach weiteren Spaltprodukten, Brennstoff- und Hüllmaterialkomponenten gesucht.

Die Entscheidung, ob eine Spaltproduktphase metallisch oder oxidisch vorliegt, kann meist mit Hilfe des mikroskopischen Bildes gefällt werden. Seltener ist eine solche Entscheidung durch Punktanalysen und Aufsummieren der  $I/I_0$ -Werte möglich, wobei der Sauerstoffanteil als Rest auf 100% geschätzt wird.

Eine Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung mittels Punktanalysen ist oft sehr unzuverlässig wegen der Kleinheit der Einschlüsse, ihrer unebenen Oberfläche, ihrer Lage in Rissen und Hohlräumen und dem damit verbundenen Einfluß des Araldit-Einbettmittels. Falls nicht anders ausdrücklich vermerkt, können die  $I/I_0$ -Werte deshalb nur als Orientierungswerte dienen. Man erkennt dies auch daran, daß ihre Summe oft stark von 100% abweicht. Die  $I/I_0$ -Werte sind, wie in der Elektronenstrahlmikroanalyse üblich, Näherungswerte für die gewichtsprozentuale Zusammensetzung. Im folgenden werden zunächst die metallischen und dann die oxidischen Spaltproduktausscheidungen beschrieben.

### V.2. Metallische Einschlüsse mit Mo, Tc, Ru und geringen Anteilen Rh und Pd

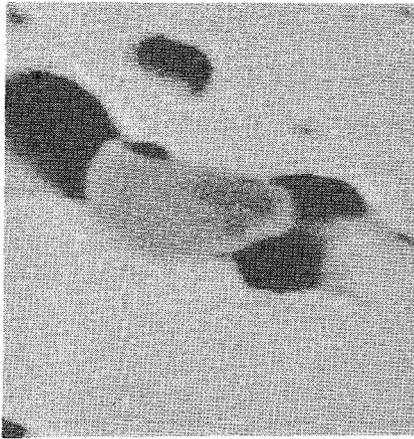
Die metallischen Einschlüsse sind die am häufigsten, in bestrahltem  $UO_2$  und Mischoxid angetroffenen Ausscheidungen, über die schon mehrfach in der Literatur berichtet wurde [1-3, 5, 6, 8-15]. Die radiale

Abhängigkeit der Konzentrationsanteile der einzelnen Komponenten wurde oft untersucht, jedoch sind die Ergebnisse einzelner Autoren widersprüchlich. Als mögliche Ursachen für eine radiale Konzentrationsabhängigkeit der Komponenten kommen in Betracht:

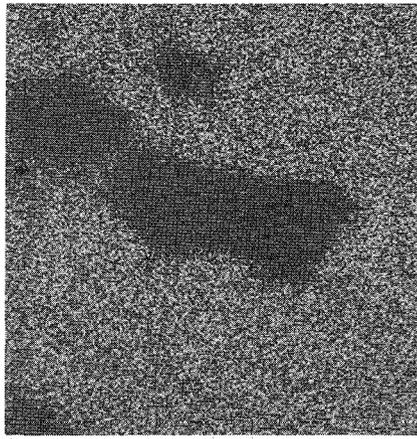
- a) Eine durch die Flußabsenkung verursachte Erhöhung der Spaltproduktkonzentration im Außenbereich des Brennstabes.
- b) Eine durch den Temperaturgradienten bedingte Abhängigkeit der Aktivität des Sauerstoffs und der Bindung des Sauerstoffs an den Brennstoff und an Spaltprodukte, vor allem an Mo.
- c) Bei Mischoxiden eine durch den Temperaturgradienten bedingte unterschiedliche Konzentration von Spaltprodukten und Sauerstoff infolge einer sich einstellenden inhomogenen Pu-Verteilung.
- d) Ein Transport von Spaltprodukten durch Thermodiffusion und über die Gasphase.

Man nimmt an, daß das gesamte Tc, Ru und Rh metallisch in diesem Ausscheidungstyp vorliegt, während Mo auch oxidisch vorhanden ist. In der Literatur findet man unterschiedliche Befunde, vor allem über die radiale Abhängigkeit der Mo-Konzentration in den Einschlüssen: Kegel [10, 11] beobachtet eine fallende Tendenz von innen nach außen, in Übereinstimmung mit Crouthamel und Johnson [12]. Dagegen erhalten O'Boyle und Mitarbeiter [9] von innen nach außen einen Anstieg. Unsere eigenen Untersuchungen brachten folgende Ergebnisse:

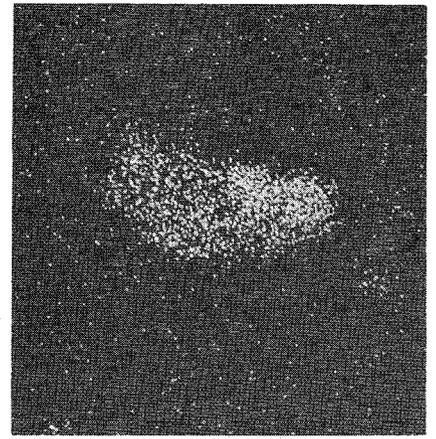
Einschlüsse mit Mo, Tc, Ru im  $UO_2$  (Abb. 11 und 12): Die Ausscheidungen waren für Punktanalysen nur im zentralkanalnahen Bereich der Stengelkristalle von ausreichender Größe. Wiederholte Messungen an ein und demselben Einschuß ergaben starke Streuungen der Meßwerte, beim Mo z.T. bis zu einem Faktor 3. Dies führte letztlich zu der Entdeckung, daß die räumliche Verteilung der Elemente innerhalb eines Einschlusses nicht homogen ist. Das komplementäre Verhalten von Mo und Ru in den Einschlüssen ist im Probenstrombild sowie in den entsprechenden Röntgenbildern der Abb. 11 und 12 deutlich zu erkennen. Die Einschlüsse bestehen aus einem Ru-reicheren und einer oder mehreren Mo-reicheren Phasen im Einschuß. Tc scheint gleichmäßig verteilt zu sein. Die



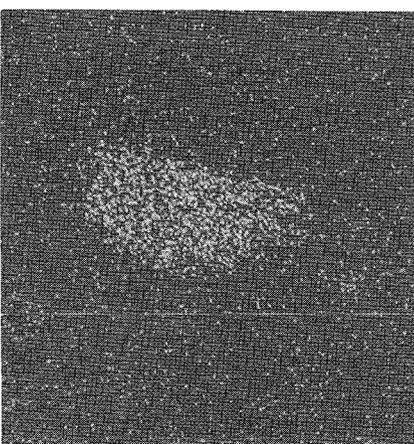
PrStr.



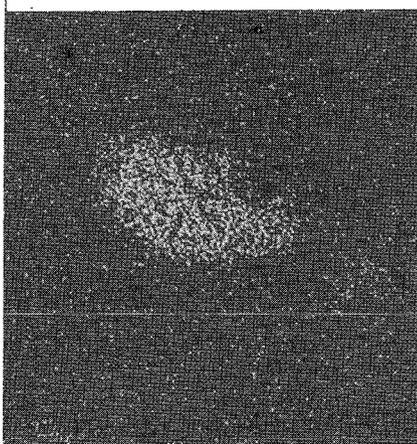
U



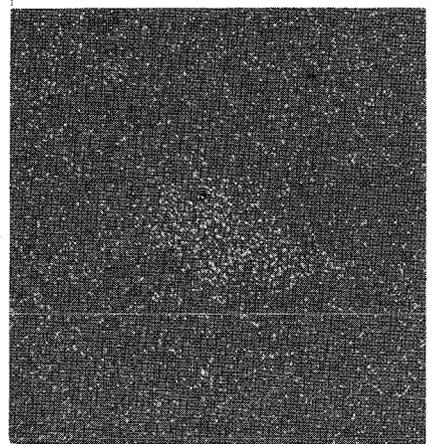
Mo



Tc

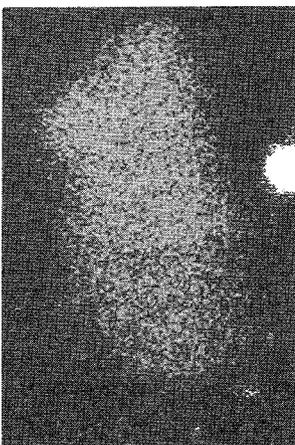


Ru

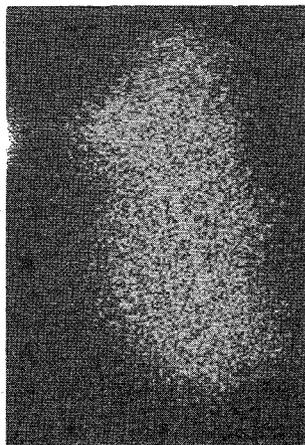


Rh(+Ru)

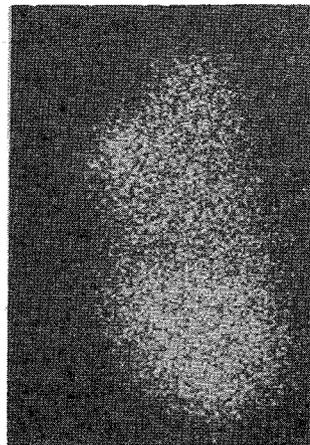
Abb. 11 Metallische Mo-Tc-Ru-Rh-Pd - Einschlüsse im  $UO_2$ , inhomogene Mo- und Ru-Verteilung, KVE 27-14-5a, Vergrößerung 1200fach



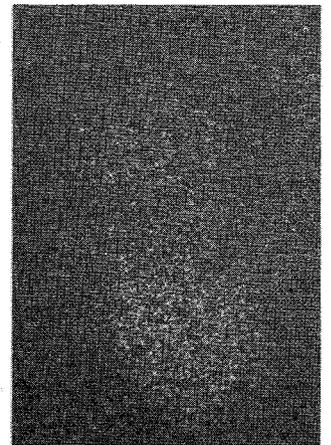
Mo



Tc



Ru



Rh(+Ru)

Abb. 12 Metallische Mo-Tc-Ru-Rh-Pd - Einschlüsse im  $UO_2$ , inhomogene Verteilung der Elemente, KVE 25-2-6a, Vergrößerung 3000fach

Mo-reicheren Phasen erscheinen im Probenstrombild dunkler. Eine gesetzmäßige Orientierung einer der beiden Phasen zum Zentralkanal ist nicht vorhanden. Auch die Nachbarschaft von Blasen spielt für eine Orientierung der Phasen keine Rolle. Man könnte höchstens entnehmen, daß die Mo-Anreicherungen näher an der Phasengrenze zwischen diesem Einschluß und dem Brennstoff liegen. Für die Entstehung der Inhomogenitäten kommen folgende Möglichkeiten in Betracht:

- a) Die Hauptbestandteile Mo und Ru der Einschlüsse bilden ein eutektisches System mit der eutektischen Temperatur von  $1945^{\circ}\text{C}$ . Beim Abkühlen entsteht je nach Mo/Ru-Verhältnis ein Mo- oder Ru-reicher Mischkristall, während der Rest der Schmelze als Eutektikum erstarrt. Die Verhältnisse sind im Einschluß sicher etwas verwickelter, da ein Mehrstoffsystem vorliegt. Bei homogener Verteilung der Spaltprodukte in einem Einschluß kann man vermuten, daß die Schmelze eine eutektische Zusammensetzung besaß.
- b) Während der Bestrahlung ändert sich die zeitliche Anlieferung von metallischem Mo infolge einer Änderung des O/M-Verhältnisses im Brennstoff.
- c) Die Entstehungsrate von Mo-Kernen ist zeitlich nicht konstant, da ein Teil des Mo aus der Zerfallsreihe Zr 95 - Nb 95 - Mo 95 entsteht. Zr 95, das oxidisch in der Matrix vorliegt, und Nb 95 haben Halbwertszeiten von 65,5 bzw. 35 Tagen, wodurch sich für die Bildung von Mo 95 eine zeitliche Verzögerung gegenüber Ru ergibt, dessen Mutterprodukte eine maximale Halbwertszeit von ca. 15 min haben.
- d) Es liegt eine zeitlich unterschiedliche Anlieferung von Mo und Ru vor, die durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten im Brennstoff verursacht werden kann.

Die inhomogene Verteilung von Mo und Ru wurde in zwei Proben beobachtet (Abb. 11 und 12). Um jedoch in jedem Einschluß einen Mittelwert zu messen und einen größeren radialen Bereich mit kleinen Einschlüssen zu erfassen, wurde mit der in Kap. III beschriebenen Methode mit defokussiertem Elektronenstrahl gearbeitet (Strahldurchmesser ca.  $20\mu\text{m}$ ). Die so gewonnenen Mo/Ru- und Tc/Ru-Verhältnisse sind in Abb. 13 einge-

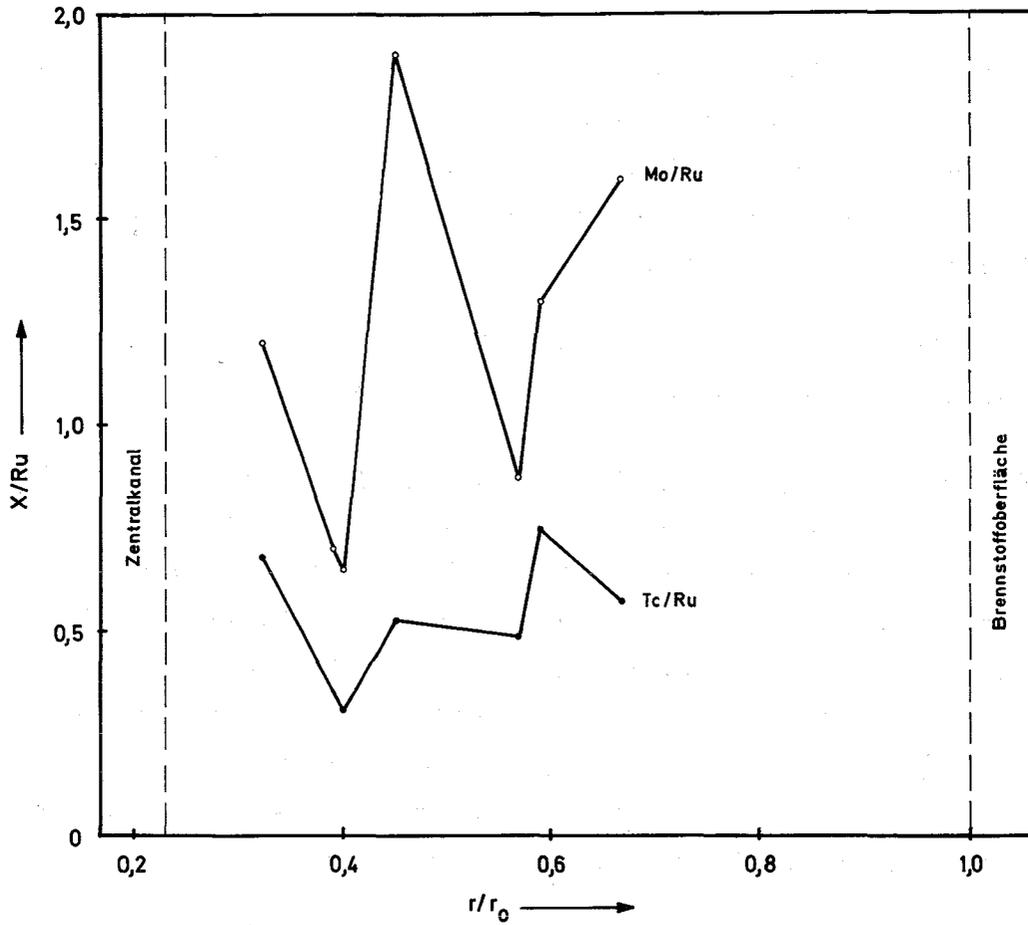


Abb. 13 Radiale Abhängigkeit der Konzentrationsverhältnisse Mo/Ru und Tc/Ru der metallischen Einschlüsse im  $UO_2$ , KVE 27-14-5a

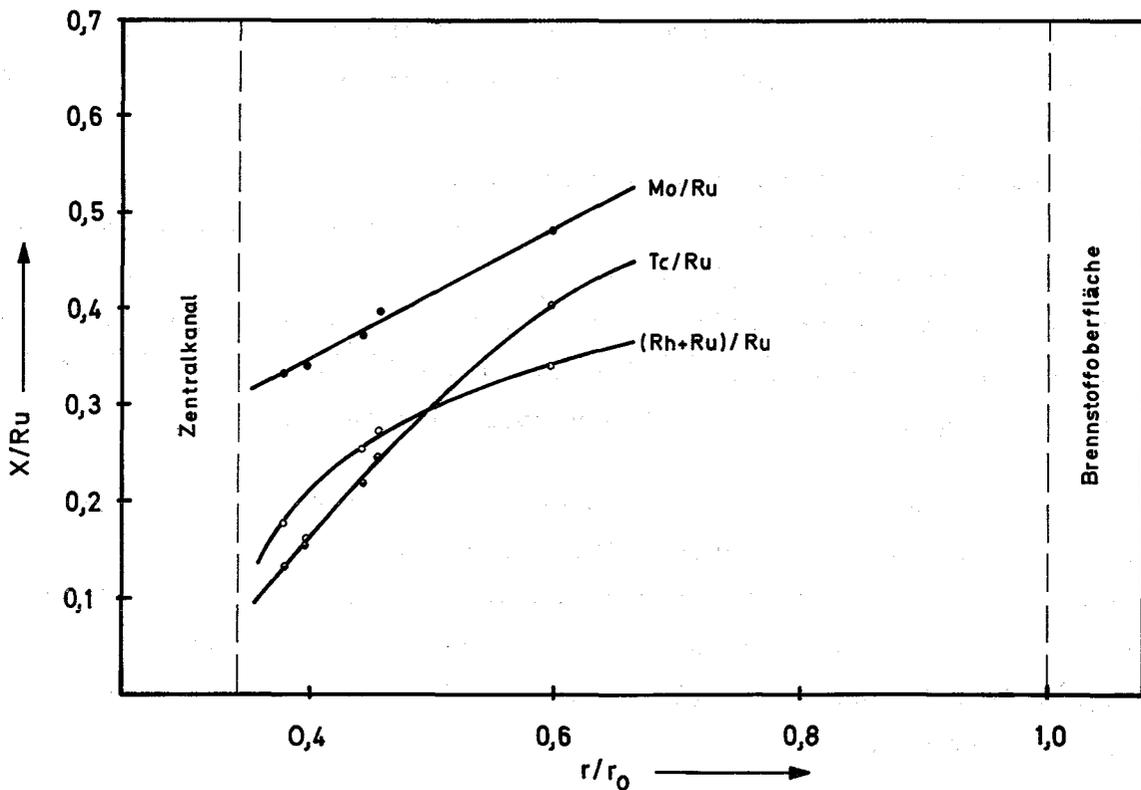


Abb. 14 Radiale Abhängigkeit der Konzentrationsverhältnisse Mo/Ru, Tc/Ru und (Rh+Ru)/Ru der metallischen Einschlüsse im  $(U,Pu)O_2$ , KVE 35-4A/1-3a

tragen. Die starken Schwankungen zeigen, daß die Inhomogenität der Einschlüsse durch den defokussierten Strahl nicht herausgemittelt werden konnte. Eine radiale Abhängigkeit der Mo/Ru- und Tc/Ru-Verhältnisse ist kaum festzustellen, ein Anstieg von innen nach außen ist andeutungsweise vorhanden.

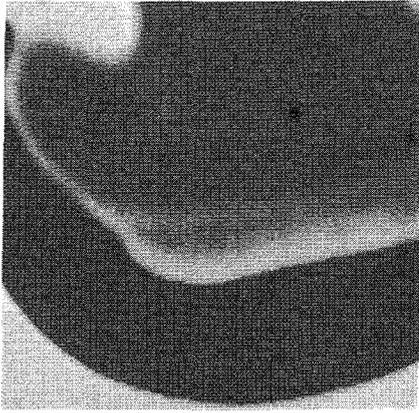
Die Mo/Ru-Werte liegen zwischen 0,65 und 1,9. Der Maximalwert liegt in der Nähe des Verhältnisses der Spaltproduktausbeuten  $\text{Mo/Ru} = 2,2$ .

Einschlüsse mit Mo, Tc, Ru in den Mischoxidproben (Abb. 15): Eine inhomogene Verteilung der Komponenten in den Einschlüssen wurde in den Mischoxidproben nicht festgestellt. Mo/Ru- sowie Tc/Ru-Verhältnisse als Funktion der Entfernung vom Zentrum wurden an vier Proben gemessen (Abb. 14). Die Mo/Ru-Verhältnisse der Mischoxidproben liegen wesentlich niedriger als bei den  $\text{UO}_2$ -Proben. Dies liegt einerseits an dem geringeren Verhältnis der Spaltproduktausbeuten ( $\text{Mo/Ru} = 1,2$ ) und andererseits auch daran, daß ein Teil des Mo oxidisch, z.B. in den im folgenden beschriebenen Mo-Ba-Ausscheidungen vorliegt.

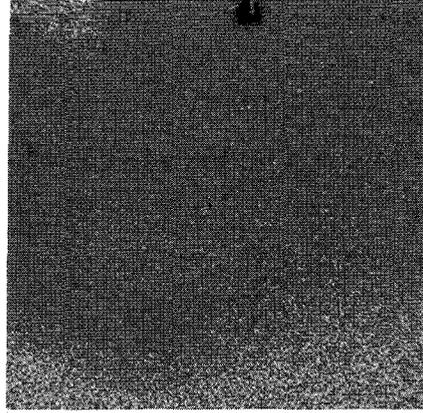
Die gemessenen Mittelwerte Mo/Ru zwischen 0,3 und 0,6 sind vergleichbar mit den Ergebnissen von O'Boyle et al. [9]. Beim Mischoxid wurde in zwei Proben ein Anstieg der Mo/Ru- und Tc/Ru-Verhältnisse vom Zentrum zur Hülle hin beobachtet. Bei einer Probe war der Verlauf etwa konstant, bei einer anderen Probe war eine schwach fallende Tendenz zu erkennen (Tab. 5).

Das Mo/Ru-Verhältnis in den metallischen Einschlüssen und sein radialer Verlauf hängen vom Sauerstoff ab, der für die Oxidation des Mo zur Verfügung steht. Die Menge hängt wiederum vom mittleren Ausgangs-O/M-Verhältnis (in den untersuchten Proben 1,98), das während der Bestrahlung des Mischoxids zunimmt, und dem  $\text{CO/CO}_2$ -Verhältnis ab, welches die radiale Abhängigkeit des O/M-Verhältnisses festlegt [23].

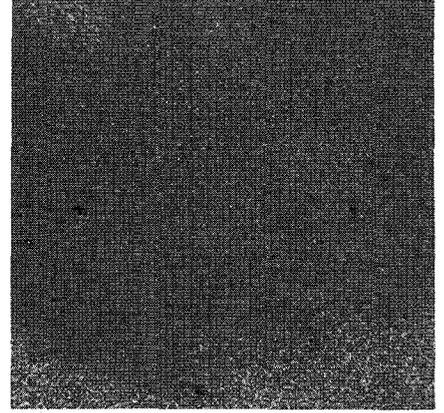
Unter Zugrundelegung der Spaltproduktausbeuten bei der Pu-Spaltung durch thermische Neutronen nach Hofmann [31] kann nach Holleck und Kleykamp [23] der Anteil des oxidischen und metallischen Mo berechnet werden, wobei der folgenden Rechnung ein Abbrand von 5% und ein Ausgangs-O/M-Verhältnis von 1,98 sowie ein U/Pu-Verhältnis von 85:15 zugrunde gelegt wird.



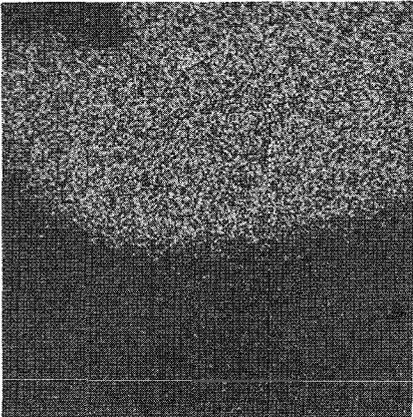
PrStr.



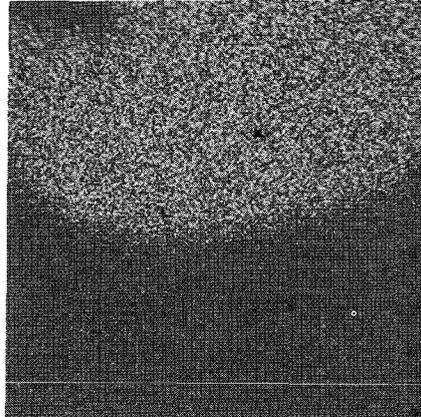
U



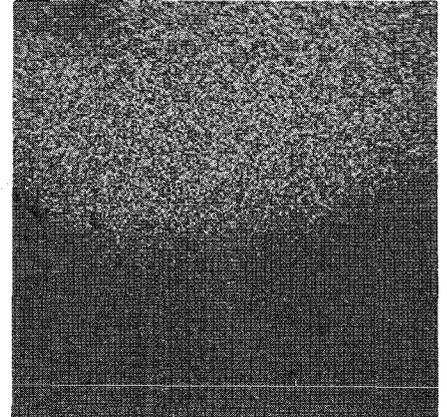
Pu



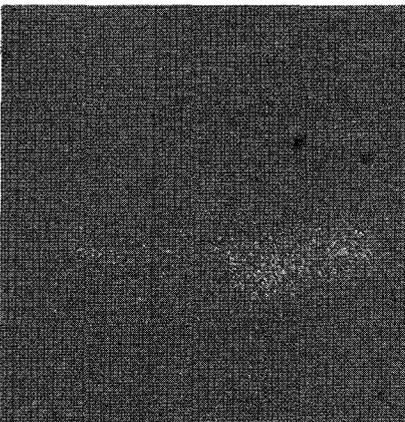
Tc



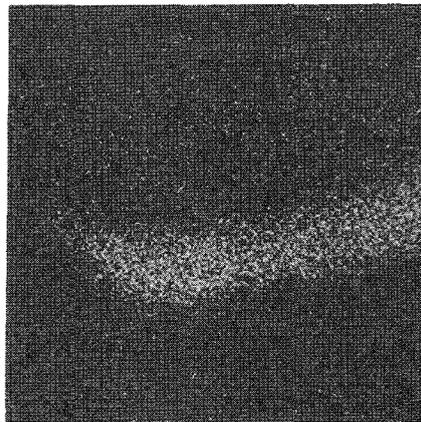
Ru



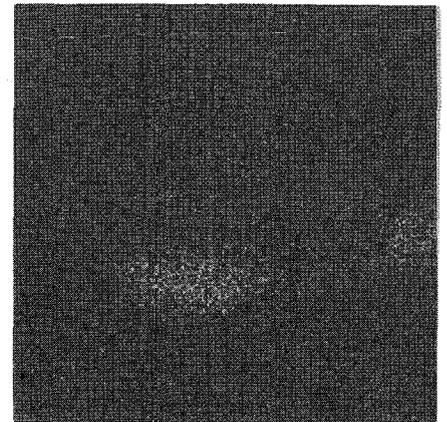
Rh



Te



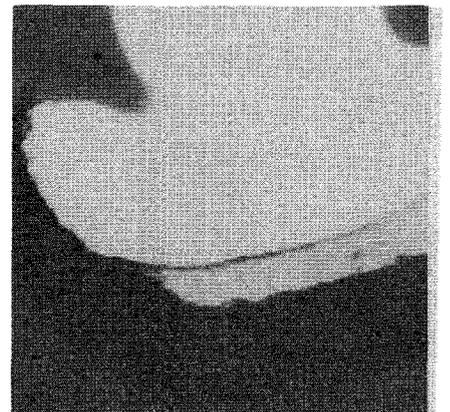
Pd



Sn

Abb. 15

Zweiphasiger metallischer Einschuß  
mit Tc, Ru und Rh (kein Mo) sowie  
Pd, Te und Sn (+Sb?), Te- und Sn-  
Verteilung sind komplementär.  
KVE 37-4A/16-6, Vergr. 2000fach



Gefügeaufnahme

Pro gespaltenem Kern entstehen 1,98 freie Sauerstoffatome, wovon 1,37 an die Metalle der Seltenen Erden, Zr, Sr und Ba gebunden werden. Der Rest von 0,61 steht zur Aufoxidation des Brennstoffs und zur Oxidation des Mo zur Verfügung. Nach der Bestrahlung kommen also auf  $1 - 0,05 = 0,95$  vorhandene schwere Kerne  $0,61 \cdot 0,05 = 0,0305$  freier Sauerstoff. Demnach kommen auf 1 schweren Kern 0,032 Atome freier Sauerstoff, der zunächst zur Aufoxidation des Brennstoffs verwendet wird. Bei einer mittleren Temperatur von 2000 K sind die freie Bildungsenthalpie des  $\text{MoO}_2$  und die partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs im Mischoxid für  $O/M = 2,003$  einander gleich. Der Brennstoff wird also von  $O/M = 1,98$  bis zu  $O/M = 2,003$  aufoxidiert. Der verbleibende Rest des Sauerstoffs  $0,032 - (2,003 - 1,98) = 0,009$  kann dann an  $0,009 : 2 = 0,0045$  Mo-Atome gebunden werden. Pro einem schweren Kern sind jedoch aufgrund der Spaltproduktausbeute und des Abbrandes

$$\frac{24 \cdot 0,05}{100} = 0,012 \text{ Mo-Atome vorhanden.}$$

Von dem vorhandenen Mo liegen demnach unter Zugrundelegung isothermer Bedingungen

$$\frac{0,0045}{0,012} \cdot 100 = 37,5 \text{ Atom\% oxidisch}$$

und 62,5 Atom% metallisch vor.

Mittels des Verhältnisses der Spaltproduktausbeuten von Mo und Ru (24:20) und der Atomgewichte errechnet sich nun das Gewichtsverhältnis in den metallischen Einschlüssen zu  $\text{Mo/Ru} = \frac{24 \cdot 0,625 \cdot 96}{20 \cdot 101} = 0,71$ .

Die gemessenen Werte (0,3 bis 0,6) liegen niedriger. Der dieser Differenz entsprechende Anteil muß also zusätzlich oxidisch oder anderweitig gebunden sein, z.B. in Form der gefundenen Mo-Fe, Mo-Ba- und Mo-Cs-Ausscheidungen.

Das Mo/Ru-Verhältnis hängt jedoch auch mit dem mit der Mikrosonde meßbaren U/Pu-Verhältnis und dessen radialer Verteilung zusammen, da das U mindestens und das Pu höchstens vierwertig sein können. Eine erhöhte Pu-Konzentration, z.B. die Anreicherung am Zentralkanal, bedeutet also, daß dort mehr Sauerstoff für die Oxidation des Mo zur Verfügung steht. Dies steht im Einklang mit den meist von innen nach außen ansteigenden Mo/Ru-Verhältnissen der metallischen Einschlüsse. Aus Tab. 5 geht weiter hervor, daß die Proben mit geringem  $\alpha$  (d.h. schwächerer Pu-Anreicherung am Zentralkanal) ein konstantes bzw. von innen

nach außen leicht fallendes Mo/Ru-Verhältnis aufweisen. Diese Befunde bedürfen jedoch noch weiterer Bestätigungen. Eine Erhärtung ist jedoch die Feststellung, daß in der Probe mit dem größeren Pu-Gehalt und der stärksten Anreicherung am Zentralkanal in den Ru enthaltenden Einschlüssen kein Mo gefunden wurde.

### V.3. Metallische Ausscheidungen mit Pd und Begleitelementen

Pd konnte wegen der geringeren Spaltproduktausbeute von  $^{235}\text{U}$  nur in den Mischoxidproben nachgewiesen werden. Pd-Anreicherungen sind in den Mischoxiden mit den Begleitelementen Fe, Ni, Mo, Tc, Ru und Rh sowie Te und Sn in vielfältiger qualitativer und quantitativer Zusammensetzung zu finden. Sie wurden in den Proben (KVE 33-B7-6a, KVE 35-4A/2-4, KVE 35-4A/1-3a und KVE 36-4A/8-1) angetroffen. Die meisten der Pd enthaltenden Einschlüsse wurden an der Hülle und in der äußeren Brennstoffzone gefunden, einige befanden sich jedoch auch im Stengelkristallbereich.

Nach der Spaltproduktausbeute für die thermische Pu-239-Spaltung [31] sollten die Edelmetalle in den Ausscheidungen ungefähr im Verhältnis Ru:Rh:Pd = 3:1:2 stehen. Aus den experimentellen Ergebnissen folgt jedoch, daß Pd in den Edelmetallausscheidungen in der Säulenkristallzone in sehr viel geringerer Konzentration vorliegt, dieses Metall jedoch bevorzugt in der Porositätszone in Verbindung mit Hüllmaterialkomponenten auftritt. Da Pd einen wesentlich höheren Dampfdruck besitzt (Tab. 6), wird es meistens an den kälteren Stellen im Brennstoff angetroffen, und zwar dort vorwiegend als Verbindung mit den Hüllmaterialkomponenten Fe und Ni.

Tab.: 6 Dampfdrucke von Spaltprodukten und Hüllmaterialien [33]

	p [Torr]			
	1500 K	2000 K	2500 K	3000 K
Mo	$5 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-2}$
Tc	$7 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-2}$
Ru	$1 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-2}$	2
Rh	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-2}$	5
Pd	$4 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-2}$	7	140
Fe	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-1}$	21	370
Ni	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-1}$	22	450
Cr	$4 \cdot 10^{-4}$	1	70	760

Die Pd-Anreicherungen können wie folgt klassifiziert werden:

a) Pd mit Mo, Tc, Ru und Rh (Abb. 24)

Diese bereits eingehend beschriebenen Einschlüsse mit Mo, Tc und Ru als Hauptbestandteile befinden sich überwiegend im Stengelkristallbereich und in der Kornwachstumszone. Bramman et al. [3] und O'Boyle et al. [9] berichten über geringe Pd-Anteile. Von uns konnte kein Pd mit Sicherheit nachgewiesen werden, weil die Pd  $L\alpha_1$ -Röntgenlinie von der Rh  $L\beta_1$ - und von der Ru  $L\beta_2$ -Linie überlagert wird und weil die Pd  $L\beta_1$ -Linie keine nachweisbare Intensität ergab. In einer Probe (KVE 33-B7-6a) wurden jedoch in der äußeren Brennstoffzone Mo-Tc-Ru-Ausscheidungen mit hohem Pd-Anteil gefunden.

b) Pd mit Mo, Tc, Ru, Rh und Fe, oft mit Ni im 1%-Bereich (Abb. 26)

Diese metallischen Ausscheidungen wurden in drei Mischoxidproben gefunden, am häufigsten in Probe KVE 36-4A/8-1 (siehe Tab. 9). Teilweise fehlen eines oder mehrere der Elemente Mo, Tc, Ru oder Rh. Der Pd-Anteil erreicht in diesen Ausscheidungen Werte bis zu ca. 35%. Der Fe-Anteil liegt vielfach im 1%-Bereich, erreicht aber auch Werte bis zu ca. 90%. Teilweise ist jedoch Ru der Hauptbestandteil. Diese Ausscheidungen lassen sich aufgrund ihrer viel-

fältigen qualitativen und quantitativen Zusammensetzung oder ihrer Lage im Brennstoff nicht detaillierter klassifizieren.

c) Pd mit Te und geringem Anteil von Sn (Abb. 15 und 16)

Diese Einschlüsse sind im Stengelkristallbereich und in der Kornwachstumszone zu finden und wurden in drei Mischoxidproben nachgewiesen. Sie sind aufgrund ihres leichten Grautons von den Mo-Tc-Ru-Einschlüssen zu unterscheiden, sind weniger häufig als diese und befinden sich mit ihnen teilweise in zweiphasigen Ausscheidungen. Sie sind wahrscheinlich metallisch aufgrund ihres Aussehens im Mikroskop und sind bezüglich ihrer Te- und Sn-Verteilungen inhomogen und komplementär. Diese Inhomogenität beruht wahrscheinlich auf dem eutektischen Charakter der Systeme Pd-Sn und Pd-Te im Pd-reichen Gebiet [34]. Die Anwesenheit von Sb und Ag ist fraglich. Jeffery [2] fand in  $UO_2$  ebenfalls Einschlüsse mit Mo, Tc, Ru, Rh, Nd, Pd und Te, die jedoch nicht als zweiphasig beschrieben wurden.

Die folgende Tab. 7 enthält die  $I/I_0$ -Werte der analysierten Probenstellen. Sie gibt einen Anhaltspunkt über die quantitative Zusammensetzung.

Tab.: 7  $I/I_0$ -Werte der Pd-Te-Sn-Ausscheidungen (%)

Probe	Pd	Te	Sn
KVE 37-3A/16-6	80	3	nicht gemessen
	67	23	nicht gemessen
KVE 37-4A/19-4	58	12	1
	63	6	1
	64	8	2

Die folgenden Pd-Phasen sind ausschließlich in der äußeren Brennstoffzone und an der Hüllinnenkante zu finden:

d) Pd ohne nachweisbares Begleitelement, metallisch

e) Pd mit Fe, teilweise auch Ni, metallisch (Abb. 25)

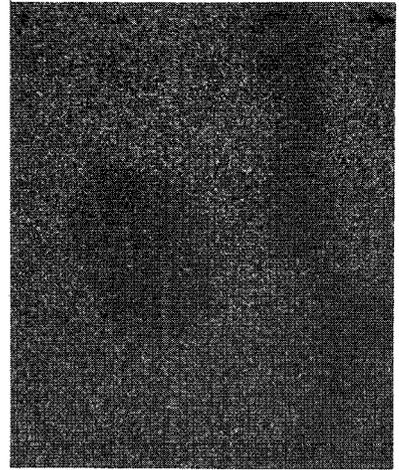
Von allen Pd-Phasen wurde diese am häufigsten, wenn auch nicht in



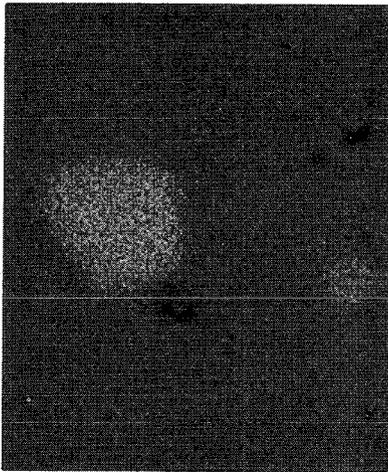
PrStr.



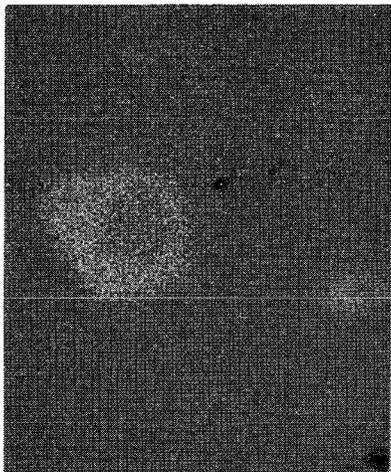
U



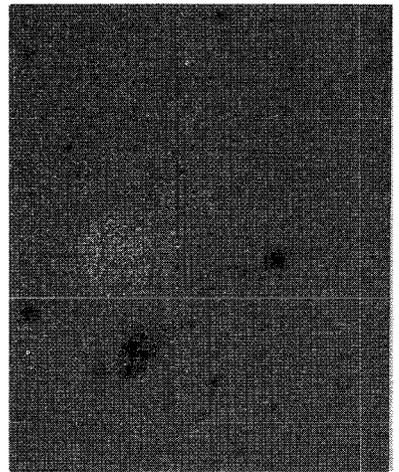
Pu



Pd

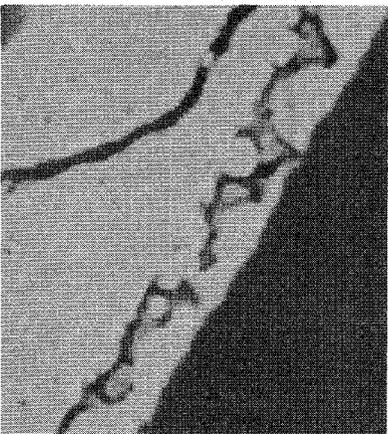


Te

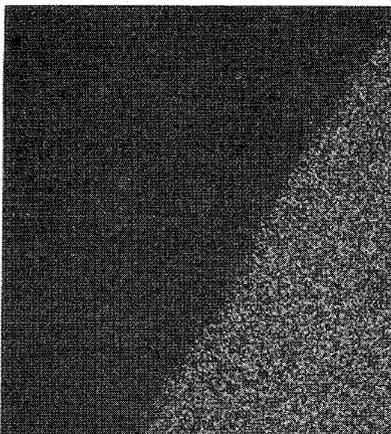


Sn

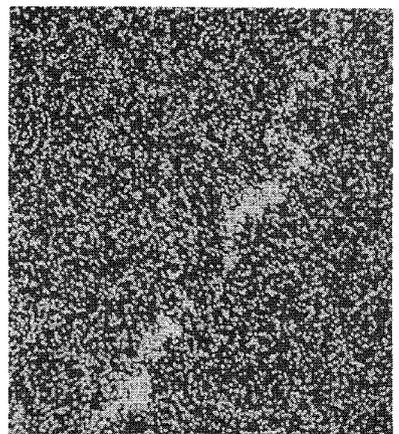
Abb. 16 Metallische Pd-Te-Sn - Einschlüsse in  $(U,Pu)O_2$ , inhomogene Te-Sn-Verteilung, KVE 37-4A/19-4, Vergrößerung 1200fach



PrStr.



Cr



Te

Abb. 17 Ausscheidung von freiem Tellur in der Nähe der Brennstoffoberfläche von  $UO_2$ , KVE 27-14-5a, Vergrößerung 600fach

allen Proben aufgefunden. Über diese Pd-Phase wurde bereits berichtet [14], wobei angenommen wird, daß sie aus einer Umsetzung von gasförmigem Eisenjodid mit Palladium entsteht.

Punktanalysen ergaben bei der Probe KVE 36-4A/8-1 die in Tab. 8 genannten Werte:

Tab.: 8 I/I<sub>o</sub>-Werte der Fe-Pd-Ausscheidungen (%), KVE 36-4A/8-1

Fe	Pd (LB)	Ni
73	35	3
78	27	1
90	2	1

Nach Hansen [32] besteht für das System Fe-Pd oberhalb 910°C vollkommene Mischbarkeit, so daß also jedes Mengenverhältnis Fe/Pd thermodynamisch möglich ist.

#### V.4. Anreicherungen an Tellur (Abb. 15, 16, 17, 18, 30; 2, 35)

Te wurde mit Ausnahme der bereits beschriebenen Pd-Te-Sn-Einschlüsse (Abb. 15,16)ausschl. im äußeren Brennstoffbereich und an der Innenkante der Hülle mehrerer UO<sub>2</sub>- und (U,Pu)O<sub>2</sub>-Proben in Rissen und Hohlräumen angetroffen. Te sollte sich aufgrund seines Siedepunktes (1263 K) und der geringen Stabilität der Oxide in der Nähe der Hülle niederschlagen. Meist wurde Te ohne eindeutig nachweisbares Begleitelement gefunden. Sauerstoff und (evtl. präparationsbedingt) Jod waren nicht erfaßbar (Abb.17 und 18).Unter Zuhilfenahme des Gefügebildes konnte an einer Probe das Te als nicht oxidisch identifiziert werden (Abb. 35). Die Existenz eines (U,Pu)-Oxite tellurids und eines Cs-Tellurids ist aufgrund des Befundes an zwei Proben nicht auszuschließen (Abb. 30).

Außer in der Probe KVE 37-4A/19-4 (Abb. 35) wurde Te nirgendwo in der Nähe einer Reaktionsstelle an der Hülle beobachtet. Te wurde auch nicht als Verbindung mit dem Hüllmaterial gefunden. Möglicherweise waren die Temperaturen der Hülle für eine Reaktion mit Te zu niedrig.

Folgende oxidische Spaltproduktanreicherungen wurden gefunden:

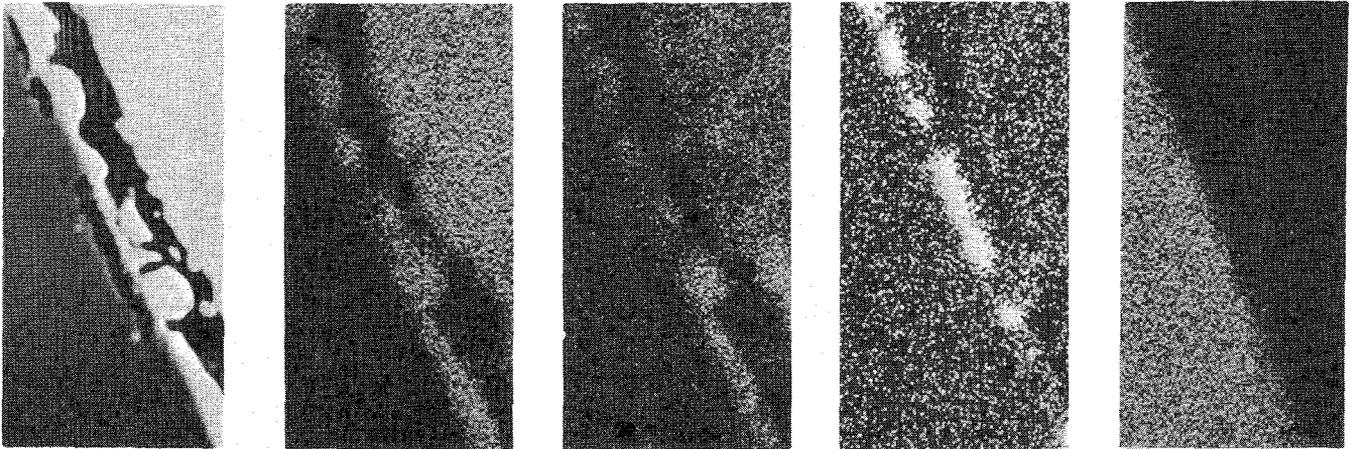
#### V.5. Anreicherungen an Zr (Abb. 19 und 20)

Oxidische Anreicherungen an Zr wurden nur in zwei  $UO_2$ -Proben gefunden, sie sind im Mischoxid aufgrund der geringeren Spaltproduktausbeute auch schwer nachzuweisen. Es ist verwunderlich, daß die Anreicherungen überhaupt auftreten, da  $ZrO_2$  mit  $UO_2$  und  $(U,Pu)O_2$  mischbar ist [23]. Sie befinden sich in Rissen und an Korngrenzen zwischen den Stengelkristallen und sind mit dem Mikroskop nicht sichtbar. Sie liegen z.T. zusammen mit Ba und Sr und z.T. benachbart mit einer zweiten Mo-haltigen Phase vor. Die Gegenwart von Sr weist darauf hin, daß es sich beim Zr teilweise um zerfallenes Sr handeln kann ( $Sr \rightarrow Y \rightarrow Zr$ ). Das Mo stellt wahrscheinlich zerfallenes Zr oder Nb dar ( $Zr \rightarrow Nb \rightarrow Mo$ ).

#### V.6. Ausscheidungen mit Molybdän und Barium (Abb. 21, 22, 2, 35 und 36)

Der oxidische Charakter der Mo-Ba-Ausscheidungen dokumentiert sich durch die graubraune Färbung. Sie gehören zu den am häufigsten aufgefundenen Spaltproduktausscheidungen und treten im äußeren Brennstoffdrittel und an der Hüllinnenkante in größeren Hohlräumen oder in deren Nachbarschaft auf. Wir fanden diese Einschlüsse nur in den Mischoxidproben. Ba ist der Hauptbestandteil, Mo ist ebenfalls in hoher Konzentration vorhanden. Über die Existenz dieser Ausscheidungen in  $(U,Pu)O_2$  wurde ebenfalls von O'Boyle et al. berichtet [9].

In der Probe KVE 36-4A/8-1 (Abb. 22) wurden als weitere Elemente mit geringer Konzentration Fe, Nb und Ce nachgewiesen. Ba, Mo und Fe liegen wahrscheinlich in der Form  $Ba(Mo,Fe)O_4$  vor. Überraschend ist die Anwesenheit des kurzlebigen Spaltproduktes Nb. Dieses Element kann jedoch aus der Hülle stammen. Ce wurde wegen der Überschneidung mit der Ba  $L\beta$ -Linie nicht mit der Ce  $L\alpha$ -, sondern mit der intensitätsschwächeren Ce  $L\beta$ -Linie nachgewiesen. Ce ist als Zerfallsprodukt von Ba zu deuten. Punktanalysen ergaben für Ba 40%, Mo 10%, Fe 5%, Ce und Nb konnten wegen fehlender Standards nicht bestimmt werden. Diese Größen sind wegen der schlechten Oberflächenbeschaffenheit der Probe nur als Anhaltspunkte zu werten.



PrStr.

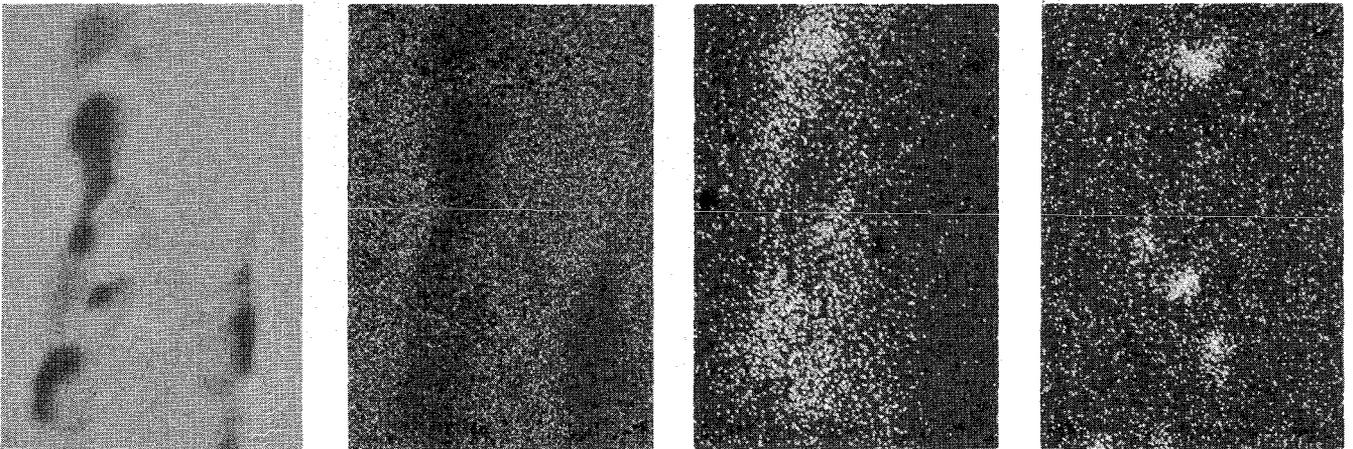
U

Pu

Te

Cr

Abb. 18 Ausscheidung von Tellur in der Nähe der Brennstoffoberfläche von (U,Pu)O<sub>2</sub>, KVE 35-4A/2-4, Vergrößerung 1200fach



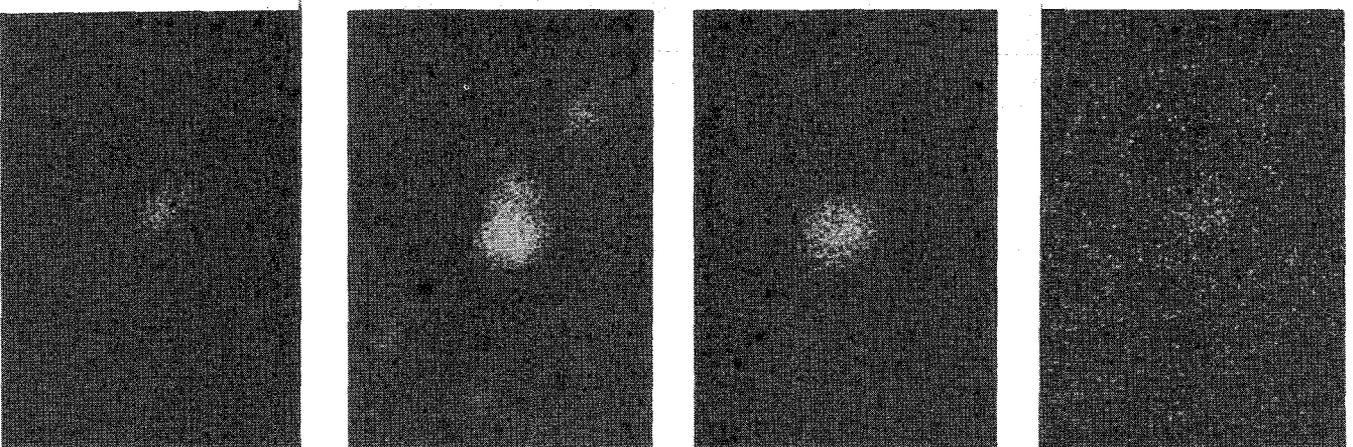
PrStr.

U

Zr

Mo

Abb. 19 Oxidische Zr-Mo-Ausscheidungen im UO<sub>2</sub>, KVE 27-14-5a, Vergrößerung 600fach



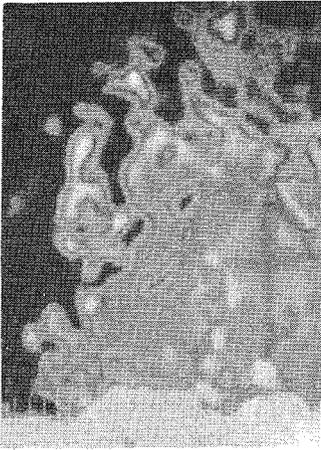
Zr

Mo

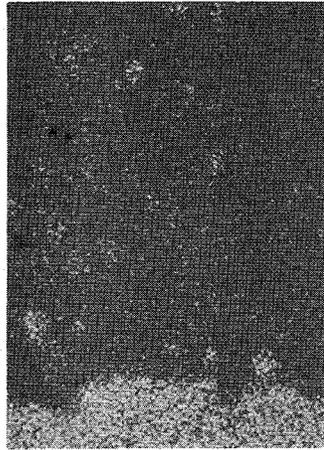
Ba

Sr

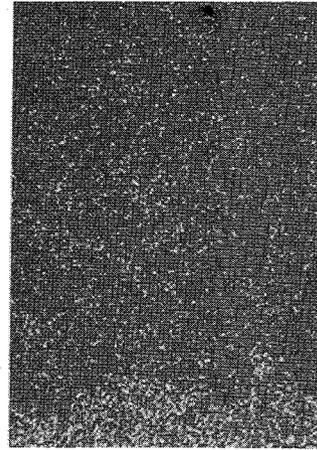
Abb. 20 Oxidische Zr-Mo-Ba-Sr - Ausscheidungen im UO<sub>2</sub>, KVE 25-2-6a, Vergrößerung 600fach



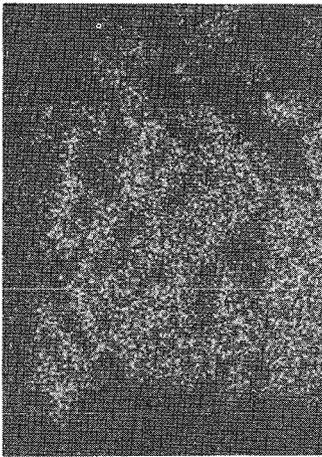
PrStr.



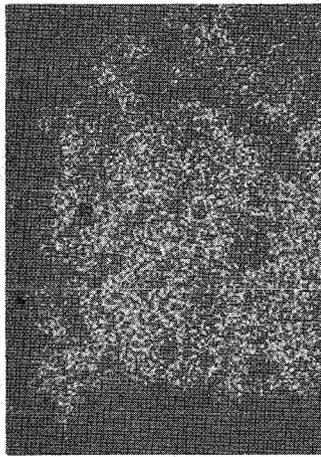
U



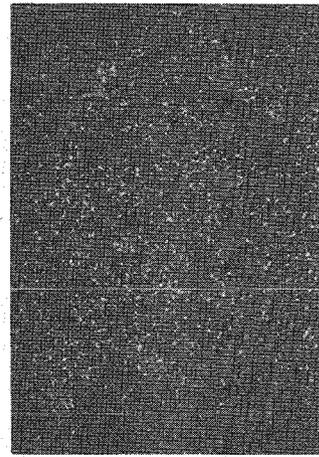
Pu



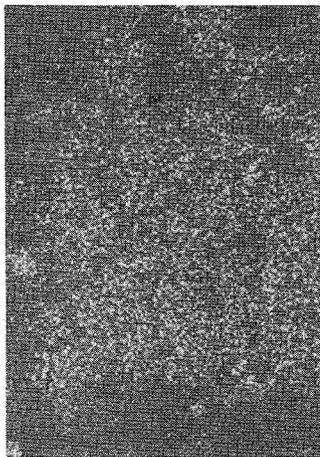
Mo



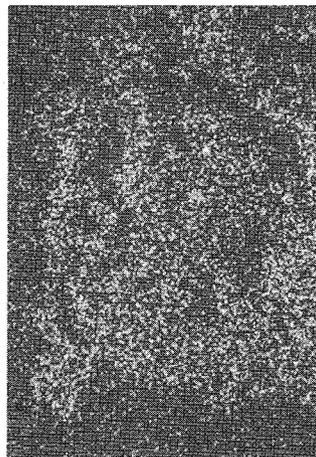
Ba



Ce(LB<sub>2</sub>)



Fe



Nb

Abb. 21 Oxidischer Mo-Ba-Ce-Fe-Nb - Einschluß in (U,Pu)O<sub>2</sub>,  
KVE 36-4A/8-1, Vergrößerung 600fach

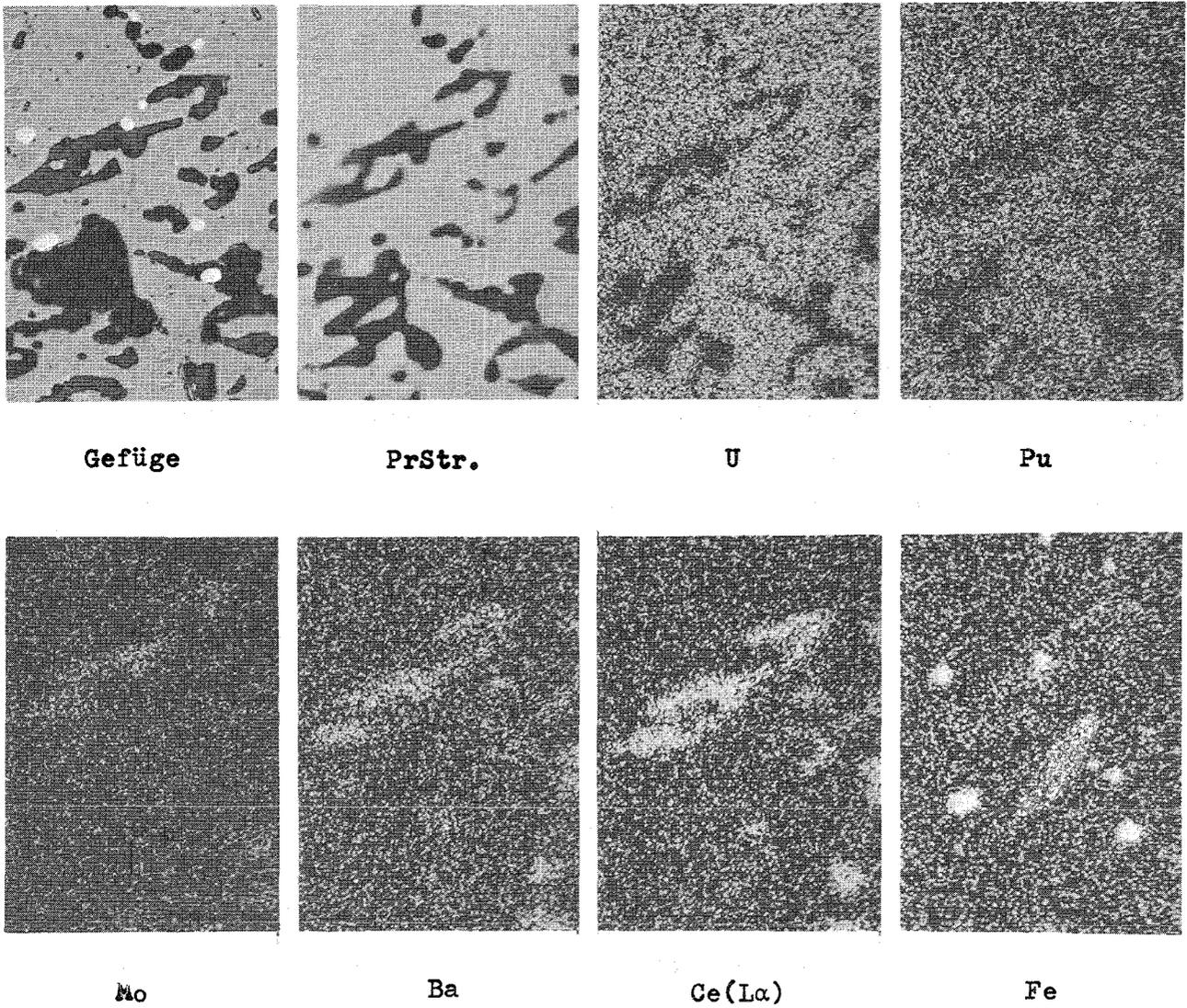


Abb. 22 Oxidische Fe-Mo-Ba-Ce- und metallische Fe-Pd-Ausscheidungen in  $(U,Pu)O_2$ , KVE 36-4A/8-1, Vergrößerung 600fach

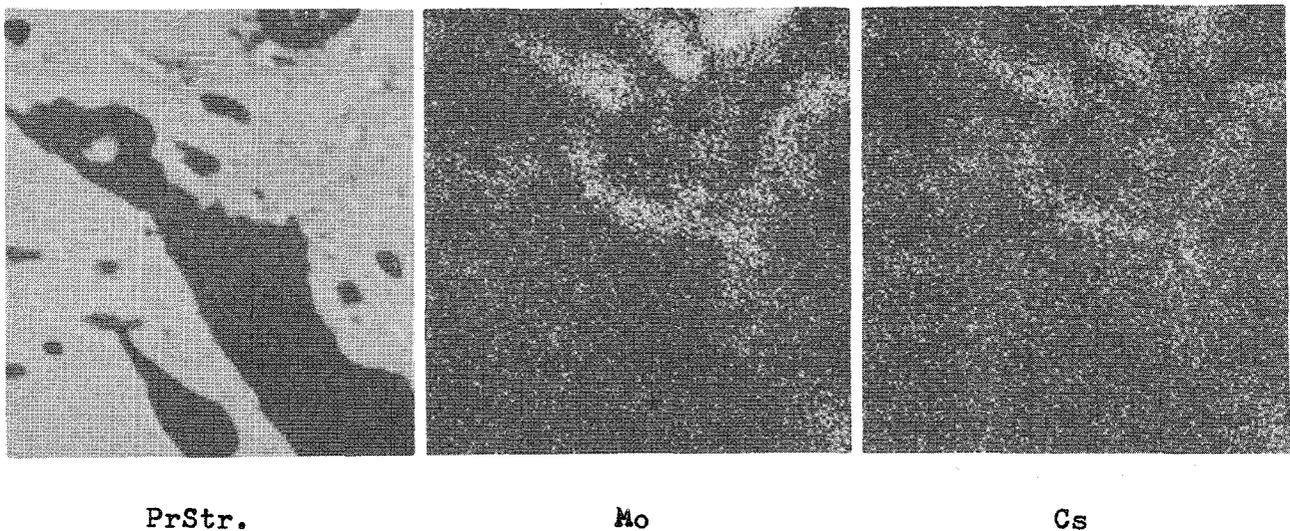


Abb. 23 Oxidischer Mo-Cs - Einschluß in  $(U,Pu)O_2$ , KVE 37-4A/15-4, Vergrößerung 600fach

V.7. Zweiphasige Einschlüsse mit Mo, Tc, Ru, Rh und Pd sowie Mo und Ba (Abb. 24)

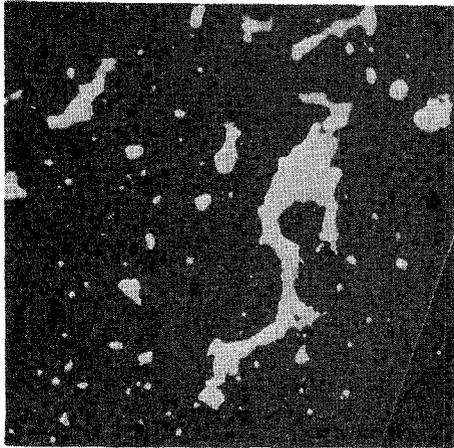
In der Probe KVE 37-4A/15-4 treten zweiphasige Einschlüsse in einem Bereich mit hoher Pu-Anreicherung in den Korngrenzen zwischen den Stengelkristallen auf. Die helle metallische Phase im lichtmikroskopischen Gefügebild besteht aus Mo, Tc, Ru, Rh und Pd. Die graue Phase im lichtmikroskopischen Bild ist reicher an Mo und enthält außerdem Ba. Diese graue Phase ist in ihrer Zusammensetzung nicht identisch mit der unter V.6. beschriebenen Bariummolybdatphase, weil die erstere im Gefügebild heller, die letztere dunkler als der Brennstoff erscheint. Die Ba-Mo-Phase in den zweiphasigen Einschlüssen scheint reicher an Mo zu sein. Es läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob diese Phase metallisch oder oxidisch ist. Jeffery [2] berichtet über ähnliche Einschlüsse in  $UO_2$ , sie wurden jedoch nicht als zweiphasig erkannt.

V.8. Anreicherungen an Cs und J (Abb. 23, 30, 2 und 36)

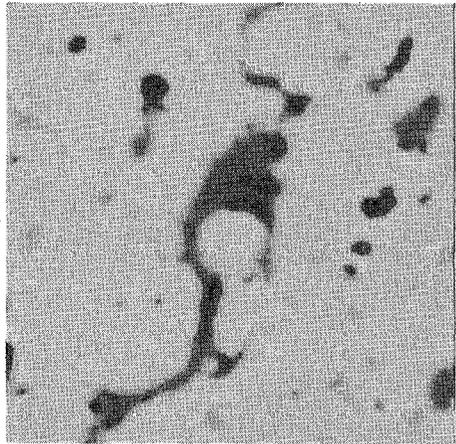
Die Spaltprodukte Cs und J wurden nur in den  $(U,Pu)O_2$ -Proben gefunden, Cs verhältnismäßig häufig in Hohlräumen und Rissen, an der Hüllinnenkante, im Spalt und bis zu ca. 60  $\mu m$  tief im Brennstoff, jedoch nicht mit Sicherheit in den Korngrenzen der Hülle. J wurde nur vereinzelt und in Spuren beobachtet.

Die Röntgenbilder der Cs-Anreicherungen sind oft deckungsgleich mit einem oder mehreren der Elemente Cr, Mo, Te, Ba, U und Pu. Gesichert ist der Nachweis einer oxidischen Cs-Mo-Phase (Abb. 2, 23 und 36). Im allg. ist es jedoch schwierig, die Begleitelemente des Cs zu bestimmen (siehe z.B. Abb. 30). Die Probenstrombilder zeigen ein Gemisch mehrerer Phasen, die in den Röntgenbildern wegen ihrer schlechteren Auflösung nicht zu identifizieren sind. Die Existenz folgender Phasen ist jedoch möglich:

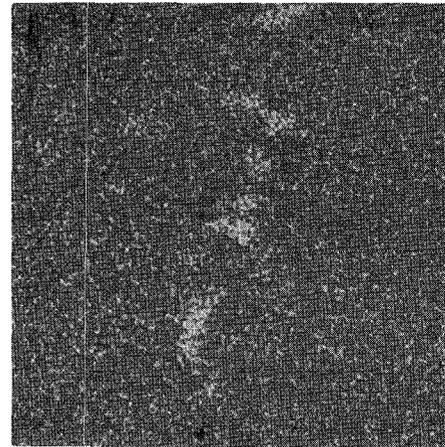
- a) Cs, Cr (Abb. 30).
- b) Cs, Te (Abb. 30). Ähnliche Stellen wurden in zwei Proben mehrfach gefunden.
- c) Cs, Ba (Abb. 36).
- d) Cs, U, Pu (Abb. 30). Ähnliche Stellen wurden in dieser Probe mehrfach gefunden.



Gefüge



PrStr.



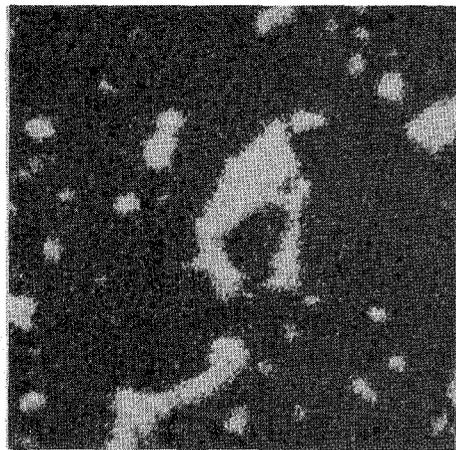
Ba



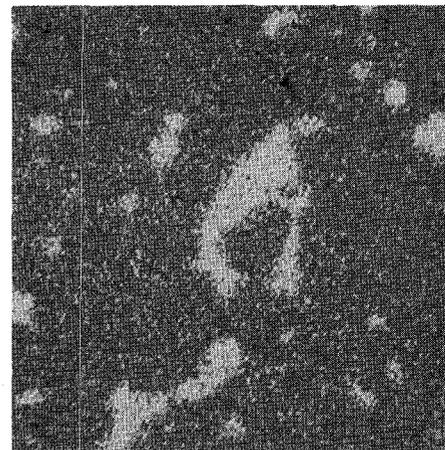
Mo



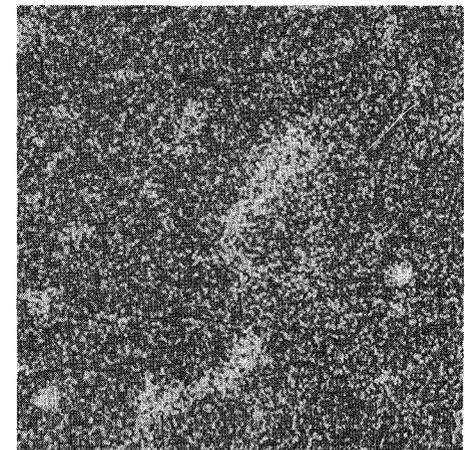
Tc



Ru



Rh



Pd

Abb. 24 Oxidische Mo-Ba- und metallische Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Ausscheidungen im  $(U,Pu)O_2$ , KVE 37-4A/15-4, Vergrößerung 600fach

Jod wurde nur in einer einzigen Probe mit Sicherheit beobachtet, jedoch ohne nachweisbares Begleitelement (KVE 35-4A/1-3a). Bei keiner der gefundenen Stellen ist jedoch eine direkte Reaktion von Cs und J mit der Hülle ersichtlich.

#### V.9. Nicht gefundene Spaltprodukte

In vier Proben wurde an verschiedenen Stellen der Brennstoffmatrix nach Zr, Mo sowie nach Seltenen Erden durch Aufnahme von Spektrogrammen erfolglos gesucht. Um eine gute Nachweisgrenze zu erhalten, wurden die Spektrometer besonders langsam durchgeföhren. Diese Elemente sollten im Bereich 0,1 bis 0,5% in der Matrix vorhanden sein und wurden von O'Boyle et al. [9] und Jeffery [2] nachgewiesen. Die genannten Autoren untersuchten Proben von ca. 0,1 mm Dicke. Unsere Proben haben eine Stärke bis zu ca. 2 mm und somit einen höheren radioaktiven Untergrund, woraus sich eine schlechtere Nachweisgrenze ergibt.

## VI. Hüllmaterial im Brennstoff

Hüllmaterialkomponenten wurden häufig im Brennstoff gefunden, vor allem Fe, seltener Ni in Gegenwart von Fe, ganz selten Cr. Jedoch waren nur an drei Proben Reaktionsstellen an der Innenseite der Hülle erkennbar (Tab. 9). Bei den  $UO_2$ -Proben, wo keine Reaktionsstellen mit der Hülle gefunden wurden, besteht aufgrund der Größe und der geringen Zahl der Fe-Cr-Ni-Einschlüsse der Verdacht, daß es sich um Rückstände aus der Brennelementherstellung handelt. Das Ausgangsmaterial enthält eine höhere Fe-Verunreinigung von 225 ppm gegenüber 70 ppm bei den Mischoxidproben. In jeder der untersuchten Mischoxidproben wurde Fe meist in Verbindung mit anderen Elementen gefunden.

Die Hüllmaterialanreicherungen im Brennstoff der Mischoxidproben treten meist in der äußeren Brennstoffzone und an der Brennstoffaußenseite im allg. in Rissen und Hohlräumen, teilweise auch in der Matrix auf. So findet man z.B. Fe in den beschriebenen Spaltprodukt-einschlüssen im 1%-Bereich zusammen mit Mo, Tc und Ru sowie mit Mo und Ba; in Einzelfällen sind die Fe-Anteile erheblich höher. Die Befunde der untersuchten Proben sind in Tab. 9 zusammengestellt. Die Hüllmaterial-Anreicherungen ergeben ein schwer überschaubares Gesamtbild bezüglich ihrer qualitativen und quantitativen Zusammensetzungen und ihres Auftretens und Fehlens in den einzelnen Proben. Man kann jedoch folgende Typen unterscheiden; die Reihenfolge ist nach abnehmender Häufigkeit geordnet:

### VI.1. Metallische Ausscheidungen

1. Fe, Pd (Abb. 25), teilweise mit Ni im 1%-Bereich, ist eine häufige, wenn auch nicht in allen Proben angetroffene Anreicherung. Sie wurde bis zu 0,5 mm von der Hüllinnenkante im Brennstoff, meist in Rissen und vereinzelt in der Matrix gefunden. Weitere Eigenschaften dieser Ausscheidungen wurden in Kap. V.3. beschrieben.
2. Fe, Mo, Tc, Ru, Rh, teilweise mit Pd und geringen Mengen von Ni. Die in Kap. V.2. beschriebenen Mo-Tc-Ru-Rh-Einschlüsse enthalten z.T. Fe im 0,5 bis 5%-Bereich (Abb. 26). In einer Probe (KVE 36-4A/8-1) wurden jedoch Fe-Gehalte bis zu ca. 90% gefunden. Fe wurde in diesen Einschlüssen bis zu 1,15 mm von der Hüllinnenkante nachgewiesen. Es fällt auf, daß die Pd-Konzentration in diesen Einschlüssen wesentlich höher ist als in denen ohne Fe.

Tab.: 9 Hüllmaterial im Brennstoff

\*) Die %-Werte sind gemessene I/I<sub>0</sub>-Werte und dienen wegen ihrer Ungenauigkeit nur als Orientierungswerte.

Probe Nr. KVE	Qualitative Zusammensetzung	Zustand	Quantitative Angaben *)	Maximale gefundene Entfernung von der Hüllinnenkante (mm)	Abb.Nr. der Hüllinnenkante, gefunden	Reaktionsstellen an Hüllinnenkante, gefunden
25-2-6a						nein
27-14-4a						nein
29-AG-6a	Fe Cr Ni an 2 Stellen. Vermutlich aus der Tablettenherstellung	metallisch	Fe 70-76% Cr 6- 8% Ni 5-11%			
33-B7-4a	Fe Mo Tc Ru Pd	metallisch	Fe 1,6%, Mo 25% Tc 11%, Ru 0,8% Pd 47%	0,2	26	nein
33-B7-6a	Fe Pd	metallisch		0,5		nicht ganz kreisförmige Hüllinnenfläche, kein eindeutiger Hinweis für eine Reaktion
	Fe Ni Pd	metallisch	Fe ca. 1-5%	0,06		
	Fe Pd Mo	metallisch		0,4		
	Fe Mo Tc Ru Rh Pd	metallisch		0,5		
	Fe Mo	metallisch	Fe 1,2% Mo 81%	0,08	28	
35-4A/1-3	Fe Pd Mo	metallisch	Fe 28%, Mo 24% Pd 33%	0,14	29	Korngrenzenreaktion
	Fe Pd, mehrere Stellen gefunden	metallisch		0,5		außerhalb der untersuchten Schliffebene
	Cr Cs	oxidisch (?)		an der Hülle		

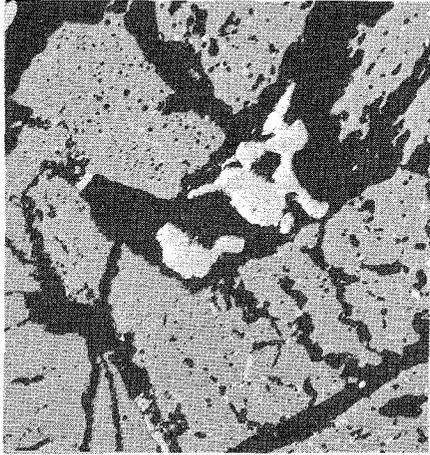
1  
52  
1

Tab.: 9 Fortsetzung

Probe Nr. KVE	Qualitative Zusammensetzung	Zustand	Quantitative Angaben *)	Maximale gefundene Entfernung von der Hüllinnenkante (mm)	Abb.Nr.	Reaktionsstellen an der Hüllinnenkante, gefunden	
35-4A/2-4	Fe (in einem Riß)	?		0,2	27	Korngrenzenreaktion außerhalb der untersuchten Schlifffebene	
	Fe Ni (+Pd) in einem Riß	?	wenig Ni, eine Stelle enthält Spuren von Pd	0,26			
36-4A/8-1	Fe ohne meßbares Beielement in Rissen, mit dem Mikroskop nicht sichtbar	?		0,26		Korngrenzenreaktion	
	Fe Pd	metallisch		0,6	22,25		
	Fe Ni Pd	metallisch	Fe 73-90% Ni 0,9-2,8% Pd 2,4-35%	(0,4) (nicht axialer Längsschnitt)			
	Fe Ni Pd + Ru, Rh	metallisch	Teils mit Fe, teils mit Pd, teils mit Ru als Hauptbestandteil. Fe bis zu ca.80%, Ni bis zu ca. 5%.	(0,4)			
	Fe Mo Tc Ru (Rh)	metallisch			1,15		
	Fe Mo Ba Ce (Nb)	oxidisch	Fe ca. 1-5%		0,6	22,21	
	Cr	?			0,1		
37-4A/15-4	Fe Pd	metallisch		0,14		Auflockerung der Oberfläche außerhalb der untersuchten Schlifffebene	
	Fe Ni	metallisch		0,07			
	Cr			an der Hülle			

Tab.: 9 Fortsetzung

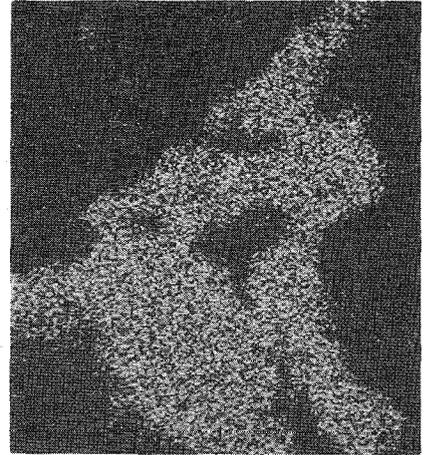
Probe Nr. KVE	Quantitative Zusammensetzung	Zustand	Quantitative Angaben *)	Maximale gefundene Entfernung von der Hüllinnenkante (mm)	Abb.Nr	Reaktionsstellen an der Hüllinnenkante, gefunden
37-4A/16-6	Fe Mo Tc (3 Stellen wurden gefunden)	metallisch, (?) leicht grau	Fe 1,0-2,1% Mo 14-19% Tc 43-45%	0,1		Korngrenzenreaktion und Reaktionsstellen mit Schichtstruktur
	Fe Mo Ba Ce	oxidisch	Fe in Spuren vorhanden	0,4		
Nicht gefunden: Fe und Fe Pd						
37-4A/19-4	Fe Cr Ni Nicht sicher, ob Cr deckungsgleich mit Fe und Ni	metallisch (?)		Brennstoff-Außenkante	2, 35, 36	Reaktionsstellen mit Schichtstruktur
	Fe Mo	metallisch		0,16		



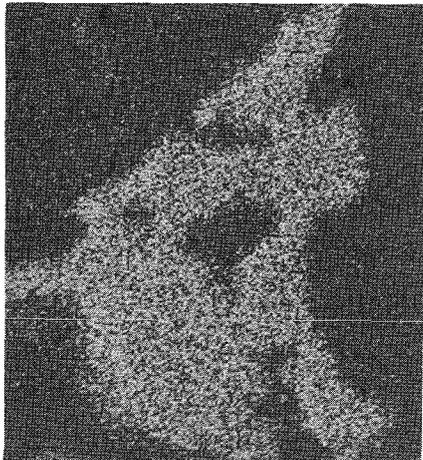
Gefüge, 200fach



PrStr.



Fe

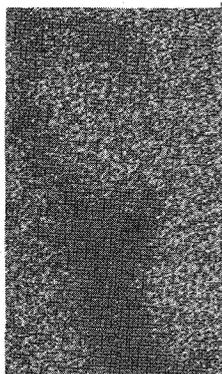


Fe

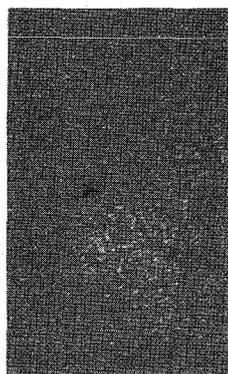
Abb. 25 Metallische Fe-Pd-Ausscheidung in Hohlräumen einer  $(U,Pu)O_2$ -Probe, KVE 36-4A/8-1, Vergrößerung 600fach



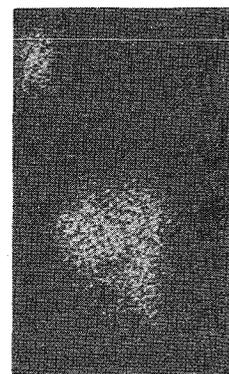
Ru



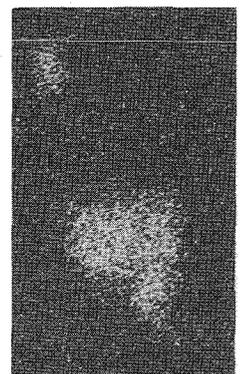
Pd



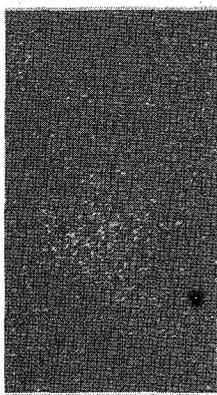
Fe



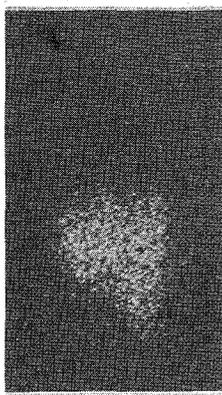
Mo



Tc



Ru



Pd

Abb. 26 Metallische Fe-Mo-Tc-Ru-Pd-Ausscheidung in einer  $(U,Pu)O_2$ -Probe, KVE 33-B7-4a, Vergrößerung 1200fach

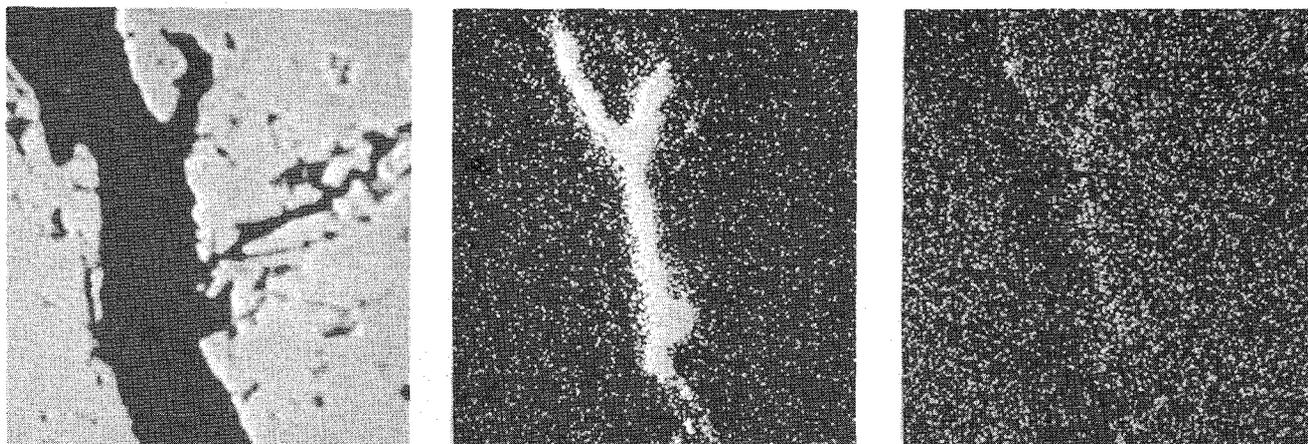
3. Fe, Ni, meist mit wenig Ni. Dieser Typ befindet sich häufig in Rissen und wurde bis zu 0,26 mm von der Hülle entfernt beobachtet. Der Transport ist demnach über die Dampfphase erfolgt. Cr wurde in diesen Einschlüssen nicht gefunden, es scheint oxydisch vorzuliegen (Abb. 27).
4. Fe ohne nachweisbares Begleitelement. Diese Anreicherungen wurden in Rissen bis zu 0,26 mm von der Hülle gefunden. Sie waren mit dem Mikroskop nicht sichtbar. Dies ist jedoch kein Beweis für den oxydischen Charakter, da die Oberfläche im Riß möglicherweise nicht planpoliert war.

Die folgenden metallischen Phasen wurden in höchstens zwei Proben beobachtet, dort jedoch verhältnismäßig häufig:

4. Fe, Mo, Fe ca. 1% bis zu 0,16 mm von der Hülle (Abb. 28).
6. Fe, Mo, Pd, mit Fe bis zu ca. 28%, wurde bis zu 0,4 mm von der Hülle entfernt gefunden (Abb. 29).
7. Fe, Mo, Tc, Fe im 1%-Bereich bis zu ca. 0,1 mm von der Hülle.
8. Fe, Cr, Ni wurde in der Brennstoffaußenkante der Probe KVE 37-4A/19-4 konzentrisch um Poren angeordnet gefunden (Abb. 35, 2 und 36). Diese Anreicherungen wurden also offensichtlich aus der Dampfphase abgeschieden.

#### VI.2. Oxydische Ausscheidungen

1. Fe, Mo, Ba, teilweise Ce und Nb. In den beschriebenen Mo-Ba-Ausscheidungen (Kap. V.6.) ist teilweise Fe bis zu ca. 5% zu finden (Abb. 21 und 22). Eine Verbindung der Form  $Ba(Mo, Fe)O_4$  ist anzunehmen. Beim Nb ist nicht zu entscheiden, ob es ein Spaltprodukt darstellt oder aus der Hülle mit 0,8% Nb stammt. Die Nb enthaltende Stelle wurde 0,4 mm von der Hülle entfernt gefunden.
2. Cr, Cs. Eine einzige Stelle dieser Art (Cäsiumchromat) wurde in der Probe KVE 35-4A/1-3a neben weiteren Spaltprodukten gefunden. Eine Reaktion mit der Hülle ist in diesem Schliff nicht vorhanden, die Anreicherung kommt also aus einer anderen axialen Ebene des Brennstabs (Abb. 30).

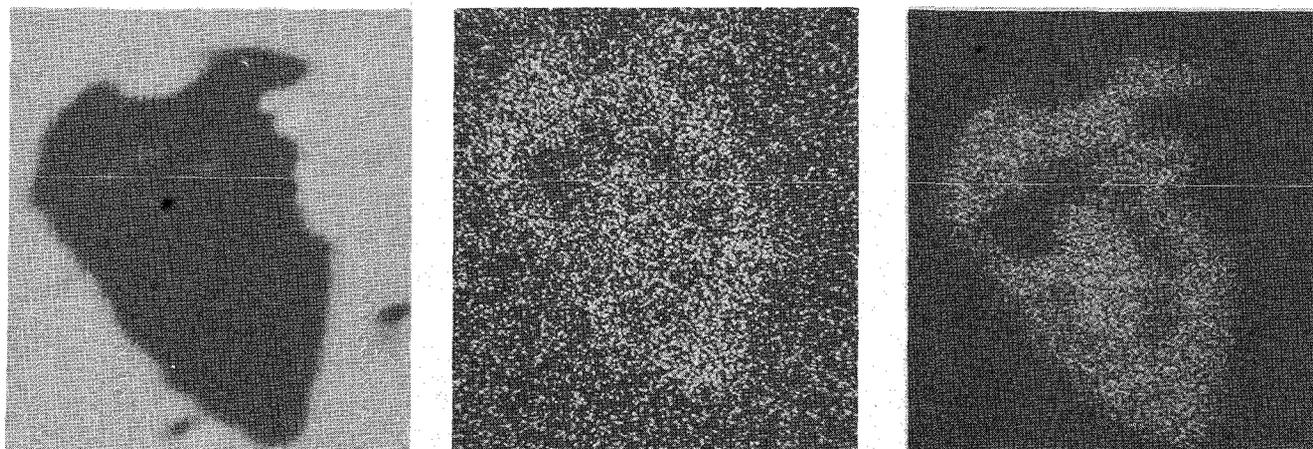


PrStr.

Fe

Ni

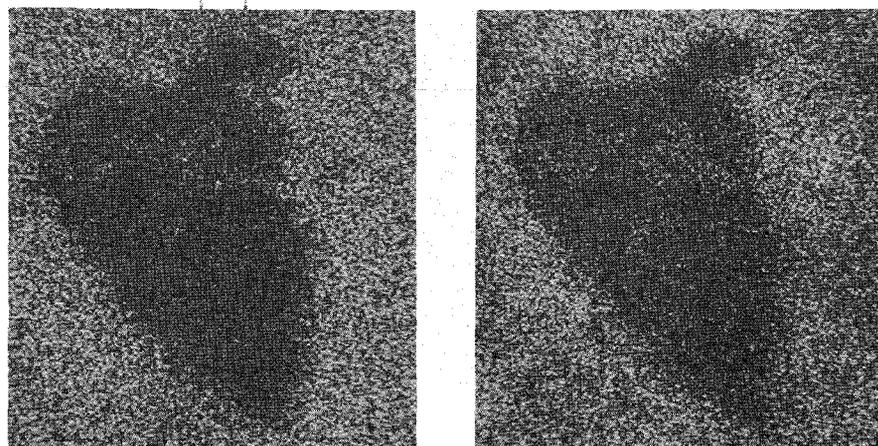
Abb. 27 Fe-Ni-Ausscheidung an Rissen im  $(U,Pu)O_2$ ,  
KVE 35-4A/2-4, Vergrößerung 600fach



PrStr.

Fe

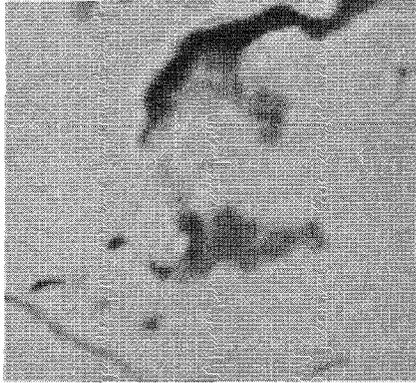
Mo



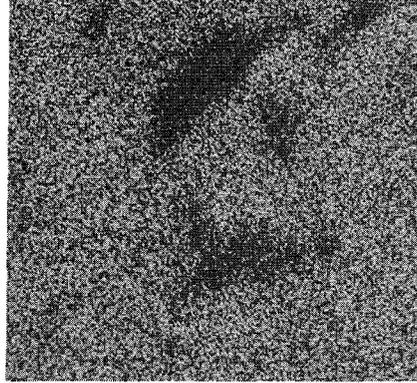
U

Pu

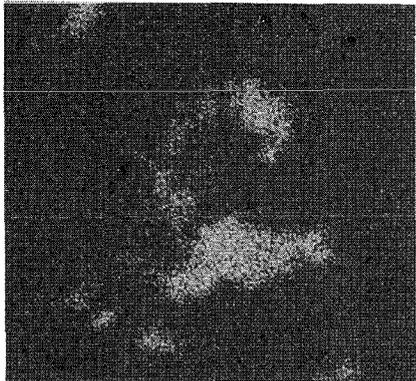
Abb. 28 Fe-Mo-Ausscheidung im  $(U,Pu)O_2$ ,  
KVE 33-B7-6a, Vergrößerung 1200fach



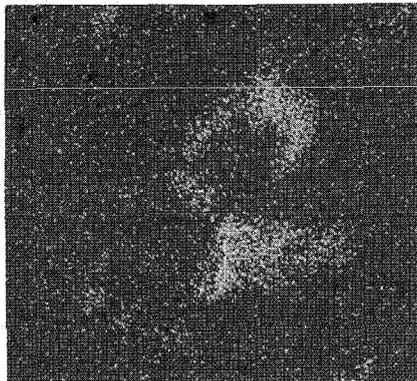
**PrStr.**



**U**



**Fe**

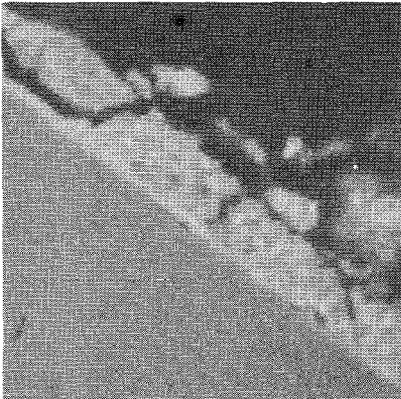


**Mo**



**Pd**

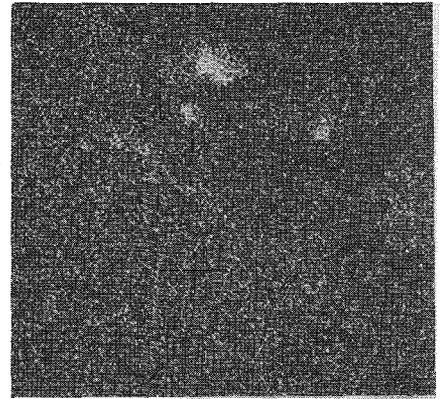
Abb. 29 Fe-Mo-Pd-Ausscheidung im  $(U,Pu)O_2$  in der Nähe der Brennstoffoberfläche, KVE 35-4A/1-3a, Vergrößerung 1200fach



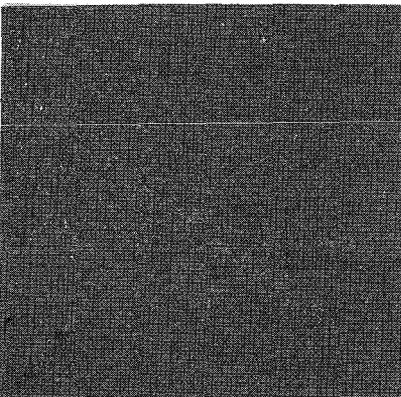
PrStr.



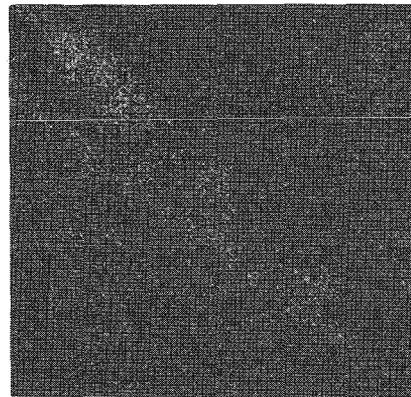
U



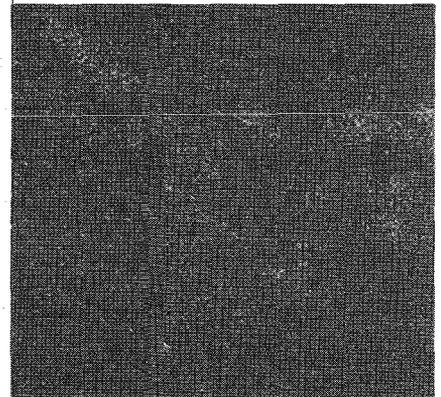
Pu



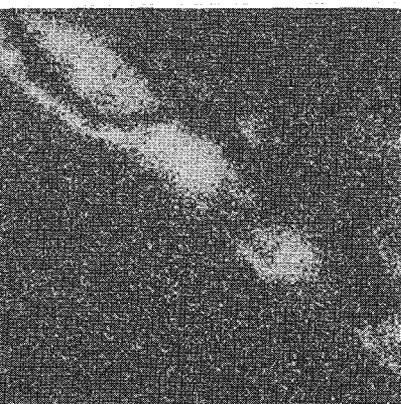
Pd



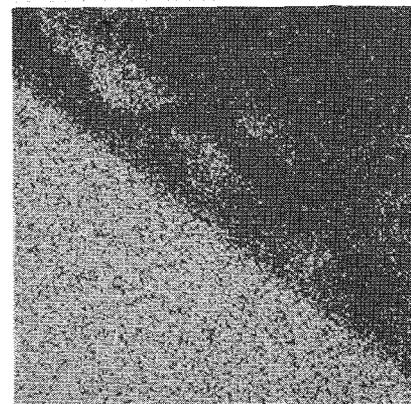
Cs



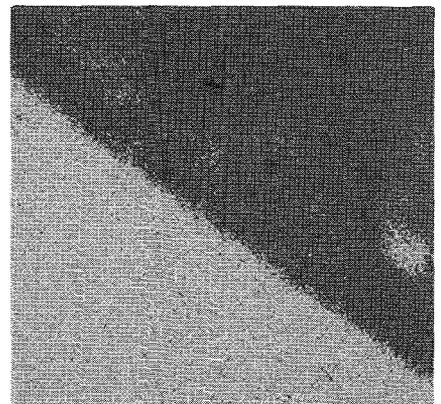
Ba



Te



Cr



Fe

Abb. 30 Cs-Ba-Te-Cr-Fe- sowie U-Pu-Cs-Ba-Anreicherung an der Brennstoffoberfläche, KVE 35-4A/1-3a, Vergrößerung 600fach

Es ergibt sich, daß die Häufigkeit der Fe-haltigen Einschlüsse und der Fe-Gehalt in diesen mit zunehmender Entfernung von der Hülle abnehmen. Fe wurde in den meisten Fällen nur in der Brennstoffaußenzone bis zu einer Entfernung von 0,5 mm von der Hüllinnenkante beobachtet.

Zusammenfassend kann zum Auftreten von Hüllmaterialkomponenten im Brennstoff folgendes festgestellt werden:

1. Im Vergleich zur Zusammensetzung des Ausgangsmaterials wurde Fe am häufigsten in Ausscheidungen gefunden.
2. Ni wurde nur zusammen mit Fe beobachtet, jedoch in geringerer Konzentration, als der Zusammensetzung der Hülle entspricht.
3. Cr wurde (mit einer Ausnahme, Abb. 35 und 36) im Brennstoff in Gegenwart von Fe und Ni nicht gefunden.

Legt man für den Transport von Hüllmaterial in den Brennstoff einen van Arkel-de Boer-Prozeß [6, 14] mit Jod als Träger zugrunde, so ist zu bedenken, daß Cr von den drei Komponenten Fe, Cr und Ni das stabilste Jodid und Oxid bildet und somit in dieser Form im Brennstoff stabil verbleiben kann, während sich Eisen- und Nickeljodide an heißeren Stellen zersetzen und als Metalle abscheiden bzw. sich mit Spaltprodukten umsetzen. Möglicherweise liegt Cr auch als Cäsiumchromat oder aufgrund der vorliegenden Untersuchungen mit geringerer Wahrscheinlichkeit als Chromtellurid vor.

## VII. Verträglichkeit mit der Hülle

### VII.1. Allgemeines

In den untersuchten  $UO_2$ -Proben konnten keine Reaktionen an der Hüllinnenseite beobachtet werden.

In den Mischoxiden wurden nur an drei Proben Reaktionen an der Hülle in der jeweils untersuchten Schliffebene festgestellt (s. Tab. 9). Bei der Durchsicht der metallographischen Bilder der anderen Proben jedes Brennstabes ergab sich jedoch, daß Reaktionen in allen Mischoxiden (mit Ausnahme der Proben KVE 33-B7-4a und -6a mit dem geringsten Abbrand) auftraten. In allen untersuchten Mischoxiden wurde Hüllmaterial im Brennstoff beobachtet. Für sein Auftreten bei Proben, die keine sichtbaren Reaktionsstellen an der Hülle aufweisen, ergeben sich als mögliche Erklärungen:

- a) Das Hüllmaterial stammt von Reaktionsstellen, die nicht in der Schnittebene liegen (axiale Wanderung).
- b) Die Hülle wurde gleichmäßig und im Schliffbild nicht sichtbar, z.B. durch Sauerstoff oder Jod abgetragen.
- c) Das beobachtete Fe stammt aus der Brennelementherstellung. Der Fe-Gehalt des  $(U,Pu)O_2$ -Ausgangsmaterials beträgt 70 ppm.

Diese Reaktionsstellen zeigen typische Merkmale einer Korngrenzenreaktion, die sich bis zu einer Tiefe von 200  $\mu m$  erstreckt (Abb. 31), oder einer schichtförmigen Abtragung der Oberfläche der Hülle (Abb. 32) oder beide Merkmale (Abb. 34). Beide Reaktionsarten weisen jedoch gemeinsame Charakteristika auf. Fe ist am weitesten aus der Reaktionszone herausgewandert und findet sich zwischen Brennstoff und Hülle (Schichtdicke bis zu 10  $\mu m$ ) und im Brennstoff wieder, meist als eines der beschriebenen Reaktionsprodukte mit Spaltprodukten. Cr wandert langsamer und ist im Fall einer Korngrenzenreaktion in den Korngrenzen der Hülle, im Fall einer Schichtreaktion an der Hüllinnenseite bis zu einer Schichtdicke von 20  $\mu m$  angereichert, aufgrund der metallographischen Bilder wahrscheinlich als Oxid. Ni als die am langsamsten diffundierende Komponente bleibt bei der Korngrenzen-

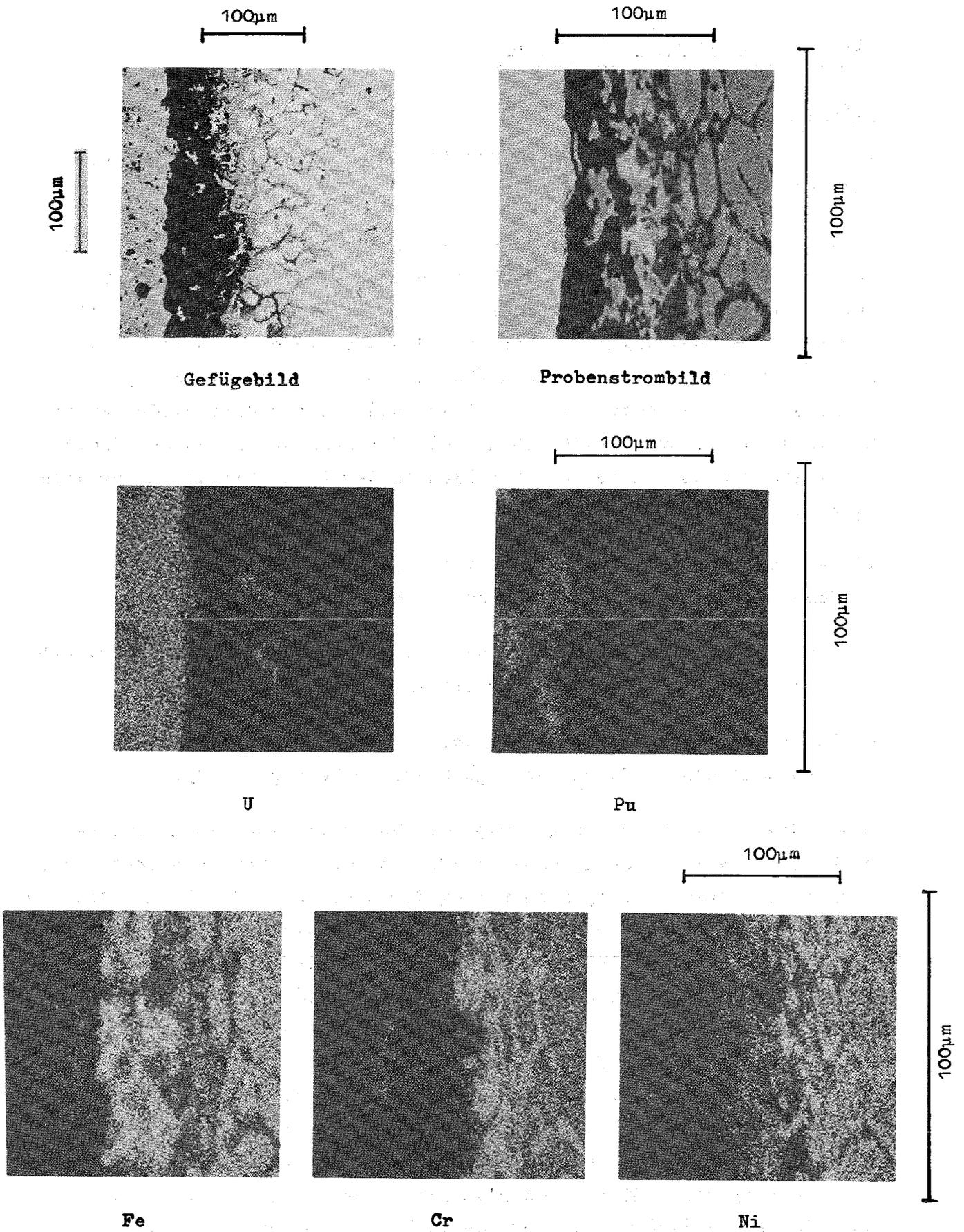
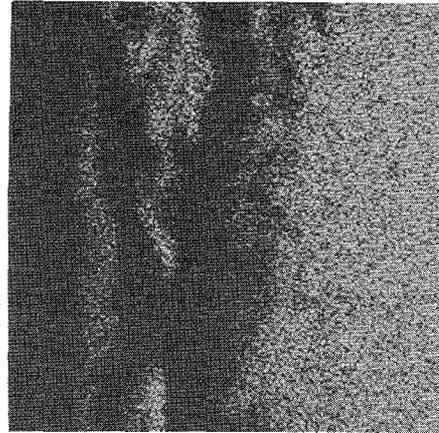


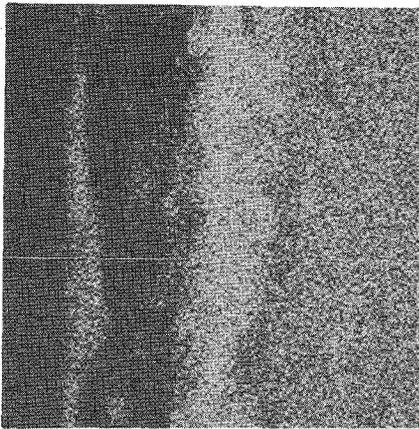
Abb. 31 Korngrenzenreaktion an der Hüllinnenseite: Cr-Anreicherung und Fe-Verarmung an den Korngrenzen, KVE 36-4A/8-1



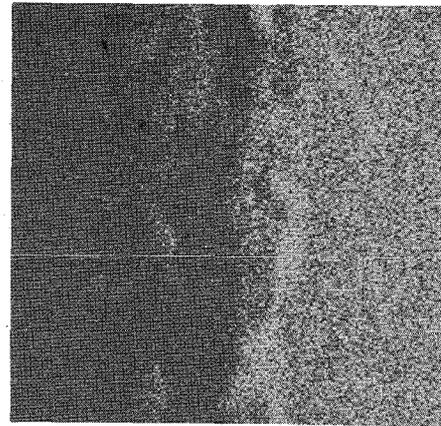
PrStr.



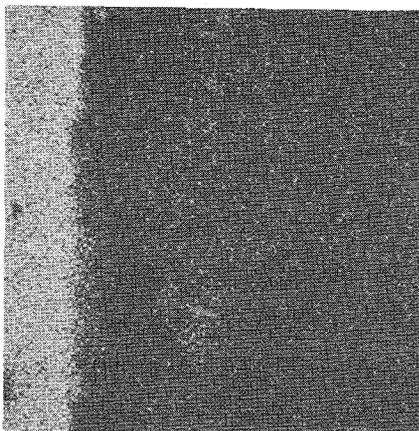
Fe



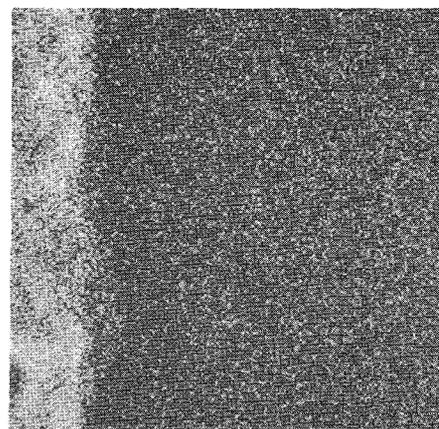
Cr



Ni



U



Pu

Abb. 32 Schichtförmige Entmischung von Fe, Cr und Ni an der Hüllinnenseite: Cr-Anreicherung und Ni-Verarmung an der Oberfläche, KVE 36-4A/8-1, Vergrößerung 600fach

reaktion beidseitig der Korngrenzen und bei der Schichtreaktion in der Oberfläche angereichert zurück. Die Abb. 31 und 32 sowie die Konzentrationsprofile (Abb. 33) zeigen deutlich die selektive Entmischung der Hüllmaterialkomponenten in der Reihenfolge Fe-Cr-Ni (gesamte Schichtdicke ca. 30  $\mu\text{m}$ ). Eine ähnliche Entmischungerscheinung wurde von Kegel [11] beobachtet, sie wurde durch die Einwirkung von Wasserdampf auf das Hüllmaterial gedeutet.

Über den chemischen Reaktionsablauf unmittelbar an der Reaktionsfront wurde wenig Aufschluß über die Beteiligung der Spaltprodukte erhalten. Obwohl in den Korngrenzen nach diesen Elementen, insbesondere nach Te, J, und Cs, sowie nach Pd, Mo und Ba, den Verbindungspartnern des Eisens im Brennstoff, gründlich gesucht wurde, konnten keine Spaltprodukte gefunden werden, mit einer Ausnahme (Abb. 34 und 36), bei der die Entstehung einer Fe-Mo- und einer Fe-Pd-Phase wahrscheinlich ist. Das Mo könnte jedoch auch aus der Hülle selbst kommen (1,4% im Stahl 1.4988). Wir können nicht entscheiden, ob eine Oxidation des Hüllmaterials oder eine Reaktion mit J [14] an der Hüllinnenseite stattgefunden hat. Eine Beteiligung von U und Pu wurde nicht gefunden. Die beobachtete maximale Reaktionstiefe beträgt bis zu 200  $\mu\text{m}$ , also bis zu 40% der gesamten Hülldicke (KVE 36-4A/8-1).

Die Nachweisgrenzen der Elemente werden zwischen 0,5 und 1% geschätzt. Besondere Schwierigkeiten beim Nachweis macht das Jod infolge seiner chemischen Unbeständigkeit. Te wurde zwar zwischen Brennstoff und Hülle in Reaktionsstellen gefunden, jedoch genau so häufig dort, wo keine Reaktionen erkennbar waren.

## VII.2. Einzelbefunde

Interessante Reaktionsstellen treten in der Probe KVE 37-4A/19-4 auf (Abb. 35 sowie 36 und 2). Unmittelbar an der Hülle liegt eine Mehrfachsicht mit der aus den Bildern und Profilen gewonnenen wahrscheinlichen Reihenfolge: Hülle - CrNi metallisch mit Ni als Hauptbestandteil - Cr oxidisch - FeCrNi metallisch mit Ni als Hauptbestandteil und wenig Fe - FeCr oxidisch. Die oxidische FeCr-Phase könnte aus einem Spinell  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  bestehen. Die Gesamtdicke der Schichten beträgt ca. 20  $\mu\text{m}$ .

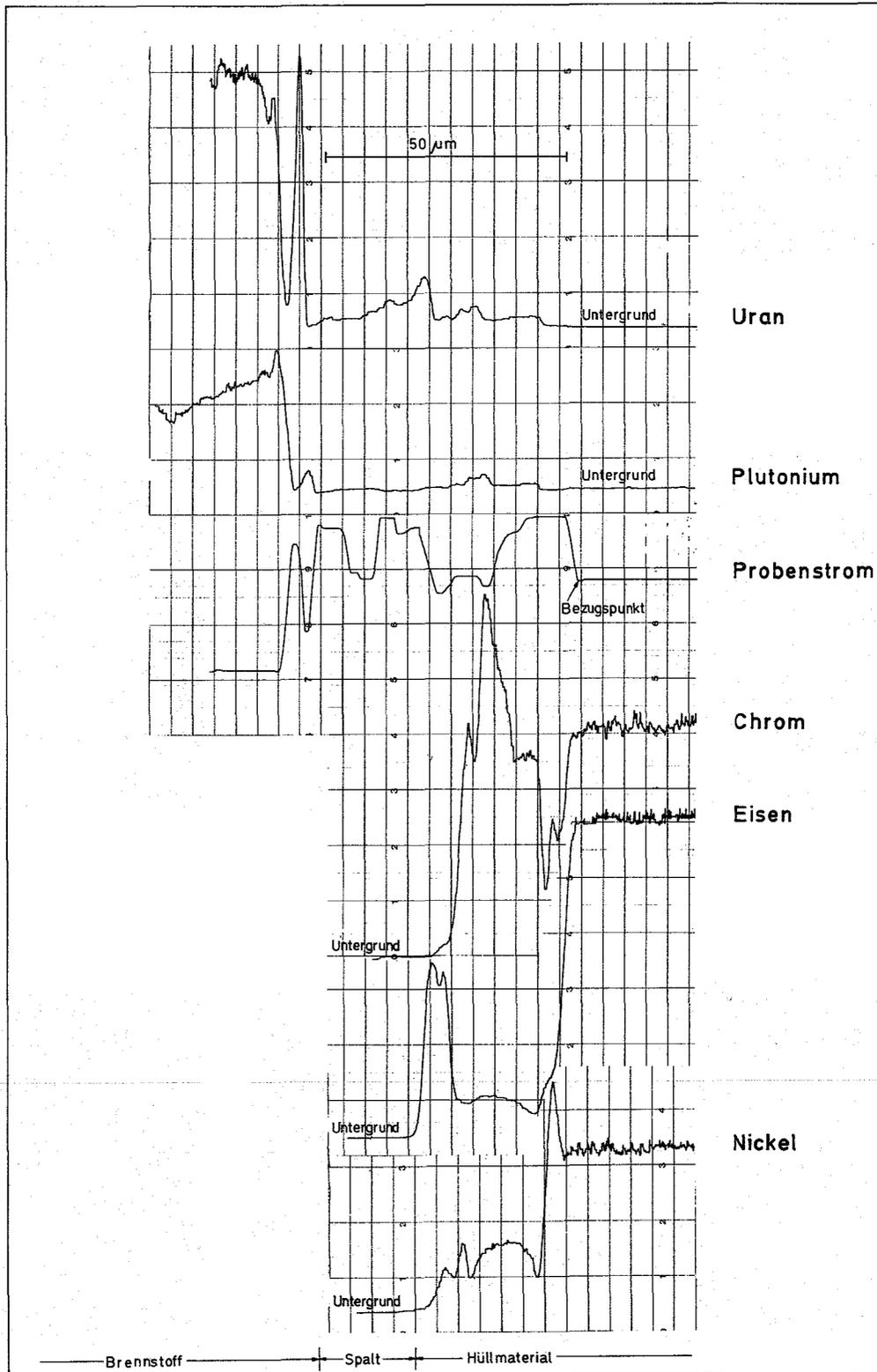
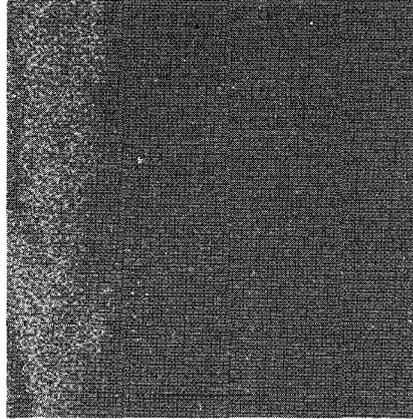


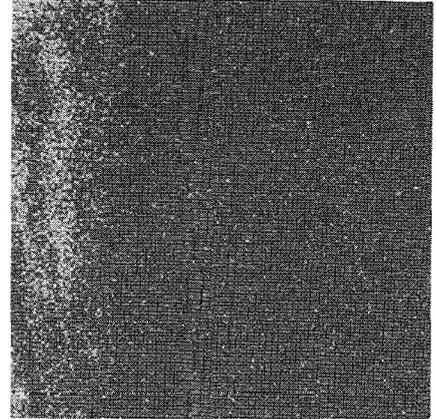
Abb. 33 Profile zur Entmischung von Fe, Cr und Ni an der Hüllinnenseite, KVE 37-4A/16-6



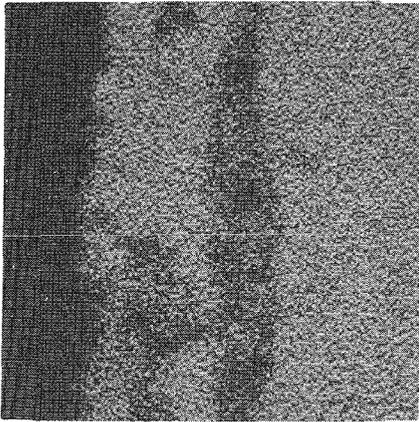
PrStr.



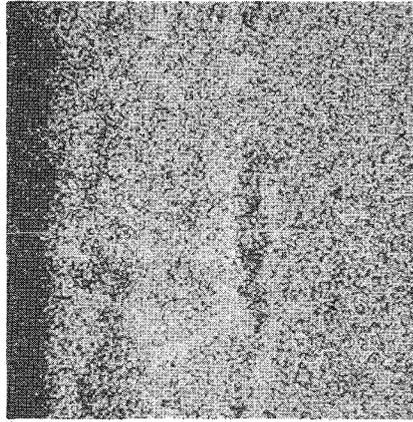
U



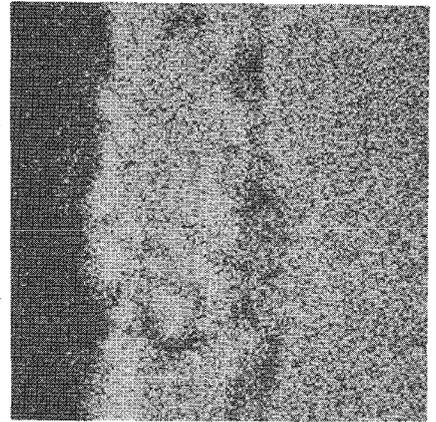
Pu



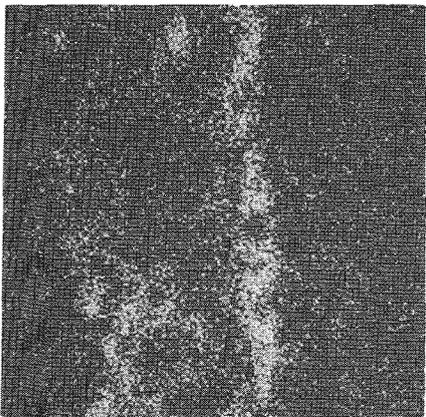
Fe



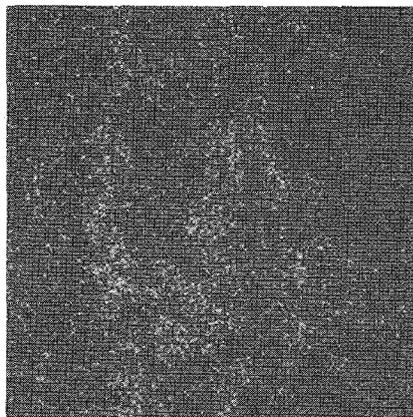
Cr



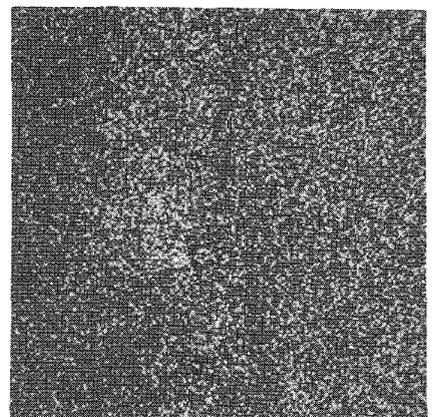
Ni



Mo

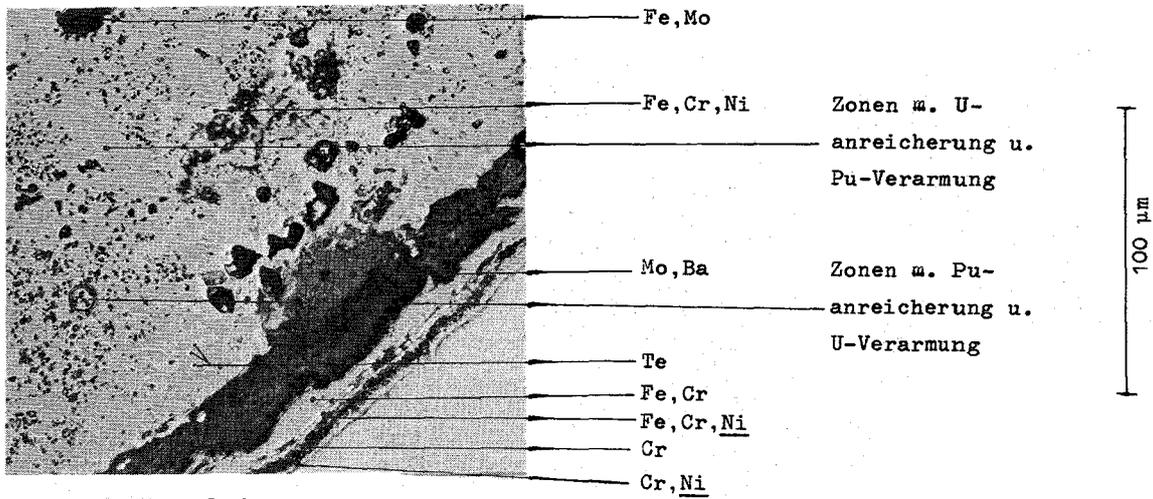


Pd



V

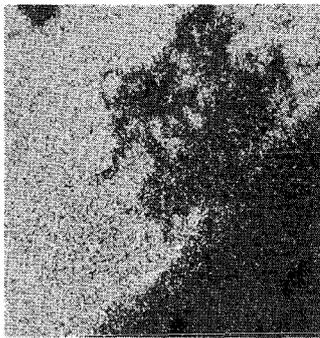
Abb. 34. Schichtförmige Entmischung des Hüllmaterials, Pd-Anreicherung an der Hüllinnenseite, Bildung einer neuen, Mo enthaltenden Phase, KVE 36-4A/8-1, Vergrößerung 600fach



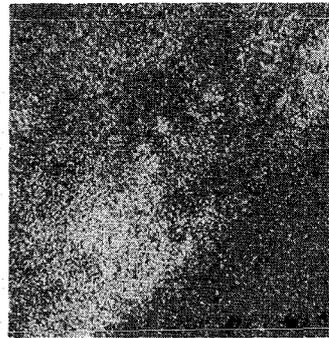
Gefügeaufnahme



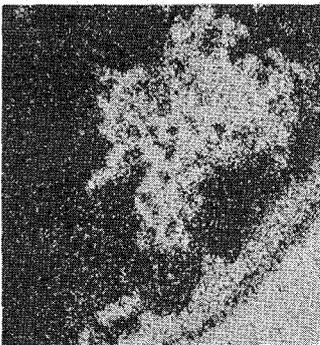
Probenstrombild -



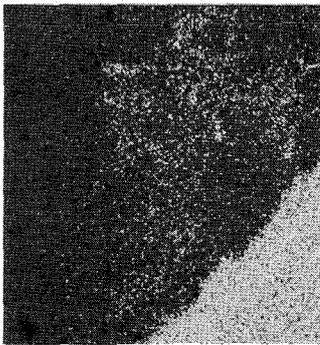
U



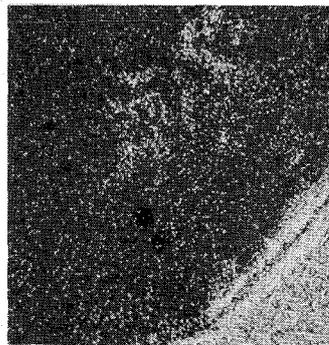
Pu



Fe

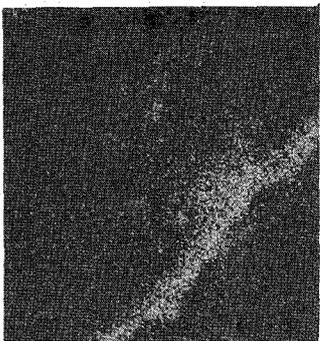


Cr

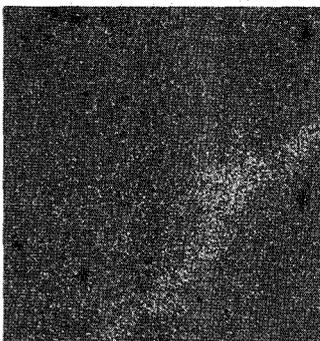


Ni

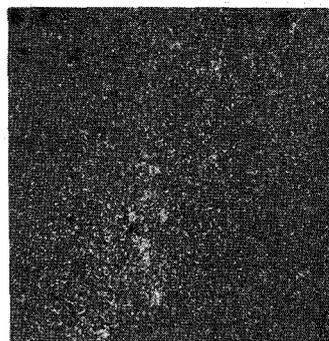
100 µm



Mo

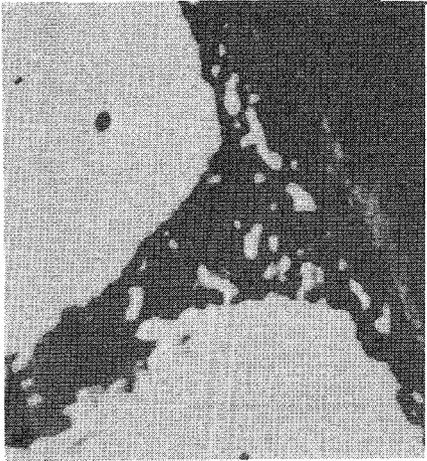


Ba

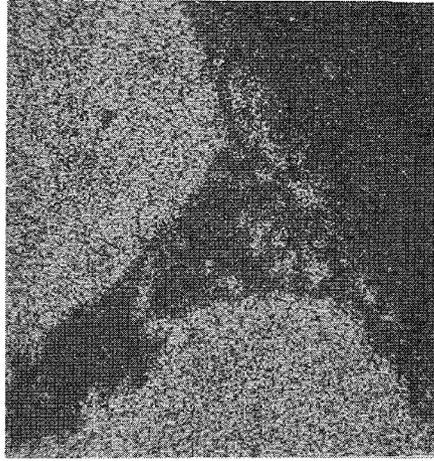


Te

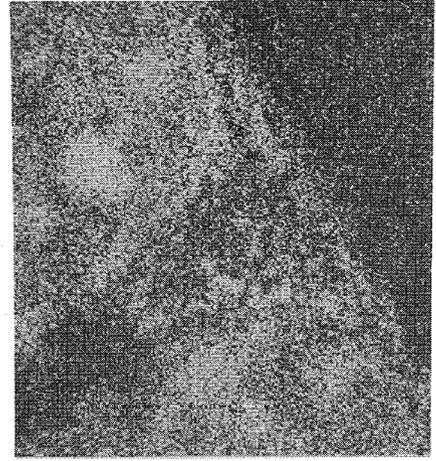
Abb. 35 Verschiedene Ausscheidungen im Brennstoff und Entmischung des Hüllmaterials, KVE 37-4A/19-4



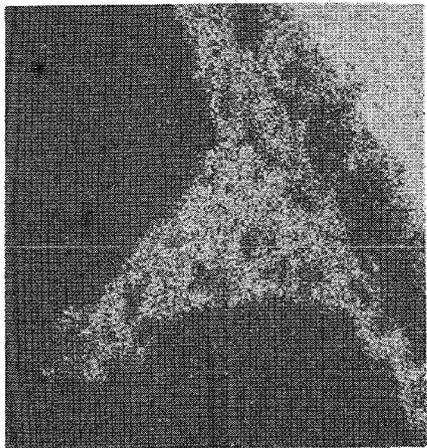
PrStr.



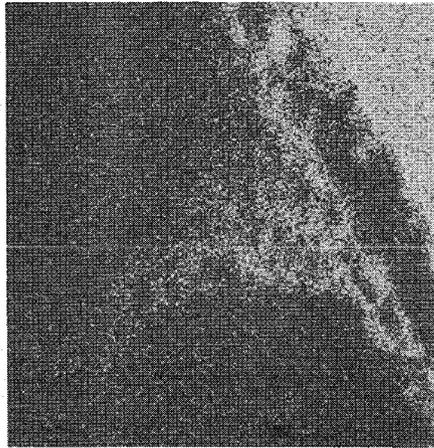
U



Pu



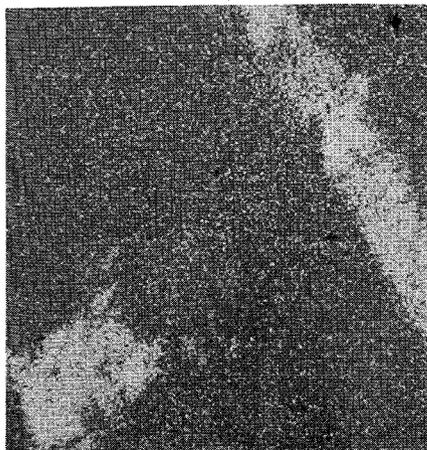
Fe



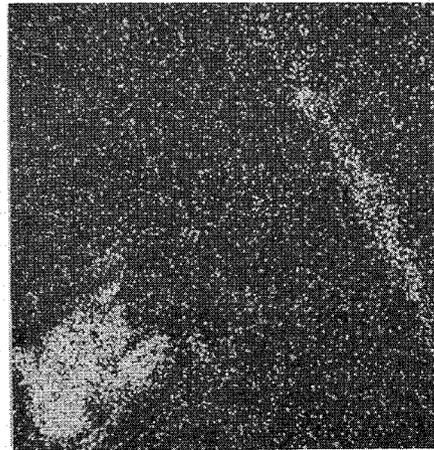
Cr



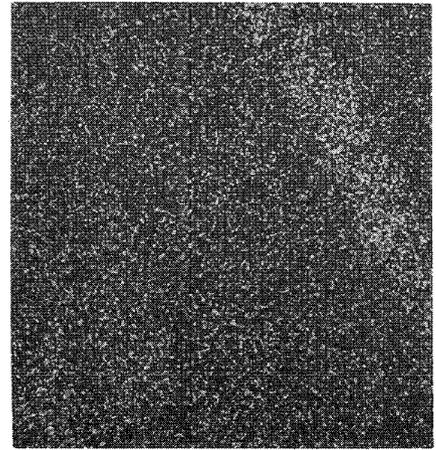
Ni



Mo



Ba



Cs

Abb. 36 Ausscheidungen von Mo, Ba und Cs in oxidischer Form sowie von Fe, Cr und Ni zwischen Brennstoff und Hüllmaterial KVE 37-4A/19-4, Vergrößerung 300fach

Auf der gegenüberliegenden Seite liegen im Brennstoff Fe, Cr und Ni metallisch konzentrisch um Poren herum angeordnet. Fe, Cr und Ni müssen sich hier demnach aus der Dampfphase abgeschieden haben. Die Brennstoffaußenkante ist bemerkenswert dicht und porenfrei. Neben den Hüllmaterialanreicherungen im Brennstoff liegt Te in Form kleiner etwa kugelförmiger Einschlüsse vor. Auch die bereits beschriebene oxidische Ba-Mo-Phase ist vorhanden. In der Abb. 36 befindet sich Cs mit Mo als 30 µm dicke Reaktionsschicht im Spalt zwischen Brennstoff und Hülle.

Es scheint, daß es sich bei diesen Stellen um Ausschnitte von weitverzweigten Hohlraumssystemen handelt, in welchen Spaltprodukte und Reaktionsprodukte sehr beweglich sind.

Über die Beteiligung von U, Pu und von Spaltprodukten an Reaktionen mit der Hülle weist die Literatur unterschiedliche Ergebnisse auf. So wird z.B. über die Anwesenheit von Te, Ba, Cs und J in den Korngrenzen der Hülle berichtet [14], während z.B. Cummings et al. [15] weder U, Pu noch Spaltprodukte in den Reaktionszonen nachweisen konnten. Obwohl wir annehmen müssen, daß Spaltprodukte beim Hüllangriff beteiligt sind, konnten wir nur in zwei Fällen (Abb. 34 und 36) eine Beteiligung von Spaltprodukten an Reaktionen mit der Hülle feststellen. Durch eine verbesserte Präparation soll vermieden werden, daß Cs und J verloren gehen. Zum Auffinden von Spuren müßten die Fokussierung und die Nachweisgrenze der Mikrosonde verbessert werden. Die Untersuchung der Verträglichkeit mit der Hülle wird an weiteren Proben fortgesetzt.

### VIII. Folgerungen

Die systematischen Untersuchungen haben ergeben, daß Gesetzmäßigkeiten vorliegen, die verstanden und gedeutet werden können, und daß bei Variation bestimmter Eigenschaften des Brennstoffs Änderungen im Bestrahlungsverhalten auftreten, die mit den Vorstellungen übereinstimmen.

Mit den gewonnenen Ergebnissen zeichnet sich für die Uran- und Plutoniumverteilung im Brennstoff ein Verständnis und eine Reproduzierbarkeit sowie eine Abhängigkeit vom Abbrand ab, so daß die Rückwirkung auf die Temperaturverteilung quantitativ erfaßt werden kann. Bei künftigen Untersuchungen sollen aber mit geeigneten Mischoxidstandards die Konzentrationsangaben noch weiter verbessert werden.

Es konnte eine große Zahl von Spaltproduktphasen aufgefunden werden. Die wechselnde Zusammensetzung der Spaltprodukte in den Ausscheidungen und deren radialer Konzentrationsverlauf konnte aber aufgrund der relativ kleinen Probenzahl und zu geringen Möglichkeiten einer Parametervariation noch nicht eindeutig in einen erkennbaren Zusammenhang gestellt werden. Der komplexe Sachverhalt der Spaltproduktwanderung wird nur durch gezielte Versuche zur Thermodiffusion in simulierten Experimenten zu klären sein.

Über die in-pile Oxidverträglichkeit existiert zur Zeit noch kein einheitliches Bild. Eine Analogiebetrachtung zu den out-of-pile-Ergebnissen ist schwierig, weil die Einflüsse des Temperaturgradienten, der unterschiedlichen Spaltproduktausbeuten und der Stöchiometrieverschiebung des Brennstoffs während des Abbrands eine zusätzliche Rolle spielen. Ein Vergleich der Reaktionen zwischen Brennstoff und Hülle an den untersuchten Proben läßt aber den Schluß zu, daß nicht die Proben mit der höheren Hülltemperatur, sondern die mit dem höheren Abbrand und bei diesen diejenigen mit der niedrigeren Dichte (85% statt 90% th. D.) die schlechtere Verträglichkeit besitzen. Mit zunehmendem Abbrand scheinen sich die Beobachtungen zur Verträglichkeit in Form von Hüllmaterial- und Spaltproduktausscheidungen an der Brennstoffoberfläche in Richtung geschlossener schichtförmiger Reaktionen an der Hülle zu verschieben.

Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit neuen Literaturangaben [35-39], aus denen folgt, daß unter gleichen Bestrahlungsbedingungen in einem Brennstoff niedrigerer Dichte (80% th. D.) eine bis zu zehnmal höhere Cs-Konzentration an der Hülle als in einem Brennstoff höherer Dichte (90% th. D.) wegen der höheren Temperatur im Brennstoff und dem unbehinderten, schnelleren Gastransport auftritt. Die an der Hülle beobachteten Elemente Cs und J scheinen nicht die primären Reaktanten zu sein, durch die ein Angriff eingeleitet wird. Die Ursache liegt in der Höhe des mit der Temperatur anwachsenden Sauerstoffpotentials an der Hüllinnenseite und der Eigenschaft des Cs als Sauerstoffträger. Es wird vermutet, daß Cs in den kälteren Bereichen ein Oxid  $Cs_2O$  bildet, das als Sauerstoffträger wirkt und mit dem Hüllmaterial reagiert.

Die in dieser Arbeit beobachteten Reaktionstiefen betragen für den Korngrenzenangriff bis zu maximal 200  $\mu m$  (40% der Hüllwandstärke) und sind größer als die in der Literatur bekannten Reaktionstiefen [37, 38], die außerdem erst bei höheren Temperaturen beobachtet wurden.

Eine Reihe von Fragen ist unbeantwortet geblieben. Insbesondere konnten wegen der Unzulänglichkeiten der Mikrosonde die Zusammensetzungen der oxidischen Ausscheidungen und Reaktionszonen an der Hülle nicht näher identifiziert, die Stöchiometrieverschiebung  $O/(U+Pu)$  im Brennstoff nicht untersucht und die Existenz der Metalle der Seltenen Erden nicht nachgewiesen werden. Es soll Aufgabe weiterer Mikrosondenuntersuchungen sein, insbesondere den Einfluß der Parameter, wie Hülltemperatur, Stableistung, Porosität, Neutronenfluß, Abbrand usw. auf das Verträglichkeitsverhalten quantitativ zu erfassen.

Wir danken Herrn Dipl.-Ing. R. Pejša und Herrn W. Hellriegel, RB/CuM für die metallographischen Arbeiten sowie Herrn D. Gottschalg und Herrn G. Halm für die Durchführung der Messungen an der Mikrosonde.

Literaturverzeichnis

- [ 1] B.T. Bradbury, J.T. Demant, P.M. Martin, D.M. Poole,  
J. Nucl. Mat. 17 (1965), 227
- [ 2] B.M. Jeffery,  
J. Nucl. Mat. 22 (1967), 33
- [ 3] J.I. Bramman, R.M. Sharpe, D. Thom, G. Yates,  
J. Nucl. Mat. 25 (1968), 201
- [ 4] G. Giacchetti, J. Ransch, in G. Möllenstatt, K.H. Gaukler (Ed.),  
Vth International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis,  
Tübingen, 9. - 14. 9. 1968,  
Springer Verlag, 1969, S. 250
- [ 5] N.R. Stalica, C.A. Seils,  
Ceram. Nucl. Fuels, Proc. Symp., Washington, 1969
- [ 6] C.E. Johnson, C.E. Crouthamel, H. Chen, P. Blackburn  
2nd Ann. Techn. Meeting, Int.Met.Soc., San Francisco, 1969
- [ 7] R. Natesh, D.R. O'Boyle, E.M. Butler,  
4th Natl. Conf. Electron Microprobe Anal., Pasadena, 1969
- [ 8] R.N. Stalica, C.A. Seils,  
ANL-7575 (1969) 98
- [ 9] D.R. O'Boyle, F.L. Brown, J.E. Sanecki,  
J. Nucl. Mat. 29 (1969), 27
- [10] B. Kegel,  
Kerntechnik 11 (1969) 631
- [11] B. Kegel,  
Microchim. Acta, Suppl. IV (1970), 179
- [12] C.E. Crouthamel, C.E. Johnson,  
ANL-7753 (1970), 118

- [13] J.H. Davies, F.T. Ewart,  
AERE-R 6310 (1970)
- [14] C.E. Johnson, N.R. Stalica, C.A. Seils, K.E. Anderson,  
ANL-7675 (1970) 102
- [15] W.V. Cummings, H.S. Rosenbaum, R.C. Nelson,  
Proc. 18th Conf. Remote Systems Technol., Washington,  
16.-18. Nov. 1970, S. 179
- [16] W. Otto, unveröffentl.(1966)
- [17] Th. Dippel, K. Kummerer, K.H. Triemer,  
unveröffentl.(1968)
- [18] A. Gerken,  
unveröffentl.(1969)
- [19] A. Gerken,  
unveröffentl.(1970)
- [20] H.E. Bühler, W. Pepperhoff, H.J. Schüller,  
Arch. Eisenhüttenw. 36 (1965) 457
- [21] J.A. Bearden,  
Rev. Mod. Phys. 39 (1967) 78
- [22] J.A. Bearden, A.F. Burr,  
Rev. Mod. Phys. 39 (1967) 125
- [23] H. Holleck, H. Kleykamp,  
KFK 1181 (1970)
- [24] J. Philibert, E. Weinryb,  
Microchim. Ichnoanal. Acta, 3 (1965) 456
- [25] H. Huber in: H. Frieser (Hrsg.),  
KFK 1418 (1971) S. 8
- [26] H. Beißwenger, H. Küsters,  
unveröffentl.(1961)

- [27] H. Küsters, K. Ott,  
Nukleonik 4 (1962) 91
- [28] H. Beißwenger, M. Bober, G. Schumacher,  
Plutonium as a Reactor Fuel, Proc. Symp., Wien, 1967
- [29] G. Schumacher, Kernforschungszentrum Karlsruhe,  
Ext. Ber., INR-4/70-27 (Juli 1970)
- [30] M. Bober, C. Sari, G. Schumacher,  
J. Nucl. Mat. 39 (1971) 265
- [31] P. Hofmann, Kernforschungszentrum Karlsruhe,  
Ext. Ber., IMF-6/70-2 (1970)
- [32] M. Hansen, Constitution of Binary Alloys,  
New York, 1958
- [33] D.R. Stull, G.C. Sinke, Thermodynamic Properties of the  
Elements, Washington, 1965
- [34] R.P. Elliott, Constitution of Binary Alloys,  
1st Suppl., New York, 1965
- [35] C.E. Johnson, C.E. Crouthamel,  
J. Nucl. Mat. 34 (1970) 101
- [36] C.E. Johnson, C.E. Crouthamel,  
Trans. ANS 14 (1971) 173
- [37] G.M. Cox, A.R. Olsen, R.B. Fitts, E.L. Long,  
Trans. ANS 14 (1971) 173
- [38] J.W. Weber, E.D. Jensen,  
Trans. ANS 14 (1971) 175
- [39] C.E. Johnson, C.E. Crouthamel,  
Trans. ANS 14, Suppl. 1 (1971) 17