

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

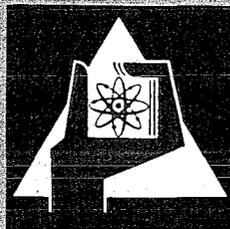
Juni 1972

KFK 1621

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Schneller Brüter

Erholungsvorgänge im Sauerstoffteilgitter  
von abgeschrecktem und neutronenbestrahltem Urandioxid

D. Vollath



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

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

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juni 1972

KFK 1621

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Schneller Brüter

Erholungsvorgänge im Sauerstoffteilgitter von abgeschrecktem und  
neutronenbestrahltem Urandioxid

---

von

D. Vollath

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe



## KURZFASSUNG

Erholungsvorgänge, die in Urandioxid nach Abschrecken oder Neutronenbestrahlung im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 500 °C gefunden wurden, sind eindeutig der Wanderung von Sauerstoffdefekten zuzuordnen. Eine Wanderung von Uranfehlstellen wurde in diesem Temperaturbereich nicht gefunden. Bei Temperaturen um 400 °C heilen Frenkeldefekte im Sauerstoffteilgitter aus. Diese Erholungsstufe wird unabhängig von der Stöchiometrie bei bestrahlten und abgeschreckten Proben gefunden. Im Temperaturbereich zwischen 150 °C und 250 °C laufen Erholungsvorgänge ab, die für überstöchiometrisches Urandioxid charakteristisch sind.

## A B S T R A C T

Recovery processes occurring in quenched and neutron irradiated uranium dioxide in the temperature region between room-temperature and 500°C are due to the migration of defects in the oxygen sublattice. Migration of uranium defects was not observed. Oxygen Frenkel defects are annealed at temperatures of about 400°C. This recovery step is found to be independent of specimen stoichiometry for irradiated and quenched samples. Recovery processes which were found in the temperature region between 150°C and 250°C are characteristic for hyperstoichiometric material.

## Inhalt

1. Einführung
2. Experimentelle Durchführung der Versuche
3. Experimentelle Ergebnisse an stöchiometrischem und unterstöchiometrischem Urandioxid
  - 3.1 Abgeschreckte Proben
  - 3.2 Bestrahlte Proben
  - 3.3 Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit im abgeschreckten bzw. bestrahlten und erholten Zustand
4. Experimentelle Ergebnisse an überstöchiometrischem Urandioxid
  - 4.1 Abgeschreckte Proben
  - 4.2 Bestrahlte Proben
5. Zuordnung der Erholungsstufen zu Wanderungsvorgängen
  - 5.1 Erholungsstufen zwischen 150 und 250°C.
  - 5.2 Erholungsstufen zwischen 350 und 450°C
  - 5.3 Erholungsstufe um 600°C
6. Schlußfolgerungen

## Literatur



## 1. Einführung

Erholungsmessungen geben einen Einblick in die Wanderungsvorgänge im Gitter. Zum Verständnis von Diffusionsvorgängen ist es wesentlich, diese Daten über die Wanderung einzelner Gitterbausteine zur Verfügung zu haben. Der Besitz solcher Daten über Erholungsvorgänge im Gitter wird zur Notwendigkeit, wenn wir - wie beim Urandioxid - sehr komplizierte Abhängigkeiten der Diffusionskoeffizienten von der Stöchiometrie, also vom Sauerstoffgehalt des Gitters haben. Die Zusammensetzung des Urandioxides kann bei hohen Temperaturen - abhängig von der Sauerstoffaktivität der umgebenden Gasatmosphäre - zwischen  $UO_{1,6}$  [1] und  $UO_{2,27}$  [2] variieren. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Wanderungsvorgängen, die sich im Gitter des Urandioxids mit nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung, oder leicht unter- bzw. überstöchiometrischer Zusammensetzung, abspielen.

## 2. Experimentelle Durchführung der Versuche

Für die Versuche wurden Urandioxid-Proben mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Dicke zwischen 1 mm und 3 mm verwendet. Es wurden dünne scheibenförmige Proben gewählt, um einen möglichst geringen elektrischen Widerstand im Bereiche der Raumtemperatur (ca. 20 k $\Omega$ ) und um einen möglichst kleinen Weg für die Wärmeleitung beim Abschrecken zu haben. Bei einer Dicke von weniger als 1 mm hatten die Proben keine ausreichende mechanische Stabilität mehr. Als Probenmaterial wurden Einkristalle und gesinterte Tabletten verwendet. Von der Herstellung der Gitterfehler her wurden zwei Gruppen von Proben untersucht:

- Abgeschreckte Urandioxid-Proben
- Bestrahlte Proben aus  $U-238$   $O_2$ .

Abgeschreckt wurden die Proben in einem Diffusionspumpenöl oder im Heliumstrom. Das Abschrecken in Öl hat den Nachteil, daß die Proben wegen des Leidenfrost-Phänomens nur ungleichmäßig abgeschreckt werden. Diesen Nachteil vermeidet das Abschrecken in strömendem Helium. Vor dem Abschrecken

wurden die Proben je nach der gewünschten Stöchiometrie in einem getrockneten He-H<sub>2</sub>-Gemisch für unterstöchiometrische Proben, in einem He-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Gemisch ( $H_2/H_2O = 1/10$ ) für stöchiometrische Proben sowie in CO/CO<sub>2</sub>-Gas verschiedener Zusammensetzung für Proben verschiedener Überstöchiometrie geglüht. Um sicherzustellen, daß sich die Proben in einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand befanden, wurde die Glühbehandlung auf bis zu 30 Stunden ausgedehnt.

Zum Bestrahlung wurden gesinterte Urandioxid-Proben verwendet, die aus einem Ausgangspulver angefertigt waren, bei dem der U-235-Anteil auf 0,03 % vermindert war. Die Bestrahlung wurde unter einer Cadmium-Abschirmung durchgeführt. Diese Maßnahmen hatten zur Folge, daß in diesen Proben vorwiegend Streuprozesse zwischen den Ionen und den Neutronen und nur wenig Spaltungen stattfanden. Während der Bestrahlung wurde die Probe mit Kohlendioxidschnee gekühlt. Die Temperatur der Probe während der Bestrahlung war - selbst unter Annahme sehr ungünstiger Wärmeübergangsverhältnisse - kleiner als 50°C. Es ist daher möglich, die gefundenen Effekte mit den Erscheinungen, wie sie bei abgeschreckten Proben auftreten, direkt zu vergleichen. Die Bestrahlung wurde bis zu einer Dosis von etwa  $1,7 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup> (schneller Fluß E > 0,1 MeV) durchgeführt.

Die Erholungsglühungen wurden in einem Ofen unter getrockneter He-H<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Das Aufheizen des Ofens erfolgte mit einem programmgesteuerten Temperaturregler, der eine Aufheizung mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit sicherstellte. Für die Aufheizung wurden Geschwindigkeiten zwischen 0,5°/min und 5°/min gewählt. Der Vorgang der Erholung wurde durch eine kontinuierliche Messung des elektrischen Widerstandes der Probe registriert. Bei der Messung des elektrischen Widerstandes der Probe wurden eine Konstant-Stromquelle benützt. Das hat den Vorteil, daß bei einer Verminderung des elektrischen Widerstandes der Probe um mehrere Größenordnungen im Temperaturbereich zwischen 20°C und 1000°C keine großen elektrischen Leistungen in der Probe freigesetzt werden. Das gewählte Meßverfahren gibt keine Absolutwerte der elektrischen Leitfähigkeit der Probe, wohl aber ausgezeichnete Relativwerte. Das Bild 1 zeigt das Prinzipschaltbild der Anlage. Das Thermoelement, das die Temperatur der Probe mißt, befindet sich etwa 1 mm unter der Probenmitte.

Zur Messung der Thermospannung und des Spannungsabfalles an der Probe wurde ein Digitalvoltmeter mit einem Eingangswiderstand von etwa  $10^{10}$  Ohm und einer Empfindlichkeit von  $1 \mu\text{V}$  verwendet. Die vom Digitalvoltmeter gemessenen Daten wurden parallel mit einer Fernschreibmaschine und einem Lochstreifenstanzer registriert, so daß direkt nach Abschluß des Versuches die Meßdaten in einer Rechner-compatiblen Form vorlagen.

Ein großes Problem war die Kontaktierung der  $\text{UO}_2$ -Proben. Es mußte für die Kontakte eine Materialkombination gefunden werden, die

- einen einwandfreien Kontakt bis  $1000^\circ\text{C}$  herstellt,
- mit dem Urandioxid verschiedener Stöchiometrie in diesem Temperaturbereich thermodynamisch stabil ist.

Die üblicherweise empfohlene Kontaktierung über eine Bedampfung mit Chrom, Platin oder Kohlenstoff war nicht zielführend. Als optimale Materialkombination ergaben sich Zuleitungsdrähte aus Platin und Kontaktkörper aus Graphit, wobei der Kontakt zur Probe mit einer eutektischen Indium-Gallium-Legierung hergestellt wird. Eine solche Indium-Gallium-Legierung hat die folgenden wesentlichen Eigenschaften:

- thermodynamisch stabil gegen  $\text{UO}_2$  und Wasserstoff,
- Schmelzpunkt ca.  $15^\circ\text{C}$ ,
- sehr gute Benetzung des  $\text{UO}_2$ ,
- ausreichende Benetzung des Graphit.

### 3. Experimentelle Ergebnisse an stöchiometrischem und unterstöchiometrischem Urandioxid

#### 3.1 Abgeschreckte Proben

In Bild 2 ist der Verlauf des Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit (in willkürlichen Einheiten) von drei Einkristallen, die von  $700$ ,  $600$  bzw.  $500^\circ\text{C}$  abgeschreckt wurden, gegen die inverse absolute Temperatur aufgetragen. Der besseren Übersicht halber wurden die drei Kurven übereinander und nicht nach ihrer absoluten elektrischen Leitfähigkeit gezeichnet.

Betrachten wir zunächst den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit bei der Probe, die von  $700^{\circ}\text{C}$  abgeschreckt wurde. Hier sehen wir zunächst ein monotones Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur. Bei einer Temperatur von etwa  $440^{\circ}\text{C}$  erfolgt eine rapide Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit, die dann wieder in einen monotonen Anstieg der Leitfähigkeit mit der Temperatur übergeht. Beim Abkühlen der Proben finden wir bei dieser Temperatur keine Anomalie, das heißt, hier liegt eine Erholungsstufe vor. Betrachten wir die Erholungskurven der von  $600$  bzw.  $500^{\circ}\text{C}$  abgeschreckten Einkristalle, so sehen wir primär eine Verminderung des Erholungseffektes in dieser Stufe. Dies war auch aufgrund der niedrigeren Abschrecktemperatur zu erwarten. Bei diesen beiden Erholungskurven tritt jedoch ein neuer Effekt auf. Kurz vor dem Abfall der elektrischen Leitfähigkeit tritt eine leichte Erhöhung derselben auf.

Diese Gesetzmäßigkeit, daß ein geringer Abfall der Leitfähigkeit mit einer kurz vorher stattfindenden Erhöhung der Leitfähigkeit verbunden ist, bzw. daß bei einem starken Abfall der elektrischen Leitfähigkeit die vorher stattfindende Erhöhung ausbleibt, ist nicht nur auf den Fall beschränkt, daß bei weitgehend konstanter Stöchiometrie der Probe die Abschrecktemperatur verändert wird. Wie das Bild 3 zeigt, findet man diese Erscheinung auch, wenn man bei konstanter Temperatur die Stöchiometrie der Probe verändert. In diesem Bild sind die Erholungskurven von je einer stöchiometrischen und einer leicht unterstöchiometrischen Probe dargestellt. Man sieht deutlich, daß der Erholungseffekt in dieser Stufe bei der weitgehend stöchiometrischen Probe um vieles größer ist als der bei der leicht unterstöchiometrischen Probe. Wir sehen weiter, daß bei der unterstöchiometrischen Probe der oben beschriebene Effekt der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit vor ihrem rapiden Abfall zu beobachten ist. Diesem Bild kann noch eine zusätzliche, sehr wesentliche Information über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit im abgeschreckten Zustand entnommen werden. Bei der stöchiometrischen Probe ist die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit im abgeschreckten und erholten Zustand gleich. Bei der unterstöchiometrischen Probe finden wir im abgeschreckten Zustand eine deutlich stärkere Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit als im erholten Zustand.

Die Erholungsversuche haben gezeigt, daß zwischen dem Verhalten von Einkristallen (Bild 2) und dem Verhalten von gesintertem Material (mit einer Dichte von 90 bis 95 % der theoretischen Dichte, Bild 3) kein Unterschied zu finden ist. Nachdem dieser Sachverhalt sichergestellt war, wurden alle weiteren Erholungsversuche an gesintertem Material durchgeführt.

### 3.2 Bestrahlte Proben

Untersucht man das Erholungsverhalten bestrahlter stöchiometrischer Urandioxid-Sinterkörper, so findet man nahezu dieselben Erscheinungen wie bei den abgeschreckten Proben gleicher Stöchiometrie. Bei den bestrahlten Proben spielt die Bestrahlungsdauer eine ähnliche Rolle wie die Temperatur bei den abgeschreckten Proben. Das Bild 4 zeigt eine Gegenüberstellung der Erholungskurven von einer Probe, die bis zu einer Dosis von  $1,4 \cdot 10^{15}$  schnellen Neutronen bestrahlt wurde, zu einer Probe, die bis zu einer Dosis von  $1,1 \cdot 10^{16}$  schnellen Neutronen unter den gleichen Bedingungen bestrahlt wurde. Hier sieht man bei der mit einer geringeren Dosis bestrahlten Probe eine deutliche Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit vor deren Abfall. Bei der länger bestrahlten Probe ist dieser Effekt nicht mehr so deutlich ausgeprägt.

### 3.3 Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit im abgeschreckten bzw. bestrahlten und erholten Zustand

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  läßt sich allgemein durch den Ausdruck

$$\sigma = n \mu e ,$$

in dem  $n$  die Ladungsträgerzahl,  $\mu$  die Beweglichkeit und  $e$  die Elementarladung ist, beschreiben.

Urandioxid ist ein Polaronenleiter [3, 4, 5]. In Übereinstimmung mit der Theorie [6, 7] wurde bei Urandioxid für die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit eine Proportionalität mit  $T^{-3/2}$  gefunden [3, 4]. Dieses Gesetz wurde bei Messungen an erholtten Proben verifiziert.

Die elektrische Leitfähigkeit erholtter Proben läßt sich durch die Formel

$$\sigma = A \cdot \frac{1}{T^{3/2}} \cdot e^{-Q/RT} \quad (1)$$

beschreiben. In dieser Formel ist A eine Konstante, Q die Aktivierungsenergie und T die absolute Temperatur. Für die Aktivierungsenergie wurden Werte zwischen 4,5 und 5 kcal/mol gefunden. Diese Werte gelten für stöchiometrisches Material. Von Devreese et al. [3] wurden für leicht überstöchiometrische Einkristalle Aktivierungsenergien zwischen 4 und 7,8 kcal/mol mit einem Mittelwert von 5,8 kcal/mol angegeben. Wie man sieht, sind die Werte, die für die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit erholtter Proben gemessen wurden, im Rahmen der in der Literatur angegebenen Werte.

Wie wir gesehen haben, ist die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit abgeschreckter oder bestrahlter Proben manchmal größer als die von erholtten Proben. Offenbar kommt hier zur Beweglichkeit noch ein Anteil, der mit steigender Temperatur abnimmt. Es nimmt die Streuung der Ladungsträger beim Stromtransport mit steigender Temperatur stark ab. Das ist ein Hinweis auf geladene Streuzentren, da die Streuung an ungeladenen Störstellen unabhängig von der Temperatur ist [7]. Für die Beweglichkeit zufolge der Streuung an geladenen Streuzentren gilt die Proportionalität [7]

$$\mu \sim T^{3/2} \cdot N$$

wobei N die Anzahl der geladenen Streuzentren ist. Setzt man nun für die Beweglichkeit in abgeschrecktem bzw. bestrahltem Urandioxid näherungsweise nach der Mathissen-Regel [7]

$$\frac{1}{\mu_{\text{ges}}} = \frac{1}{\mu_{\text{Gitter}}} + \frac{1}{\mu_{\text{Störstellen}}} = \alpha \cdot T^{3/2} + \frac{B}{T^{3/2}}$$

so erhält man eine brauchbare Formel für die Beweglichkeit der Ladungsträger.

Diese Gesetzmäßigkeit für die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit ist bei abgeschreckten und bestrahlten Proben - zumindest im Bereich nicht zu hoher Fehlstellenkonzentrationen - sehr gut erfüllt. Da sich durch das Einbringen von Störstellen noch zusätzlich die Anzahl der Ladungsträger erhöht, erhalten wir für die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vor der Erholung

$$\sigma = A \cdot (1 + n) e^{-Q/K} \cdot \frac{T^{3/2}}{(T^3 + \alpha)} \quad (2)$$

Die Größen A und Q werden aus dem Temperaturverlauf der elektrischen Leitfähigkeit der erhaltenen Probe, die Größen  $\alpha$  und n aus dem Leitfähigkeitsverlauf der gestörten Probe ermittelt. Die zusätzliche Ladungsträgerkonzentration n kann bis zu 0,6 betragen. Die in Bild 5 eingezeichneten Ausgleichskurven wurden mit den hier angegebenen Formeln berechnet. Die Anpassung der Parameter K, Q, n und  $\alpha$  erfolgt nach der Methode der kleinsten Quadrate.

Der Vollständigkeit halber hätte man hier noch die Streuung der Ladungsträger an ungeladenen Streuzentren berücksichtigen müssen. Dieser Streuprozess ist temperaturabhängig und hat nur bei sehr tiefen Temperaturen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit [7]. Aus diesem Grunde wurde dieser Streuanteil in den Rechnungen vernachlässigt.

Bei den stöchiometrischen Proben jedoch, die von hoher Temperatur abgeschreckt wurden, also die erste Teilreaktion nicht zeigen, wurde nur ein verschwindender Beitrag der Streuung an geladenen Fehlstellen gefunden.

In Bild 4 fällt auf, daß die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei der bis zu einer höheren Dosis bestrahlten Probe deutlich größer ist als bei der weniger bestrahlten Probe. Dies ist auf die erhöhte Streuung der Ladungsträger an den bei der Bestrahlung

erzeugten geladenen Fehlstellen im Uranteilgitter zurückzuführen. Das Ausheilen von Gitterfehlern im Uranteilgitter erfolgt erst bei wesentlich höheren Temperaturen.

Das Bild 5 zeigt den Vergleich zwischen den gemessenen Leitfähigkeitswerten und der Theorie. Betrachtet man in diesem Bild den Erholungsvorgang, so sieht man zuerst ein Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit relativ zu der nach Gleichung (2) berechneten Kurve. Anschließend sinkt die elektrische Leitfähigkeit rapide ab, um schließlich in die nach Gleichung (1) berechnete Kurve einzumünden. Die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit im ersten Teil der Erholungsstufe kann auf zwei verschiedene Arten gedeutet werden:

- Erhöhung der Zahl der Ladungsträger,
- Verminderung der Zahl der geladenen Streuzentren.

Da kein Prozeß vorstellbar ist, bei dem sich die Zahl der Ladungsträger so drastisch erhöhen sollte, wurde - zunächst als Arbeitshypothese - angenommen, daß im ersten Teil dieser Erholungsstufe eine Verminderung der Zahl der geladenen Streuzentren stattfindet, ohne daß sich zunächst die Zahl der Ladungsträger ändert. Für den zweiten Vorgang, der anschließend bei etwas höheren Temperaturen in dieser Erholungsstufe stattfindet, wird eine Verminderung der Zahl der Gitterfehlstellen und damit gekoppelt eine Verminderung der Ladungsträger auf die im thermischen Gleichgewicht zu erwartende Konzentration angenommen.

Berechnet man unter diesen Annahmen die Aktivierungsenergie und die Reaktionsordnung der beiden hier stattfindenden Prozesse, so erhält man die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte.

Tabelle 1

|                     | Q<br>(kcal/mol) | n<br>Reaktionsordnung |
|---------------------|-----------------|-----------------------|
| Erste Teilreaktion  | 33              | 2                     |
| Zweite Teilreaktion | (40)            | (1)                   |

Die für die zweite Teilreaktion gefundene Reaktionsordnung und Aktivierungsenergie sind noch unsicher, da bei dieser Reaktion die Aktivierungsenergie eine Funktion der Konzentration zu sein scheint.

#### 4. Experimentelle Ergebnisse an überstöchiometrischem Urandioxid

##### 4.1 Abgeschreckte Proben

Das Bild 6 zeigt eine Darstellung der  $\ln\sigma^{-1}/T$ -Kurve für eine von  $700^{\circ}\text{C}$  abgeschreckte überstöchiometrische Probe ( $\text{UO}_{2+x}$ ). Der Stöchiometriefehler  $x$  war bei dieser Probe etwa 0,02. Man sieht bei etwa  $400^{\circ}\text{C}$  die bereits bekannte Erholungsstufe, der eine weitere wesentlich kräftigere folgt. Im Temperaturbereich zwischen  $150^{\circ}\text{C}$  und etwa  $300^{\circ}\text{C}$  finden wir zusätzlich eine weitere Erholungsstufe, die bei genauer Betrachtung in drei Teilstufen zerlegt werden kann. Das Bild 7 zeigt eine Vergrößerung dieses Ausschnittes der Erholungskurve. In diesem Bild ist zusätzlich noch die Ableitung  $d(\ln\sigma)/d(1/T)$  eingezeichnet. Das Auftreten von drei Erholungsstufen kommt in diesem so definiertem differentiellen Erholungsspektrum besonders deutlich zum Ausdruck. In Bild 8 sind Erholungskurven von drei Proben mit unterschiedlichem Sauerstoffüberschuß eingezeichnet. Man sieht, daß mit steigendem Sauerstoffüberschuß der Probe der Erholungseffekt in dieser Stufe zunimmt. Gleichzeitig erkennt man auch, daß mit steigendem Sauerstoffüberschuß die Trennung der drei einzelnen Erholungsstufen schlechter wird. Von dieser schlechter werdenden Auflösung ist besonders die sehr schwache erste Stufe betroffen. Unabhängig von der Größe des Sauerstoffüberschusses gilt, daß der größte Erholungseffekt in der zweiten Teilreaktion zu finden ist, während die erste Teilreaktion die mit dem geringsten Erholungseffekt ist. Die Maxima dieser drei Teilreaktionen liegen bei den Temperaturen  $223^{\circ}\text{C}$ ,  $188^{\circ}\text{C}$ ,  $156^{\circ}\text{C}$  (bei einer linearen Aufheizgeschwindigkeit von  $1^{\circ}/\text{min}$ ). Aus dem Vergleich der Lage dieser Erholungsmaxima bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten kann man die Aktivierungsenergie der einzelnen Erholungsprozesse abschätzen. Die Tabelle 2 gibt eine Zusammenfassung dieser gefundenen Werte.

Tabelle 2

|  |                   |              |                   |
|--|-------------------|--------------|-------------------|
| Erholungstemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 223               | 188          | 156               |
| Aktivierungsenergie (kcal/mol)             | 23 <sup>+) </sup> | $21,7 \pm 2$ | 20 <sup>+) </sup> |

<sup>+)</sup>  diese Werte sind unsicher!

Die Erholungsstufe, die im Bereich von  $400^{\circ}\text{C}$  gefunden wurde, folgt den gleichen phänomenologischen Gesetzen wie bei den stöchiometrischen und unterstöchiometrischen Proben. Der Anteil der Erholung, der in dieser Stufe stattfindet, nimmt mit steigendem Sauerstoffüberschuß ab. Bei einem Sauerstoffüberschuß von etwa 0,05 verschwindet diese Erholungsstufe ganz. Das Bild 9 zeigt einen Ausschnitt aus dem  $\ln\sigma-1/T$ -Diagramm, das den Temperaturbereich zwischen  $350$  und  $700^{\circ}\text{C}$  umfaßt. Zusätzlich ist in dieses Bild noch das differentielle Erholungsspektrum eingezeichnet. Man sieht, daß auch hier vor dem Absinken der elektrischen Leitfähigkeit eine leichte Erhöhung derselben eintritt. Besonders deutlich kommt dies im differentiellen Erholungsspektrum zum Ausdruck, in dem sich dieser Ordnungsvorgang durch ein Minimum auszeichnet.

Die folgende Erholungsstufe hat ein Maximum bei etwa  $600^{\circ}\text{C}$ . Der Erholungsanteil in dieser Stufe nimmt mit steigendem Sauerstoffüberschuß zu. Bei sehr hohem Sauerstoffüberschuß ( $x > 0,1$ ) ist diese Erholungsstufe jedoch nicht sehr deutlich ausgeprägt. Für diese Erholungsstufe wurde eine Aktivierungsenergie von  $75 \pm 10$  kcal gefunden.

#### 4.2 Bestrahlte Proben

Das Bild 10 zeigt die Erholungskurve einer überstöchiometrischen Probe, die einer schnellen Fluenz von  $2,8 \cdot 10^{15}$  Neutronen ausgesetzt war. Der Stöchiometriefehler  $x$  war etwa  $10^{-3}$ . Der Sauerstoffüberschuß war so klein, daß der überschüssige Sauerstoff bei Raumtemperatur noch in Lösung war. In Bild 10 sieht man neben der charakteristischen  $400^{\circ}\text{C}$ -Erholungsstufe eine weitere bei  $240^{\circ}\text{C}$ . Diese Stufe liegt bei einer deutlich höheren Temperatur als die drei Erholungsstufen, die bei den abgeschreckten überstöchiometrischen Proben gefunden wurden.

Die  $400^{\circ}\text{C}$ -Erholungsstufe zeigt, auch bei der geringsten Dosis von  $2,8 \cdot 10^{14}$  schnellen Neutronen, nicht die erste Teilreaktion bei der die Streuung an den geladenen Fehlstellen vermindert wird. Eine ähnliche geringe Dosisabhängigkeit ist auch bei der  $240^{\circ}\text{C}$ -Erholungsstufe zu beobachten. Das Bild 11 zeigt eine Gegenüberstellung der Erholungskurven einer Probe, die eine Minute bei einem schnellen Neutronenfluß von  $4,7 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  bestrahlt wurde, mit einer Probe, die unter den gleichen Bedingungen zwanzig Minuten lang bestrahlt wurde. Außer einer Verschiebung im absoluten Niveau der elektrischen Leitfähigkeit ist

zwischen diesen beiden Kurven kein wesentlicher Unterschied zu beobachten.

Es fällt aber deutlich auf, daß auch bei dieser Erholungsstufe vor dem Abfall der elektrischen Leitfähigkeit eine leichte Erhöhung auftritt. Auch hier wird dies mit einer Verminderung der Ladungsträgerstreuung zu erklären sein. Besonders deutlich kommt dies in Bild 12 zum Ausdruck, in dem neben der Erholungskurve auch das differentielle Erholungsspektrum eingezeichnet ist. Diese Probe wurde bis zu einer schnellen Fluenz von  $1,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^2$  bestrahlt. Der Sauerstoffgehalt dieser Probe war wahrscheinlich geringer als bei den in Bild 11 gezeigten Proben. Der Sauerstoffüberschuß dieser Proben ist so gering, daß er nicht mehr sicher gemessen werden kann.

Die folgende Tabelle 3 gibt die Lage der beiden Erholungsmaxima, bezogen auf eine Aufheizgeschwindigkeit von  $1^\circ/\text{min}$ , und die berechneten Aktivierungsenergien wieder.

Tabelle 3

|   |      |      |
|---|------|------|
| Erholungstemperatur( $^\circ\text{C}$ ) | 200  | 238  |
| Aktivierungsenergie(kcal/mol)           | 19,5 | 24,4 |

## 5. Zuordnung der Erholungsstufen zu Wanderungsvorgängen

### 5.1 Erholungsstufen zwischen 150 und $250^\circ\text{C}$

In diesem Temperaturbereich wurden drei Erholungsstufen gefunden, deren maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei  $156$ ,  $188$  und  $223^\circ\text{C}$  (bezogen auf eine Aufheizgeschwindigkeit von  $1^\circ/\text{min}$ ) lag. Da diese Erholungsstufen nur bei überstöchiometrischem Urandioxid zu finden sind, wird diesen Stufen die Ausscheidung des überschüssigen Sauerstoffes als  $\text{U}_4\text{O}_9$  zugeordnet. Die erste dieser drei Erholungsstufen wurde bereits von Nagels und Mitarbeitern [8] beschrieben. Diese Autoren ordneten dieser Stufe ebenfalls die Ausscheidung von  $\text{U}_4\text{O}_9$  aus dem überstöchiometrischen Urandioxid zu. Diese Messungen wurden bis zu einer Temperatur von  $210^\circ\text{C}$  in Stufen von  $15^\circ\text{C}$ , entsprechend einer Aufheizgeschwindigkeit von  $1^\circ/\text{min}$ , durchgeführt. Durch diese etwas unglückliche Konstellation der Aufheizung

ist bei diesen Versuchen der Übergang zur zweiten Teilreaktion nicht gefunden worden. Die mitgeteilte Aktivierungsenergie von 20,7 kcal/mol stimmt gut mit den hier angegebenen Werten überein. Die Ausscheidung des  $U_4O_9$  erfolgt in diesem Temperaturbereich in Form von kohärenten Teilchen, die eine Größe von etwa 200 bis 250 Å haben [9, 10].

Als nächstes ist die Frage zu klären, welche Vorgänge in diesen drei Stufen ablaufen. Dazu ist es notwendig, etwas über die Struktur des  $UO_{2+x}$  zu wissen. Willis [11, 12, 13, 14] führte eine Reihe von Neutronenbeugungsexperimenten bei 800°C an  $UO_{2+x}$  und  $U_4O_9$  durch. Er fand, daß für jedes zusätzliche Sauerstoffatom, das in das Gitter eingelagert wird, eine oder zwei (diese Aussage ist zufolge der experimentellen Streuung unscharf) Sauerstoffleerstellen sowie ebenfalls eine bzw. zwei zusätzliche Sauerstoffzwischengitteratome gebildet werden. Die Sauerstoffgitteratome sitzen nun nicht im Zentrum der Elementarzelle, der großen Gitterlücke, sondern es sind

- die überschüssigen Sauerstoffatome um ca. 1 Å in (110)-Richtung aus der Mitte verschoben,
- die zusätzlichen Sauerstoffatome, die sich auf ein Zwischengitterplatz begeben haben, sind um etwa 1 Å in (111) aus der Mitte der größten Gitterlücke verschoben.

Von den magnetischen Messungen an  $UO_{2+x}$ , die Dawson und Roberts [15] durchgeführt haben, ist bekannt, daß bei Vorliegen von Sauerstoffüberschuß im  $UO_2$  ein Teil der  $U^{4+}$ -Kationen zu  $U^{5+}$ -Kationen oxidiert werden. Da es zur Kompensation der Ladung, die ein zusätzliches  $O^{2-}$ -Ion in das Gitter einbringt, erforderlich ist, daß zwei  $U^{4+}$ -Ionen zu  $U^{5+}$ -Ionen oxidiert werden, kann man sich gut vorstellen, daß sowohl das zusätzliche Sauerstoffatom, als auch die zwei direkt benachbarten Sauerstoffgitteratome aufgrund elektrostatischer Anziehung aus ihrer ursprünglichen Lage gebracht werden. Wir haben also durch das Einfügen eines zusätzlichen Sauerstoffatoms eine Relaxation von zwei benachbarten Sauerstoffatomen, die an Gitterpunkten angeordnet waren. Diese Verhältnisse sind in Bild 13 dargestellt (212-Struktur). Neben diesem eben beschriebenen Modell gibt es noch eines, bei dem die Anzahl der entstehenden Gitterlücken bzw. zusätzlichen Zwischengitteratome gleich der Anzahl der überschüssigen Sauerstoffatome ist (222-Struktur). Dieses Modell kann aber das thermodynamische Verhalten des  $UO_{2+x}$  nicht erklären. [16]

Die Tatsache jedoch, daß bei der Ausscheidung des überschüssigen Sauerstoffes aus dem  $UO_2$ -Gitter drei und nicht nur eine Erholungsstufe auftreten, weist darauf hin, daß das relativ einfache Modell, das die  $O''$ -Atome durch eine einfache Relaxation erklärt, nicht korrekt sein kann. Die Tabelle 4 gibt eine Zusammenstellung der von Willis gemessenen Leerstellen,  $O'$ - und  $O''$ -Konzentrationen in Abhängigkeit von der Stöchiometrie.

Tabelle 4

|              |                 |                 |
|--------------|-----------------|-----------------|
| O/U          | 2,25 [13]       | 2,11 [14]       |
| Leerstellen  | $0,23 \pm 0,02$ | $0,13 \pm 0,03$ |
| $O'$ -Atome  | $0,32 \pm 0,04$ | $0,08 \pm 0,04$ |
| $O''$ -Atome | $0,16 \pm 0,03$ | $0,16 \pm 0,06$ |

Betrachten wir die Konzentrationsverhältnisse bei  $UO_{2,25}$  und  $UO_{2,11}$ , so sehen wir, daß weniger  $O'$ -Atome vorhanden sind, als man es aufgrund der 212-Struktur erwarten würde. Signifikant ist der Mangel an Leerstellen. Nach dem 212-Strukturmodell würde man einen Leerstellenanteil von 0,5 bzw. 0,22 erwarten. Tatsächlich vorhanden sind jedoch nur  $0,23 \pm 0,02$  bzw.  $0,13 \pm 0,03$  Sauerstoffleerstellen. Auch die Zahl der von Willis gefundenen  $O''$ -Atome ist deutlich kleiner als man es aufgrund des 212-Strukturmodells erwarten würde.

Versucht man, die von Willis angegebenen Fehlstellenkonzentrationen mit dem 212-Modell zu korrelieren, so können bei  $UO_{2,11}$

|       |              |
|-------|--------------|
| 0,065 | $O'$ -Atome  |
| 0,13  | Leerstellen  |
| 0,13  | $O''$ -Atome |

untergebracht werden. Alle weiteren  $O'$ - bzw.  $O''$ -Atome sind nicht mehr mit einer Leerstelle koordiniert. Es verbleiben also:

|       |              |
|-------|--------------|
| 0,015 | $O'$ -Atome  |
| 0,03  | $O''$ -Atome |

Wir sehen, daß der überschüssige Sauerstoff in drei verschiedenen Konfigurationen im Gitter sitzen kann. Aufgrund der hier gefundenen Konzentrationsverhältnisse muß die zweite Erholungsstufe der Auflösung der 212-Struktur zugeordnet werden.

Die Deutung der Erholungsstufe, die für überstöchiometrisches Urandioxid nach Bestrahlung in diesem Temperaturbereich gefunden wurde, kann ebenfalls direkt an dem Strukturmodell von Willis angeschlossen werden, indem man eine Zerstörung der  $212$ -Komplexe durch die Bestrahlung mit schnellen Neutronen annimmt. Aufgrund der geringen Sättigungsdosis dieses Effektes muß man annehmen, daß es zur Zerstörung einer solchen Nahordnung nicht notwendig ist, ein  $O'$ - bzw.  $O''$ -Atom direkt von seinem Platz wegzustoßen. Wahrscheinlich wirkt jeder Gitterfehler in der Umgebung eines solchen  $212$ -Komplexes schon sehr stark störend auf die engen Bindungen innerhalb einer solchen nahgeordneten Gruppe. Ein Beleg dafür ist, daß bei diesem leicht überstöchiometrischen Material der Ordnungsvorgang im Bereich von  $400^{\circ}\text{C}$  nicht auftritt, während er vor dem Neueinstellen dieser Nahordnung zu beobachten ist.

Ein wichtiger Beweis für diese Annahme sind die Gitterkonstantenmessungen, die Wait [17] während des Erholungsvorganges an bestrahltem Urandioxid durchgeführt hat. Das Bild 14 zeigt den von Wait gemessenen Verlauf der relativen Änderung der Gitterkonstante von Urandioxid nach Erholungs-glühungen, die in Stufen von  $100^{\circ}\text{C}$  24 Stunden lang durchgeführt wurden. Leider sind für diese Versuche die Ausgangsstöchiometrie des Urandioxids, die Anreicherung und der Neutronenfluß unbekannt. Es ist aber anzunehmen, daß das Material, das für diese Versuche verwendet wurde, leicht überstöchiometrisch war. In Bild 14 ist die von Wait gemessene Kurve eingezeichnet, die der geringsten Neutronendosis zuzuordnen ist. Diese Probe wurde bis zu  $8,5 \cdot 10^{15}$  Spaltungen/ $\text{cm}^3$  bestrahlt. Die Gitterschädigung ist mindestens um den Faktor  $10^3$  höher als bei den hier untersuchten Proben, bei denen die Spaltungen weitgehend unterdrückt wurden. Die an einem Einkristall gemessene Kurve von Wait zeigt bei  $250^{\circ}\text{C}^{+}$ ,  $400^{\circ}\text{C}^{+}$  und bei ca.  $650^{\circ}\text{C}$  deutliche Erholungsstufen, die alle mit einer Volumenverminderung verbunden sind. Die erste, bei etwa  $250^{\circ}\text{C}$  liegende Erholungsstufe, ist wohl identisch mit der hier diskutierten Stufe. Die Volumenabnahme läßt sich unter Aufrechterhaltung der aus den Leitfähigkeitsmessungen hergeleiteten

---

<sup>+</sup> Der Vollständigkeit halber sei noch vermerkt, daß die ersten beiden Stufen in der Erholung der Gitterkonstanten bei höherem Abbrand nicht mehr aufgelöst werden können [17, 19]. Verfolgt man die Erholung der Wärmeleitfähigkeit von bestrahltem Urandioxid, so sieht man, daß diese beiden Erholungsstufen noch nach einem Abbrand von  $1,6 \cdot 10^{19}$  Spaltungen/ $\text{cm}^3$  eindeutig auflösbar sind [20].

Annahmen ebenfalls durch die erneute Einstellung der 212-Nahordnung erklären, da ja bekannt ist, daß sich die Gitterkonstante des Urndioxids bei Vorliegen eines gelösten Sauerstoffüberschusses deutlich verkleinert [21]. Als Beispiel sei erwähnt, daß sich die Gitterkonstante beim Übergang von  $UO_2$  zum  $UO_{2,05}$  um ca. 0,1 % vermindert. Der Verlauf der Gitterkonstante in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt ist ebenfalls in Bild 14 zu sehen.

## 5.2 Erholungsstufen zwischen 350 und 450°C

Diese Erholungsstufen treten bei allen untersuchten Proben auf. Sie wurden also bei abgeschreckten stöchiometrischen, unterstöchiometrischen, überstöchiometrischen sowie bei bestrahlten stöchiometrischen und überstöchiometrischen Proben gefunden. Hierbei ist aber zu beachten, daß auch im Falle der überstöchiometrischen Proben nahezu stöchiometrisches Material vorliegt, da ja der überschüssige Sauerstoff bereits in Form von  $U_4O_9$  ausgeschieden wurde, von dem während des Aufheizens bis zu dieser Temperatur nur ein sehr geringer Teil wieder aufgelöst wurde. In diesem Temperaturbereich wurden zwei Erholungsstufen beobachtet, deren Maxima bei 390°C bzw. 428°C (bezogen auf eine Aufheizgeschwindigkeit von 1°/min) liegen.

Bei einer Deutung dieser Erholungsvorgänge in diesen beiden Stufen muß man die folgenden wesentlichen Randbedingungen beachten:

- Kein Unterschied des Erholungsverhaltens von abgeschreckten und bestrahlten Proben.
- Kein Unterschied des Erholungsverhaltens von Einkristallen und gesinterten Tabletten.
- Abhängigkeit des Erholungsvorganges von der Defektkonzentration.

Aus der ersten Randbedingung kann man herleiten, daß es sich um die Erholung von Punktdefekten handeln wird. Die zweite Randbedingung sagt auf, daß Korngrenzen und Poren keine bevorzugten Senken der eingebrachten Fehlstellen sind. Die dritte Randbedingung kommt aus der Konzentrationsabhängigkeit des Ausmaßes der ersten Teilreaktion.

Wie bereits gezeigt wurde, beobachtet man bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit im Falle der hohen Fehlstellenkonzentration keine Streuung der Ladungsträger an geladenen Gitterfehlern, wohl aber bei geringeren Konzentrationen. Es ist also so, daß die Ladungsträger nur bei geringen Fehlstellenkonzentrationen die geladenen Fehlstellen

"bemerken". Das heißt, daß sich - bei hinreichend hoher Konzentration - Fehlstellen verschiedenen Vorzeichens zu einem Komplex zusammenschließen. Da die Auswertung des Erholungsvorganges in der ersten Stufe eine Verminderung der geladenen Streuzentren bringt, liegt die Annahme nahe, daß in dieser Stufe geladenen Gitterfehlstellen verschiedenen Vorzeichens einen nach außen hin neutralen Komplex bilden. Es stellt sich also in dieser Erholungsstufe der Zustand ein, der bei Proben hoher Fehlstellenkonzentration von vornherein vorliegt. Mit diesen Annahmen verträglich ist die Beobachtung, daß Korngrenzen und Poren nicht als Senken wirken, da ja eine Ausscheidung geladener Fehlstellen gegen den Grundsatz der Aufrechterhaltung des elektrischen Ladungsgleichgewichts wäre.

Im Falle von stöchiometrischem  $UO_2$  liegen im Sauerstoffgitter die gleiche Anzahl von Leerstellen und Zwischengitteratomen vor. Diese können isoliert sein oder Frenkeldefekte bilden. Auch bei der Bestrahlung werden grundsätzlich immer die gleiche Anzahl von Zwischengitteratomen und Leerstellen erzeugt. Die Tendenz zur Bildung von Frenkeldefekten dürfte relativ groß sein, da es sich dabei um Fehlstellen entgegengesetzter Ladung handelt.

Das Phänomen der athermischen Bildung von nahe benachbarten Frenkel-paaren bei der Bestrahlung in einem Temperaturbereich, in dem noch keine thermische Beweglichkeit von Fehlstellen vorliegt, ist gut bekannt [22]. Die athermische Bildung von Frenkel-paaren kann man sich durch die Annahme einer Wirkungsphäre um eine Fehlstelle vorstellen. Kommt nun ein von seinem Platz gestoßenes Ion innerhalb der Wirkungsphäre einer Leerstelle zur Ruhe, so hat sich ein Frenkel-paar gebildet. Ist die Fehlstellenkonzentration so hoch, daß sich die Wirkungsphären verschiedener Fehlstellen überlappen, dann können sich nur mehr Frenkel-paare bilden. Wenn die Strahlenschädigung so weit fortgeschritten ist, beginnt auch die athermische Bildung von Fehlstellenclustern [23, 24].

Bei niederen Konzentrationen von Fehlstellen wurde im Temperaturbereich  $T < 400^\circ C$  eine Streuung der Ladungsträger an geladenen Fehlstellen gefunden. Bei höheren Fehlstellenkonzentrationen wurde eine solche Streuung nicht beobachtet (Bilder 2, 3, 4), d.h. daß sich hier beim Glühen oder bei der Bestrahlung Frenkel-paare oder zumindest eine Nahordnung ungleich geladener Fehlstellen gebildet hat. Bei den Proben, bei denen die Streuung an geladenen Störstellen beobachtet wurde, tritt

in der Erholungsstufe bei  $390^{\circ}\text{C}$  eine Verminderung dieser Streuung auf. Bei den anderen Proben entfällt diese Erholungsstufe. Diese Erholungsstufe tritt aber auch nicht bei bestrahltem überstöch. Urandioxid auf. Die zweite Erholungsstufe in dieser Gruppe, bei  $428^{\circ}\text{C}$ , wird der Annihilation von Frenkel-Paaren zugeschrieben. Diese Frenkel-Paare waren entweder priori vorhanden oder sie wurden in der vorhergehenden Erholungsstufe gebildet.

Mit der Annahme einer Annihilation von Frenkelpaaren in dieser Erholungsstufe sind auch die in Bild 14 dargestellten Ergebnisse von Erholungsmessungen über die Bestimmung von Gitterkonstanten verträglich. Wait [17] fand bei dem Verlauf der Gitterkonstanten eine für das Vernichten von Frenkelpaaren charakteristische starke Kontraktion des Gitters bei etwa  $400^{\circ}\text{C}$ . Dieses Ergebnis wurde sowohl an Einkristallen als auch an Vielkristallen erhalten.

Eine Stütze erhält dieser Deutungsversuch durch die Stöchiometrieabhängigkeit des Erholungsanteils in diesen beiden Stufen. Bild 3 zeigt eine Gegenüberstellung der Erholung in dieser Stufe, die bei einer stöchiometrischen und einer unterstöchiometrischen Probe von  $1400^{\circ}\text{C}$  abgeschreckt wurden. Man sieht, daß der Erholungseffekt bei der unterstöchiometrischen Probe geringer ist als bei der stöchiometrischen. Das ist auch verständlich, wenn man bedenkt, daß bei gleichen Temperaturen in der unterstöchiometrischen Probe deutlich weniger Zwischengitteratome vorhanden sind als bei der stöchiometrischen. An der unterstöchiometrischen Phasengrenze ist nur eine verschwindende Anzahl von Zwischengitterplätzen besetzt [25]. Aufgrund der geringen Anzahl von Zwischengitteratomen im unterstöchiometrischen Urandioxid ist naturgemäß auch die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Frenkel-Paaren geringer. Es ist daher verständlich, wenn man bei einer unterstöchiometrischen Probe beide Erholungsstufen in stark abgeschwächter Form findet. Die gleiche Argumentation kann auch für überstöchiometrisches Material herangezogen werden. Wenn man dies aber macht, sieht man sich vor die Notwendigkeit gestellt, in überstöchiometrischem Urandioxid zwischen thermischen Fehlstellen und Stöchiometriefehlstellen unterscheiden zu müssen, da ja der überschüssige Sauerstoff bereits im Temperaturbereich zwischen  $100$  und  $250^{\circ}\text{C}$  ausgeschieden wurde. Eine solche Unterscheidung ist jedoch angebracht, wenn man annimmt, daß zur Bildung eines thermischen Gitterdefektes keine Umladung im Kationengitter notwendig ist.

Das ist wohl der wesentliche Unterschied zwischen einer thermischen und einer Stöchiometriefehlstelle in Urandioxid.

Für diese Deutung sprechen auch die gefundenen Reaktionsordnungen. Bei einem Vorgang, bei dem ein Komplex aus zwei Teilchen gebildet wird, ist die Reaktionsordnung zwei zu erwarten, die auch gefunden wurde. Im zweiten Teil dieser Erholungsstufe würde dann sinngemäß eine Rekombination der in der ersten Stufe gebildeten Frenkel-Defekte erfolgen. Hier erwartet man eine Reaktion erster Ordnung, zu der auch die Rechnung tendiert.

Aus dem bisher vorliegendem experimentellen Material ist es nicht möglich zu entscheiden, ob es sich bei den Erholungsvorgängen in diesen Stufen um die Wanderung von Zwischengitteratomen oder von Leerstellen handelt.

### 5.3 Erholungsstufe um 600°C

Da diese Erholungsstufe nur bei überstöchiometrischem Material auftritt, und es bekannt ist, daß ein Temperaturbereich um 600°C eine rapide Vergrößerung der feinen kohärenten  $U_4O_9$ -Ausscheidung auftritt, wird diese Erholungsstufe der Teilchenvergrößerung des ausgeschiedenen  $U_4O_9$  zugeordnet [ 9, 10 ]. Nimmt man an, daß die Sauerstoffselbstdiffusion der für das Wachstum der  $U_4O_9$ -Ausscheidungen geschwindigkeitsbestimmende Prozeß ist, so ist dann die gefundene Aktivierungsenergie gleich der Aktivierungsenergie für die Sauerstoffselbstdiffusion.

## 6. Schlußfolgerungen

In dieser Arbeit wurde die Beweglichkeit von Defekten im Sauerstoffteilgitter des Urandioxides bei dem Aufheizen nach Abschrecken oder Bestrahlen gemessen. Dabei wurde gefunden, daß auch im Falle bestrahlter Proben die Erholungsvorgänge im Sauerstoffteilgitter - zumindest in erster Näherung - unabhängig von den Defekten des Kationengitters betrachtet werden können. Dies folgt im wesentlichen daraus, daß die Erholungsvorgänge im Urandioxid, das von niederen Temperaturen (z.B. etwa 600°C) abgeschreckt wurde, die gleichen sind wie bei schwach bestrahlten Proben. Bei 600°C ist die

Fehlstellenkonzentration im Kationengitter des Urandioxids vernachlässigbar, während bei einer bestrahlten Probe in beiden Teilgittern etwa die gleiche Fehlstellenkonzentration zu erwarten ist.

Die Aktivierungsenergie von etwa 22 kcal, die für die Ausscheidung von  $U_4O_9$  aus überstöchiometrischem Urandioxid gefunden wurde, dürfte die untere Grenze für die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion des Sauerstoffes im überstöchiometrischen Urandioxid sein. Von Robert et al. [26] wurde für diese Aktivierungsenergie im  $UO_{2,03}$  23 kcal/mol gemessen, ein Wert, der innerhalb der Schwankungsbreite vorzüglich mit dem hier angegebenen übereinstimmt. Die obere Grenze für die Aktivierungsenergie der Sauerstoffselbstdiffusion dürften 75 kcal/mol sein. Dieser Wert wurde für das Wachstum der  $U_4O_9$ -Ausscheidungen im  $UO_2$  gefunden. Für die Aktivierungsenergie der Sauerstoffselbstdiffusion wurde für  $UO_{2,001}$  von Roberts et al. [26] 69 kcal/mol gefunden. Wie man aus den Experimenten dieses Autors ersieht, nimmt der Selbstdiffusionskoeffizient für Sauerstoff im Urandioxid beim Übergang vom überstöchiometrischen zum stöchiometrischen Material asymptotisch ab, so daß beim Grenzübergang des Stöchiometriefehlers gegen Null eine weitere Erhöhung der Aktivierungsenergie zu erwarten ist. Diese Aussage deckt sich auch mit der Tendenz der Meßergebnisse von Marin und Contamin [28]. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmt die gemessene Aktivierungsenergie von  $75 \pm 10$  kcal recht gut mit der von Roberts et al. überein. Die Aktivierungsenergie von etwa 40 kcal/mol, die für das Anihilieren von Sauerstoffrenkeldefekten gefunden wurde, ist bei einer theoretischen Berechnung der Aktivierungsenergie für die Sauerstoffselbstdiffusion als Wanderungsenergie einzusetzen.

Der Vergleich des Erholungsverhaltens von abgeschreckten und bestrahlten Proben hat eine eindeutige Zuordnung der hier beschriebenen Erholungsstufen zu Wanderungsphänomenen im Sauerstoffteilgitter möglich gemacht. Damit muß die Ansicht, die der Erholung der Gitterkonstanten bei Temperaturen unter  $500^\circ C$  eine Wanderung von Uranzwischengitteratomen zuordnet [29], revidiert werden.

Literatur

- [1] R.J. Ackermann, E.G. Rauh, M.S. Chandrasekhariah, J.Phys.Chem. 73 (1969) 762
- [2] A.M. Anthony, R. Kiyowra, T. Sata, J.Nucl.Mat. 10 (1963) 8
- [3] J. Devreese, R. De Coninck, H. Pollak, phys.stat.sol. 17 (1966) 825
- [4] R. De Coninck, J. Devreese, phys.stat.sol. 32 (1969) 823
- [5] Tamotsu Ishii, Keiji Naito, Keichi Oshimo, J.Nucl.Mat.36 (1970) 288
- [6] S.P. Mitoff, Progress in Ceramic Science 4 (1966) 217
- [7] G.M. Ziman, Elektrons and Phonons, Oxford At the Clavendon Press 1960
- [8] P. Nagels, W. Van Lierde, R. De Batist, M. Denayer, L. De Jonghe, R. Gevers, STI-TVB-109 Vol 2, Seite 311, 1965
- [9] H. Blank, S. Amelinckx, J. Appl. Phys. 34 (1963) 2200
- [10] P. Nagels et al, A/CONF. 28/ 1, Vol 11, P/444 p. 353
- [11] B.T.M. Willis, Nature 167 (1963) 753
- [12] " " Proc. Roy. Soc. A 274 (1963) 122, 134
- [13] " " J. Phys. Fr. 25 (1964) 431
- [14] " " Proc. Brit. Ceram. Soc. 1 (1964) 9
- [15] J.K. Dawson, L.E.J. Roberts, J. Chem. Soc. (1956) 78
- [16] L. Atlas, J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 91
- [17] E. Wait, priv. Mitteilung an Bradbury u. Frost, zit. in [18]
- [18] B.T. Bradbury, B.R.J. Frost, Studies in Radiation Effects on Solids, Vol. II, p. 159 (1967)
- [19] J. Bloch, J. Nucl. Mat. 2 (1961) 237
- [20] W.E. Roake, Irradiation Dumage in Reactor Materials, IAEA Vienna (1963), p. 429
- [21] IAEA, Techn. Report S. Nr. 39
- [22] M.W. Thompson, Defects and Radiation Damage in Metals, Cambridge 1969, p. 253
- [23] G. Lück, R. Sizmann, Phys. Stat. Sol. 5 (1964) 683
- [24] G. Lück, R. Sizmann, Phys. Stat. Sol. 6 (1964) 263
- [25] E.A. Guggenheim. R. Fowler, Statistial Thermodynamics Cambridge, 1956

- [26] Roberts, Wheeler, Perrin, AERE Harwell, zitiert in [27]
- [27] J. Belle, J. Nucl. Mat. 30 (1969) 3
- [28] J.F. Marin, Contamin, P., J. Nucl. Mat. 30 (1969) 16
- [29] W. Dienst, KFK-Bericht 1215 (1971)

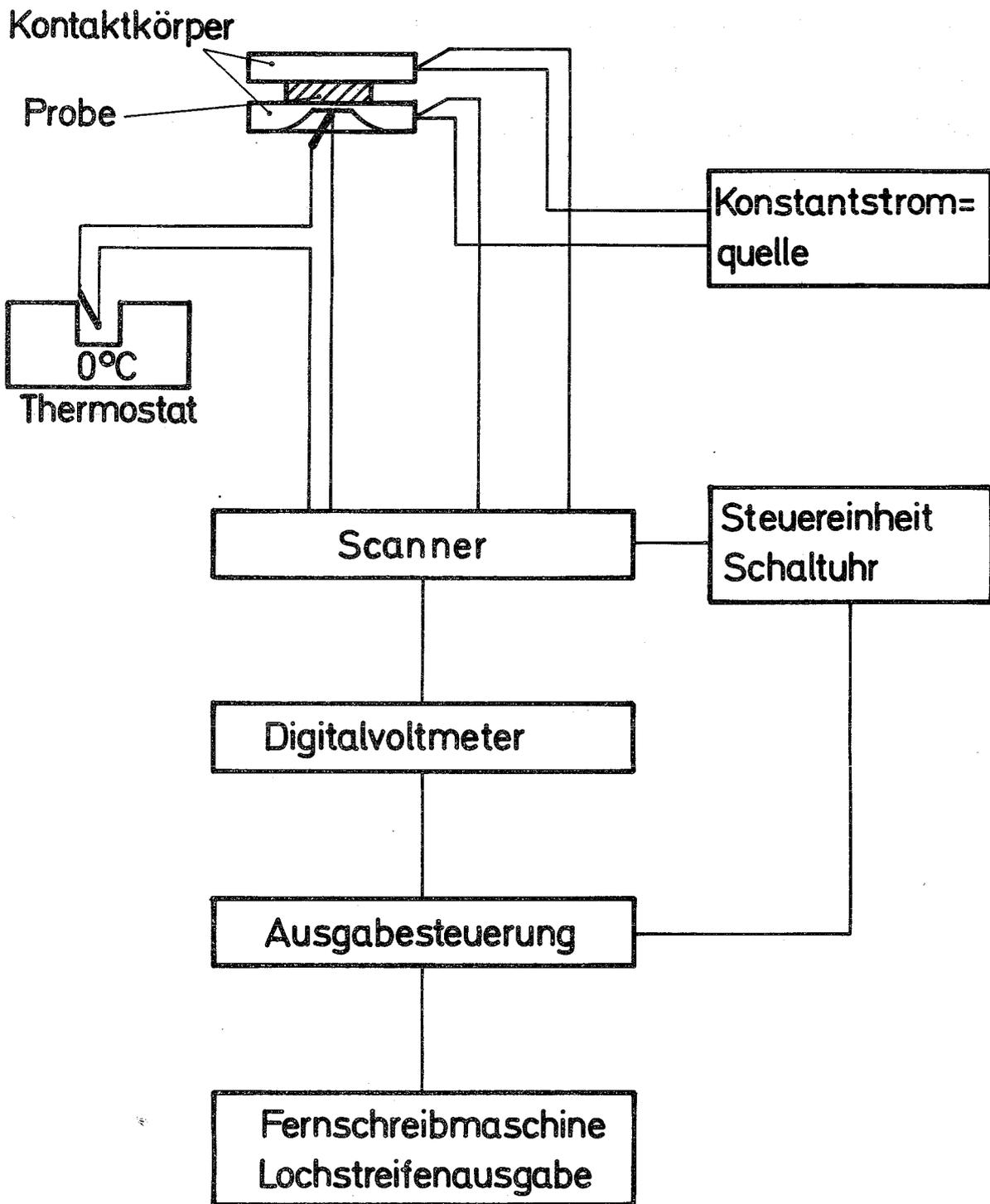


Abb. 1 Prinzipschaltbild für die Widerstandsmessung und die Datenausgabe

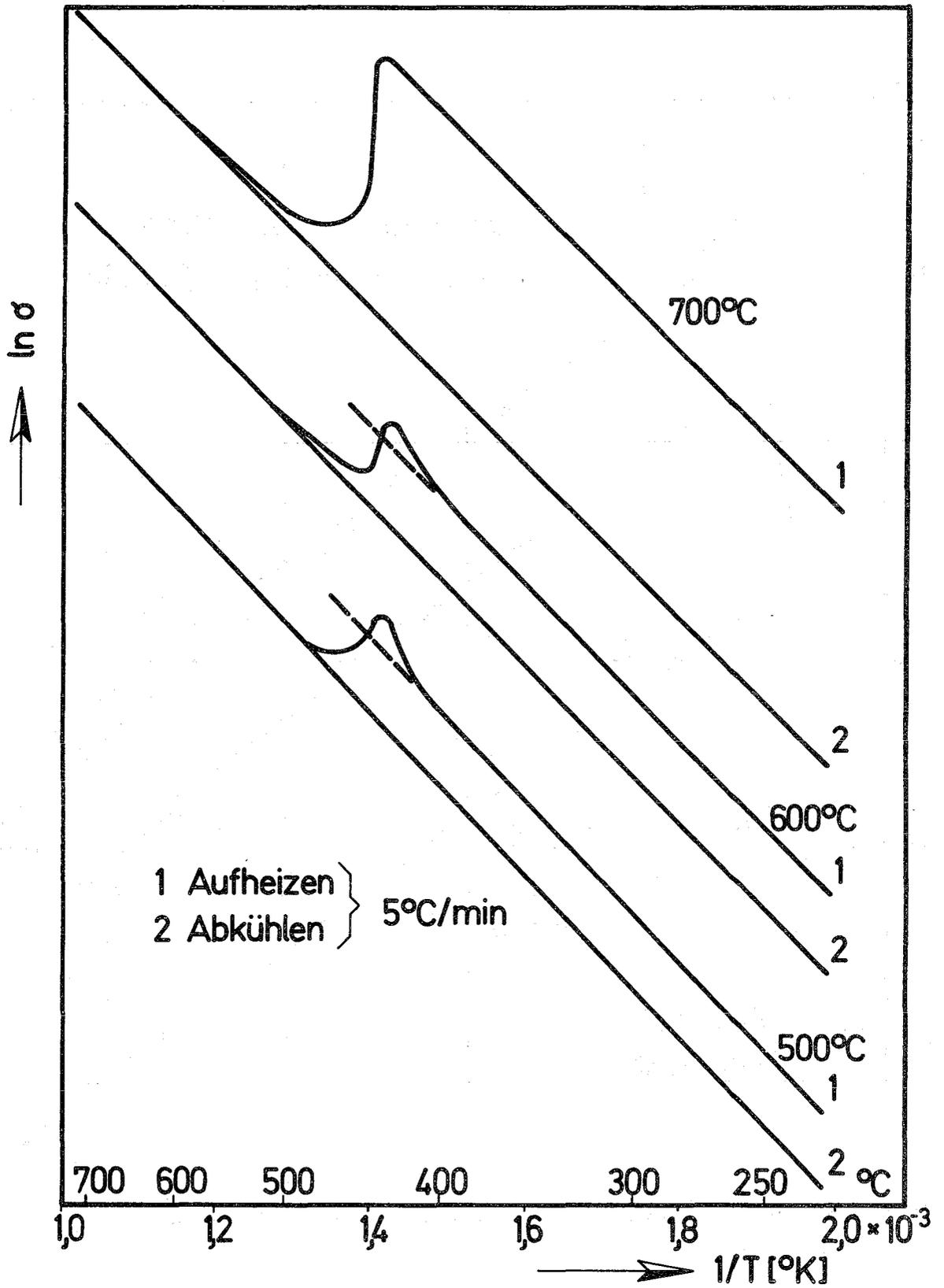


Abb. 2 Einfluß der Erholung auf die elektrische Leitfähigkeit von Urndioxid-Einkristallen nach Abschrecken von 500, 600 und 700°C

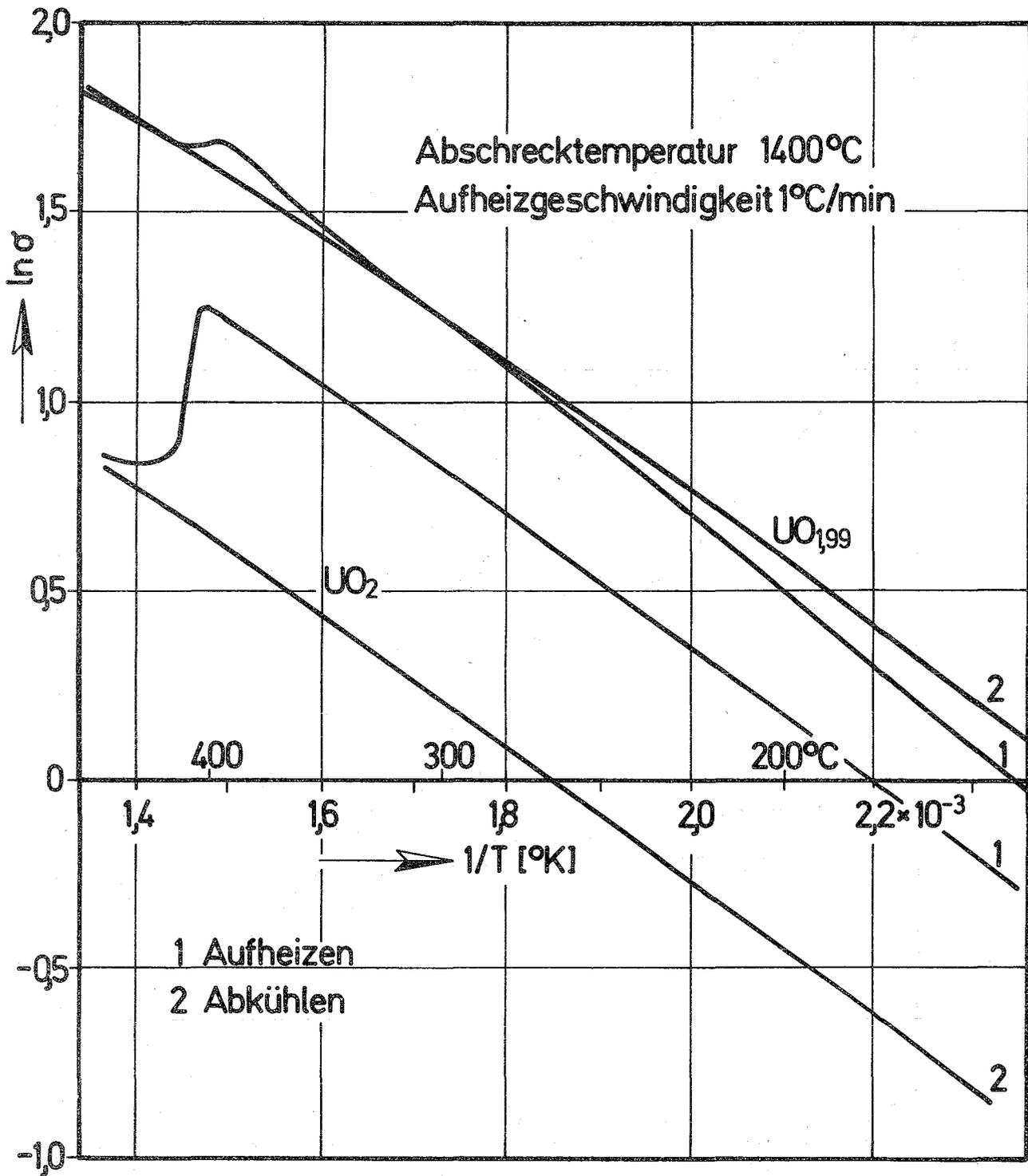


Abb. 3 Einfluß der Erholung auf die elektrische Leitfähigkeit von UO<sub>2</sub> und UO<sub>1,49</sub> im Temperaturbereich unter 500°C nach Abschrecken von 1400°C

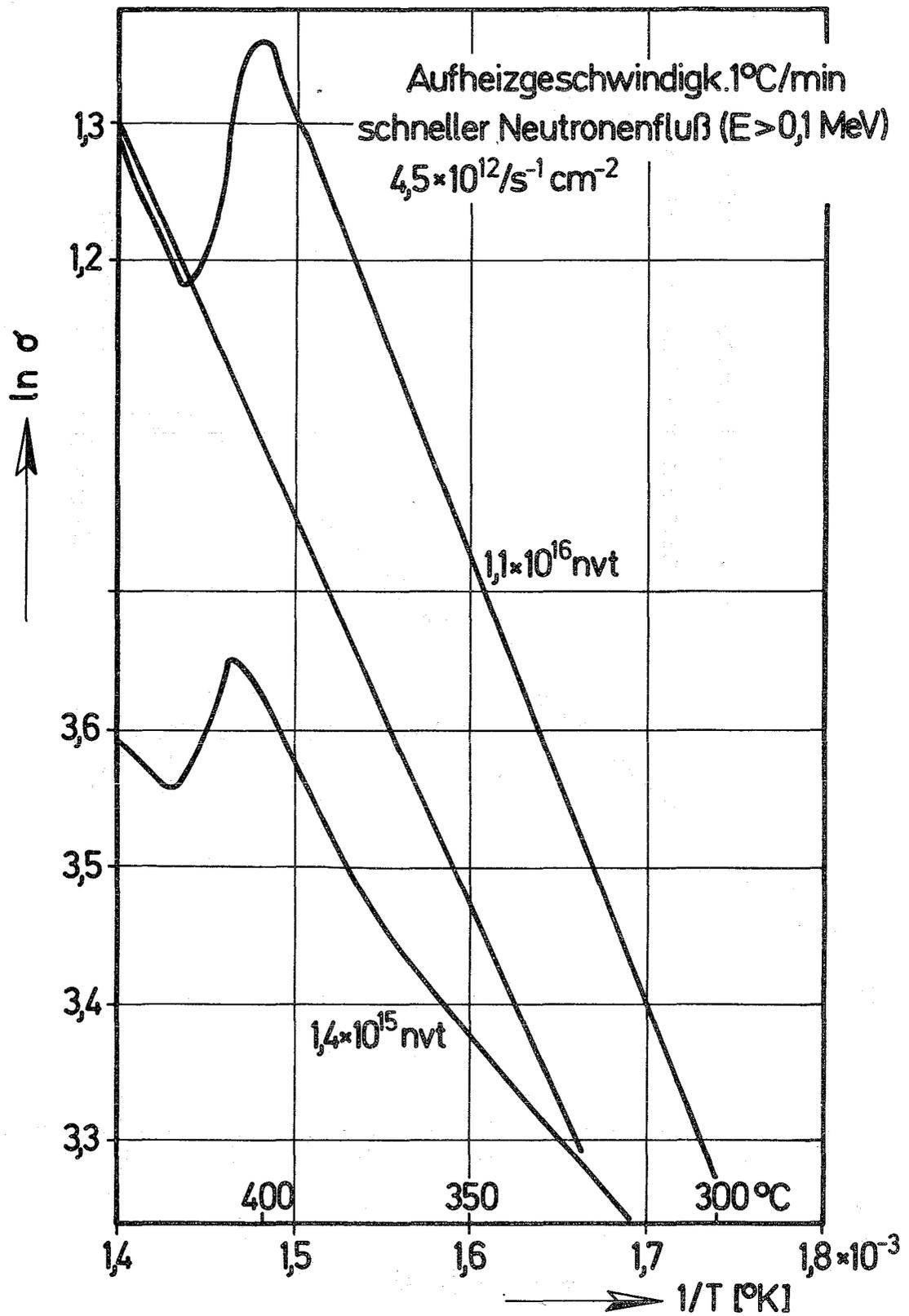


Abb. 4 Einfluß der Erholung auf die elektrische Leitfähigkeit von bestrahltem  $\text{UO}_2$  bei Temperaturen unter  $500^{\circ}\text{C}$  in Abhängigkeit von der schnellen Neutronendosis

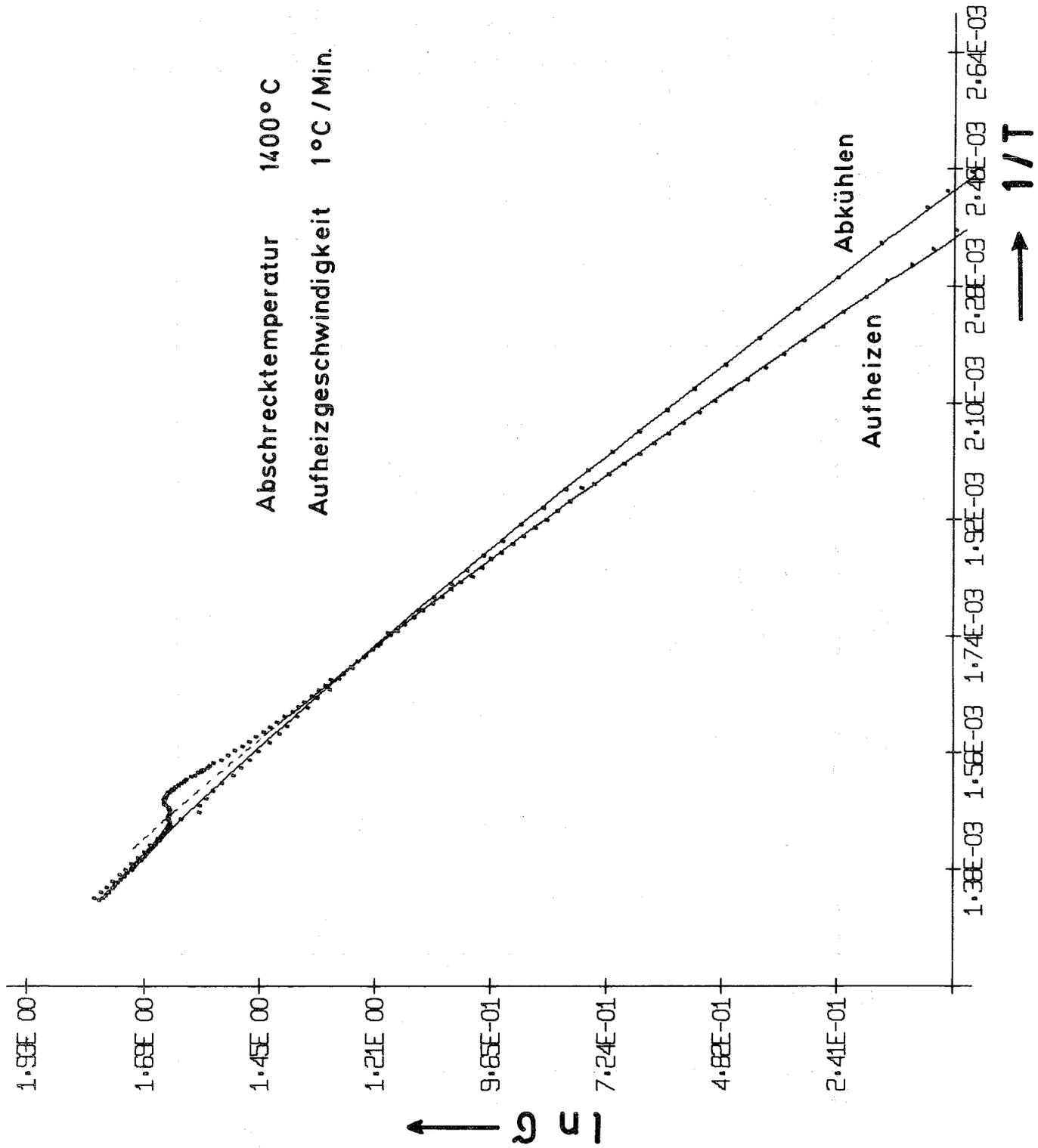


Abb. 5 Anpassung der Leitfähigkeitsgesetze an die gemessenen Werte der elektrischen Leitfähigkeit

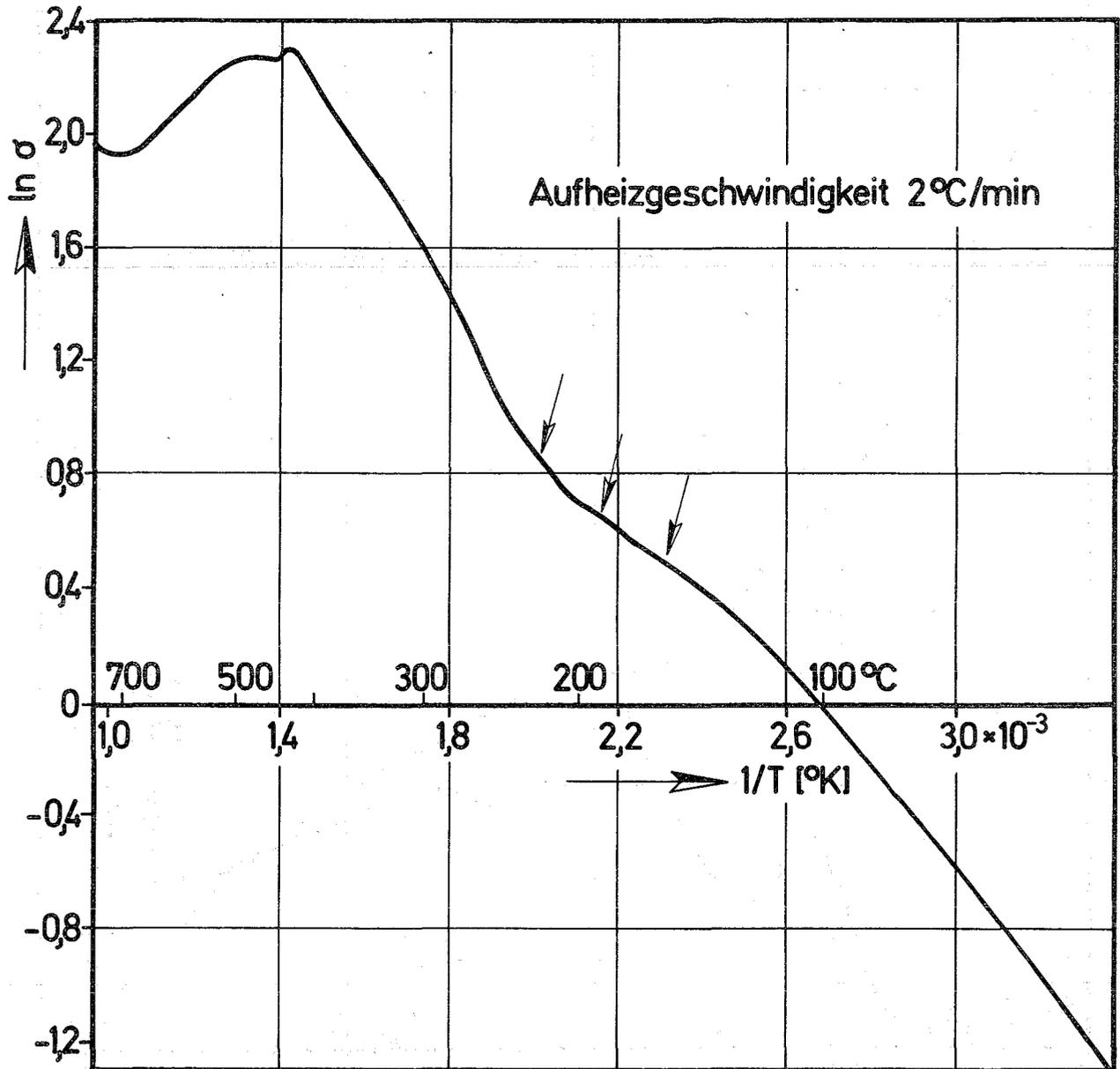


Abb. 6 Einfluß der Erholung auf die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{UO}_{2,02}$  nach Abschrecken von  $700^{\circ}\text{C}$

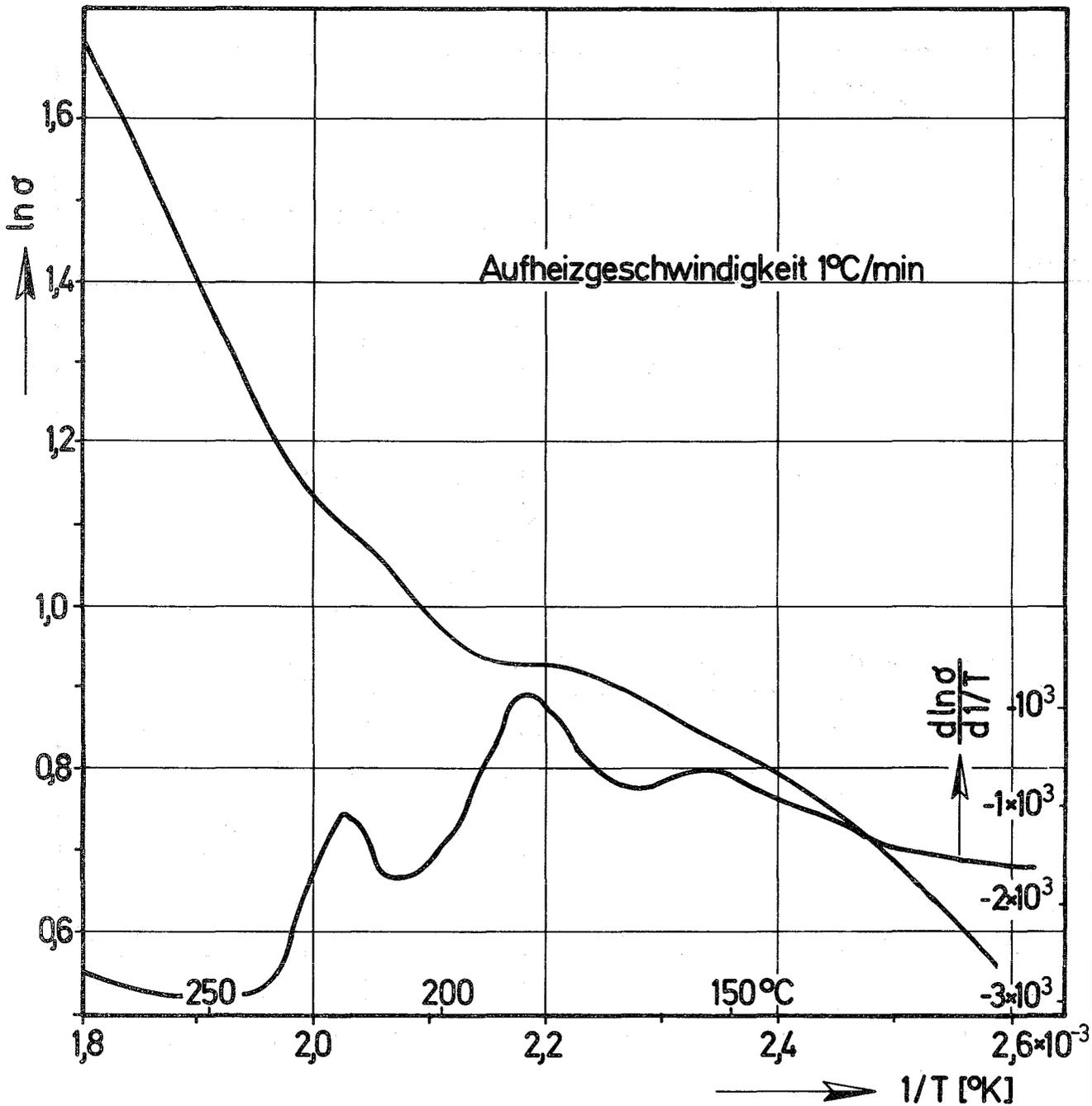


Abb. 7 Einfluß der Ausscheidung von  $\text{U}_4\text{O}_9$  auf die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{UO}_{2,02}$ . Unten im Bild ist der Verlauf der ersten Ableitung der Leitfähigkeitskurve eingetragen (Erholungsspektrum)

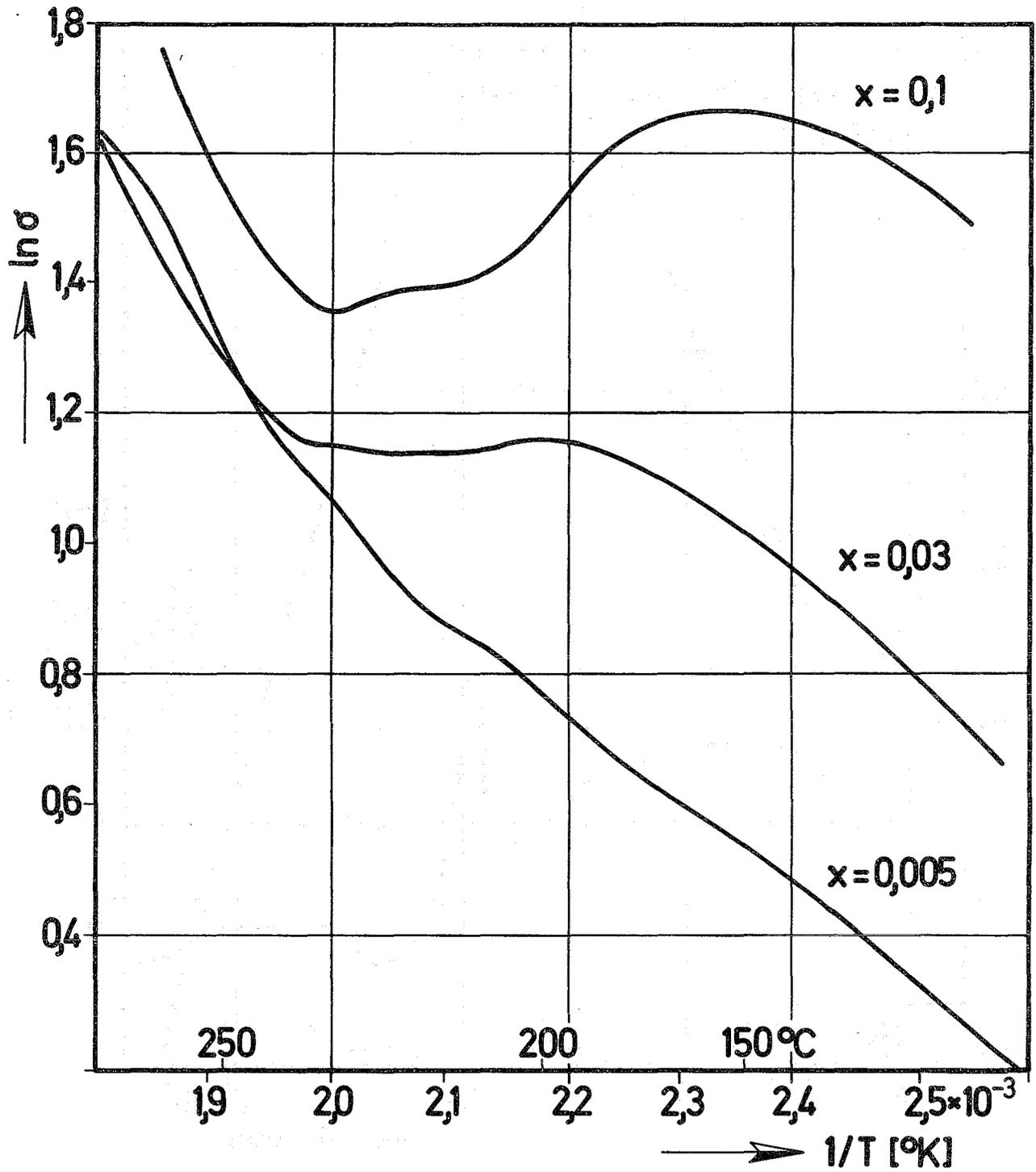


Abb. 8 Einfluß der Ausscheidung von  $U_4O_9$  auf den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von  $UO_{2+x}$  in Abhängigkeit von Sauerstoffüberschuß (Aufheizgeschwindigkeit  $1^\circ/\text{min}$ )

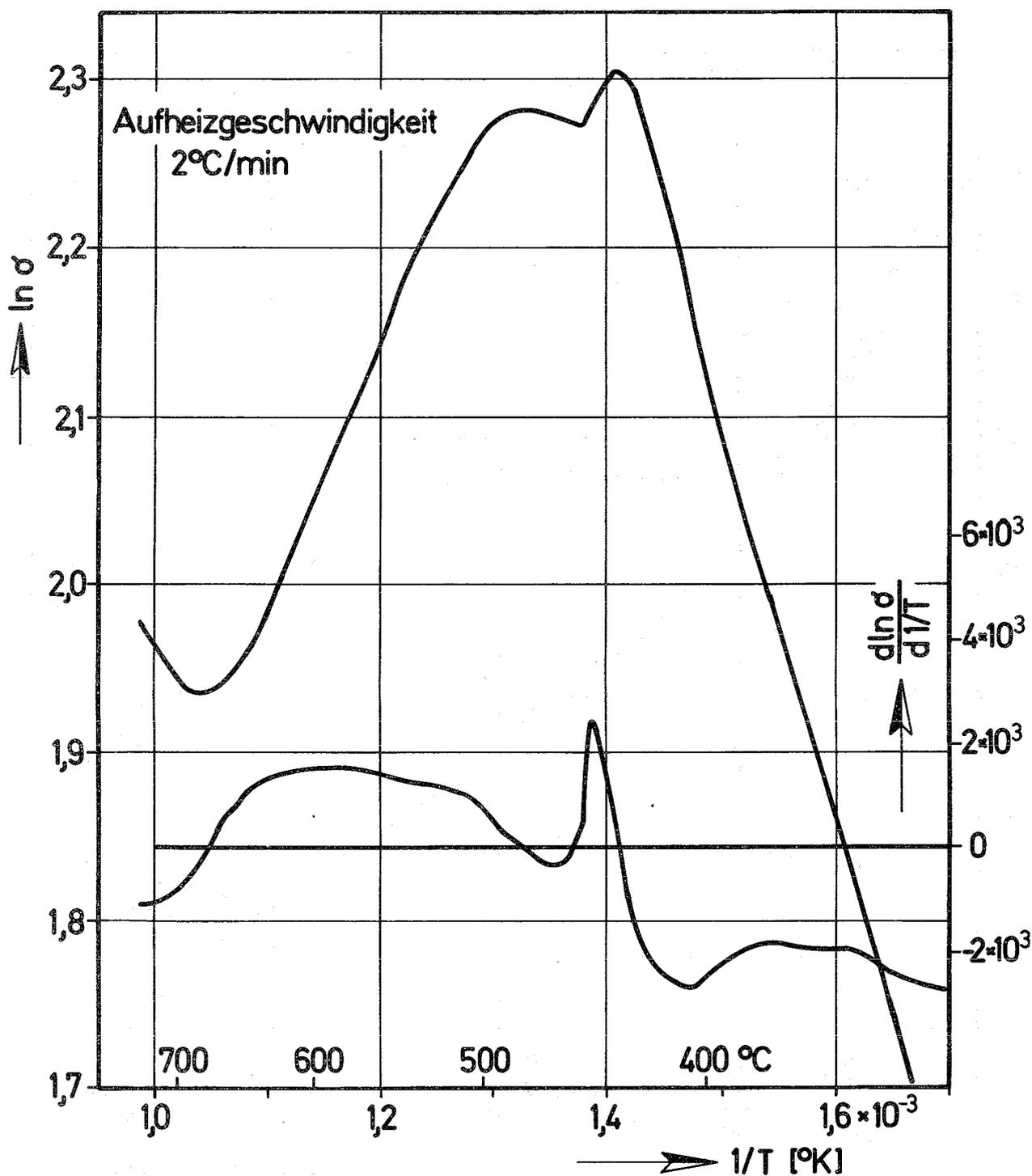


Abb. 9 Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des Erholungs-  
spektrums von  $UO_{2,02}$  nach Abschrecken von  $700^\circ\text{C}$  im Tempe-  
raturbereich zwischen  $300$  und  $700^\circ\text{C}$

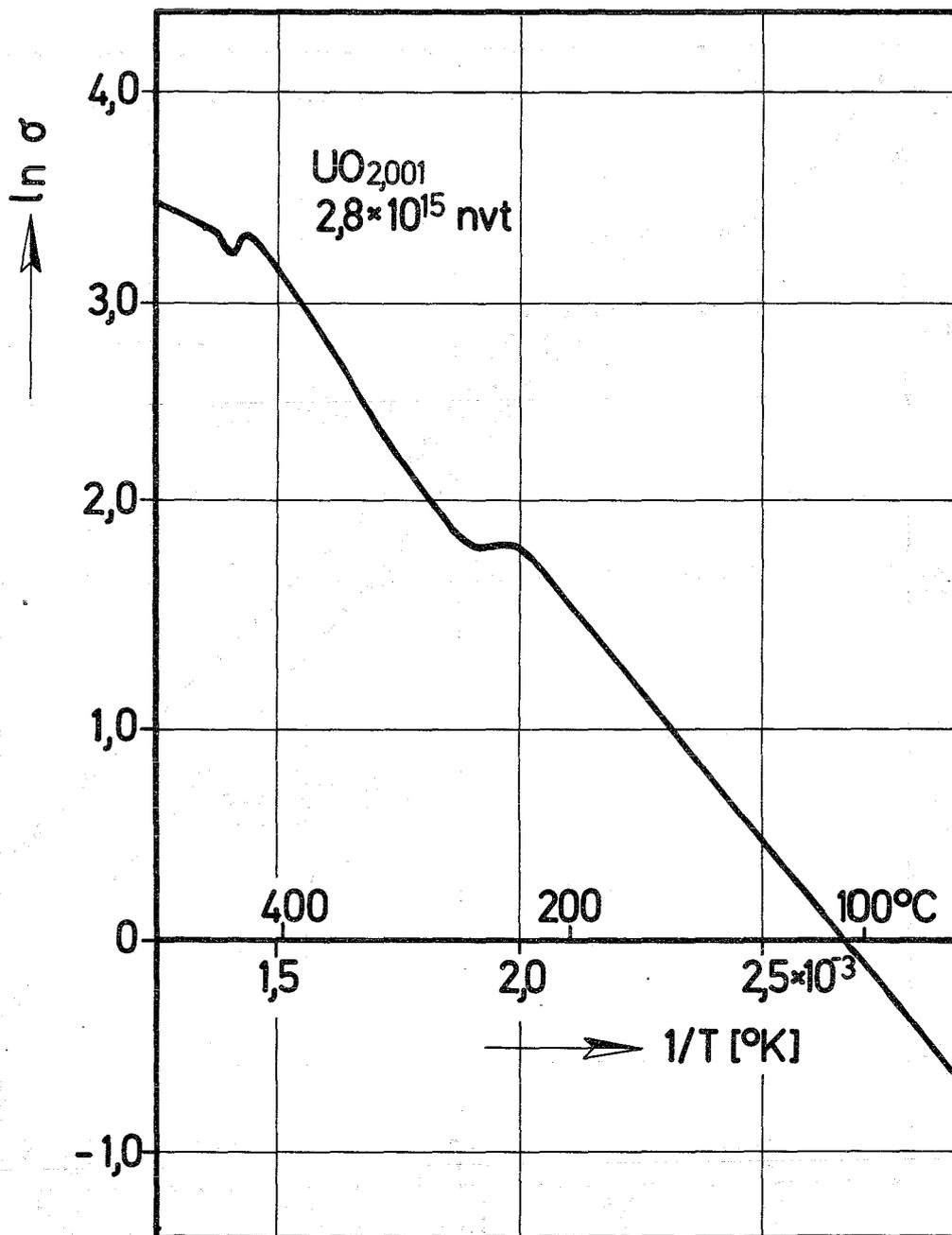


Abb. 10 Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von bestrahltem  $\text{UO}_{2,001}$  im Temperaturbereich bis  $500^{\circ}\text{C}$  nach einer schnellen Neutronendosis von  $2,8 \cdot 10^{15} \text{ n/cm}^2$

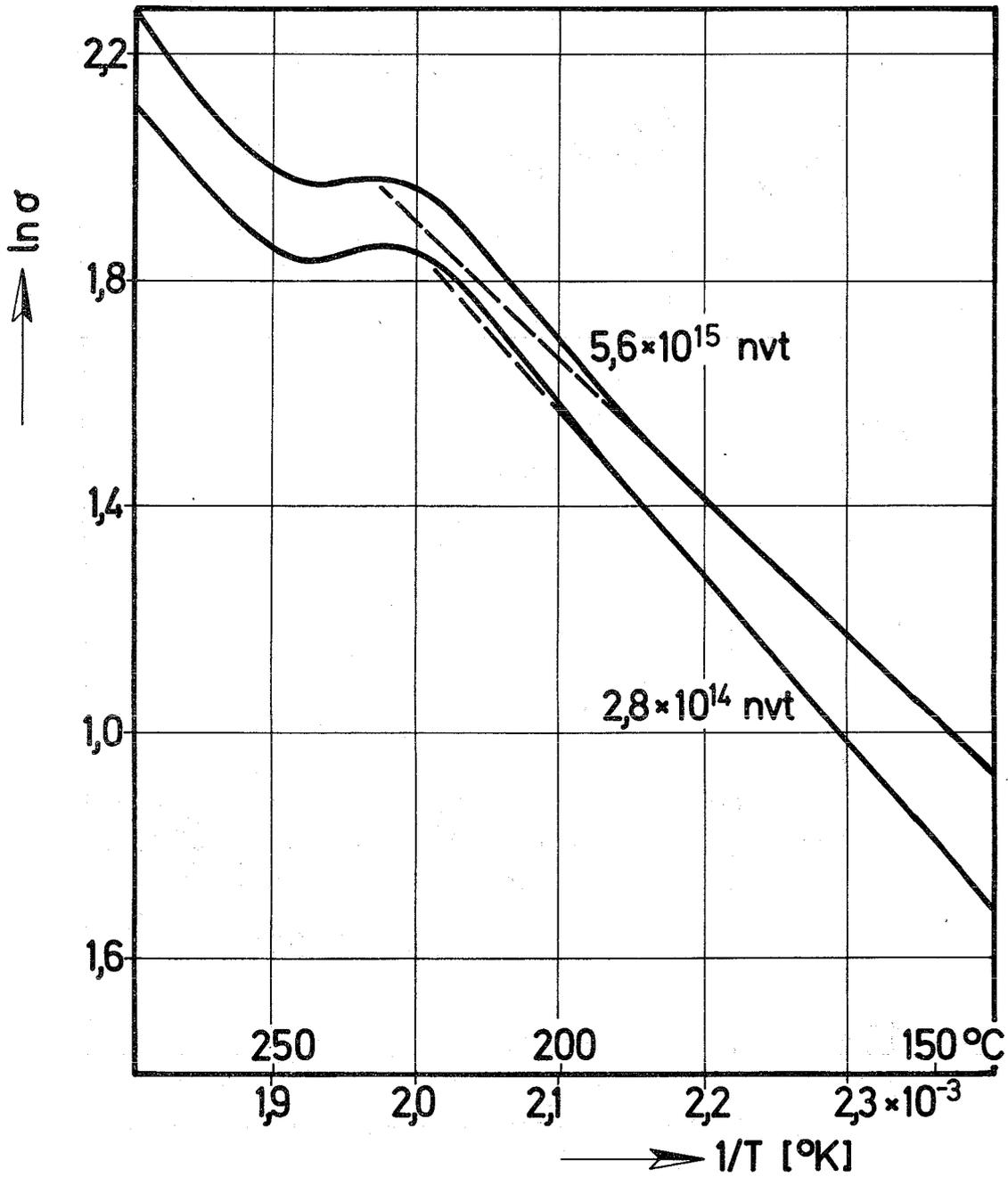


Abb. 11 Einfluß der Wiederherstellung der Nahordnung in  $UO_{2,001}$  auf den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der schnellen Neutronendosis

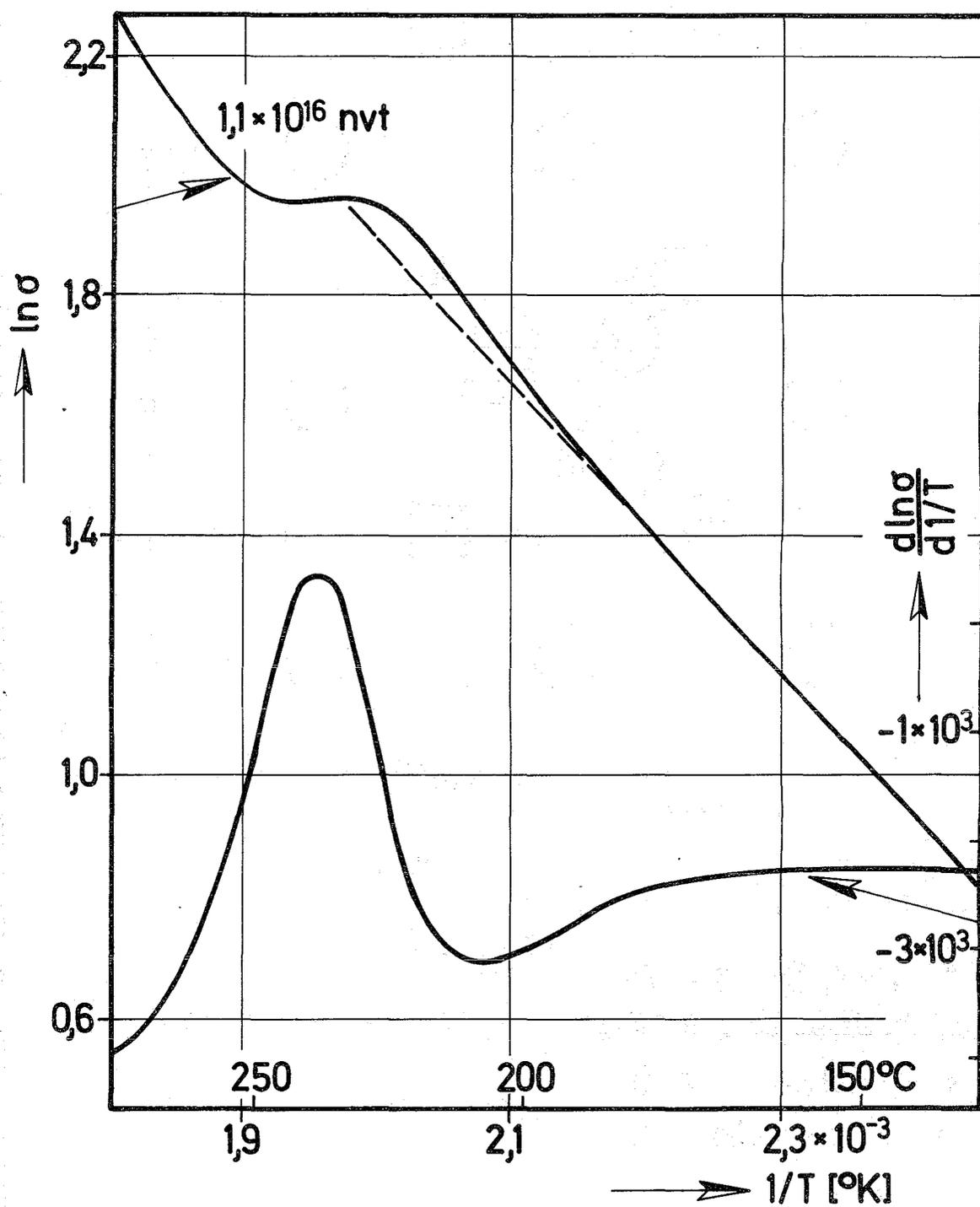


Abb. 12 Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des Erholungsspektrums von neutronenbestrahltem  $UO_{2,001}$  im Temperaturbereich zwischen 150 und 300°C

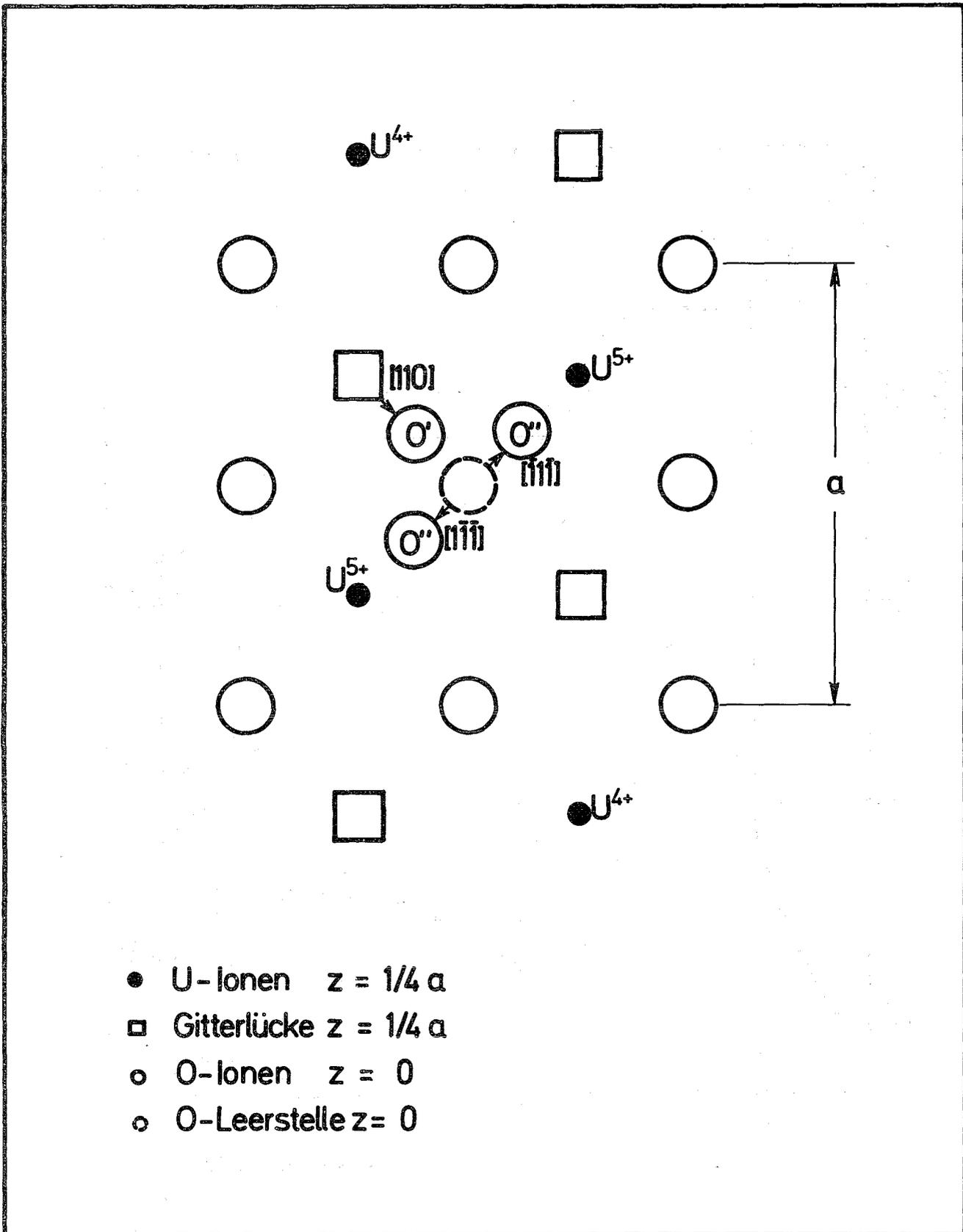


Abb. 13 Struktur des  $U_4O_9$  nach Willis [11 - 14]

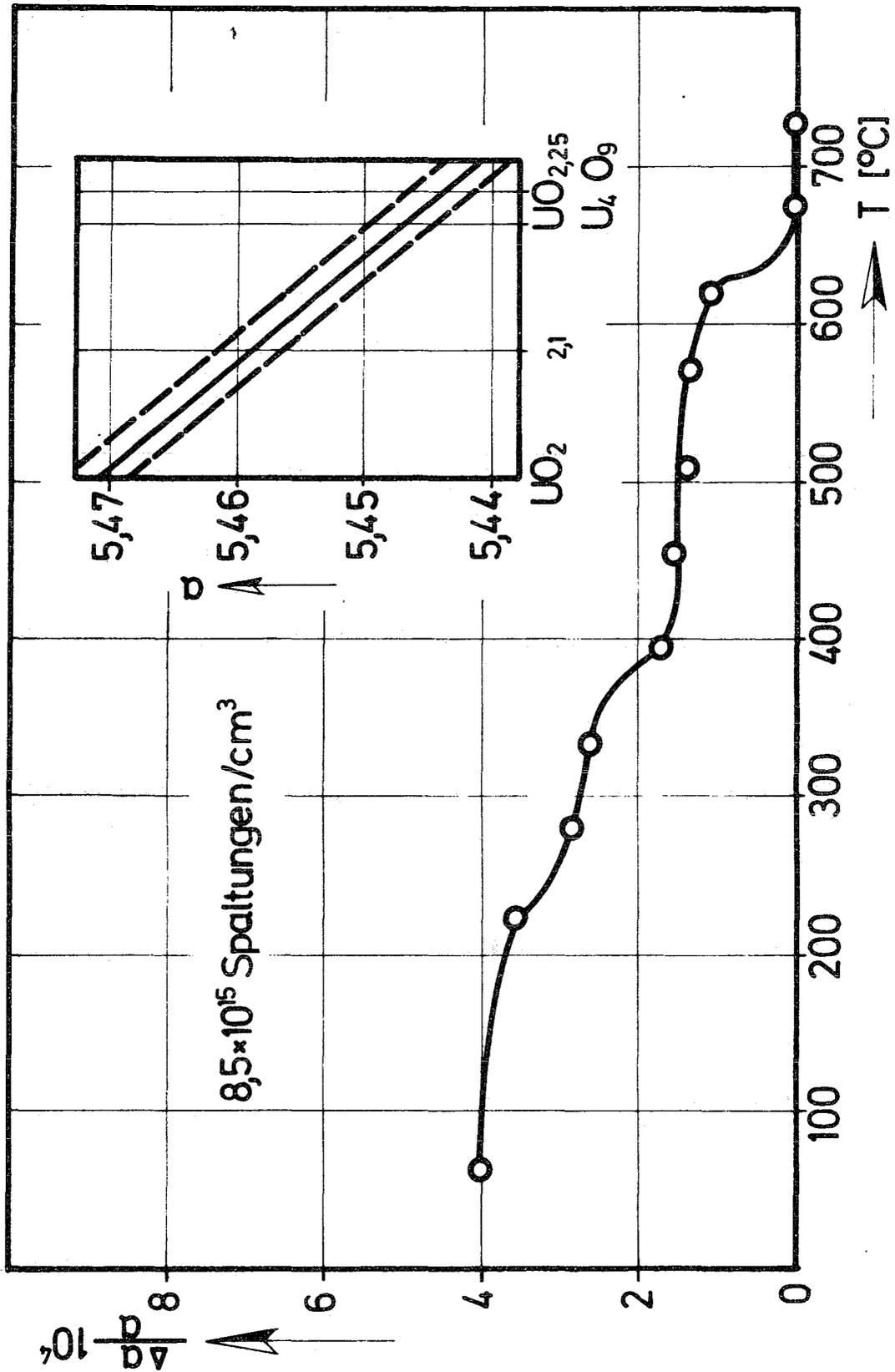


Abb. 14 Erholung der Gitterkonstanten von  $\text{UO}_2$  nach  $8,5 \cdot 10^{15}$  Spaltungen /  $\text{cm}^3$  [17] und Verlauf der Gitterkonstanten von  $\text{UO}_{2+x}$  in Abhängigkeit vom Sauerstoffüberschuß [21]

