

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

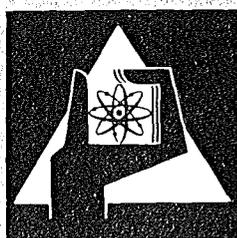
November 1973

KFK 1884

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

Kriech- und Erholungsvorgänge in Uran-Plutonium-Mischoxid

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

KFK 1884

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Schneller Brüter

Kriech- und Erholungsvorgänge in Uran-Plutonium-Mischoxid

von

D. Vollath

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

KURZFASSUNG

In dieser Arbeit werden Kriechversuche an Uran-Plutonium-Mischoxid beschrieben. Neben der Temperatur- und Spannungsabhängigkeit des stöchiometrischen Kriechens wird auch eine phänomenologische Deutung des Übergangskriechens gegeben. Für leicht unterstöchiometrisches Mischoxid wurde eine zweigliedrige Kriechformel gefunden. Die beiden Terme der Kriechformel enthalten die Spannungsexponenten 1 und 4,5. Diesen Spannungsexponenten sind die Aktivierungsenergien 117 und 175 kcal/mol zugeordnet.

Mit Hilfe von Erholungsversuchen war es möglich, diesen beiden Kriechtermen die Verformungsmechanismen Korngrenzenkriechen und Versetzungsklettern zuzuordnen. Weitere Ergebnisse aus den Erholungsversuchen waren Aussagen über die Wanderungsenergien von Sauerstoff- und Uranionen in Urandioxid verschiedener Stöchiometrie.

A B S T R A C T

Creep- and Recovery Phenomena in Uranium Plutonium Oxide Fuel

In this report creep experiment on uranium-plutonium mixed oxide are described. Besides the stress and temperature dependency of the steady state creep a phenomenological explanation of the transient creep behaviour is also given. For slightly hypostoichiometric uranium-plutonium-dioxide a two term creep formula is determined. In this formula the two stress exponents are 1 and 4.5. To these stress exponents activation energy values of 117 and 175 kcal/mol are adjoined.

With the aid of recovery measurements it is possible to adjoin to these two terms in the creep formula mechanisms of grain boundary creep and dislocation climbing. On the basis of the recovery measurements the activation energy of movement of oxygen and uranium ions in uranium dioxide of different stoichiometry is also evaluated.

I n h a l t

Einleitung

1. Kriechversuche

- 1.1 Experimenteller Aufbau
- 1.2 Durchführung der Kriechmessungen
- 1.3 Auswertung der Meßergebnisse
- 1.4 Charakterisierung der Proben
- 1.5 Struktur und Verformung der Proben
- 1.6 Übergangskriechen
- 1.7 Stationäres Kriechen

2. Erholungsversuche an abgeschrecktem und bestrahltem Urandioxid

- 2.1 Experimentelle Durchführung der Versuche
- 2.2 Experimentelle Ergebnisse an stöchiometrischem und unterstöchiometrischem Urandioxid
 - 2.2.1 Abgeschreckte Proben
 - 2.2.2 Bestrahlte Proben
 - 2.2.3 Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit im abgeschreckten bzw. bestrahlten und erholten Zustand
- 2.3 Experimentelle Ergebnisse an überstöchiometrischem Urandioxid
 - 2.3.1 Abgeschreckte Proben
 - 2.3.2 Bestrahlte Proben
- 2.4 Zuordnung der Erholungsstufen zu Wanderungsvorgängen
 - 2.4.1 Erholungsstufen zwischen 150 und 250 °C
 - 2.4.2 Erholungsstufen zwischen 350 und 450 °C
 - 2.4.3 Erholungsstufe um 600 °C bei überstöchiometrischen Proben
 - 2.4.4 Erholungsstufe um 600 °C bei bestrahlten stöchiometrischen Proben
 - 2.4.5 Erholungsstufen zwischen 700 °C und 800 °C
- 2.5 Folgerungen aus den Erholungsversuchen

3. Deutung der gemessenen Temperatur und Spannungsabhängigkeiten des Kriechens
 - 3.1 Kriechmechanismen
 - 3.2 Diffusion von Anionen und Kationen in UO_2 und $(U,Pu)O_2$
 - 3.2.1 Sauerstoffselbstdiffusion
 - 3.2.2 Uranselbstdiffusion
 - 3.3 Zur Deutung der Aktivierungsenergie und der Spannungsabhängigkeit des Kriechens

4. Schlußfolgerungen

Literatur

Abbildungen 1 bis 44

Einleitung

Einer der möglichen, die Lebensdauer eines Schnellbrüter-Brennstabes begrenzenden Effekte, ist die mechanische Wechselwirkung zwischen Brennstoff und Brennelementhülle zufolge des Schwellens und infolge von Leistungsänderungen des Brennstabes. Zur Berechnung dieser Effekte wurden eine Reihe von Computerprogrammen (SATURN, LIFE) entwickelt. Eine wesentliche Eingabegröße für diese Rechenprogramme sind die Kriechdaten für den Brennstoff.

Für $(U,Pu)O_2$ überwiegt unter Reaktorbedingungen im Temperaturbereich bis $1200^\circ C$ das bestrahlungsinduzierte Kriechen. Erst bei Temperaturen über etwa $1200^\circ C$ gewinnt das thermische Kriechen an Bedeutung. Wie die Messungen gezeigt haben, sind die thermischen Kriechgeschwindigkeiten über $1200^\circ C$ so hoch, daß sich im Brennstoff zufolge des Schwellens keine nennenswerten Spannungen aufbauen können. Aufgrund dieser Erkenntnis ist es nicht notwendig, in diesem Temperaturbereich eine Berechnung der Spannungen durchzuführen. Dies hat bei den Brennstab-Rechenprogrammen zur Entwicklung eines Zweizonenmodells geführt, bei dem angenommen wird, daß die Bereiche des Brennstoffes über etwa $1200^\circ C$ völlig plastisch sind. Daraus resultiert für diesen Bereich ein hydrostatischer Spannungszustand. Diese Verhältnisse ändern sich, wenn man Leistungsänderungen betrachtet. In diesem Falle treten vor allem bei Leistungssteigerungen infolge der ungleichmäßigen Wärmeausdehnung im Temperaturgradienten hohe Spannungen auf, die auch im Bereich hoher Temperaturen nicht sofort abgebaut werden und zu starken Hüllbelastungen führen können. Bei der modellmäßigen Behandlung solcher Leistungstransienten sind die thermischen Kriechdaten von großer Bedeutung. Die wichtigsten Daten der mechanischen Eigenschaften des oxidischen Kernbrennstoffes, wie sie in der Modelltheorie benötigt werden, wurden in einem früheren Bericht zusammengestellt [1].

Neben dem mehr technologischen Aspekt der Anwendung der Kriechdaten in der Modelltheorie zur Berechnung des Betriebsverhaltens eines Brennstabes ist der mehr auf der Grundlagenseite liegende Aspekt der Kriecheigenschaften schlechthin nicht zu übersehen. Da das Kriechen durch Diffusionsphänomene gesteuert wird, geben Kriechdaten einen Einblick in das Diffusionsverhalten von $(U,Pu)O_2$. Das ist besonders wichtig für das unterstöchiometrische Mischoxid, für das wegen der extrem kleinen Diffusionskoeffizienten in diesem Material noch keine entsprechenden Daten vorliegen. Um auch diese Seite

der Materialeigenschaften etwas zu beleuchten, wurden eine Reihe von Erholungsmessungen an abgeschrecktem und bestrahltem Urandioxid durchgeführt. Diese Arbeiten werden im zweiten Teil dieses Berichtes behandelt. Schließlich wird in einem dritten Teil noch der Versuch unternommen, die aus den beiden Meßverfahren gewonnenen Ergebnisse gemeinsam zu interpretieren und im Rahmen der bestehenden Theorien über die Kationendiffusion in Urandioxid zu deuten.

Eine Zusammenfassung des Literaturstandes auf dem Gebiet des Kriechens keramischer Kernbrennstoffe wurde erst kürzlich von M.S. Seltzer und Mitarbeitern [2] veröffentlicht. Daher wird ein Vergleich der Versuchsergebnisse mit Literaturwerten nur bei der Diskussion der Versuchsergebnisse durchgeführt.

1. Kriechversuche

1.1 Experimenteller Aufbau

Für die Durchführung der Kriechexperimente wurde der Druckversuch ausgewählt. Der Druckversuch wurde ursprünglich damit begründet, daß beim Druckversuch ähnlich wie in einem Brennstab der Brennstoff unter Druckspannungen steht. Diese einfache Annahme stimmt beim Anfahren eines Brennstabes nur für die zentralen Teile des Brennstoffes, da der äußere Bereich des Brennstoffes unter Zugspannungen steht. Beim Abkühlen eines Brennstabes stehen die zentralen Teile des Brennstoffes, deren mechanische Eigenschaften durch das thermische Kriechen bestimmt sind, unter Zugspannungen. Beim Druckversuch wiederum liegt in der Probe ein sehr komplizierter Spannungszustand vor, bei dem nur in einem Ausnahmefall in der Mittelachse reine Druckspannungen auftreten.

Der Temperaturbereich, in dem das thermische Kriechen für die Brennstab-Modelltheorie interessant ist, liegt im Bereich über 1200 °C. Die Maximaltemperatur, bei der Kriechversuchesinnvoll durchgeführt werden, ist durch den relativ hohen Dampfdruck der Oxide begrenzt. Sie liegt für Uranoxid bei 1800 °C und für gemischte Uran-Plutonium-Oxide bei etwa 1700 °C. Der Spannungsbereich, in dem Kriechversuche durchgeführt wurden, lag zwischen 0,5 und 6 kp/mm².

Die Druckkriechapparatur besteht aus einem wassergekühlten Kessel aus rostfreiem Edelstahl in dessen Innern sich die Heizeinrichtung und die senkrechten Druckstempel befinden (Abb. 1). Die Heizeinrichtung besteht aus einem Wolframgeflechtheizkörper, der von fünf Wolfram-Strahlblechen umgeben ist. Die Druckstempel bestehen aus Wolfram. Wolfram wurde wegen seiner hohen Festigkeit bei den hohen in Frage kommenden Temperaturen und nicht zuletzt auch wegen seiner guten Verträglichkeit mit Uran- bzw. Plutoniumdioxid gewählt [3,4]. Diese Wolframstempel sitzen über Zwischenstücken aus Molybdän in wassergekühlten Stahlstempeln. Diese Molybdänanteile wurden bei einem späteren Umbau der Anlage durch entsprechende Teile aus Certherm ersetzt. Wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit dieses Werkstoffes hatte dies eine Verringerung des Temperaturgradienten in der Probe zur Folge.

Die Abb. 2 zeigt den Verlauf der Temperatur der Probe in verschiedenen Höhen in der Probe und bei verschiedenen Temperaturen im Ofen bei Verwendung der Molybdänzwischenstücke. Diese Messungen wurden pyrometrisch an einer Urandioxid-Tablette durchgeführt, in die fünf Löcher mit einem Durchmesser von etwa 0,5 mm und einer Tiefe von 4,5 mm gebohrt waren. Die Geometrie dieser Löcher stellte sicher, daß man die gemessenen Temperaturen als Temperaturen eines schwarzen Körpers interpretieren durfte. Die Differenz zwischen der Ofentemperatur und der maximalen Probentemperatur ist durch die Verwendung eines Teilstrahlungs-pyrometers zu erklären. Der physikalische Grund für diese Abweichungen liegt in der nur unzureichend bekannten Absorption der verschiedenen Glasfenster, durch die die Probe mit dem Pyrometer beobachtet wurde. Dieser Fehler in der Absolutmessung schlägt sich jedoch kaum in den gemessenen Relativwerten nieder. Nach dem Umbau auf Certherm-Zwischenstücke war der Temperaturgradient mit den vorhandenen Einrichtungen nicht mehr eindeutig meßbar.

Der obere Stahlstempel ist axial verschiebbar. Über ihn wird die zur Verformung der Probe notwendige Kraft in den Ofen eingeleitet.

Zum Beladen des Ofens wird der Deckel mit dem daran hängenden Heizeinsatz hochgehoben. Die Probe kann dann durch eine seitliche, mit einer Tür verschließbaren Öffnung ausgewechselt werden. Die hier beschriebene Druckkriechapparatur befindet sich in einem Plutonium-

Handschuhkasten. Im Handschuhkasten befindet sich auch die Diffusionspumpe sowie alle Ventile und Meßfühler für das Vakuumsystem. Außerhalb des Handschuhkastens sind die Rotationspumpe für die Vakuumanlage sowie die Lastaufbringung angeordnet (Abb. 3). Die Lastaufbringung erfolgt mit Hilfe von Bleiziegeln. Diese einfache Art der Kraftaufbringung hat den Nachteil, daß die Kräfte nicht stufenlos verändert werden können. Dem steht aber der Vorteil der zeitlichen Konstanz gegenüber. Die aufgebrauchten Kräfte werden mit Hilfe eines Kraftmeßbügels kontrolliert.

Die Temperatur wird mit einem Wolfram-Rhenium-Thermoelement (W 3 Re/W 25 Re) gemessen. Die Temperaturregelung des Ofens erfolgt über einen PID-Regler, der mittels eines Thyristorsatzes die Ofenspannung regelt. Die Temperatur im beheizten Ofenraum kann mit dieser Art der Regelung auf etwa ± 1 °C konstant gehalten werden.

Während der Kriechversuche wird die Länge der Probe mit Hilfe eines Kathetometers gemessen. Dieses Meßgerät steht außerhalb des Plutonium-Handschuhkastens. Das Fernrohr des Kathetometers blickt durch optische Fenster im Handschuhkasten und im Druckkessel sowie durch entsprechend angeordnete Schlitze im Strahlschirmpaket und im Heizelement. Bei jeder Ablesung wird die Länge der Probe gemessen, wobei die obere und die untere Stempelkante als Fixpunkte dienen. Die Genauigkeit dieser Meßmethode liegt bei ± 2 µm. Bei dem späteren Umbau der Druckkriechapparatur wurde auch die in Abb. 4 dargestellte Vorrichtung zur kontinuierlichen Messung der Längenänderung der Probe eingebaut. Dabei wird die Position der beiden Druckstempel mit Hilfe senkrecht stehender Wolframstangen auf einen induktiven Wegaufnehmer übertragen. Dieser Wegaufnehmer befindet sich in einem außerhalb des Ofenraumes befindlichen und von diesem durch den wassergekühlten Kesselboden getrennten Topf. Da über die Wolframstangen erhebliche Wärmemengen zu dem Wegaufnehmer geleitet werden, ist die Verwendung eines temperaturbeständigen Wegaufnehmers erforderlich. Diese Art der Wegmessung ist etwa so genau wie mit dem Kathetometer, hat jedoch den Vorteil der kontinuierlichen Messung.

1.2 Durchführung der Kriechmessungen

Beim Druckkriechversuch wird nach dem Einsetzen des Tablettenprüflings in die Apparatur der Kessel evakuiert und nach Erreichen eines Druckes von etwa 10^{-5} Torr die Heizeinrichtung auf 1600°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurden die Tabletten etwa 12 Stunden entgast und nachgesintert. Nach Abschluß dieser Nachsinterphase stellte sich in der Probe ein Sauerstoff/Metall-Verhältnis von etwa 1,98 ein. Anschließend an das Nachsintern wurde die Probe belastet, womit der eigentliche Kriechversuch begann. Es wurden Lastwechselversuche bei konstanter Temperatur, Temperaturwechselversuche bei konstanter Last sowie eine neue Art von kombinierten Temperatur- und Lastwechselversuchen, bei denen bei fallender Temperatur die Last erhöht wird, durchgeführt.

In den Kriechversuchen, wie sie beispielsweise in Abb. 5 dargestellt sind, ist deutlich ein instationärer Übergangskriechbereich sowie ein stationärer Kriechbereich zu erkennen. Während des Kriechversuches wurde eine tonnenförmige Verformung der ursprünglich zylindrischen Prüflinge beobachtet.

1.3 Auswertung der Meßergebnisse

Zur Auswertung der Meßergebnisse wird in dieser Arbeit grundsätzlich die vorgenannte "wahre" Verformung

$$\epsilon = \int_l^{l_0} \frac{dx}{x} = \ln \frac{l_0}{l}$$

herangezogen. In dieser Formel sind

$$\begin{aligned} \epsilon &= \text{Verformung} \\ l_0 &= \text{Ausgangslänge der Probe} \\ l &= \text{aktuelle Länge der Probe} \end{aligned}$$

Während der Verformung wird die Probe kürzer, ihr Querschnitt wird größer. Diese Erscheinung, die zu einer Verminderung der Spannung führt, muß bei der Auswertung berücksichtigt werden. Man kann entweder

diese Querschnittsveränderung, die ja mit einer Spannungsänderung verbunden ist, zur Bestimmung der Spannungsabhängigkeit des Kriechens benützen [5] oder man rechnet die Kriechbeträge auf konstante Spannung um [6]. Dabei werden korrigierte Kriechverformungen ϵ_K berechnet, die aufgetreten wären, wenn sich der Querschnitt der Probe nicht verändert hätte.

Nimmt man einen inkompressiblen Körper an, so ist die aktuelle Spannung σ bei der Länge l der Probe

$$\sigma = \sigma_0 \frac{l}{l_0}$$

wobei

$$\sigma_0 = \frac{P}{F_0}$$

ist.

P = aufgebrachte Last

F_0 = Probenquerschnitt zu Beginn des Versuchs.

Eine im Druckversuch auftretende Längenänderung dx wäre größer, wenn die Spannung nicht infolge der Verformung abgenommen hätte. Unter Benützung eines Potenzgesetzes für die Spannungsabhängigkeit des Kriechens ($\dot{\epsilon} \sim \sigma^n$) erhält man für das auf konstante Spannung korrigierte Längendifferential dx_K

$$dx_K = \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} dx = \left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right)^n dl = \left(\frac{l_0}{l}\right)^n dx$$

$\dot{\epsilon}_0$ = Kriechgeschwindigkeit bei der Spannung σ_0

$\dot{\epsilon}$ = Kriechgeschwindigkeit bei der Spannung σ

Die korrigierte Kriechverformung ϵ_K erhält man dann durch Integration

$$\epsilon_K = \int_l^{l_0} \frac{dx_K}{x} = l_0^n \int_l^{l_0} \frac{dx}{x^{n+1}} = \frac{1}{n} \left[\left(\frac{l_0}{l}\right)^n - 1 \right]$$

In der folgenden Tabelle 1 ist ein Anwendungsbeispiel für die Spannungsexponenten $n = 1, 2, 3, 4, 5$ angegeben. Die Rechnung wurde unter der Annahme einer Ausgangslänge l_0 von 1 cm und den während eines Versuches abgelesenen Längen von 0,95 cm und 0,90 cm durchgeführt. Als Zeitdifferenz zwischen den beiden Ablesungen wurden 1000 sec angenommen.

Tabelle 1 Einfluß verschiedener Spannungsexponenten auf die korrigierte Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_K$
 $l_0 = 1,0 \text{ cm}, \Delta t = 1000 \text{ sec}$

l	0,95	0,90	
n	ϵ_K	ϵ_K	$\dot{\epsilon}_K$
1	0,0526	0,111	$5,85 \cdot 10^{-5}$
2	0,0540	0,117	$6,23 \cdot 10^{-5}$
3	0,0545	0,124	$6,85 \cdot 10^{-5}$
4	0,0569	0,131	$7,41 \cdot 10^{-5}$
5	0,0585	0,139	$8,02 \cdot 10^{-5}$
unkorrigierte Werte	0,0513	0,105	$5,41 \cdot 10^{-5}$

Wie man an diesem einfachen Beispiel sieht, bekommt man bereits bei der angegebenen Verformung von etwa 5 % einen deutlichen Fehler bei der Auswertung eines Kriechversuches, wenn diese Korrektur nicht berücksichtigt wird. Die Tabelle 1 zeigt aber auch gleichzeitig den Nachteil dieses Korrekturverfahrens auf; man sieht nämlich, daß eine erfolgreiche Korrektur nur bei genauer Kenntnis des Spannungsexponenten möglich ist. Aus diesem Grunde wurde das im folgenden beschriebene Auswerteverfahren entwickelt [7], das diesen Nachteil nicht besitzt und vor allem den Vorteil hat, daß es für den Einsatz einer digitalen programmierbaren Rechenmaschine geeignet ist.

Dieses Auswerteverfahren geht davon aus, daß ein Körper der Länge l_0 durch Druckspannungen verformt wird, wobei der Einfluß zusätzlich auftretender Radial- und Tangentialspannungen vernachlässigt wird.

Zur Zeit t hat der Körper die aktuelle Länge ℓ . Betrachten wir nun eine Scheibe der Stärke dx in der Höhe x , so ist die Geschwindigkeit der beiden Begrenzungsflächen dieser Scheibe gegeneinander

$$\frac{du}{dt} = \dot{\epsilon}_L(x) dx.$$

du = Verschiebungsdifferential

dt = Zeitdifferential

$\dot{\epsilon}_L(x)$, die lokale Verformungsgeschwindigkeit in der Höhe x ist ihrerseits eine Funktion der Spannung σ und der lokalen Temperatur $T(x)$:

$$\epsilon_L = \dot{\epsilon}_L(\sigma, T(x))$$

Nimmt man die Probe als inkompressibel an, so gilt für die Spannung in Abhängigkeit von der aktuellen Probenlänge, bei Vernachlässigung der Tonnenbildung

$$\sigma = \frac{P}{F} = \frac{P}{V} \cdot \ell$$

In dieser Formel ist P die aufgebrachte Kraft, F die Querschnittsfläche und V das Volumen der Probe.

Diese Annahme ist beim Druckversuch bis zu einer Verformung von etwa 40 % zulässig. Bei größeren Verformungen muß man entweder größere Fehler in Kauf nehmen oder aber auf ein genaueres Auswerteverfahren übergehen [8], das die Tonnenbildung des Prüflings mitberücksichtigt.

Die mittlere Verformungsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_m$ der Probe ist

$$\dot{\epsilon}_m = \frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} \dot{\epsilon}_L(x) dx \quad (1)$$

Benützt man wieder die "wahren" Verformungen, setzt die Gesamtverformung der Summe der lokalen Verformungen gleich und differenziert nach der Zeit, so erhält man

$$\dot{\epsilon}_m = \frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} \dot{\epsilon}_L(x) dx = \frac{d}{dt} \int_0^{\ell} \frac{dx}{x} = -\frac{1}{\ell} \frac{d\ell}{dt}$$

Das ist eine Differentialgleichung in ℓ und t , die durch Trennung der Variablen gelöst werden kann. Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung ist durch den Ausdruck

$$\int_{L_1}^{L_2} \frac{d\ell}{\int_0^{\ell} \dot{\epsilon}_L(x) dx} = - \int_{t_1}^{t_2} dt = t_1 - t_2 \quad (2)$$

gegeben. In dieser Formel sind L_1 und t_1 bzw. L_2 und t_2 die Längen und die Zeiten zweier aufeinanderfolgender Meßpunkte. Hängt die Kriechgeschwindigkeit nicht von der Höhe x in der Probe ab, liegt also kein Temperaturgradient in der Probe vor, so vereinfacht sich die Formel (2) zu

$$\int_{L_1}^{L_2} \frac{d\ell}{\ell \cdot \dot{\epsilon}} = t_1 - t_2 \quad (3)$$

In den meisten Fällen wird es notwendig sein, die Integrale in den Formeln (2) und (3) numerisch zu integrieren. In diesen beiden Formeln muß in $\dot{\epsilon}$ die Spannung als Funktion der Probenlänge eingesetzt werden.

Wertet man einen Kriechversuch nach diesem Verfahren aus, so hat man eine Reihe von Längenmessungen der Probe mit den dazugehörigen Zeitpunkten der Ablesung sowie die aufgebrachten Temperaturen und Lasten vorliegen. Zusätzlich kann noch die Temperatur der Probe als Funktion der Probenhöhe $T = T(x)$ vorliegen. Aus der Reihe von N Ablesungen, die während eines Versuches vorgenommen wurden, seien die i -te und die $i-1$. Ablesung herausgegriffen. Die Auswertung soll nun z.B. nach dem Kriechgesetz

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \sigma^n \cdot e^{-Q/RT}$$

erfolgen, welches im Nenner des Integrals auf der linken Seite in Gleichung (2) und (3) einzusetzen ist.

Die Größen, die uns die Rechnung liefern soll, sind die Konstanten A, n und Q. Zur Bestimmung von Q muß man noch mindestens einen Temperaturwechsel während des Versuches ausführen. Es ist bei Benützung dieser Formel nicht empfehlenswert, die Aktivierungsenergie mit Hilfe des Temperaturgradienten bestimmen zu wollen, da dies eine exakte Spannungsanalyse in der Probe voraussetzen würde.

Man hat nun N-Meßwerte (Ablesungen), aus denen man drei Konstanten bestimmen will. Da die Anzahl der Meßwerte im allgemeinen deutlich größer sein wird als die Zahl der zu bestimmenden Konstanten, eignen sich Kriechversuche besonders gut zur Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate.

Mit Hilfe des Integrals (2), das numerisch zwischen den Längen L_i und L_{i-1} integriert wird, berechnet man sich eine Zeitdifferenz $t_i - t_{i-1}$. Diese so berechnete Zeitdifferenz wird mit der gemessenen Zeitdifferenz zwischen dem i-ten und dem i-1. Meßpunkt verglichen. Nun kann man mit Hilfe eines der numerischen Standardverfahrens die Summe der Quadrate zwischen den gerechneten und den gemessenen Zeitdifferenzen minimalisieren. Als Ergebnis dieser Anpassung erhält man die gesuchten Kriechkonstanten.

Das hier beschriebene Verfahren hat nun den Vorteil, daß alle Meßpunkte gleichzeitig bei der Rechnung berücksichtigt werden. Es werden also bei einem Spannungs- oder Temperaturwechselversuch alle Teilversuche bei den verschiedenen Spannungen bzw. Temperaturen gleichzeitig in die Rechnung einbezogen und nicht für jeden Teilversuch getrennt die Kriechgeschwindigkeiten berechnet und dann in einem zweiten Schritt aus den Kriechgeschwindigkeiten die Kriechparameter bestimmt. Dieser Aufbau der Auswertung ermöglicht eine neue Klasse von Kriechversuchen, bei denen Spannung und Temperatur gleichzeitig geändert werden. Erhöht man bei einem solchen Versuch mit fallender Temperatur die Spannung, so ist es möglich, die Versuchsparameter so zu wählen, daß man immer in einem meßtechnisch günstigen Bereich der Kriechgeschwindigkeiten bleibt. Ein so konzipierter Versuch hat, da er auf die Auswertung mit Hilfe einer Rechenmaschine zugeschnitten ist, den Nachteil, daß man ihn nicht graphisch anschaulich darstellen kann, wie dies z.B. bei einem Temperaturwechselversuch möglich ist. Ein weiterer großer Vorteil des hier beschriebenen Auswerte-Verfahrens ist, daß auch instationäre Vorgänge in die Auswertung miteinbezogen werden können.

Will man z.B. bei einem Temperatur- oder Lastwechselfersuch einen graphischen Vergleich zwischen den mit Hilfe dieses Auswerteverfahrens berechneten Kriechparameter ermittelten Kriechgeschwindigkeiten und den gemessenen Werten haben (z.B. Arrhenius-Auftragung bei einem Temperaturwechselfersuch), so ist es notwendig, die gemessenen Verformungsgeschwindigkeiten zu korrigieren. Dazu ist es notwendig, die Kriechgeschwindigkeit zu berechnen, die auftreten würde, wenn in der Probe kein Temperaturgradient und kein veränderlicher Querschnitt vorhanden wäre.

Die korrigierte, auf die Spannung σ_0 und die Temperatur T_0 bezogene Kriechgeschwindigkeit zwischen der i -ten und der $i+1$. Ablesung erhält man aus

$$\dot{\epsilon}_i \text{ korr} = \frac{d}{dt} \int_{L_i}^{L_{i+1}} \frac{\dot{\epsilon}_0(\sigma_0, T_0)}{l \cdot \dot{\epsilon}_m} d l$$

Setzt man für $\dot{\epsilon}_m$ die Formel (1) ein, so erhält man

$$\dot{\epsilon}_i \text{ korr} = \frac{\dot{\epsilon}(\sigma_0, T_0)}{t_{i+1} - t_1} \int_{L_i}^{L_{i+1}} \frac{d l}{\int_0^l \dot{\epsilon}_L(x) dx} \quad (4)$$

Die mittlere korrigierte Kriechgeschwindigkeit erhält man dann durch eine Mittelung über alle korrigierten Kriechgeschwindigkeiten eines Teilversuches.

Als praktisches Anwendungsbeispiel sei in Abb. 6 die Auswertung eines Druckkriechversuches an UO_2 - PuO_2 gezeigt. Dabei handelt es sich um einen Versuch, bei dem im Temperaturbereich zwischen 1700 und 1200 °C acht Temperaturwechsel vorgenommen wurden. Für die Auswertung wurden 136 Meßwertepaare von Probenlänge und Zeit benützt. In Abb. 6 sind nun die aus den Messungen ermittelten und die nach Formel (4) korrigierten Kriechgeschwindigkeiten eingetragen. Die Messungen begannen bei der höchsten und endeten bei der tiefsten Temperatur. Man sieht deutlich, wie mit fortschreitender Verformung der Probe die Differenz zwischen der gemessenen und der korrigierten Kurve größer wird. Da für die Auswertung die Existenz zweier unabhängiger Kriechmechanismen mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie und verschiedenen Spannungsexponenten angenommen wurde, liegen auch die korrigierten Werte nicht auf einer Geraden.

1.4 Charakterisierung der Proben

Für die Durchführung der Kriechversuche standen zwei Probenserien zur Verfügung. Während die Proben der Serie A Tabletten aus den Fertigungschargen für die FR 2-Kapselversuchsgruppe 5a⁺ waren, wurden die Tabletten der Serie B speziell für die Kriechuntersuchungen hergestellt. Die Tabletten beider Herstellungsserien hatten einen nominalen Plutoniumoxidgehalt von 20 %. Die Tabletten wurden aus einem Pulver, in dem die beiden Komponenten UO_2 und PuO_2 mechanisch gemischt vorlagen, gepreßt und gesintert. In Tabelle 2 sind die charakteristischen Daten dieser beiden Tablettenarten zusammengestellt.

Tabelle 2 Charakterisierung des Probenmaterials

Probenserie	A	B
Zusammensetzung	80,5 % UO_2 , 19,5 % PuO_2	80,6 % UO_2 , 19,4 % PuO_2
Herstellung	mechanisch gemischt, gepreßt und gesintert	
Durchmesser	6,1 mm	5,3 mm
Höhe	6,6 mm	10,5 mm
Dichte	93 - 95 % th.D.	95 - 96 % th.D.
Korngröße	10 μm^2	10 μm^2

Die Tabletten sind nach der Herstellung nicht "ausgesintert", d.h. daß bei weiteren Glühungen die Dichte der Tabletten noch zunehmen könnte. Diese Dichtezunahme war auch mit einem Korngrößenwachstum verbunden. Während der Kriechversuche wurde ebenfalls ein Kornwachstum beobachtet, jedoch ist dieses deutlich von dem rein thermischen Kornwachstum zu unterscheiden. Abb. 7 zeigt das Gefüge der UO_2 - PuO_2 -Tabletten im Anlieferungszustand. Um die Tabletten in einem thermisch stabilen und reproduzierbaren Zustand überzuführen, wurden die Proben vor Beginn eines Versuches in der Druckkriechanlage bei 1600 °C zwölf Stunden im Hochvakuum ($p < 10^{-5}$ Torr) ausgeheizt. Nach dieser Glühbehandlung hatten die Tabletten ein Sauerstoff/Metall-Verhältnis von etwa 1,98. Trotz dieser sehr langen Glühzeit war der Mischkristallanteil auch nach der Glühbehandlung verschwindend klein. Wie in einer früheren Arbeit [9] über die Mischkristallbildung beim Sintern von mechanisch gemischten UO_2 - PuO_2 -Pulvern gezeigt wurde, verbleiben selbst

⁺) Bestrahlungsversuch zur Untersuchung des Einflusses der Porosität auf das Betriebsverhalten eines Brennstabes.

nach 32 Stunden Sinterzeit bei 1600°C noch immer reine UO₂- und PuO₂-Teilchen in der Matrix. Die Abb. 8 zeigt die α -Autoradiografie einer Kriechprobe in 280-facher Vergrößerung. Man sieht, daß selbst nach einem ausgedehnten Kriechversuch bei 1600 °C die beiden Komponenten noch immer getrennt nachzuweisen sind. (In diesem Bild weisen die dunklen Punkte auf den Einschlag eines α -Teilchens hin. Die dunklen Bezirke des Bildes entsprechen also einem plutoniumreichen Gebiet der Probe.)

1.5 Struktur und Verformung der Proben

Die Abb. 7 zeigt das Gefüge der Proben im Anlieferungszustand. In dieser Aufnahme sieht man deutlich eine inhomogene Verteilung des Plutoniumoxides in der Matrix. Das Plutoniumoxid ist bei dieser Aufnahme nicht angeätzt, es ist also weiß geblieben. Die Abb. 9a zeigt die Makroaufnahme eines Längsschliffes einer um etwa 50 % verformten Probe. In dieser Aufnahme sind die Druckkegel deutlich als hellere Bereiche vom Rest der Probe abgehoben. Die stärkere Reflexion, die zu dem helleren Erscheinungsbild der beiden Druckkegel führt, ist auf die höhere Dichte dieses Probenbereiches zurückzuführen. Die Abb. 9b, c und d zeigen Details dieser Probe in 200-facher Vergrößerung. Vor der Anfertigung dieser Aufnahmen wurde eine Korngrenzenätzung der Probe vorgenommen. Die Abb. 9b zeigt eine Ausschnittsvergrößerung vom Rand der Probe. Aus dieser Aufnahme wurde eine Korngröße von 86 μm^2 ermittelt. Noch gröber ist das Korn in der Mitte der Probe (Stelle B) wo eine Korngröße von 106 μm^2 gefunden wurde. Das stärkste Kornwachstum hat an der Stelle C im Druckkegel stattgefunden. Im Druckkegel wurde eine Korngröße von 134 μm^2 gemessen. Diese ungleichmäßige Verteilung der Korngröße in den Proben nach dem Kriechversuch macht es unmöglich, mit dem vorliegenden Probenmaterial die Korngrößenabhängigkeit des Kriechens zu bestimmen.

Sehr ungleichmäßig ist auch die Verteilung der Porosität in der Probe nach einem Kriechversuch. Die Abb. 10 zeigt Strukturen in einer UO₂-PuO₂-Probe, die bei 1600 °C 60 % verformt wurde. Die schon in der Übersichtsaufnahme der Abb. 9 erkennbaren Dichteunterschiede sollen in den Abb. 10b, c, d und e noch einmal deutlich dargestellt

werden. Abb.10a ist eine Skizze einer verformten Probe in der die Stellen eingetragen sind, an denen die Aufnahmen A, B, C, D gemacht wurden. Diese Probe wurde so geätzt, daß man die Verteilung der Porosität gut erkennen kann. Die angeätzten, strukturierten Bereiche sind UO_2 der Rest der Probe ist PuO_2 oder plutoniumreicher Mischkristall. Die Stelle A im Druckkegel zeigt nur eine geringe Porosität, die in abgerundeten Poren vorliegt. Die Bildfolge B, C, D zeigt die Strukturen der Probe von innen nach außen. Wir sehen an der Stelle B größere Porosität als im Druckkegel. Die Porosität wird jedoch beim Übergang zu den Stellen C und D immer noch größer. Besonders bei den Bildern C und D fällt auf, daß die Poren nicht mehr so abgerundet sind wie im Druckkegel, sondern etwa wie aufgerissene Korngrenzen aussehen.

Die hier aufgeführten metallografisch gefundenen Inhomogenitäten in den verformten Proben lassen sich recht gut mit der Spannungsverteilung in den Kriechproben erklären. Legt man die experimentellen Arbeiten von Mc Evan und Hayashi [10] zugrunde, die einen engen Zusammenhang von Kornwachstum und Spannungsgradienten gefunden haben, läßt sich die Korngrößenverteilung in den verformten Proben gut erklären. Nach diesen experimentellen Ergebnissen tritt in UO_2 bei Vorliegen eines Spannungsgradienten wesentlich verstärktes Kornwachstum auf. Im Bereich der Druckkegel einer im Druckversuch verformten Probe wurden von Vater und Nebe [11] in einer grundsätzlichen Studie über den Druckversuch sehr starke Spannungsgradienten nachgewiesen. Mit den Ergebnissen dieser beiden grundsätzlichen Arbeiten kann man also die an den verformten Proben metallografisch gefundenen Korngrößenverteilungen gut erklären. Auch die Porositätsverteilung in den verformten Proben läßt sich über die Spannungsverteilung in einer Druckprobe erklären. Abb.11 zeigt die Verteilung der Radialspannung σ_n und der Normalspannung σ_1 in der Mittelebene einer Probe unter Druckbelastung, wie sie von Reicherter [8] angegeben wurde. Diesem Bild, das für die beiden Fälle eines Verhältnisses von Probendurchmesser d zu Probenhöhe h größer und kleiner 1 gezeichnet ist, kann man entnehmen, daß in den Tabletten große Bereiche vorliegen, in denen die Radialspannung eine Zugspannung ist. Da nach Siebel und Schweigerer [12] Radial- und Tangentialspannung gleich sind, herrschen in diesem Bereich der Probe auch tangentiale Zug-

spannungen. Diese radialen und tangentialen Zugspannungen wurden von Reicherter [8] durch das radiale Aufreißen geschichteter Druckproben experimentell nachgewiesen. Bei keramischem Material führen Zugspannungen zu einem Aufreißen von Korngrenzen und damit auch zu einer Vergrößerung des Porenvolumens, was in Abb.10 deutlich zu sehen ist. Im Bereich der Druckkegel herrschen reine Druckspannungen [13]. Man kann daher in diesem Bereich der Proben eine Verdichtung durch Heißpressen erwarten, wie sie auch gefunden wurde.

1.6 Übergangskriechen

Betrachtet man die in Abb. 5 dargestellten Kriechkurven, so findet man einen deutlich ausgeprägten Bereich, in dem instationäre Kriechvorgänge stattfinden. Erst im Bereich von etwa 15 bis 25 % Verformung findet man den Übergang zum stationären Kriechen. Betrachtet man nun einen Bereich bis maximal 6 % Verformung, so kann man den Eindruck gewinnen, daß außer den Vorgängen, die mit der Einebnung der Proben und der Stempeloberfläche verbunden sind und zu scheinbaren Verformungen von maximal 1 % führen, keine instationären Kriechvorgänge auftreten. Dieser Eindruck verschwindet, wenn man die gesamte Kriechkurve betrachtet. Aus diesem Grunde sollte man Ergebnisse aus Kriechversuchen an oxidischen Kernbrennstoffen dann mit Zurückhaltung betrachten, wenn sie nur durch geringe Verformungen der Proben ermittelt wurden und nicht auch gleichzeitig die thermische Stabilität des Probenmaterials nachgewiesen wird.

Um einen ersten Einblick in die Vorgänge im primären Kriechbereich zu bekommen, wurde der folgende Versuch durchgeführt: Es wurden zwei Proben aus derselben Herstellungsladung bei einer Temperatur von 1600 °C und einer Spannung von 2,27 kp/mm² einem Kriechversuch unterworfen. Während die Probe A vor dem Kriechversuch 65 Stunden im Hochvakuum geglüht wurde, wurde die Probe B ohne weitere Vorbehandlung verwendet. Wie die Abb.12 zeigt, ist die Verformung der Probe A (Kurve A 1) im primären Kriechbereich wesentlich kleiner als die der Probe B. Nach einem 8 Stunden andauernden Kriechversuch wurde die Probe A entlastet und anschließend 16 Stunden bei 1600 °C geglüht. Nach dieser Glühung wurde erneut ein Kriechversuch

unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Dieser Wechsel von 8 Stunden Kriechen und 16 Stunden Erholungsglühung wurde insgesamt viermal durchgeführt. Das Ergebnis dieses Versuches sind die Kurven A1, A2, A3 und A4 in Abb. 12. Neben der schon vorher erwähnten drastischen Verminderung der Kriechverformung im primären Kriechbereich zufolge der Langzeitglühung vor Beginn des Versuches fällt auf, daß dieser Verformungsanteil zu den Versuchen A2 und A3 hin deutlich kleiner wird, während der Unterschied zwischen den Versuchen A3 und A4 nun sehr gering ist. Der Unterschied zwischen den Versuchen A3 und A4 ist in der Größenordnung wie man ihn wegen der Verminderung der Spannung zufolge der Längenänderung erwartet hätte.

Um zu klären, ob und in welchem Ausmaß thermisches Kornwachstum an diesen Übergangskriechphänomenen beteiligt ist, wurden eine Reihe weiterer Versuche durchgeführt. Die Abb. 13 zeigt die Kriechkurven von drei Proben, die bei 1600 °C einer Kriechverformung unterworfen wurden. Die angewandten Spannungen waren 95, 190 und 286 kp/cm². Vor dem Kriechversuch wurden die Proben zwei Stunden bei 1600 °C ausgeheizt (nachgesintert). Wie man sieht, steigt der Verformungsanteil im Bereich des Übergangskriechens mit der angelegten Spannung nur schwach an. Einen tieferen Einblick in das Verhalten bekommt man, wenn man die Kriechkurven von zwei Proben mit unterschiedlicher thermischer Vorbehandlung vergleicht. In Abb. 14 sind Kriechkurven, die bei einer Temperatur von 1600 °C und einer Spannung von 237 kp/cm² aufgenommen wurden, dargestellt. Die Probe B 20 wurde vor dem Kriechversuch bei 1600 °C zwei Stunden gesintert, während die Probe B 15 bei 1800 °C 48 Stunden und bei 1600 °C 12 Stunden nachgesintert wurde. Man sieht deutlich, daß die Verformung im Bereich des Übergangskriechens bei der letzteren Probe um etwa eine Größenordnung kleiner ist. Es liegt hier also ein extrem starker Einfluß der Sinterbedingungen vor.

Es ist zu überlegen, ob man diese Erscheinung nicht zur Charakterisierung des Sinterzustandes einer Brennstofftablette bei der Brennstabspezifikation heranziehen sollte. Aus den Messungen bezüglich des Übergangskriechens bei niederen Spannungen geht eindeutig hervor, daß das mechanische Verhalten der Tabletten extrem stark von den Herstellungsbedingungen abhängt. Es eröffnet sich somit eine relativ schnelle Methode zur Überprüfung des Sinterzustandes gesinteter Tabletten.

Die folgenden Abb. 15 und 16 geben einen Hinweis auf die Mechanismen, die im Bereich des Übergangskriechens wirksam sind. Die Abb. 15 zeigt die Kriechkurven einer Probe, die bei 1600 °C bei einer Spannung von 95,5 kp/cm² verformt wurde (Nachsinterung 1600 °C, 2 Stunden). Nach Abschluß des Kriechversuches wurde die Probe entlastet und nach einer 12-stündigen Erholungsglühung erneut unter den gleichen Bedingungen verformt. Bei diesem zweiten Teilversuch war kein primärer Kriechbereich beobachtet worden. Bei dieser Probe ist das Übergangskriechen auf Kornwachstum zurückzuführen. Etwas anders liegen die Verhältnisse in Abb. 16. Bei Probe B 13 wurde nach einer ausgedehnten Nachsinterung (1800 °C, 48 Stunden; 1600 °C, 12 Stunden) bei 1600 °C mit einer Spannung von 438 kp/cm² verformt. Nach dieser ausgedehnten Nachsinterung war mit Sicherheit kein thermisches Kornwachstum zu erwarten. Trotzdem findet man bei dem ersten Teilversuch einen großen Verformungsanteil im primären Kriechbereich. Auch nach zweimaligem Entlasten und Erholen ist im dritten Teilversuch noch immer ein primärer Kriechbereich festzustellen. Dieser ist jetzt ein echter primärer Kriechbereich infolge des Aufbaus eines Versetzungsnetzwerkes. Der erhöhte Verformungsanteil im ersten Teilversuch ist auf ein spannungsinduziertes Kornwachstum zurückzuführen.

Im primären Kriechbereich laufen nach den aufgeführten experimentellen Ergebnissen folgende Vorgänge ab:

1. Echtes primäres Kriechen zufolge des Aufbaus eines Versetzungsnetzwerkes (Kurve A3 und A4 in Abb. 12, 3. Teilversuch in Abb. 16).
2. Verzögerung des Kriechens zufolge spannungsinduzierten Kornwachstums (Kurve A1 und A2 in Abb. 12, Versuch B 15 in Abb. 14 und 1. Teilversuch in Abb. 16).
3. Verzögerung des Kriechens infolge thermischen Kornwachstums. Dieser Mechanismus kann jedoch durch entsprechende Langzeitglühungen ausgeschaltet werden (Vergleich der Kurven B und A 1 in Abb. 12, Vergleich Versuch B 20 und B 15 in Abb. 14).

Die Annahme eines Kornwachstums während des Kriechversuches wurde bereits in Abb. 9 metallographisch belegt. Da beim Kriechen von oxidischen Kernbrennstoffen ein Verformungsmechanismus mitwirkt, der

stark von der Korngröße abhängt, hat ein Kornwachstum eine verzögernde Wirkung auf das Kriechen. Daher führt das Kornwachstum während des Kriechens zu Kriechkurven, aus denen eine zeitabhängige Kriechgeschwindigkeit ermittelt werden kann.

Die hier angegebene Deutung des Übergangskriechens deckt sich nicht völlig mit der Deutung, die von Assmann [14] gegeben wurde, obwohl bei beiden Arbeiten zum Teil Proben der gleichen Fertigungscharge verwendet wurde und auch zum Teil der gleiche Spannungs- und Temperaturbereich untersucht wurde. In der zitierten Arbeit wird das Auftreten eines primären Kriechbereiches ausschließlich mit Hilfe der Versetzungskinetik erklärt, während in der vorliegenden Arbeit nachgewiesen wurde, daß bei dem verwendeten Probenmaterial das Kornwachstum der entscheidende Faktor bei der Ausbildung des Übergangskriechbereiches ist.

1.7 Stationäres Kriechen

Die Kriechversuche wurden im stationären Kriechbereich mit Hilfe eines Rechenprogrammes, das auf den unter Punkt 1.3 beschriebenen Grundsätzen basiert, ausgewertet.

Um einen ersten Überblick über die anzuwendenden Kriechgesetze und die Startwerte für die Näherungsrechnung zu bekommen, wurden zuerst einige graphische Versuchsauswertungen durchgeführt [15]. Dabei wurde in einem mittleren Spannungsbereich gefunden, daß sich die Spannungsabhängigkeit des Kriechens durch einen exponentiellen Ansatz gut beschreiben läßt. Dies ist in Abb. 17 in Form einer Gegenüberstellung dargestellt. In der linken Bildhälfte ist für einen Lastwechselversuch der Logarithmus der Kriechgeschwindigkeit gegen den Logarithmus der Spannung aufgetragen. Würde im vorliegenden Fall ein Potenzgesetz für die Spannungsabhängigkeit des Kriechens gültig sein, so wäre in dieser Auftragung eine Gerade zu erwarten. Die Meßpunkte ließen sich aber nur mit zwei Geraden, die den Spannungsexponenten 1,3 und 2,5 zuzuordnen sind, verbinden. Trägt man jedoch den Logarithmus der Kriechgeschwindigkeiten des gleichen Experimentes gegen die Spannung auf, so kann man durch die Meßpunkte recht gut eine Gerade legen. Dies führt zu einer exponentiellen Abhängigkeit

der Kriechgeschwindigkeiten von der Spannung. Dehnt man jedoch die Messungen weiter gegen höhere und niedrigere Spannungen aus, so erkennt man, daß dieser Ansatz nicht korrekt ist. Es wurde dann zur Auswertung der Kriechgesetze ein Potenzansatz für die Spannungsabhängigkeit angenommen. Wertet man die Kriechversuche mit dem Kriechgesetz

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n e^{-Q/RT}$$

aus, so erhält man "mittlere" Spannungsexponenten und Aktivierungsenergien, die während eines Versuches vorlagen. Setzt man ein Kriechgesetz an, das die Summe zweier Potenzgesetze enthält, so findet man Spannungsexponenten und Aktivierungsenergien, die vom jeweiligen Versuch weitgehend unabhängig sind. Ein Beispiel für eine solche Auswertung der Kriechversuche wurde bereits in Abb. 6 gegeben.

Die folgende Tabelle 3 gibt einige gefundene mittlere Spannungsexponenten und Aktivierungsenergien wieder [16]. Die Versuche sind nach fallender Spannung und Temperatur geordnet.

Tabelle 3 Mittlere Aktivierungsenergien und Spannungsexponenten für Kriechversuche an UO_2 - PuO_2

Q (koal/mol)	n
150	3,51
152	3,46
139	2,90
129	2,79
125	1,54
121	1,52
120	1,14

In dieser Tabelle fällt auf, daß die Aktivierungsenergie bei steigendem Spannungsexponenten ebenfalls kräftig ansteigt. Man erkennt hier deutlich den zuerst von Bohaboy et al. [17] angegebenen Übergang zwischen zwei Kriechmechanismen, von denen einer bei hohen und einer bei niederen Spannungen wirksam ist.

Auf hohe Spannungen und hohe Temperaturen bzw. niedere Spannungen und niedere Temperaturen extrapoliert erhält man für die einzelnen Kriechversuche die folgenden Spannungsexponenten und Aktivierungsenergien:

Tabelle 4 Gegen niedere (Index 1) und hohe (Index 2) Spannungen extrapolierte Werte von Aktivierungsenergie und Spannungsexponent

n_1	Q_1 (kcal/mol)	n_2	Q_2 (kcal/mol)
0,87	112,9	4,35	182,1
0,96	111,9	4,80	166,3
0,85	115,9	4,47	177,1
0,87	117,4	4,54	175,2
0,86	120,6	4,53	174,5
0,85	121,1	4,34	182,4
0,84	117,9	4,54	174,9
M i t t e l w e r t e			
0,87	117	4,54	176

In dieser Tabelle findet man Spannungsexponenten von etwa 4,5, die zu einer Aktivierungsenergie von etwa 175 kcal gehören und Spannungsexponenten von etwas weniger als 1, die zu einer Aktivierungsenergie von etwa 117 kcal gehören. Die Tatsache, daß Spannungsexponenten gefunden wurden, die kleiner als 1 sind, deutet darauf hin, daß während der Versuche noch immer Kornwachstum stattgefunden hat, wodurch die Kriechgeschwindigkeit laufend vermindert wurde. Das heißt also, daß in dem vorliegenden Probenmaterial trotz langer Nachsinterung nach Ende des offensichtlichen Übergangskriechbereiches das Kornwachstum noch immer nicht abgeschlossen war. Diese Deutung setzt voraus, daß der Kriechmechanismus mit dem Spannungsexponenten 1 korngrößenabhängig ist. Tatsächlich enthalten auch alle Kriechgesetze mit dem Spannungsexponenten 1 eine deutlich ausgeprägte Korngrößenabhängigkeit. Einen zu kleinen Spannungsexponenten wie in diesem Fall wird man, bei Vorliegen von Kornwachstum, immer dann finden, wenn man den Spannungsexponenten nicht mit Hilfe von Lastwechselexperimenten,

sondern über die Querschnittsveränderung und der damit verbundenen Spannungsänderung bei konstanter Last bestimmt. Aus diesem Grunde wurde der Spannungsexponent für den Bereich der kleinen Spannungen mit 1 angenommen. Bei einer Mittelung über die an allen Versuchen gefundenen Spannungsexponenten und Aktivierungsenergien erhält man die folgende Kriechformel:

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^1 \cdot e^{-\frac{117\,000 \pm 6000}{RT}} + B \sigma^{4,5 \pm 0,13} e^{-\frac{175\,000 \pm 8000}{RT}}$$

In dieser Formel wurde für den ersten Term aus den oben erwähnten Gründen der Spannungsexponent 1 angenommen.

Die in der obigen Formel angegebenen Werte für die Aktivierungsenergie bei einem O/Me-Verhältnis von 1,98 stimmen recht gut mit dem von Routbort [18] in einer neueren Arbeit angegebenen Wert von 170 kcal/mol bei O/Me = 1,985 überein. Stellt man die nicht unbedeutlichen Fehlerquellen bei der Bestimmung des O/Me-Verhältnisses in Rechnung, so kann man hier von einer völligen Übereinstimmung sprechen. Ähnlich gut vergleichbar sind auch die Aktivierungsenergien in dem σ^1 -Term des Kriechgesetzes, in dem Routbort für O/Me = 1,985 etwa 130 kcal/mol findet. In Abb. 40 des Kap. 3 dieser Arbeit ist die Aktivierungsenergie des Kriechens, wie sie von verschiedenen Autoren gefunden wurde, graphisch in Abhängigkeit von der Stöchiometrie dargestellt.

2. Erholungsversuche an abgeschrecktem und bestrahltem Urandioxid

Erholungsmessungen geben einen Einblick in die Wanderungsvorgänge im Gitter [19]. 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 $UO_{1,6}$ [20] und $UO_{2,27}$ [21] variieren. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Wanderungsvorgängen, die sich im Gitter des Urandioxides mit nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung, oder leicht unter- bzw. überstöchiometrischer Zusammensetzung, abspielen.

2.1 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 kOhm) 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 ausreichend 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_2 -Gemisch für unterstöchiometrische Proben, in einem He- H_2 - H_2O -Gemisch ($H_2/H_2O = 1/10$) für stöchiometrische Proben sowie in CO/ CO_2 -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.

Die Abb. 18 zeigt eine fotografische Aufnahme des Glühofens mit der Abschreckeinrichtung. Die Abschreckung im Heliumstrom ist so effektiv, daß selbst der wasserhärtende Stahl, Werkstoff-Nr. 1.2210, einwandfrei

durchgehärtet wird. Beim Abschrecken von 850 °C wurde bei Abschrecken im Wasser eine Härte von 66 HRc und beim Abschrecken in der beschriebenen Einrichtung eine Härte von 63,5 HRc gemessen. Im Rahmen der üblichen Streubreite der Härte, die für diesen Stahl angegeben wird (60 - 65 HRc), ist die Übereinstimmung als gut zu bewerten.

Zur 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. Nach den Resultaten, die mit dem nuklearen Rechenprogramm WIMS erhalten wurden, ereignen sich während der Bestrahlung bei einem schnellen Neutronenfluß von 10^{13} Neutronen/cm²sec die folgenden Phänomene:

$2,5 \cdot 10^9$	Streuungen/cm ³ sec	mit Neutronen $E > 0,1$ MeV
$1,2 \cdot 10^6$	Absorptionen/cm ³ sec	im U-235
$8,5 \cdot 10^5$	Spaltungen/cm ³ sec	im U-235
$1,03 \cdot 10^9$	Absorptionen/cm ³ sec	im U-238
$9,3 \cdot 10^7$	schnelle Spaltungen/cm ³ sec	im U-238

Wie wir aus dieser Aufstellung ersehen, können wir die Wechselwirkungen der Neutronen mit U-235 vernachlässigen. Nimmt man für die Verlagerungsenergie zur Bildung eines stabilen Frenkel-paares 50 eV an, so erhält man etwa 100 Frenkel-paare je Streueignis im UO₂, wenn man eine mittlere Energie der schnellen Neutronen von etwa 1,5 MeV annimmt. Nach Blank [22] erhält man je Spaltung ebenfalls etwa 100 stabile Frenkel-paare. Die Absorption der schnellen Neutronen führt zur folgenden Reaktionskette:



Das Pu-239 ist ein α -Strahler mit $2,4 \cdot 10^4$ Jahren Halbwertszeit. Da die beiden oben angegebenen β -Zerfälle während der Bestrahlung bzw. der Abklingzeit nahezu quantitativ ablaufen, muß auch die Gitterschädigung dieser β -Strahlung in Betracht gezogen werden. Wegen der geringen Masse der Elektronen erhält man jedoch nur maximal ein Frenkel-paar je β -Teilchen, so daß der Einfluß auf die Gesamtschädigung des Gitters vernachlässigbar ist. (Nicht vernachlässigbar hingegen

sind die Strahlenschutzprobleme, die sich aus der Anwesenheit von Np-239 für den Experimentator ergeben.) Während einer Sekunde Bestrahlungszeit bilden sich daher je Kubikzentimeter etwa

$2,5 \cdot 10^{11}$	Frenkelpaare zufolge elastischer Wechselwirkungen mit Neutronen und
$9,3 \cdot 10^9$	Frenkelpaare zufolge von Wechselwirkungen mit Spaltprodukten.

Wie wir sehen, wird bei den vorliegenden Experimenten nur ein geringer Teil der Fehlstellen durch Spaltungen erzeugt.

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 $1,7 \cdot 10^{16}$ n/cm² (schneller Fluß E > 0,1 MeV) durchgeführt.

Die Erholungsglühungen wurden in einem Ofen unter getrockneter He-H₂-Atmosphäre durchgeführt. Das Aufheizen des Ofens erfolgte mit einem programmgesteuerten Temperaturregler, der eine Aufheizung mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit sicherstellte. Für die Aufheizung wurden Geschwindigkeiten zwischen $0,5^\circ/\text{min}$ und $5^\circ/\text{min}$ 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. Die Abb. 19 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 UO_2 -Proben. Es mußte für die Kontakte eine Materialkombination gefunden werden, die

- einen einwandfreien Kontakt bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 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 UO_2 und Wasserstoff,
- Schmelzpunkt ca. $15\text{ }^\circ\text{C}$,
- sehr gute Benetzung des UO_2 ,
- ausreichende Benetzung des Graphit.

Die sich durch oben diskutierte Materialprobleme ergebende Konstruktion des Probenhalters ist in Abb. 20 dargestellt. Der ganze Probenhalter ist in einem dicken Kupferblock eingesetzt, um ein sehr gleichmäßiges Temperaturfeld zu erhalten. Die gesamte Anlage, die für diese Erholungsmessungen verwendet wurde, ist schließlich in Abb. 21 dargestellt.

2.2 Experimentelle Ergebnisse an stöchiometrischem und unterstöchiometrischem Urandioxid

2.2.1 Abgeschreckte Proben

In Abb. 22 ist der Verlauf des Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit (in willkürlichen Einheiten) von drei Einkristallen, die von 700 , 600 bzw. $500\text{ }^\circ\text{C}$ 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°C abgeschreckt wurde. Hier sehen wir zunächst ein monotonen Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur. Bei einer Temperatur von etwa 440°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°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 die Abb.23 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 erholteten Zustand gleich. Bei der unterstöchiometrischen Probe finden wir im abgeschreckten Zustand eine deutlich stärkere Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit als im erholteten Zustand.

Die Erholungsversuche haben gezeigt, daß zwischen dem Verhalten von Einkristallen (Abb. 22) und dem Verhalten von gesintertem Material (mit einer Dichte von 90 bis 95 % der theoretischen Dichte, Abb. 23) kein Unterschied zu finden ist. Nachdem dieser Sachverhalt sichergestellt war, wurden alle weiteren Erholungsversuche an gesintertem Material durchgeführt.

Erhöht man die Abschrecktemperatur auf 1600 °C und führt die Glühung in einem extrem trockenen He-H₂-Gasgemisch durch, so kann man deutlich unterstöchiometrische Proben abschrecken. Die untere Phasengrenze liegt bei 1600 °C bei einem O/Me-Verhältnis von 1,95. Das H₂O/H₂-Verhältnis, das im Gasstrom herrschen muß, um das Urantioxid so weit zu reduzieren, ist etwa $2 \cdot 10^{-7}$. Bei unseren Abschreckversuchen wurde nur ein O/Me-Verhältnis von etwa 1,96 erreicht. Die Abb. 24 zeigt den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit bei der Erholung einer solchen Probe. Man sieht die Erholungsstufen bei etwa 400 °C nur sehr schwach ausgeprägt. Dafür tritt eine neue kräftige Erholungsstufe im Temperaturbereich von 700 °C bis 800 °C hinzu. Diese Erholungsstufe hat das gleiche charakteristische Aussehen wie die Erholungsstufe im Bereich von 400°C.

2.2.2 Bestrahlte Proben

Untersucht man das Erholungsverhalten bestrahlter stöchiometrischer Urantioxid-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. Die Abb. 25 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.

Erhöht man nun die Erholungstemperaturen, so findet man bei den bestrahlten Proben noch weitere Erholungsstufen, die man bei den abgeschreckten stöchiometrischen Proben nicht findet. Wie in Abb. 26

zu sehen ist, findet man bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 2 °/min im Bereich von 600 °C eine Erholungsstufe, die an einer Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit zu erkennen ist. Anschließend daran, im Temperaturbereich zwischen 700 °C und 800 °C, ist eine weitere Erholungsstufe zu finden. Diese Stufe hat den gleichen charakteristischen Aufbau wie die im Temperaturbereich um 400 °C gefundene Stufe. Der Ausheilprozeß beginnt auch in dieser Stufe mit einer langsamen Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. In einem zweiten Teil dieser Stufe sinkt die elektrische Leitfähigkeit dann wieder rasch ab. Diese Erholungsstufe ist nach Lage und Aussehen identisch mit der, die im gleichen Temperaturbereich im unterstöchiometrischen Urandioxid gefunden wurde.

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

Die elektrische Leitfähigkeit σ läßt sich allgemein durch den Ausdruck

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

in dem n die Ladungsträgerzahl, μ die Beweglichkeit und e die Elementarladung ist, beschreiben.

Urandioxid ist ein Polaronenleiter [23, 24, 25]. In Übereinstimmung mit der Theorie [26, 27] wurde bei Urandioxid für die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit eine Proportionalität mit $T^{-3/2}$ gefunden [23, 24]. Dieses Gesetz wurde bei Messungen an erholten Proben verifiziert.

Die elektrische Leitfähigkeit erholter Proben läßt sich durch die Formel

$$\sigma = A \cdot \frac{1}{T^{3/2}} \cdot e^{-Q/RT} \quad (6)$$

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. [23] 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 erholter 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 erholten 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 [27]. Für die Beweglichkeit zufolge der Streuung an geladenen Streuzentren gilt die Proportionalität [27]

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

wobei N die Anzahl der geladenen Streuzentren ist. Setzt man nun für die Beweglichkeit in abgeschrecktem bzw. bestrahltem Urandioxid näherungsweise nach der Mathissen-Regel [27]

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

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

$$\sigma = A \cdot (1 + n) e^{-Q/kT} \cdot \frac{T^{3/2}}{(T^3 + \alpha)} \quad (7)$$

Die Größen A und Q werden aus dem Temperaturverlauf der elektrischen Leitfähigkeit der erholten Probe, die Größen α und n aus dem Leitfähigkeitsverlauf der gestörten Probe ermittelt. Die zusätzliche Ladungsträgerkonzentration n kann bis zu 0,6 betragen.

Die Abb. 27 zeigt den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit bei einem Erholungsversuche. Dabei sind zu den Leitfähigkeitskurven, die beim Aufheizen bzw. Abkühlen gemessen wurden, die Formeln eingetragen, nach denen die Streuung berechnet wurde. Die Auswertung dieses Versuches mit der Formel (6) bzw. (7) nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab die in der folgenden Tabelle 5 zusammengestellten Werte.

Tabelle 5

	A	n	Q	α
Aufheizen	$3,16 \cdot 10^6$	0,0987	4,86 kcal/mol	$1,96 \cdot 10^7$
Abkühlen	$3,16 \cdot 10^6$	-	4,86 kcal/mol	-

Die gute Anpassung der experimentellen Werte mit Hilfe der oben berechneten Konstanten zeigt die Abb. 28.

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 [27]. 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 Abb. 25 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.

Die Abb. 28 zeigt den Vergleich zwischen den gemessenen Leitfähigkeitswerten und der Theorie. Betrachtet man in diesem Bild den Erholungsvor-

gang, so sieht man zuerst ein Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit relativ zu der nach Gleichung (7) berechneten Kurve. Anschließend sinkt die elektrische Leitfähigkeit rapide ab, um schließlich in die nach Gleichung (6) 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.

Wenn man diese Erholungsversuche mit verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten durchführt, so kann man sehr einfach die Aktivierungsenergie des Erholungsvorganges nach der Methode von Sizmann [28] berechnen. Diese Methode, die nur die Kenntnis der Temperaturen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit bei mindestens zwei Aufheizraten voraussetzt, hat den Nachteil, daß über den Reaktionsmechanismus selbst nichts bekannt sein muß. Nach dieser Methode errechnet sich die Aktivierungsenergie einer Reaktion unter der Voraussetzung $Q \gg 2 RT$ aus

$$Q = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{v_2 T_1^2}{v_1 T_2^2}$$

In dieser Formel sind Q die Aktivierungsenergie in cal/mol, T_1 bzw. T_2 die zu den Aufheizgeschwindigkeiten v_1 und v_2 gehörenden Temperaturen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit.

Berechnet man unter diesen Annahmen die Aktivierungsenergie der beiden hier stattfindenden Prozesse, so erhält man die in Tabelle 6 zusammengestellten Werte.

Tabelle 6

	Q (kcal/mol)
Erste Teilreaktion	33
Zweite Teilreaktion	(40)

Die für die zweite Teilreaktion gefundene Aktivierungsenergie ist noch unsicher, da bei dieser Temperatur infolge von Volumenänderungen in der Probe Risse entstehen können, die die Leitfähigkeitskurven während der Reaktion in undefinierter Weise beeinflussen.

Analog die gleichen Betrachtungen lassen sich auch für die zweiteilige Erholungsstufe anstellen, die im Temperaturbereich zwischen 700°C und 800°C gefunden wurde. Auch hier haben wir einen Anstieg und dann einen Abfall der elektrischen Leitfähigkeit. Aufgrund des vorher geführten Nachweises kann man für diese Erholungsstufe die Annahme machen, daß im ersten Teil der Erholungsstufe die Zahl der geladenen Streuzentren und im zweiten Teil die Zahl der Ladungsträger vermindert wird. Anders ist der Charakter der bei einer Temperatur von etwa 600°C ablaufenden Erholungsstufe, die bei bestrahlten Proben gefunden wurde. In dieser Stufe erfolgt lediglich eine Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit. Hier kann man wohl einen einfachen Prozeß, bei dem die Zahl der Ladungsträger vermindert wird, annehmen. Für diese Erholungsstufe wurde eine Aktivierungsenergie von 55 ± 8 kcal/mol gefunden. Die Aktivierungsenergie der folgenden Stufe war nicht eindeutig bestimmbar, da in diesem Temperaturbereich die Streuung der Meßwerte zu groß war. Diese starke Streuung der Meßwerte ist vor allem durch das Vorhandensein von Mikrorissen zu erklären die in den Erholungsstufen, die mit einer Volumenänderung der Proben verbunden sind, zu unsicheren Meßergebnissen führen.

2.3 Experimentelle Ergebnisse an überstöchiometrischem Urandioxid

2.3.1 Abgeschreckte Proben

Die Abb. 29 zeigt eine Darstellung der $\ln\sigma^{-1}/T$ -Kurve für eine von 700°C abgeschreckte überstöchiometrische Probe (UO_{2+x}). Der Stöchiometriefehler x war bei dieser Probe etwa 0,02. Man sieht

bei etwa 400 °C die bereits bekannte Erholungsstufe, der eine weitere wesentlich kräftigere folgt. Im Temperaturbereich zwischen 150 °C und etwa 300 °C finden wir zusätzlich eine weitere Erholungsstufe, die bei genauer Betrachtung in drei Teilstufen zerlegt werden kann. Die Abb. 30 zeigt eine Vergrößerung dieses Abschnittes 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 definierten differentiellen Erholungsspektrum besonders deutlich zum Ausdruck. In Abb. 31 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 °C, 188 °C, 156 °C (bei einer linearen Aufheizgeschwindigkeit von 1 °/min). Aus dem Vergleich der Lage dieser Erholungsmaxima bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten kann man die Aktivierungsenergie der einzelnen Erholungsprozesse abschätzen. Die Tabelle 7 gibt eine Zusammenfassung dieser gefundenen Werte.

Tabelle 7

Erholungstemperatur (°C)	223	188	156
Aktivierungsenergie (kcal/mol)	23 ⁺)	21,7 _{±2}	20 ⁺)

+) diese Werte sind unsicher !

Die Erholungsstufe, die im Bereich von 400°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. Die Abb. 32 zeigt einen Ausschnitt aus dem $\ln\sigma-1/T$ -Diagramm, das den Temperaturbereich zwischen 350 und 700°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°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 ± 10 kcal gefunden.

2.3.2 Bestrahlte Proben

Die Abb. 33 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 Abb. 33 sieht man neben der charakteristischen 400°C -Erholungsstufe eine weitere bei 240°C . Diese Stufe liegt bei einer deutlich höheren Temperatur als die drei Erholungsstufen, die bei den abgeschreckten überstöchiometrischen Proben gefunden wurden.

Die 400°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°C -Erholungsstufe zu beobachten. Die Abb. 34 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 Abb. 35 zum Ausdruck, in der 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 Abb. 34 gezeigten Proben. Der Sauerstoffüberschuß dieser Proben ist so gering, daß er nicht mehr sicher gemessen werden kann.

Die folgende Tabelle 8 gibt die Lage der beiden Erholungsmaxima, bezogen auf eine Aufheizgeschwindigkeit von $1^\circ/\text{min}$, und die berechneten Aktivierungsenergien wieder.

Tabelle 8

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

2.4 Zuordnung der Erholungsstufen zu Wanderungsvorgängen

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

In diesem Temperaturbereich wurden drei Erholungsstufen gefunden, deren maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei 156, 188 und 223°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 U_4O_9 zugeordnet. Die erste dieser drei Erholungsstufen wurde bereits von Nagels und Mitarbeitern [29] beschrieben. Diese Autoren ordneten dieser Stufe ebenfalls die Ausscheidung von U_4O_9 aus dem überstöchiometrischen Urandioxid zu. Diese Messungen wurden bis zu einer Temperatur von 210°C in Stufen von 15°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 [30, 31].

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 [32, 33, 34, 35] 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, 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 [36] 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 Abb. 36 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 [37].

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 9 gibt eine Zusammenstellung der von Willis gemessenen Leerstellen sowie der O' - und O'' -Konzentrationen in Abhängigkeit von der Stöchiometrie.

Tabelle 9

O/U	2,25 [34]	2,11 [35]
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 naheordneten Gruppe. Ein Beleg dafür ist, daß bei diesem leicht überstöchiometrischen Material der Ordnungsvorgang im Bereich von 400°C nicht auftritt, während er vor dem Neueinstellen dieser Nahordnung zu beobachten ist.

Ein wichtiger Beweis für diese Annahme sind die Gitterkonstantenmessungen, die Wait [38] während des Erholungsvorganges an bestrahltem Urandioxid durchgeführt hat. Die Abb. 37 zeigt den von Wait gemessenen Verlauf der relativen Änderung der Gitterkonstante von Urandioxid nach Erholungsglühungen, die in Stufen von 100°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 Abb. 37 ist die von Wait gemessene Kurve eingezeichnet, die der geringsten Neutronendosis zuzuordnen ist. Diese Probe wurde bis zu $8,5 \cdot 10^{15}$ Spaltungen/cm³ bestrahlt. Die Gitterschädigung ist mindestens um den Faktor 10³ 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°C^{+) , 400°C^{+) und bei ca. 650°C deutliche Erholungsstufen, die alle mit einer Volumenverminderung verbunden sind. Die erste, bei etwa 250°C liegende Erholungsstufe, ist wohl identisch mit der hier diskutierten Stufe. Die Volumenabnahme läßt sich unter Aufrechterhaltung der aus den Leitfähigkeitsmessungen hergeleiteten}}

^{+) Der Vollständigkeit halber sei noch vermerkt, daß die ersten beiden Stufen in der Erholung der Gitterkonstanten bei höherem Abbrand nicht mehr aufgelöst werden können [38, 40]. 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/cm³ eindeutig auflösbar sind [41].}

Annahmen ebenfalls durch die erneute Einstellung der 212-Nahordnung erklären, da ja bekannt ist, daß sich die Gitterkonstante des Urandioxids bei Vorliegen eines gelösten Sauerstoffüberschusses deutlich verkleinert [42]. 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.

2.4.2 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. Der überschüssige Sauerstoff wurde ja bereits in Form von U_4O_9 ausgeschieden, 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 aus, 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 [43]. 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 [44, 45].

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 (Abb. 22,23,25), 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°C eine Verminderung dieser Streuung auf. Bei den anderen Proben entfällt diese Erholungsstufe. Diese Erholungsstufe tritt aber auch nicht bei bestrahltem überstöchiometrischem Uran-dioxyd auf. Die zweite Erholungsstufe in dieser Gruppe, bei 428°C , wird der Annihilation von Frenkel-Paaren zugeschrieben. Diese Frenkel-Paare waren entweder a priori vorhanden oder sie wurden in der vorhergehenden Erholungsstufe gebildet.

Man muß sich im Klaren sein, daß der hier beschriebene zweistufige Prozeß, der zuerst die Bildung von Frenkel-Paaren und dann deren Annihilation annimmt, eine völlige Abkehr von den in der Metallphysik üblichen Vorstellungen beinhaltet. Bei den Metallen nimmt man an, daß die Potentialschwellen, die ein Zwischengitteratom bei seiner Wanderung zu einer Leerstelle hin überwinden muß, mit zunehmender Annäherung an diese Leerstelle immer niedriger werden. Dies ist in Abb. 38a schematisch dargestellt. Mit dem eben beschriebenen Sachverhalt wird das Erholungsspektrum der Erholungsstufe I der Metalle erklärt. Im vorliegenden Fall beim Uran-dioxyd jedoch waren die Verhältnisse grundlegend anders. In diesem Falle muß man in nächster Nähe einer Leerstelle ein relatives Minimum des Potentials annehmen, das durch einen Potentialberg, der etwas höher ist als die Potentialberge des ungestörten Gitters, von der Leerstelle getrennt ist. Schematisch ist dieser Fall in Abb. 38b dargestellt. Die Erklärung für dieses Verhalten muß in einer Umladung der in der Nähe der Gitterfehlstellen liegenden Ionen zu finden sein. Ein deutlicher Hinweis darauf ist ja die Tatsache, daß in jedem Fall vor dem Ausheilen der Frenkeldefekte die Streuung der elektrischen Ladungsträger an geladenen Gitterfehlstellen verschwindet. Zieht man zur Demonstration dieses Verhaltens wieder das in Abb. 28 gezeichnete Beispiel heran, so ergeben sich die folgenden Verhältnisse. Bei 670°K erfolgt der Übergang zwischen den beiden Reaktionen dieser Stufe. Berechnet man für diese Temperatur das Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeit bei Vorliegen von Streuung an geladenen Fehlstellen zur elektrischen Leitfähigkeit bei verschwindender Streuung an geladenen Fehlstellen, so erhält man den Wert 0,939. Experimentell wurde der Wert 0,941 ermittelt. Diese beiden Werte stimmen im Rahmen des experimentell Möglichen sehr gut überein, das heißt, daß in der ersten Teilreaktion alle geladenen Streuzentren im Gitter verschwinden.

Ein möglicher Prozeß, der zu diesem Ergebnis führen kann, sei im folgenden beschrieben. Denkt man sich ein Sauerstoffzwischen-gitteratom in einem größeren Bereich ungestörten Gitters, so ist es zur Erhaltung der elektrischen Neutralität notwendig, die beiden negativen Ladungen des zusätzlichen Sauerstoffions durch entsprechende positive Ladungen im Kationenteilgitter zu kompensieren. Dazu werden sich entweder ein U^{6+} -Ion oder - wahrscheinlicher - zwei U^{5+} -Ionen bilden. Eine isolierte Sauerstoffleerstelle wird unter den gleichen Voraussetzungen die Ladung eines benachbarten U^{4+} -Ions zu einem U^{2+} -Ion vermindern. Diese Umladungen sind nicht nur zur Erhaltung des Ladungsgleichgewichtes, sondern auch zur Verminderung der elastischen Spannungen im Gitter notwendig. Der Übergang vom U^{4+} - zum U^{5+} -Ion bringt eine Verminderung des Innenradius um 10 % und der Übergang vom U^{4+} - zum U^{2+} -Ion eine Vergrößerung des Ionenradius um 18 % mit sich. Man sieht, daß durch die Umladungen eine erhebliche Verminderung der Gitterverzerrung, die durch die Sauerstoff-Fehlstellen hervorgerufen wurde, ermöglicht wird. Wenn die beiden eben noch als isoliert betrachteten Fehlstellen bei ihrer statistischen Wanderung durch das Gitter einander so nahe kommen, daß eine Wechselwirkung eintritt, so kann nun das folgende passieren: Zunächst ist es unwahrscheinlich, daß in unmittelbarer Nachbarschaft zwei U^{5+} - und ein U^{2+} -Ion existieren. Hier wird sich ein Ladungsausgleich einstellen. In diesem Falle würde in einem nahezu idealen Kationengitter nahe an einer ungeladenen Sauerstoffleerstelle ein Zwischen-gitterplatz mit einem O^{2-} -Ion belegt sein. Die Nettoladung in der Umgebung des so gebildeten Frenkeldefektes ist jetzt Null. Dieser Vorgang hatte in jedem Fall eine deutliche Verminderung der Streuung der elektrischen Ladungsträger zur Folge. Nun ist es aber unwahrscheinlich, daß die Leerstelle im Sauerstoffteilgitter ungeladen bleibt. Aufgrund der Polarisierung der umliegenden Ionen wird dieser Leerstelle wohl eine Ladung zuzuschreiben sein. Da die Polarisierbarkeit der U^{4+} -Ionen kleiner ist als die der O^{2-} -Ionen, ist wegen der Nachbarschaftsverhältnisse im UO_2 -Gitter anzunehmen, daß man der Leerstelle eine negative Ladung zuschreiben kann. Dies würde es erklären, daß für die Rekombination der Sauerstoffleerstelle mit dem Sauerstoffzwischen-gitteratom eine höhere Aktivierungsenergie notwendig ist als für die Wanderung eines isolierten

Sauerstoffzwischen-gitteratoms. Würde man annehmen, daß die Leerstelle zweifach positiv geladen und zum Ladungsausgleich das benachbarte Uranion ebenfalls zweifach positiv geladen ist, so wäre die Nettoladung in der Umgebung des Frenkelpaares ebenfalls Null. Es wäre aber dann unverständlich, warum die Aktivierungsenergie für die Anihilation eines Frenkelpaares größer ist als die Wanderungsenergie einer Fehlstelle.

Mit der Annahme einer Anihilation von Frenkelpaaren in dieser Erholungsstufe sind auch die in Abb. 37 dargestellten Ergebnisse von Erholungsmessungen über die Bestimmung von Gitterkonstanten verträglich. Wait [38] fand bei dem Verlauf der Gitterkonstanten eine für das Vernichten von Frenkelpaaren charakteristische starke Kontraktion des Gitters bei etwa 400 °C. Dieses Ergebnis wurde sowohl an Einkristallen als auch in Vielkristallen erhalten.

Eine Stütze erhält dieser Deutungsversuch durch die Stöchiometrieabhängigkeit des Erholungsanteiles in diesen beiden Stufen. Abb. 23 zeigt eine Gegenüberstellung der Erholung in dieser Stufe, die bei einer stöchiometrischen und einer unterstöchiometrischen Probe von 1400 °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 Zwischen-gitteratome vorhanden sind als bei der stöchiometrischen. An der unterstöchiometrischen Phasengrenze ist nur eine verschwindende Anzahl von Zwischen-gitterplätzen besetzt [46].

Die Anzahl der Sauerstoffzwischen-gitteratome n_Z ist proportional dem Sauerstoffpartialdruck $P_{O_2}^{\beta}$. Die Anzahl der Leerstellen im Sauerstoffteilgitter ist proportional $1/P_{O_2}^{\alpha}$ [46]. Daraus folgt, daß die Anzahl der Frenkeldefekte n_F

$$n_F = n_Z \cdot n_L = e^{-G_F/kT}$$

G_F = freie Bildungsenthalpie eines Frenkelpaares

unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck ist. Es ist daher für die folgende Abschätzung zweckmäßig, die Konzentration der Leerstellen bzw. Zwischen-gitteratome als Funktion der Anzahl der Frenkel-

defekte auszudrücken. Dies geschieht mit den Näherungen

$$\begin{array}{lll} \text{Stöchiometriefehler} & x > 0 & n_Z = x \\ \text{Stöchiometriefehler} & x < 0 & n_L = x \end{array}$$

Damit erhält man für

$$\begin{array}{lll} x > 0 & n_Z = x & n_L = \frac{1}{x} e^{-\Delta G_F/kT} \\ x < 0 & n_Z = \frac{1}{x} e^{-\Delta G_F/kT} & n_L = x \end{array}$$

Nimmt man beispielsweise für die freie Bildungsenthalpie eines Frenkelpaares $\Delta G_F \sim 70 \text{ kcal/mol}^+)$ an und für $x = -0,04$ an, so erhält man bei $T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ für die Anzahl der Zwischengitteratome $1,5 \cdot 10^{-15}$. Das ist eine verschwindend kleine Zahl im Gegensatz zu dem großen Stöchiometriefehler.

Bei der stöchiometrischen Zusammensetzung erhält man unter den gleichen Voraussetzungen

$$\begin{aligned} n_Z &= n_L = n_F^{1/2} \\ n_L &= n_Z = e^{-\Delta G_F/2 kT} = 7,7 \cdot 10^{-9} , \end{aligned}$$

eine um sechs Größenordnungen größere Zahl. Allerdings läßt sich dieser große Unterschied experimentell nicht realisieren, da es praktisch unmöglich ist, Proben mit einem kleineren Stöchiometriefehler als 0,005 herzustellen. Unabhängig von den Herstellungsproblemen würden sich auch solche Proben einer Stöchiometrie-kontrolle entziehen.

Aufgrund der geringen Anzahl von Zwischengitteratomen im unterstöchiometrischen Urndioxid 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 Urndioxid

+) Diese Annahme wird später in Pkt. 2.5 begründet.

zwischen thermischen Fehlstellen und Stöchiometriefehlstellen unterscheiden zu müssen, da ja der überschüssige Sauerstoff bereits im Temperaturbereich zwischen 100 und 250 °C ausgeschieden wurde.

Der Unterschied zwischen einer thermischen Fehlstelle und einer Stöchiometriefehlstelle ist wohl in der Wechselwirkung der Fehlstellen untereinander zu suchen. Stöchiometriefehlstellen, die z.B. beim $U_{2,01}$ bei 1600 °C etwa 10^6 mal häufiger sind als thermische Fehlstellen bei $UO_{2,0}$, haben schon allein wegen ihrer großen Häufigkeit eine starke Wechselwirkung untereinander. Diese Wechselwirkung kann zu geordneten Strukturen führen, wie dies bei Temperaturen unter 1000 °C von U_4O_9 - also dem $UO_{2,25}$ - bekannt ist.

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.

Die nächste Frage, die es zu beantworten gilt, ist die Frage nach der Natur der wandernden Fehlstellen. Grundsätzlich könnten ja die hier beschriebenen Phänomene sowohl durch wandernde Leerstellen als auch durch Zwischengitteratome, die sich durch das Gitter fortbewegen, erklärt werden. Für die erste Teilreaktion dieser Stufe sei zunächst einmal die Wanderung von Sauerstoffzwischengitteratomen angenommen. Die Annahme kann mit dem Hinweis auf die Vorgänge im überstöchiometrischen Urandioxid begründet werden. In diesem Material tritt dieser Teil der Erholungsstufe, wie man in den Abb. 29, 32 und 33 sieht, überhaupt nicht auf. Dort erfolgt die Bildung dieser relativ stabilen Frenkelpaare demnach schon in der ersten Erholungsstufe im Temperaturbereich um etwa 200 °C. Da die Ausscheidung von U_4O_9 aus dem Gitter von UO_{2+x} praktisch nur durch die Diffusion von Zwischengitteratomen zu erklären ist, werden auch die Frenkelpaare in dieser Stufe durch die Wanderung von Sauerstoff-Zwischengitteratomen gebildet. Man kann nun einfach aus Ähnlichkeitsgründen schließen, daß im stöchiometrischen UO_2 die Bildung der Sauerstoff-Frenkelpaare ebenfalls durch eine Wanderung von Zwischengitteratomen zu erklären ist. Für diese Annahme

spricht auch das Verhalten der abgeschreckten unterstöchiometrischen Proben, das in Kap. 2.4.4 behandelt wird. Im zweiten Teil dieser Erholungsstufe erfolgt die Annihilation des im ersten Teil gebildeten Frenkelpaares. Hier ist die Frage nach dem wandernden Defekt an sich müßig.

2.4.3 Erholungsstufe um 600 °C bei überstöchiometrischen Proben

Da diese Erholungsstufe nur bei überstöchiometrischem Material auftritt, und es bekannt ist, daß im Temperaturbereich um 600 °C eine rapide Vergrößerung der feinen kohärenten U_4O_9 -Ausscheidung auftritt [30, 31], wird diese Erholungsstufe der Teilchenvergrößerung des ausgeschiedenen U_4O_9 zugeordnet. 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. Für diese Erholungsstufe wurde eine Aktivierungsenergie von 75 kcal/mol gefunden.

2.4.4 Erholungsstufe um 600 °C bei bestrahlten stöchiometrischen Proben

Diese Erholungsstufe wurde nur bei den bestrahlten Proben gefunden. Es muß daher in dieser Stufe eine Fehlstellenart ausheilen, die man nur durch Bestrahlung, nicht aber durch thermische Behandlung herstellen kann. Die einzigen Defektarten, die man thermisch nicht in nennenswerter Zahl herstellen kann, sind Defekte im Uranteilgitter. Da in überstöchiometrischem, stöchiometrischem und teilweise auch in unterstöchiometrischem Urandioxid die Kationendiffusion über eine Wanderung der Uran-Leerstellen vor sich geht, wurde angenommen, daß in dieser Stufe Uran-Leerstellen wandern. Die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit in dieser Stufe kann durch das Annihilieren von Uran-Frenkeldefekten erklärt werden. Die Aktivierungsenergie von 55 kcal/mol, die für diese Stufe gefunden wurde, ist demnach der Wanderungsenergie der Uran-Leerstellen bei der Diffusion zuzuordnen. Diese Stufe kann man bei genauer Betrachtung auch im unterstöchiometrischen Urandioxid finden. Man sieht in Abb. 24 diese

Stufe durch einen Pfeil markiert. Allerdings ist diese Erscheinung bei dem abgeschreckten $UO_{1,96}$ so schwach, daß man sie nicht auswerten kann. Diese Stufe liegt aber genau da, wo sie auch bei den bestrahlten stöchiometrischen Proben zu finden ist.

Für die Deutung einer Annihilation von Frenkelpaaren im Uranteilgitter, die für diese Stufe gefunden wurde, spricht auch die Verminderung der Gitterkonstanten, die Wait [38] in diesem Temperaturbereich gemessen hat.

2.4.5 Erholungsstufen zwischen 700 °C und 800 °C

Diese beiden Erholungsstufen haben genau das gleiche charakteristische Aussehen wie die 200 °C-Erholungsstufen bei bestrahlten stöchiometrischen Proben und die 400 °C-Erholungsstufen. Diese Erholungsstufen wurden bei bestrahlten stöchiometrischen und bei abgeschreckten unterstöchiometrischen Proben gefunden. Bei den abgeschreckten unterstöchiometrischen Proben ist sie die stärkste Erholungsstufe. Dies muß daher der Ausgangspunkt bei der Deutung der Vorgänge in diesen beiden Erholungsstufen sein.

In $UO_{1,96}$ sind Sauerstoffleerstellen die dominierende Fehlstellensorte. Bei Temperaturen unter etwa 1400 °C ist unterstöchiometrisches Urandioxid nicht stabil. Bei langsamem Abkühlen einer unterstöchiometrischen Probe würde sich metallisches Uran ausscheiden. Dieses metallische Uran wäre bei den Ausscheidungstemperaturen flüssig. Erwärmt man nun eine abgeschreckte unterstöchiometrische Probe, so müssen die überschüssigen Leerstellen im Sauerstoffteilgitter ausgeschieden werden. Dort, wo sich diese Leerstellen ausscheiden, bleibt metallisches Uran zurück. Das wäre ein möglicher Prozeß, der in dieser Stufe stattfinden könnte. Eine andere Möglichkeit ist, daß Uranionen zu wandern beginnen und sich so ausscheiden. Ein ähnlicher Prozeß muß auch bei den bestrahlten Proben ablaufen. Das ist nur möglich, wenn bei der Bestrahlung größere fehlgeordnete Bereiche entstehen, in denen zu wenig Sauerstoffionen sind. Diese Bereiche werden dann ähnlich wie beim UO_{2+x} durch Umladungen im Kationenteilgitter stabilisiert. Der wahrscheinlichere der beiden oben geschilderten Ausheilungsprozesse ist wohl der der Sauerstoffleer-

stellenwanderung. Dieser Prozeß ermöglicht es, einen zweistufigen Ausheilprozeß zu erklären. In der ersten Stufe wird, wie schon erwähnt, eine Wanderung von Sauerstoffleerstellen angenommen, die zur Bildung von Bereichen extrem hohen Sauerstoffmangels führen. (Das könnte theoretisch bis zur Bildung von Zonen mit der Zusammensetzung UO führen. Die Verbindung UO ist metastabil und kann [47] in dünnen Schichten hergestellt werden. Als Festkörper ist sie nur mit Kohlenstoff stabilisiert hergestellt worden. Die Bildung dieser metastabilen Phase ist schon deshalb nicht auszuschließen, da UO das gleiche Kationengitter hat wie UO_2 .) Die Bildung einer solchen dispers verteilten zweiten Phase hätte zur Folge, daß die Streuung der Ladungsträger an geladenen Fehlstellen vermindert wird. Genau dies wird ja auch beobachtet. Bei dem abgeschrecktem UO_{2-x} würden dann in der nächsten Stufe diese Ausscheidungen in Metall und UO_2 zerfallen. Bei den bestrahlten stöchiometrischen Proben hat die Umgebung dieser Ausscheidungen eine höhere Sauerstoffaktivität als diese sehr stark unterstöchiometrischen Ausscheidungen. Man muß daher eine Oxidation dieser Ausscheidungen nach deren Zerfall durch die umgebende Matrix annehmen. Möglicherweise ist auch das unterschiedliche Aussehen der zweiten Teilreaktion dieser Erholungsstufe in Abb. 24 und 26 so zu erklären.

2.5 Folgerungen aus den Erholungsversuchen

In diesem Teil der vorliegenden Arbeit wurde über die Beweglichkeit von Defekten im Sauerstoffteilgitter des Urandioxides bei dem Aufheizen nach Abschrecken oder Bestrahlen berichtet. 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 $600^\circ C$) abgeschreckt wurde, die gleichen sind wie bei schwach bestrahlten Proben. Bei $600^\circ C$ ist die Fehlstellenkonzentration im Kationengitter des Urandioxides 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 Roberts et al. [48] wurde für diese Aktivierungsenergie im $U_{2,03}$ 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. [48] 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 [49]. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmt die gemessene Aktivierungsenergie von 75 ± 10 kcal recht gut mit der von Roberts et al. überein. Die Aktivierungsenergie von etwa 40 kcal/mol, die für das Anihilieren von Sauerstoff-Frenkeldefekten gefunden wurde, ist bei einer theoretischen Berechnung der Aktivierungsenergie für die Sauerstoffselbstdiffusion im stöchiometrischen Urandioxid als Wanderungsenergie einzusetzen.

Der Diffusionskoeffizient D für Sauerstoffionen läßt sich im stöchiometrischen Urandioxid ausdrücken durch die Beziehung

$$D = K \cdot e^{-\frac{Q_W + Q_B}{kT}}$$

In dieser Formel sind Q_W die Wanderungsenergie und Q_B die Bildungsenergie der wandernden Fehlstellen.

Im stöchiometrischen Urandioxid ist - unter der Voraussetzung, daß die Zahl der Sauerstoff-Leerstellen gleich der Zahl der Sauerstoff-Zwischengitteratome ist - die Bildungsenergie der Fehlstellen gleich der halben Frenkelenergie. Mit dieser einfachen Annahme läßt sich die Frenkelenergie Q_F in UO_2 abschätzen. Man erhält aus

$$\begin{aligned}
 Q_W &= 40 \text{ kcal/mol} \\
 Q_W + Q_B &= 75 \text{ kcal/mol} \\
 1/2 \cdot Q_F &= 35 \text{ kcal/mol}
 \end{aligned}$$

die Frenkelenergie zu $Q = 70 \text{ kcal/mol}$

Dieser Wert stimmt gut mit dem von Tetenbaum und Hunt [50] aufgrund thermodynamischer Überlegungen berechneten Wert von 73 kcal/mol überein

Ordnet man der Erholungsstufe zwischen 700 °C und 800 °C die Wanderung von Sauerstoffleerstellen zu, so hat man einen Richtwert für die Aktivierungsenergie der Sauerstoffselbstdiffusion in stark unterstöchiometrischem Urandioxid. Leider gibt es in diesem Bereich keine Meßwerte für die Sauerstoffselbstdiffusion in unterstöchiometrischem Urandioxid, so daß der gefundene Meßwert von 63 kcal/mol ohne Vergleich bleiben muß.

In der Tabelle 10 sind die wichtigsten bei den beschriebenen Messungen gefundenen Wanderungsenergien zusammengestellt. In Tabelle 11 sind die daraus berechneten Größen zusammengestellt.

Tabelle 10 Wanderungsenergien von Gitterdefekten in Urandioxid (UO_{2+x})

1. Sauerstoffzwischenlitteratome					
$x > 0,01$	20	21,7	23		kcal/mol
$0 < x < 0,001$	19,5	24,4			kcal/mol
$x = 0$	33				kcal/mol
2. Ausheilen von Sauerstoff-Frenkelpaaren					
$x \approx 0$	40				kcal/mol
3. Wanderung von Sauerstoffleerstellen					
$x < 0$	63				kcal/mol
4. Wachstum von U_4O_9 -Ausscheidungen					
$x > 0$	75				kcal/mol
5. Ausheilen von Uran-Frenkelpaaren					
$x \approx 0$	55				kcal/mol

Tabelle 11 Aus den Wanderungsenergien abgeleitete Aktivierungsenergien

1. Sauerstoffselbstdiffusion			
x	>	0	23 kcal/mol
x	=	0	75 kcal/mol
x	<	0	63 kcal/mol
2. Bildungsenergie eines Sauerstoff-Frenkelpaares			
			70 kcal/mol

3. Deutung der gemessenen Temperatur- und Spannungsabhängigkeiten des Kriechens

3.1 Kriechmechanismen

Will man den gefundenen Spannungsexponenten und Aktivierungsenergien Kriechmechanismen zuordnen, so muß man sich zuerst über die im vorliegenden Falle möglichen Kriechmechanismen im klaren sein. Es wurde im Teil 1 für $(U,Pu)O_2$ eine Überlagerung von zwei Kriechmechanismen mit den Spannungsexponenten 1 und 4,5 gefunden. Da die Aktivierungsenergien für die Selbstdiffusion von Uran in Urandioxid sowie von Uran und Plutonium im Uranplutoniummischoxid bis auf einen Fehler von etwa ± 3 kcal übereinstimmen, wird im folgenden Teil der Arbeit keine grundsätzliche Trennung zwischen den an Uranoxid oder Uranplutoniummischoxid ermittelten Aktivierungsenergien vorgenommen.

Dem Spannungsexponenten 1 werden reine Diffusionskriechmechanismen zugeordnet. Die wichtigsten Kriechmechanismen dieser Gruppe sind

- das Nabarro-Herring-Kriechen [51], ein Kriechprozeß, der über die Volumendiffusion gesteuert wird. Dieser Mechanismus

ist mit $\dot{\epsilon} \sim 1/G^2$ (G = Korngröße) von der Korngröße abhängig. Bei diesem Kriechmechanismus wird eine Leerstellendiffusion innerhalb der einzelnen Körner angenommen. Der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß ist dabei die Volumendiffusion. Man kann nun die Frage stellen, ob es nicht einen Kriechmechanismus gibt, der die Korngrenzendiffusion benützt. Die Fragestellung führt direkt zu dem

- Coble-Kriechmechanismus [52], bei welchem Korngrenzendiffusion angenommen wird. Der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß ist bei diesem Mechanismus die Korngrenzendiffusion. Das führt zu einer Korngrößenabhängigkeit $\dot{\epsilon} \sim 1/G^3$. Stellt man jedoch nach
- Gifkins [53] diffusionsgesteuertes Korngrenzengleiten in Rechnung, so erhält man für kleine Korngrößen eine Abhängigkeit mit $1/G$ und für große Korngrößen eine Abhängigkeit mit $1/G^3$. In einem Übergangsbereich zwischen etwa 10 und 100 μm Korngröße kann eine Abhängigkeit des Kriechens mit $1/G^2$ auftreten, ähnlich wie beim Kriechen nach Nabarro-Herring. Der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß ist auch bei diesem Kriechmechanismus die Korngrenzendiffusion.

Will man eine Zuordnung der experimentell gefundenen Kriechgesetze zu Kriechmechanismen durchführen, so hat man zwei experimentell bestimmbare Parameter zur Verfügung:

- Die Aktivierungsenergie des Kriechens, die mit der Aktivierungsenergie der verschiedenen Diffusionsprozesse verglichen werden kann, und
- die Korngrößenabhängigkeit des Kriechens, die mit den Korngrößenabhängigkeiten der verschiedenen Kriechgesetze zu vergleichen ist. Aufgrund der theoretischen Arbeiten von Gifkins scheint es jedoch klar zu sein, daß die Korngrößenabhängigkeit nicht in jedem Falle ein guter Indikator für das Vorliegen eines bestimmten Kriechmechanismus ist.

Der Spannungsexponent 4,5 weist auf einen Verformungsmechanismus hin, an dem Versetzungen beteiligt sind. Weertmann [54] ermittelte aus theoretischen Überlegungen einen Spannungsexponenten von 4,5 für das Kriechen zufolge von Versetzungsklettern, wobei die Bildung immobilisierter Versetzungen ausgeschlossen wurde. Bei diesem Kriechmodell ist der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß durch die Selbstdiffusion gegeben. Nimmt man bei einer binären Verbindung an, daß die Diffusion der beiden Partner hintereinander erfolgt, so ist der Selbstdiffusionskoeffizient des langsameren Partners geschwindigkeitsbestimmend. Es ist also dieser kleine Diffusionskoeffizient zum Vergleich heranzuziehen. Aufgrund von experimentellen Ergebnissen an PbS und BeO kam Seltzer [55] zu dem Schluß, daß in binären Verbindungen, in denen eine Versetzung aus je einer Kationen- und einer Anionenhalbebene bestehen - so wie dies in Abb. 39 für den Fall einer (100) Stufenversetzung in einer (101) Gleitebene in UO_2 gezeigt ist - höhere Aktivierungsenergien für das Kriechen auftreten können. Diese höheren Aktivierungsenergien werden immer dann gefunden, wenn beim Klettern von Versetzungen die Diffusion beider Partner der Verbindung in Rechnung gestellt werden muß, d.h. also wenn die Diffusion der beiden Ionensorten nicht nacheinander sondern gleichzeitig und unabhängig voneinander erfolgt. Es ist dann die Aktivierungsenergie für das Kriechen die Summe der Aktivierungsenergien für die Selbstdiffusion der Kationen und der Anionen.

Wie man sieht, ist die Zuordnung des Kriechens zu einem Kriechmechanismus in erster Linie eine Frage nach dem Diffusionsprozeß, der den Ablauf des Kriechens bestimmt. Es ist daher notwendig, den Diffusionsmechanismus in den oxidischen Kernbrennstoffen zu verstehen.

3.2 Diffusion von Anionen und Kationen in UO_2 und $(U,Pu)O_2$

3.2.1 Sauerstoffselbstdiffusion

Wie im Teil 2 aus den Erholungsversuchen hergeleitet wurde, muß man für die Diffusion von Sauerstoff in überstöchiometrischem Uran-dioxid einen Wert von etwa 22 kcal/mol annehmen. Dieser Wert steigt mit abnehmender Abweichung von der Idealzusammensetzung auf maximal 75 kcal/mol an. Dieser Wert wurde als Aktivierungsenergie für das Wachstum von U_4O_9 -

Ausscheidungen gefunden. In unterstöchiometrischem Urandioxid liegen keine Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff vor.

Da im Teil 2 für die Aktivierungsenergie der Sauerstoffleerstellenwanderung in Urandioxid 63 kcal/mol gefunden wurde, wird dieser Wert als Aktivierungsenergie für die Sauerstoffselbstdiffusion angenommen. Dabei wird von der Voraussetzung einer hinreichend großen Anzahl von Sauerstoffleerstellen zufolge des Stöchiometriefehlers ausgegangen, so daß diese nicht mehr durch thermische Aktivierung gebildet werden müssen.

3.2.2 Uranselbstdiffusion

Auch die Diffusion von Uran oder Plutonium in Urandioxid bzw. Uran-Plutoniumdioxid ist sehr stark von der Stöchiometrie des Materials abhängig. Während dies bei der Sauerstoffselbstdiffusion leicht einzusehen ist, ist diese Erscheinung bei der Uranselbstdiffusion nur schwer verständlich. Dies umso mehr, als das Kationenteilgitter bei einer Änderung der Stöchiometrie des Oxides praktisch unverändert, also nahezu ideal bleibt. Um dieses Phänomen zu deuten, entwickelte Lidiard [56] eine relativ einfache Theorie der Uranselbstdiffusion in Urandioxid. Lidiard geht dabei von einer Kopplung der Uranselbstdiffusion mit dem Sauerstoffteilgitter über Schottky-Defekte aus. Eine ähnliche Theorie wurde von Matzke [57] entwickelt. Da diese beiden Autoren für den Fall des unterstöchiometrischen Oxides zu verschiedenen Ergebnissen kommen, sollen diese beiden Ansichten gegenübergestellt werden. Beide Autoren gehen davon aus, daß sich der Selbstdiffusionskoeffizient allgemein darstellen läßt als

$$D = k \cdot c \cdot e^{-\Delta G_w/kT} \quad (8)$$

wobei k eine Konstante, c die Konzentration der zur Wanderung befähigten Fehlstellen $c = e^{-\Delta G/kT}$ (ΔG = freie Bildungsenthalpie der Fehlstellen) und ΔG_w die freie Wanderungsenthalpie der Fehlstellen ist.

Der zentrale Punkt beider Theorien ist nun die Abschätzung der Konzentrationen von Uranleerstellen und Uranzwischenlitteratomen.

Die Konzentration von Sauerstoff-Frenkeldefekten n_{FO} ist gleich dem Produkt der Konzentrationen der Sauerstoffzwischenlückenatome n_{ZO} und der Sauerstoffleerstellen n_{LO} .

$$n_{FO} = n_{LO} \cdot n_{ZO} = e^{-\Delta G_{FO}/kT}$$

ΔG_{FO} = freie Bildungsenthalpie einer Konzentration des Sauerstoff-Frenkelpaares

Analog das gleiche gilt für die Frenkeldefekte im Uranteilgitter n_{FU}

$$n_{FU} = n_{LU} \cdot n_{ZU} = e^{-\Delta G_F/kT}$$

ΔG_{FU} = freie Bildungsenthalpie eines Uran-Frenkelpaares.

Entsprechend erhält man die Konzentration der Schottky-Defekte n_S

$$n_S = n_{LU} \cdot n_{LO}^2 = e^{-\Delta G_S/kT}$$

ΔG_S = freie Bildungsenthalpie eines Schottky-Defektes.

Bekannt sind in diesen drei Gleichungen nur die Konzentrationen der Sauerstoffzwischenlückenatome im Falle des Sauerstoffüberschusses sowie der Sauerstoffleerstellen im Falle des Sauerstoffunterschusses, wenn man näherungsweise annimmt

$$\begin{aligned} n_{LO} &= x && \text{für } x < 0 \\ n_{ZO} &= x && \text{für } x > 0 \end{aligned}$$

x ist der Stöchiometriefehler.

Mit diesen Annahmen erhält man im Falle $x > 0$

$$n_{ZU} = \frac{1}{x^2} e^{-\frac{\Delta G_{FU} + 2 \Delta G_{FO} - \Delta G_S}{kT}} \quad (9)$$

$$n_{LU} = x^2 e^{\frac{\Delta G_S - 2\Delta G_{FO}}{kT}} \quad (10)$$

im Falle $x < 0$

$$n_{ZU} = x^2 e^{-\frac{\Delta G_{FU} - \Delta G_S}{kT}} \quad (11)$$

$$n_{LU} = \frac{1}{x^2} e^{-\frac{\Delta G_S}{kT}} \quad (12)$$

Im Falle $x = 0$ wird die Annahme $n_{LO} = n_{ZO}$ gemacht, womit man

$$n_{ZU} = e^{-\frac{\Delta G_{FU} + \Delta G_{FO} - \Delta G_S}{kT}} \quad (13)$$

$$n_{LU} = e^{-\frac{\Delta G_S - \Delta G_{FO}}{kT}} \quad (14)$$

erhält.

Nimmt man an, daß die Diffusion in Uranoxid über einen Leerstellenmechanismus abläuft, so erhält man in Abhängigkeit vom Stöchiometriefehler die folgenden freien Enthalpien, die die Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion charakterisieren.

$$\begin{array}{ll} x > 0 & \Delta G_W + \Delta G_S - 2\Delta G_{FO} \\ x = 0 & \Delta G_W + \Delta G_S - \Delta G_{FO} \\ x < 0 & \Delta G_W + \Delta G_S \end{array}$$

Bei Annahme dieses Diffusionsmechanismus würde als die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion mit abnehmendem Sauerstoffgehalt drastisch ansteigen. Bei den angegebenen Extremfällen unterscheidet sich die freie Enthalpie jeweils um die freie Bildungsenthalpie eines Sauerstoff-Frenkeldefektes.

Nimmt man an, daß die Kationendiffusion in den betrachteten Oxiden über Zwischengitteratome abläuft, so erhält man die folgenden Werte für die freie Enthalpie

$$\begin{array}{ll}
 x > 0 & \Delta G_w + \Delta G_{FU} - \Delta G_S + 2 \Delta G_{Fo} \\
 x = 0 & \Delta G_w + \Delta G_{FU} - \Delta G_S + \Delta G_{Fo} \\
 x < 0 & \Delta G_w + \Delta G_{FU} - \Delta G_S
 \end{array}$$

Bei Annahme eines Diffusionsmechanismus über Zwischengitteratome haben wir also mit abnehmendem Sauerstoffgehalt eine abnehmende Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion. Wie im vorhergehenden Fall unterscheidet sich die freie Enthalpie bei den angenommenen Extremfällen jeweils um die freie Bildungsenthalpie eines Sauerstoff-Frenkeldefektes.

Im Falle des überstöchiometrischen Oxides nimmt Lidiard eine Uran-leerstellendiffusion an, eine Annahme, die Matzke auf stöchiometrisches und unterstöchiometrisches Urandioxid erweitert. Im Falle des unterstöchiometrischen Materials nimmt Lidiard eine Uranzwischengitterdiffusion an. Nimmt man nach Matzke weiterhin an, daß man näherungsweise $\Delta G \approx \Delta H$ setzen darf, so kann man die Aktivierungsenergie für die Uranselbstdiffusion abschätzen. Nimmt man für die Uranselbstdiffusion in stöchiometrischem UO_2 110 kcal/mol [58] und für die Bildungsenergie eines Sauerstoff-Frenkeldefektes 70 kcal/mol an, so erhält man als Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion unter Berücksichtigung der hergeleiteten Formeln:

Tabelle 12 Aktivierungsenergie der Uran-Selbstdiffusion in UO_{2+x} bei Annahme einer Leerstellendiffusion

		Q Theorie (kcal/mol)	Q Experiment (kcal/mol)
UO_{2+x}	[59]	40	37
UO_2	[58]	110 +)	110 +)
UO_{2-x}	keine experimentellen Werte	180	-

+) Ausgangspunkt für die Rechnung und alle weiteren Betrachtungen

Die Aktivierungsenergie der Kationenselbstdiffusion in unterstöchiometrischem Material nach Lidiard an dieser Stelle kann noch nicht abgeschätzt werden, da für ΔG_W , ΔG_S und ΔG_{Fu} keine hinreichend guten Werte vorliegen. Man sieht aber, daß zumindest im Falle des überstöchiometrischen Oxides diese Theorie das Experiment sehr gut beschreibt. Nur im Falle des unterstöchiometrischen Materials konnte die Prüfung der beiden Theorien auf ihre Richtigkeit nicht durchgeführt werden, da kein experimentelles Material vorliegt.

3.3 Zur Deutung der Aktivierungsenergie und der Spannungsabhängigkeit des Kriechens

Zur Deutung der Aktivierungsenergie des Kriechens müssen grundsätzlich zwei Annahmen über die den beiden gefundenen Kriechtermen zuzuordnenden Mechanismen unterschieden werden:

- Nabarro-Herring-Kriechen bei niederen Spannungen und Versetzungsklettern bei hohen Spannungen (Annahme 1),
- Korngrenzenkriechen bei niederen Spannungen und Versetzungsklettern bei hohen Spannungen (Annahme 2).

Der Diskussion dieser beiden möglichen Fälle werden die folgenden experimentell gefundenen Tatsachen zugrunde gelegt:

- Die Aktivierungsenergie des Kriechens von UO_2 und $(U,Pu)O_2$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt, so wie es in Abb. 40 dargestellt ist. In dieser Abb. sind neben den eigenen Messungen noch eine Reihe von Literaturergebnissen eingetragen. Im Bereiche der Überstöchiometrie wurden die von Seltzer et al. [60, 61] gemessenen Werte der Aktivierungsenergie eingetragen. Für stöchiometrisches Material wurden eigene Werte sowie der Wert für $O/Me = 2,001$ von Seltzer verwendet. Im Bereich der Unterstöchiometrie wurde der eigene Wert für $O/Me = 1,98$ sowie weitere Werte von Routbort et al. [18, 63] und Evans et al. [62] verwendet. Leider ist in diesem Bereich die Streuung der Meßwerte so groß, daß nur ein Streuband eingetragen werden konnte. Da der Anstieg der Aktivierungsenergie im σ^1 -Bereich für O/Me -Verhältnisse kleiner 1,92 etwas fraglich erscheint, wurde dieser Teil der Kurve strichliert gezeichnet.

- Die Korngrößenabhängigkeit des Kriechens ist nicht eindeutig bekannt. Es gibt je eine Literaturstelle, in der die Korngrößenabhängigkeit mit $1/g^2$ [62] und $1/g^3$ [63] angegeben wird.
- Experimentelle Ergebnisse aus den im Teil 2 beschriebenen Erholungsversuchen.

Annahme 1

Nimmt bei kleinen Spannungen diffusionsgesteuertes Kriechen nach Nabarro-Herring und bei höheren Spannungen Kriechen zufolge von Versetzungsklettern nach Weertmann an, so würde man, da beide volumendifusionsgesteuerte Prozesse sind, in beiden Fällen die gleiche Aktivierungsenergie erwarten. Wie man in Abb. 40 sieht, hat man jedoch im Falle der niederen Spannungen immer niedrigere Aktivierungsenergien als im Falle höherer Spannungen. Es besteht aber die Möglichkeit, daß ein Diffusionsmechanismus, wie ihn Seltzer [55] beschrieben hat, wirksam ist. Dieser Fall soll nun im folgenden untersucht werden. Nach Seltzer soll die Differenz zwischen der Aktivierungsenergie des Kriechens und der Kationendiffusion gleich der der Anionendiffusion sein. In der folgenden Tabelle 13 ist die Differenz der Aktivierungsenergie des Kriechens bei hohen und bei niederen Spannungen, sowie die Aktivierungsenergie der Sauerstoffseldiffusion angegeben. Die Werte für die Aktivierungsenergie des Kriechens wurden der Abb. 40 entnommen.

Tabelle 13

Prozeß	Aktivierungsenergien (kcal/mol)			
	UO _{2+x}	UO ₂ (U,Pu) ₂ O ₂	(U,Pu) _{1,98} O ₂	(U,Pu) _{2-x} O ₂
Q _{Kriech} ($\dot{\epsilon} \sim \sigma$)	54	70	117	75
Q _{Kriech} ($\dot{\epsilon} \sim \sigma^{4,5}$)	55	110	175	115
ΔQ_{Kriech}	1	40	58	40
Q _{Selbstdiff. O}	22	75	63	63

Wie man aus Tabelle 13 sieht, ist mit dieser Annahme das Kriechverhalten von Uran-Plutonium-Dioxid nicht zu erklären, da die Differenzen zwischen den Aktivierungsenergien der Sauerstoffselbstdiffusion und den ΔQ_{Kriech} -Werten doch zu groß ist. Hinzu kommt, daß Seltzer et al. [60, 61] den ersten Kriechterm mit der niederen Aktivierungsenergie nur bei polykristallinem Material gefunden haben. Der zweite Term wurde sowohl bei polykristallinem Urandioxid als auch bei Einkristallen gefunden. Dies führt nun doch zu dem Schluß, daß es unwahrscheinlich ist, daß im vorliegenden Temperatur- und Spannungsbereich bei Urandioxid und Uran-Plutoniumdioxid Nabarro-Herring-Kriechen auftritt.

Annahme 2

Bei dieser Annahme wurde Kriechen durch Korngrenzendiffusion bei kleinen Spannungen und Versetzungsklettern bei hohen Spannungen postuliert. Es müssen also die für den Bereich der hohen Spannungen gefundenen Aktivierungsenergien mit den der Kationenselbstdiffusion identisch sein. Das soll nun überprüft werden.

Beim Kriechen von UO_2 bzw. $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ wurden für den Bereich des $\sigma^{4,5}$ die folgenden Aktivierungsenergien gefunden:

x > 0	55 kcal/mol (x = 0,1)
x = 0	110 kcal/mol

Hier wurde ein Mittelwert aus einem eigenen Meßwert mit 106 kcal/mol [6] und dem Wert für x = 0,0001 von (115 kcal) Seltzer [60, 61] gewählt. Der Wert von Seltzer für x = 0,00001 wurde nicht verwendet, da dieser Kriechversuch unter reinem Wasserstoff durchgeführt wurde. In dem Temperaturbereich von 1200 °C bis 1300 °C, in dem dieser Versuch durchgeführt wurde, ist den stöchiometrischen Urandoxiden ein $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis von etwa 1 zuzuordnen [64]. Es muß daher angenommen werden, daß diese Probe leicht unterstöchiometrisch war.

- 0,02	x < - 0,01	175 kcal/mol
	x < - 0,03	110 - 120 kcal/mol

Bei den Erholungsmessungen wurden für die Wanderungsenergie im Kationengitter 55 kcal/mol gefunden. Da bei $\text{UO}_{1,96}$ die gleiche Erholungsstufe gefunden wurde wie bei stöchiometrischem UO_2 , wird angenommen, daß die

Wanderungsenergie im stöchiometrischen und unterstöchiometrischen Urandioxid etwa die gleiche ist.

Somit erhält man für die Bildungsenergie der wanderungsfähigen Fehlstellen

für $x = 0$	$110 - 55 = 55$ kcal/mol
$-0,02 < x < 0,01$	$175 - 55 = 120$ kcal/mol
$x < -0,03$	$115 - 55 = 60$ kcal/mol.

Diese Aufstellung zeigt uns, daß im unterstöchiometrischen Material zwei verschiedene Diffusionsmechanismen vorliegen müssen. Es liegt nun nahe, anzunehmen, daß der im stöchiometrischen und überstöchiometrischen Material wirksame Mechanismus der Kationenleerstellen-diffusion sich in den Bereich der Untersöchiometrie hinein fortsetzt. Für größere Stöchiometriefehler auf der unterstöchiometrischen Seite als etwa +0,02 kann man nun den von Lidiard angegebenen Mechanismus der Kationenselbstdiffusion über Zwischengitteratome annehmen.

Macht man dies, unter der Annahme von $Q_{FO} = 70$ kcal/mol, kann man auf der Grundlage der drei oben beschriebenen Bildungsenergien mit Hilfe der Gleichungen (11), (12), (13) und (14) die folgenden Werte für Q_S und Q_{FU} berechnen:

$$Q_S = 125 \text{ kcal/mol}$$
$$Q_{FU} = 185 \text{ kcal/mol.}$$

Diese Werte sind etwa 15 % kleiner bzw. 30 % größer als die von Matzke [57] abgeschätzten Werte.

Der hier angenommene Verlauf der Mechanismen der Kationenselbstdiffusion unterteilt den Existenzbereich der betrachteten Oxide in zwei Bereiche: Einen Bereich mit $x > -0,02$, in dem eine Diffusion über Kationenleerstellen angenommen wird, und einen zweiten Bereich $x < -0,02$, in dem die Diffusion über Kationenzwischengitteratome abläuft.

Man kann nun annehmen, daß der Übergang der beiden Mechanismen dann erfolgt, wenn die Konzentration der Kationenleerstellen gleich der der Kationenzwischengitteratome ist. Zur Berechnung des Stöchiometriefehlers, bei dem dieser Übergang stattfindet, werden die Gleichungen (11) und (12) einander gleichgesetzt.

$$n_{ZU} = n_{LU}$$

$$x^2 e^{-\frac{\Delta G_{FU} - \Delta G_S}{kT}} = \frac{1}{x^2} e^{-\Delta G_S/kT}$$

Dies führt unter Benützung von Gleichung (8) zu

$$x = e^{-\frac{2\Delta G_S - \Delta G_{FU}}{4kT}} \approx e^{-\frac{Q_1 - Q_2 + Q_{FO}}{4RT}},$$

wobei Q_1 die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion im stöchiometrischen und Q_2 die im stark unterstöchiometrischen Material ist.

Rechnet man mit Hilfe dieser so hergeleiteten Formel den Stöchiometriefehler aus, bei dem der Übergang im Diffusionsmechanismus stattfinden soll, so erhält man die in der folgenden Tabelle angegebenen Werte in Abhängigkeit von der Temperatur. Für diese Rechnung wurde Q_1 mit 110 kcal/mol, Q_2 mit 110, 115 und 120 kcal/mol und Q_{FO} mit 70 kcal/mol angenommen.

Tabelle 14 Stöchiometriefehler-x in Abhängigkeit von der Temperatur, bei dem die Zahl der Uranleerstellen und Zwischengitteratome gleich ist

T °K	Stöchiometriefehler-x		
	Q_1 (kcal/mol)		
	110	115	120
1000	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$2,96 \cdot 10^{-4}$	$5,53 \cdot 10^{-4}$
1200	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$1,93 \cdot 10^{-4}$
1400	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$3,02 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$
1600	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$6,23 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$
1800	$7,74 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,55 \cdot 10^{-2}$
2000	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$1,72 \cdot 10^{-2}$	$2,35 \cdot 10^{-2}$
2200	$1,87 \cdot 10^{-2}$	$2,49 \cdot 10^{-2}$	$3,31 \cdot 10^{-2}$

Wie man sieht ist dieser Stöchiometriefehler, bei dem der Wechsel im Diffusionsmechanismus stattfindet, sehr stark temperaturabhängig. Im Bereich zwischen 1650 °K und 2000 °K, in dem die Kriechmessungen durchgeführt wurden, liegt er im Bereich von -0,01. Ein Fehler in der Aktivierungsenergie von ± 5 kcal verändert dieses Bild grundsätzlich nicht. Es ist bemerkenswert, daß das Maximum der Aktivierungsenergie von 175 kcal/mol durch diese Vorstellungen erklärt werden kann. Sogar die Lage des Maximums läßt sich mit Hilfe dieser einfachen Modellvorstellungen gut beschreiben. Wollte man diese Abschätzung mit dem in der Literatur [57] angegebenen Wert von 147 kcal/mol für Q_S und 156 kcal/mol für Q_{FU} durchführen, so würden die entsprechenden Stöchiometriefehler bei 1000 °K $- 3,0 \cdot 10^{-8}$ und bei 2000 °K $1,8 \cdot 10^{-4}$ sein.

Diese Werte sind um zwei Größenordnungen kleiner als der experimentell gefundene Stöchiometriefehler des Maximums der Aktivierungsenergie. Diese Rechnungen zeigen, daß im Bereich des unterstöchiometrischen Oxides die beiden Theorien der Kationenselbstdiffusion als richtig anzusehen sind, wenn man sie nur in ihrem oben definierten Gültigkeitsbereich betrachtet. Diese Betrachtungen zeigen, daß man die Theorie der Kationendiffusion in oxidischen Kernbrennstoffen sehr gut auf die Aktivierungsenergie des Kriechens anwenden kann. Ja man kann sogar aus den Ergebnissen der Kriechuntersuchungen Rückschlüsse auf die Abhängigkeit der Kationendiffusion vom Stöchiometriefehler ziehen.

Da hiermit ein Nachweis geführt wurde, daß die Aktivierungsenergie des Kriechens im Bereich hoher Spannungen der der Kationendiffusion gleichzusetzen ist, folgt aus der niederen Aktivierungsenergie, die man im Bereich kleiner Spannungen findet, daß in diesem Bereich die Verformung über einen Korngrenzendifusionsprozeß stattfindet. Dafür spricht auch, daß man bei Einkristallen im Bereich niederer Spannungen keine erniedrigten Aktivierungsenergien findet [60, 61]. Ein weiteres Indiz in die Richtung der Korngrenzendifusion ist die Tatsache, daß von Evans et al. [60] eine Korngrößenabhängigkeit mit $1/G^3$ gefunden wurde.

In Abb. 40 fällt auf, daß die Aktivierungsenergie des Kriechens im $\sigma^{4,5}$ und noch im stärkeren Maße im σ^1 -Bereich für Stöchiometrien unter 1,90 ansteigen. Dies kann auf das Vorliegen von Ausscheidungen

einer zweiten Phase an den Korngrenzen hindeuten. In diesem Bereich ist die Phasengrenze an der sauerstoffarmen Seite des Mischkristalls nicht genau bekannt. Es ist schwierig, die Aktivierungsenergie für den σ^1 -Bereich in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt der Proben zu diskutieren, da nahezu keine Messungen über die Korngrenzendiffusion vorliegen. Die vorliegenden Messungen beschränken sich auf überstöchiometrisches Urandioxid. In diesem Bereich wurden Aktivierungsenergien zwischen 47 und 65 kcal/mol gefunden [65, 66]. Diese Werte passen recht gut in den von den Kriechversuchen erwarteten Bereich der Aktivierungsenergie der Korngrenzendiffusion im Gebiete der Überstöchiometrie.

Bei der Diskussion der Aktivierungsenergie des Kriechens wurde auch die Spannungsabhängigkeit mitdiskutiert. Im Bereich niedriger Temperaturen und kleiner Spannungen wurde Korngrenzendiffusionskriechen angenommen. Dieses Korngrenzendiffusionskriechen führt zu dem Spannungsexponenten 1. Im Bereich höherer Spannungen, für die eine Spannungsabhängigkeit mit $\sigma^{4,5}$ gefunden wurde, wird Versetzungsklettern nach Weertmann [54] angenommen. Die höchsten mittleren Spannungsexponenten, die bei den eigenen Versuchen gefunden wurden, waren im Bereich von 3,5 (siehe Punkt 1.7). Daraus folgt, daß selbst bei diesen Versuchen noch ein erheblicher Anteil der Verformung über den Korngrenzendiffusionsprozeß abgelaufen ist. Elektronenmikroskopische Aufnahmen, die von verformten Proben angefertigt wurden, waren daher arm an Versetzungen. Ein typisches Beispiel für eine solche Aufnahme ist die Abb. 41, in der nur ein Versetzungstau zu sehen ist. Auf vielen Bildern waren überhaupt keine Versetzungen zu sehen. In Urandioxid ist die (100) Ebene die aktivste Gleitebene. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt in Richtung zur Überstöchiometrie hin kann bei höheren Temperaturen auch die (110) Ebene als Gleitebene aktiviert werden [67]. Es ist daher nicht verwunderlich, daß bei dem vorliegenden, leicht unterstöchiometrischen Probenmaterial nur Versetzungen in (100) Ebenen gefunden wurden. Die Abb. 42 zeigt dies an einem typischen Beispiel. Selbst in dieser Abb., in der eine relativ große Zahl von Versetzungen zu sehen ist, sieht man Versetzungen senkrecht zur Hauptrichtung der Versetzungen in der (001) Ebene laufen. Noch deutlicher ist dies in Abb. 43 zu sehen, in der die (100) Ebene, in der die Versetzungen laufen, genau senkrecht zur Bildebene ge-

standen ist. Beim Klettern von Versetzungen entstehen entweder überschüssige Zwischengitteratome oder Leerstellen, die von der kletternden Versetzung wegdiffundieren müssen. Werden mehr Fehlstellen gebildet als durch Diffusion abtransportiert werden können, dann kondensieren diese Fehlstellen in Versetzungsringen. Die Abb. 44 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme, auf der solche Versetzungsringe zu sehen sind.

Mit diesen Aufnahmen konnte gezeigt werden, daß für das Kriechen von oxidischen Kernbrennstoffen im Bereich höherer Spannungen ein Mechanismus des Versetzungskletterns wirksam ist. Dafür sprechen auch der gefundene Spannungsexponent und die Aktivierungsenergien.

4. Schlußfolgerungen

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß während des Kriechens von UO_2 20 % PuO_2 Kornwachstum stattfindet. Will man stationäre Kriechgeschwindigkeiten messen, so muß man sicherstellen, daß sich während des Kriechens die Probenstruktur nicht verändert. Dies scheint nach den vorliegenden Untersuchungen selbst bei extrem lange gesinterten Proben erst nach 3 bis 4 % Verformung der Fall zu sein. Die starke Abhängigkeit der Verformung im Bereich des Übergangskriechens von Herstellungsparametern kann es erforderlich machen, die Brennstoffspezifikation auf diesen Punkt hin auszudehnen. Bevor dies aber möglich ist muß, von seiten der Brennstabmodelltheorie, eine Aussage darüber gemacht werden, in welchem Ausmaß eine erhöhte Plastizität des Brennstoffes, während des ersten Anfahrens eines Brennstabes, zulässig oder vielleicht sogar wünschenswert ist.

Für das stationäre Kriechen wurde für das leicht unterstöchiometrische UO_2 20 % PuO_2 eine zweigliedrige Kriechformel mit den Spannungsexponenten 1 und 4,5 und den Aktivierungsenergien 117 bzw. 175 kcal/mol gefunden.

Bei den Erholungsmessungen war es möglich, Wanderungsenergien für Sauerstoff-zwischengitteratome in überstöchiometrischem und stöchiometrischem Urandioxid zu messen. Für das Sauerstoffteilgitter wurde ferner auch die Wanderungsenergie der Leerstellen und die Aktivierungsenergie für die Annihilation eines Frenkel-paares angegeben. Aus diesen Meßwerten wurde die Sauerstoff-Frenkelenergie mit 70 kcal/mol berechnet. Die Erholungsversuche ergaben weiters noch einen Wert für die Wanderungsenergie einer Uranleerstelle.

Durch die Kombination der Ergebnisse aus den Erholungsmessungen mit den Resultaten aus eigenen und den in der Literatur beschriebenen Kriechversuchen war es möglich, dem Kriechterm mit der linearen Spannungsabhängigkeit Korngrenzenkriechen und dem zweiten Term der Kriechformel Versetzungsklettern zuzuordnen. Die Aktivierungsenergie des zweiten Kriechterms wurde dabei als die der Kationenselbstdiffusion interpretiert. Durch konsequente Anwendung der bestehenden Theorien der Kationenselbstdiffusion in Uran-dioxid auf die Kriechversuche konnte der Verlauf der Aktivierungsenergie des Kriechens qualitativ und quantitativ erklärt werden. Insbesondere konnte die Lage des Maximums der Aktivierungsenergie des Kriechens gut wiedergegeben werden. Aufgrund der in dieser Arbeit angestellten Überlegungen ist die Kationenselbstdiffusion im Bereich zwischen einem Sauerstoff/Metall-Verhältnis von 1,98 und der oberen Phasengrenze durch eine Leerstellen-Diffusion zu erklären. Im Bereich zwischen der unteren Phasengrenze und dem Sauerstoff/Metall-Verhältnis von 1,98 muß eine Kationenzwischengitterdiffusion angenommen werden.

Ich erlaube mir, den Herren E. Kaiser, W. Laub und A. Orians für ihre sachkundige Durchführung der Experimente zu danken.

Herrn Dr. Th. Dippel danke ich für die Bereitstellung der Proben.

Herrn C. Ronchi vom Europäischen Institut für Transurane danke ich für die Anfertigung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Literatur

- [1] D. Vollath, KFK 1400, EUR 4577 d, Teil 11 (1971)
- [2] M.S. Seltzer, J.S. Perrin, H. A. Clauer, B.A. Wilcox, Reactor Technology 14 (1971) 99
- [3] D. Vollath, KFK-Externer-Bericht 6/66-1 (1966)
- [4] D. Vollath, KFK 762, EUR 3952 d (1968)
- [5] W. Blum, B. Ilschner, Phys. Stat. Sol. 20 (1967) 629
- [6] K. Kummerer, D. Vollath, Proc. Int. Meeting on Fast Reactor Fuel and Fuel Elements, Karlsruhe (1970), p. 396
- [7] D. Vollath, Berichte der DKV 50 (1973) 31
- [8] K. Reicherter, Diss. Stuttgart (1951)
- [9] D. Vollath, R. Theisen, Plutonium as a Reactor Fuel (1967) 253, KFK 696 (1967)
- [10] J.R. Mc Evan, J. Hayashi, Proc. Brit. Ceram. Soc. 7 (1967) 245
- [11] M. Vater, G. Nebe, Fortsch. Beri. VDI-Z, Reihe 2, Nr. 5 (1965)
- [12] E. Siebel, S. Schwaigerer, Archiv f.d. Eisenhüttenwesen 19 (1948) 145
- [13] J.F.W. Bishop, J. Mech. Phys. Solids 6 (1958) 132
- [14] H. Assmann, Diss. Erlangen (1971)
- [15] K. Kummerer, D. Vollath, Atomwirtschaft 16 (1971) 29
- [16] D. Vollath, Reaktortagung Bonn (1971) 558
- [17] P.E. Bohaboy, R. R. Asomoto, A.E. Conti, GEAP 10054 (1969)
- [18] J.L. Routbort, J.C. Voglède, priv. Mitteilung Mai 1973
- [19] D. Vollath, KFK 1621 (1972)
- [20] R.J. Ackermann, E.G. Rauh, M.S. Chandrasekhariah, J. Phys. Chem. 73 (1969) 762
- [21] A. M. Anthony, R. Kiyowra, T. Sata, J. Nucl. Mat. 10 (1963) 8
- [22] H. Blank, KFK 700, Teil 6 (1967)
- [23] J. Devreese, R. De Coninck, H. Pollak, Phys. Stat. Sol. 17 (1966) 825
- [24] R. De Coninck, J. Devreese, Phys. Stat. Sol. 32 (1969) 823
- [25] Tamotsu Ishii, Keiji Naito, Keichi Oshimo, J. Nucl. Mat. 36 (1970) 288

- [26] S. P. Mitoff, Progress in Ceramic Science 4 (1966) 217
- [27] G.M. Ziman, Elektrons and Phonons, Oxford At the Clarendon Press 1960
- [28] R. Sizmann, A. Frank, Chemiker Ztg. 87 (1963) 347
- [29] P. Nagels, W. Van Lierde, R. De Batist, M. Denayer, L. De Jonghe, R. Gevers, STI-TVB-109 Vol. 2, Seite 311, 1965
- [30] H. Blank, S. Amelinckx, J. Appl. Phys. 34 (1963) 2200
- [31] P. Nagels et al., A/CONF. 28/ 1, Vol. 11, P/444 p. 353
- [32] B.T.M. Willis, Natur 167 (1963) 753
- [33] B.T. M.Willis, Proc. Roy. Soc. A 274 (1963) 122, 134
- [34] B.T.M. Willis, J. Phys. Fr. 25 (1964) 431
- [35] B.T.M. Willis, Proc. Brit. Ceram. Soc. 1 (1964) 9
- [36] J.K. Dawson, L.E.J. Roberts, J. Chem. Soc. (1956) 78
- [37] L. Atlas, J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 91
- [38] E. Wait, priv. Mitteilung an Bradbury u. Frost, zit. in [39]
- [39] B.T. Bradbury, B.R.J. Frost, Studies in Radiation Effects on Solids, Vol. II, p. 159 (1967)
- [40] J. Bloch, J. Nucl. Mat. 2 (1961) 237
- [41] W.E. Roake, Irradiation Damage in Reactor Materials, IAEA Vienna (1963), p. 429
- [42] IAEA, Techn. Report S. Nr. 39
- [43] M.W. Thompson, Defects and Radiation Damage in Metals, Cambridge 1969, p. 253
- [44] G. Lück, R. Sizmann, Phys. Stat. Sol. 5 (1964) 683
- [45] G. Lück, R. Sizmann, Phys. Stat. Sol. 6 (1964) 263
- [46] E.A. Guggenheim, R. Fowler, Statistical Thermodynamics Cambridge, 1956
- [47] J. Belle, J. Nucl. Mat. 30 (1969)
- [48] Roberts, Wheeler, Perrin, AERE Harwell, Zitiert in [47]
- [49] J.F. Marin, Contamin, P., J. Nucl. Mat. 30 (1969) 16
- [50] Tetenbaum, Hunt, J. Chem. Phys. 49 (1968) 4739

- [51] R. W. Cahn, Physical Metallurgy, Amsterdam-Londen-New York 1970
- [52] R.L. Coble, J. Appl. Phys. 34 (1963) 1677
- [53] R.C. Gifkins, J. Am. Ceram. Soc. 51 (1968) 69
- [54] J. Weertmann, J. Appl. Phys. 28 (1957) 362
- [55] M.S. Seltzer, J. Nucl. Mat. 26 (1968) 232
- [56] A.B. Lidiard, J. Nucl. Mat. 19 (1966) 106
- [57] H.J. Matzke, AECL 2585 (1966)
- [58] H.J. Matzke, J. Nucl. Mat. 30 (1969) 26
- [59] R. Lindner, D. Reimann, F. Schmitz, Plutonium as a Reactor Fuel (1967) 265
- [60] M.S. Seltzer, A.H. Clauer, B.A. Wilcox, J.Nucl. Mat. 44 (1972) 43
- [61] M.S. Seltzer, A.H. Clauer, B.A. Wilcox, J.Nucl. Mat. 44 (1972) 331
- [62] S.K. Evans, P.E. Bohaboy, R.A. Laskiewicz, GEAP-13732 (1971)
- [63] J.L. Routbart, N.A. Javed, J.C. Voglewede, J. Nucl. Mat. 44 (1972) 247
- [64] P.O. Perron, AECL-3072 (1968)
- [65] S. Yajima, H. Furuga, T. Hiraii, J. Nucl. Mat. 20 (1966) 162
- [66] J.F. Marin, priv. Mitt. an H.J. Matzke (1969)
- [67] J.S. Nadeau, Journal Am. Ceram. Soc. 52 (1969) 1

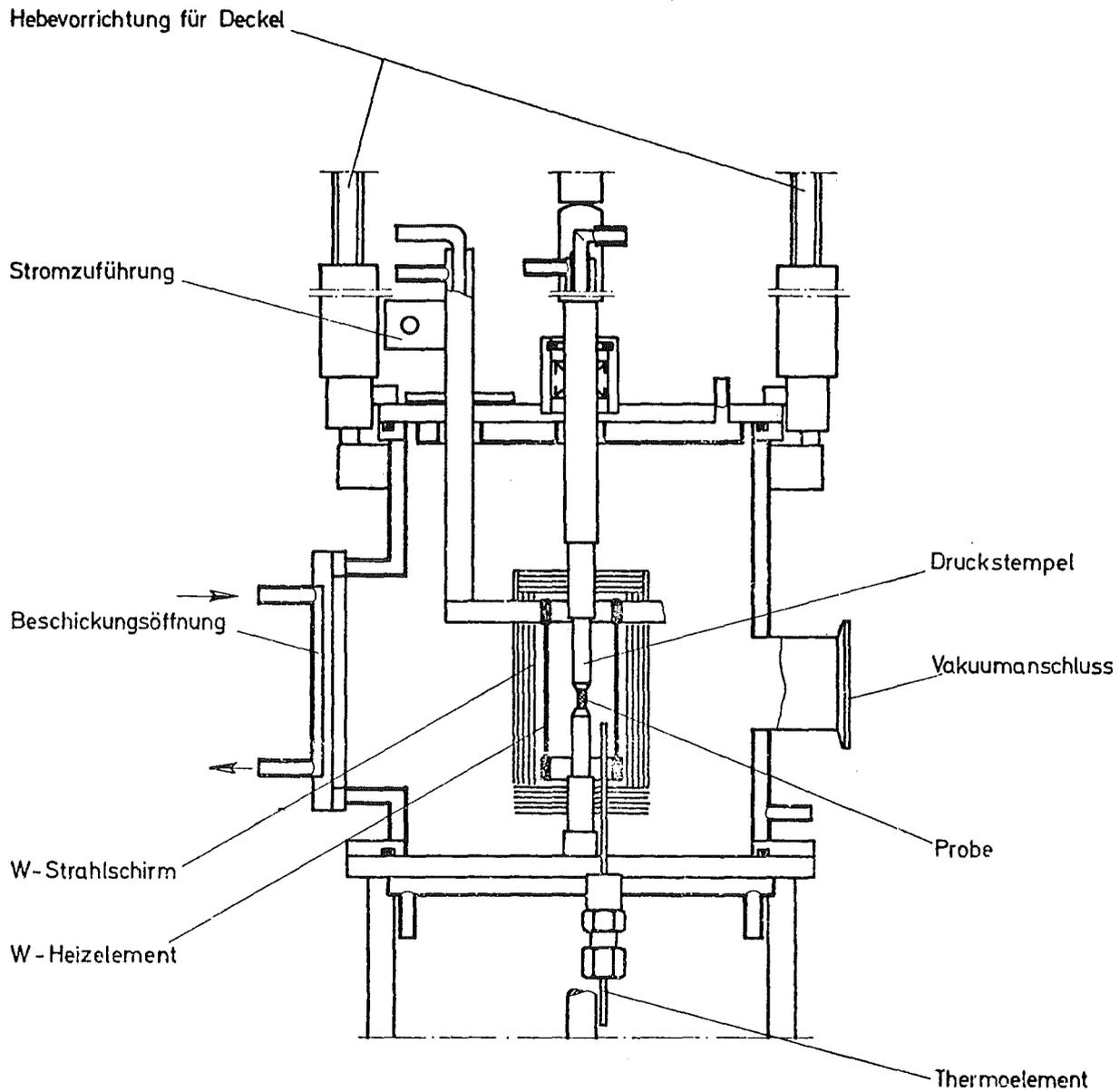


Abb. 1 Zeichnung des für die Druckkriechapparatur verwendeten Hochvakuumofens

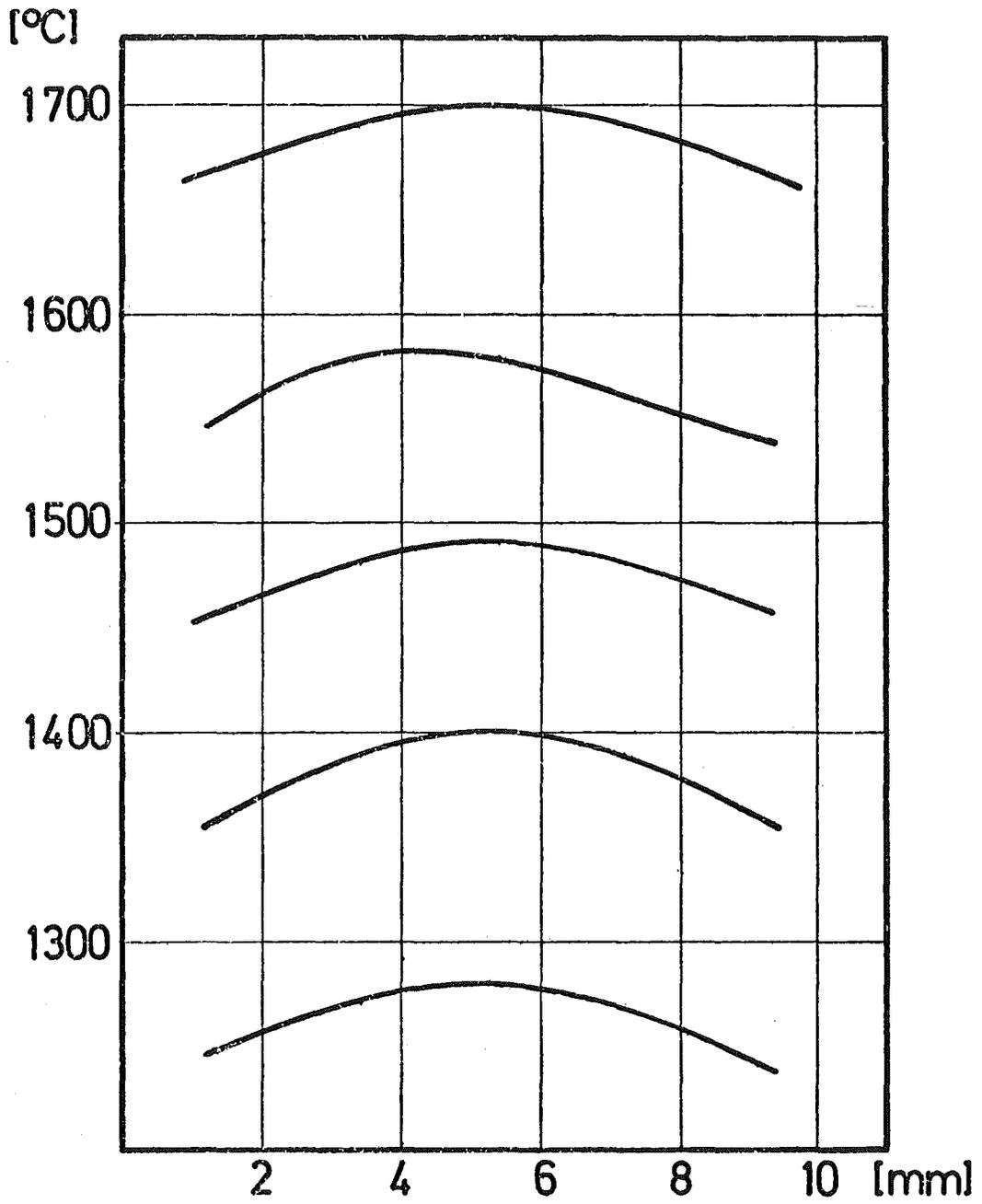


Abb. 2 Temperaturverlauf in einer 10 mm langen UO_2 -Probe in Abhängigkeit von der Temperatur bei Verwendung von Molybdän-Zwischenstücken

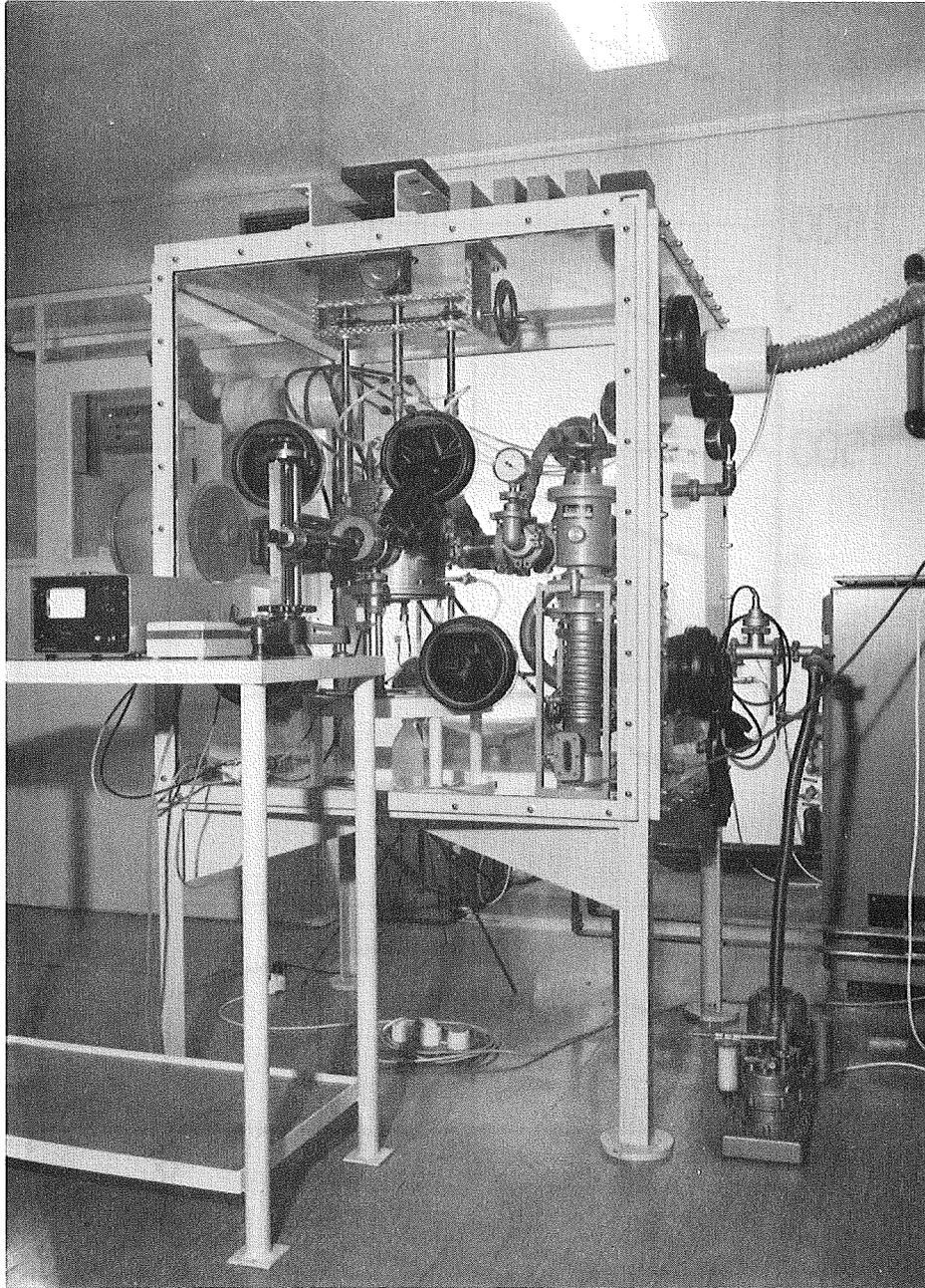


Abb. 3 Ansicht der Druckkriechanlage mit Plutonium-Handschuhkasten

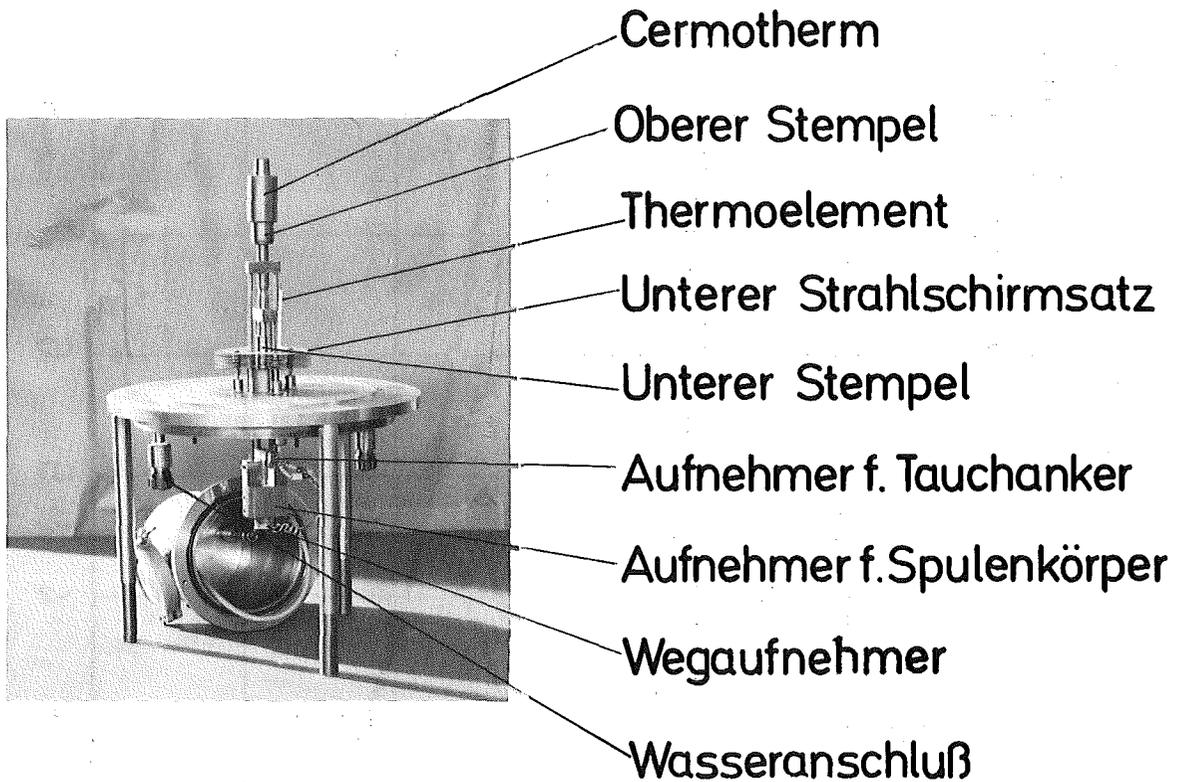


Abb. 4 Lastaufbringungssystem mit kontinuierlicher Messung der Verformung der Probe

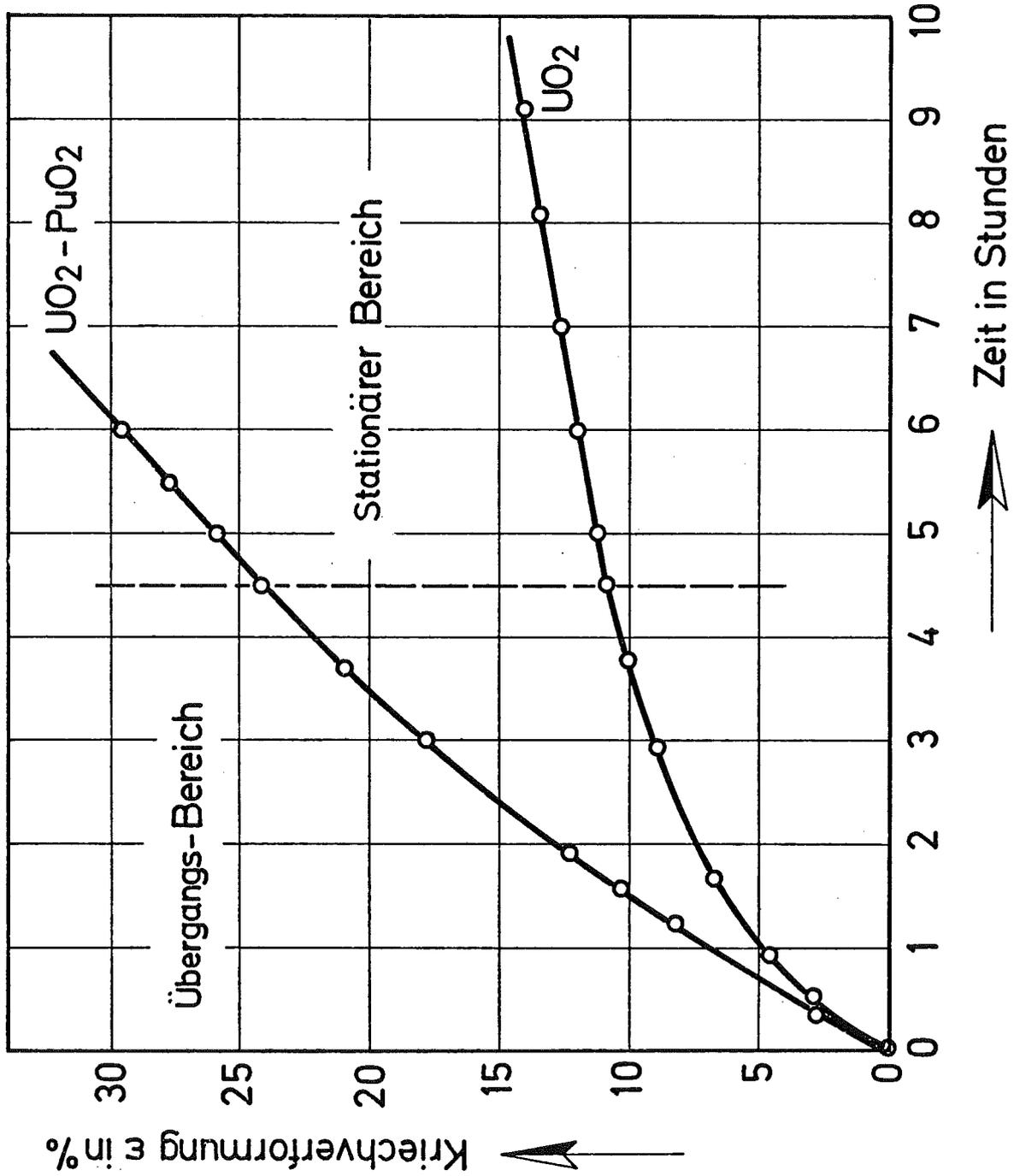


Abb. 5 Kriechkurven für UO_2 und UO_2 20 % PuO_2 bei $\sigma = 3,2 \text{ kp/mm}^2$ und $T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$

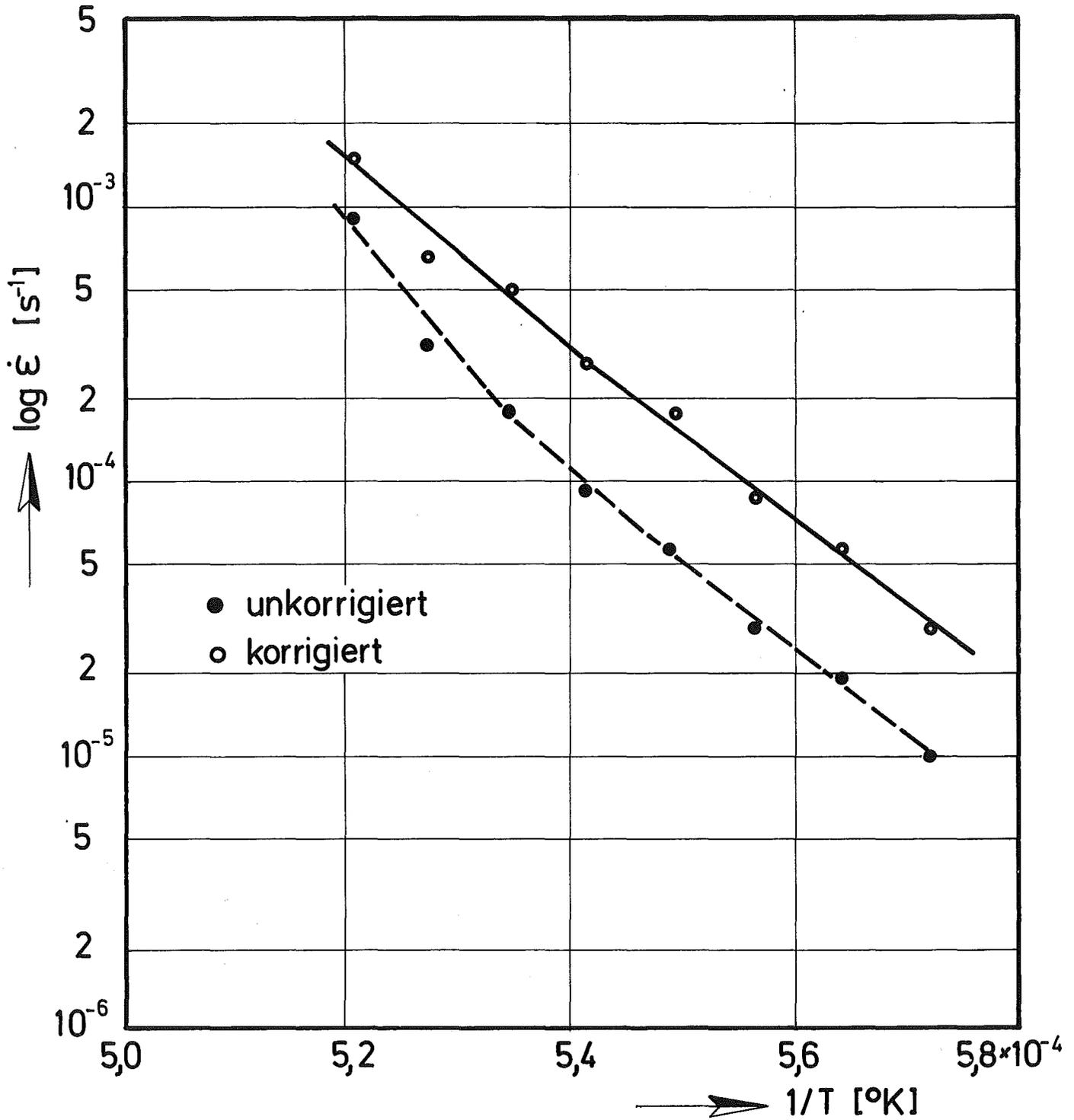
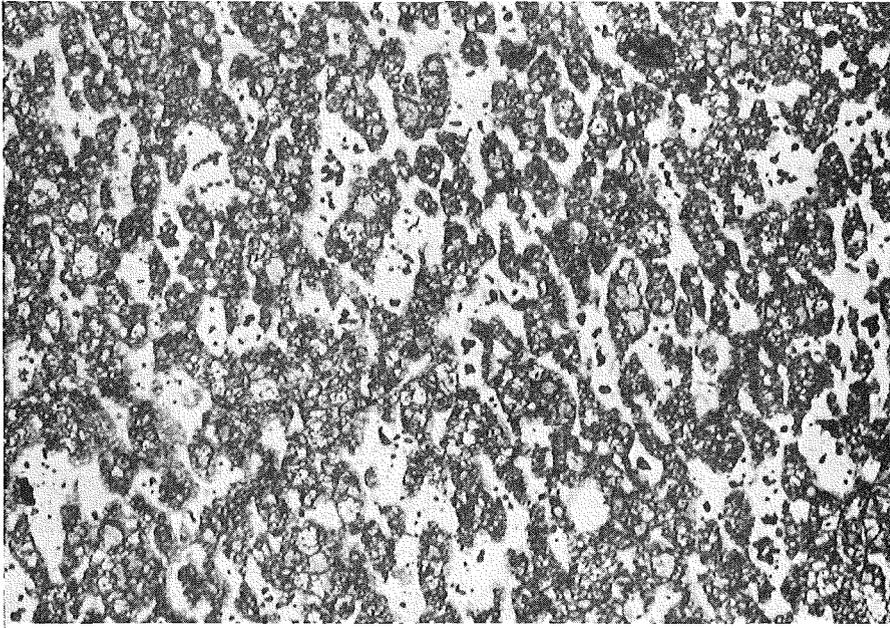


Abb. 6

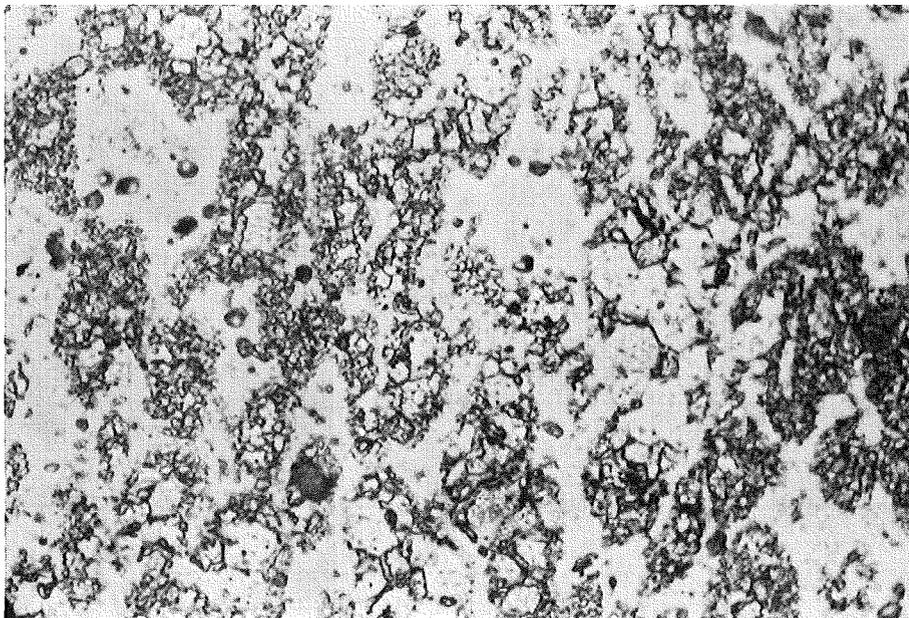
Anwendung des Auswerteverfahrens auf einen Temperaturwechselversuch an UO_2 20 % PuO_2 . Für diesen Versuch wurde die Kriechformel

$$\dot{\epsilon} = 1,27 \cdot 10^5 \cdot \sigma \cdot \exp(115\,000/RT) + 1,46 \cdot 10^3 \cdot \sigma^{4,5} \exp(175\,000/RT)$$

ermittelt

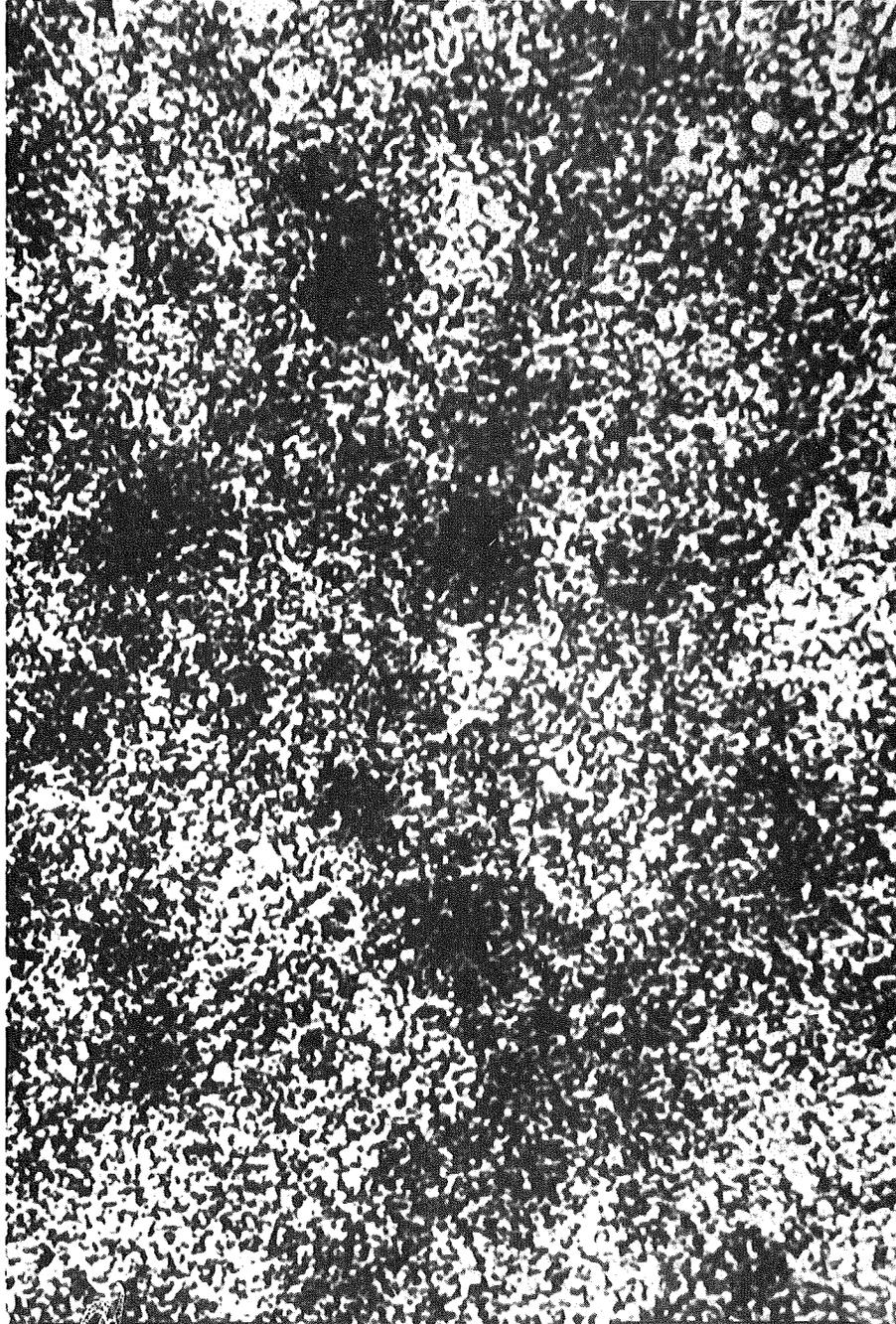


200 x



500 x

Abb. 7 Gefüge der UO_2 , 20 % PuO_2 -Kriechproben im Anlieferungszustand. Die angeätzten Stellen sind uranreich.



280 x

Abb. 8 Autoradiografie einer UO_2 , 20 % PuO_2 -Probe nach einem Kriechversuch. Die schwarzen Bezirke sind plutoniumreich.

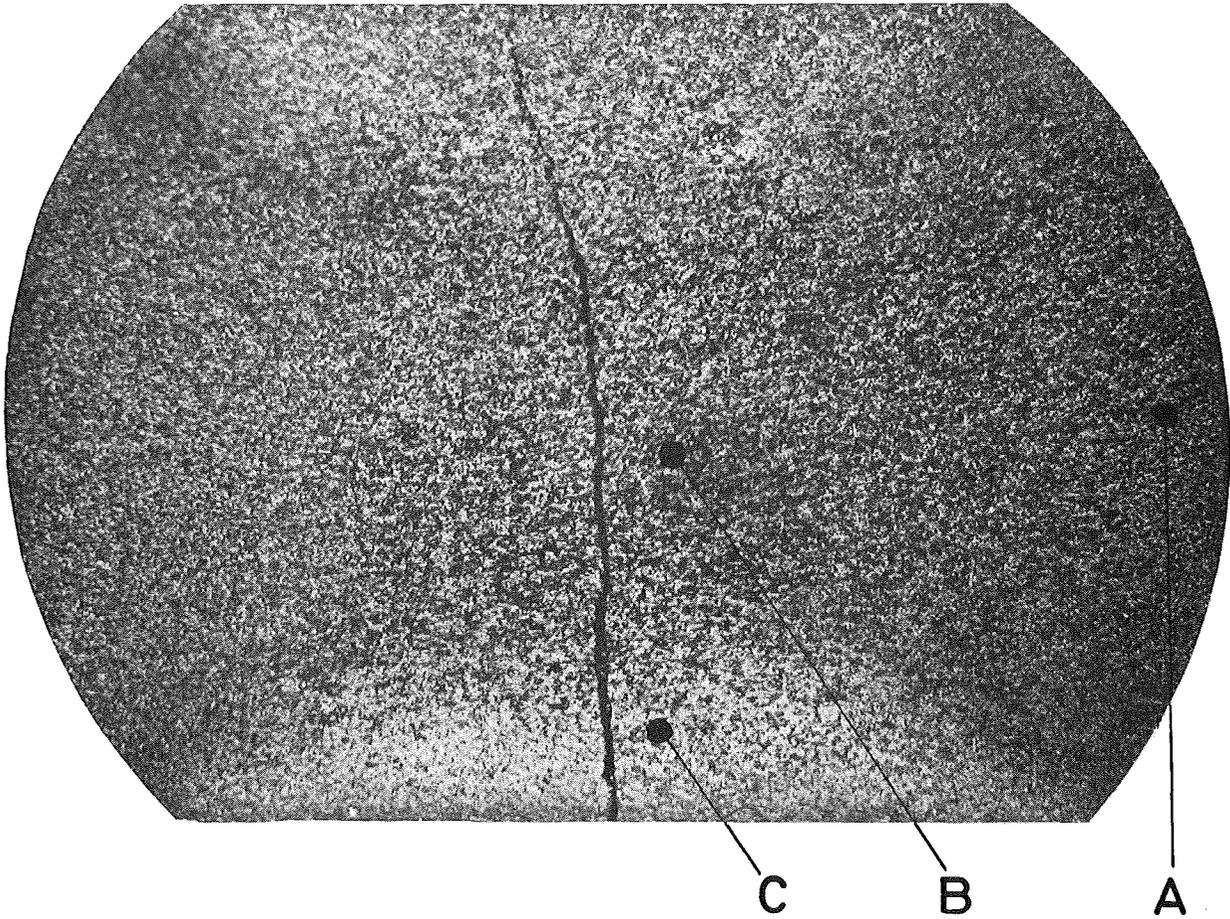


Abb. 9a Makroaufnahme des Querschnittes einer verformten UO_2 - PuO_2 -Kriechprobe in 50-facher Vergrößerung

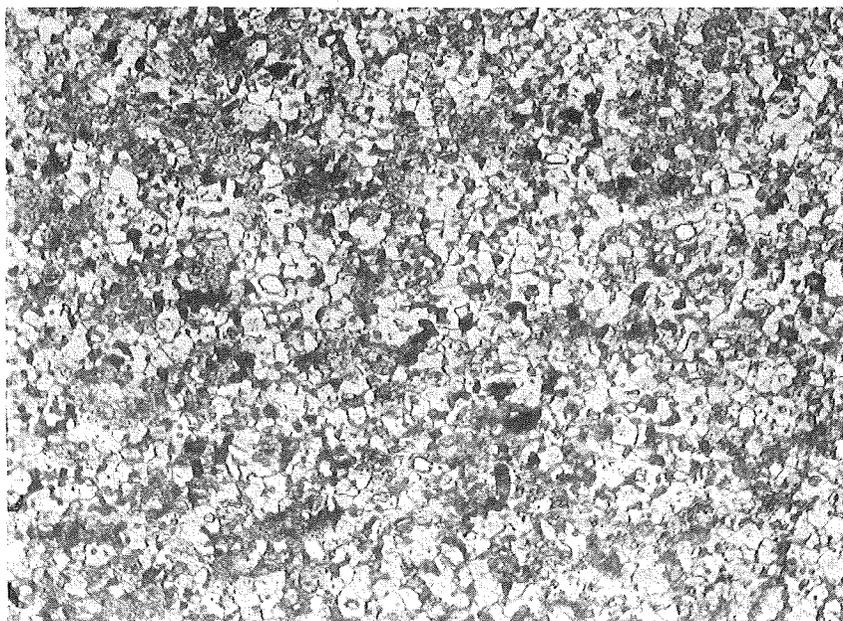
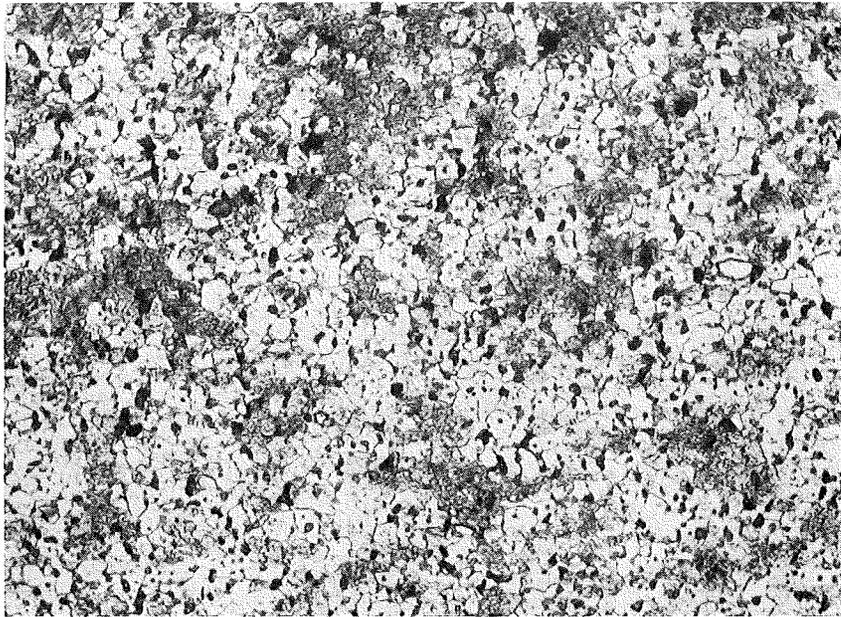


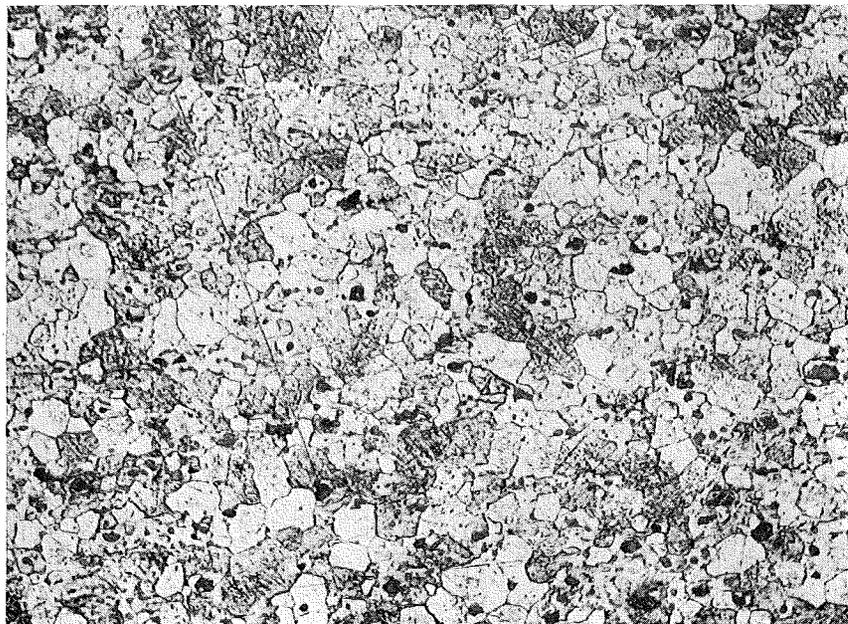
Abb. 9b Struktur in der Randzone der in Abb. 9a dargestellten Probe
Korngröße $86 \mu m^2$



B

200 x

Abb. 9c Struktur in der Mitte der in Abb. 9a dargestellten Probe
Korngröße $106 \mu\text{m}^2$



C

200 x

Abb. 9d Struktur im Druckkegel der in Abb. 9a dargestellten Probe
Korngröße $134 \mu\text{m}^2$

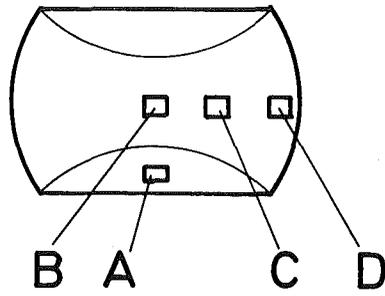
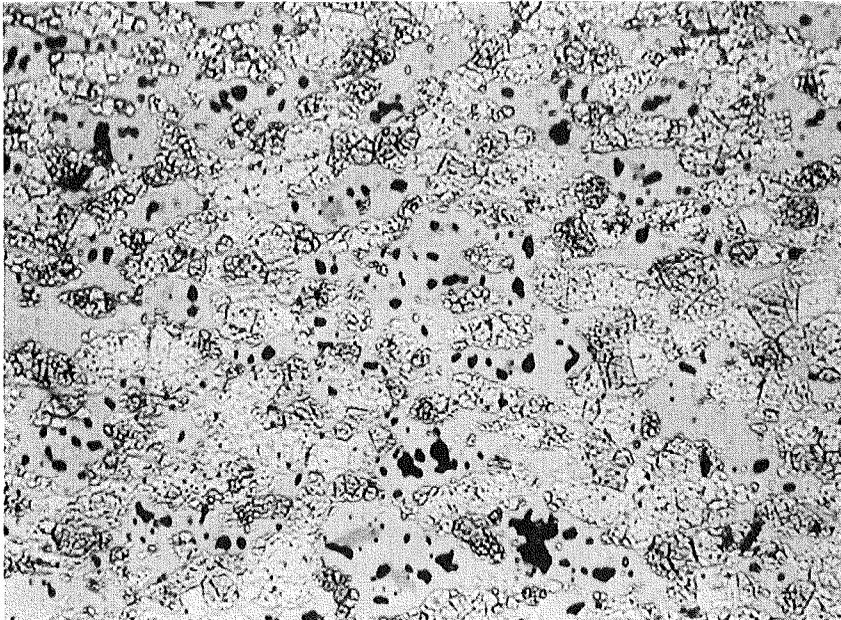


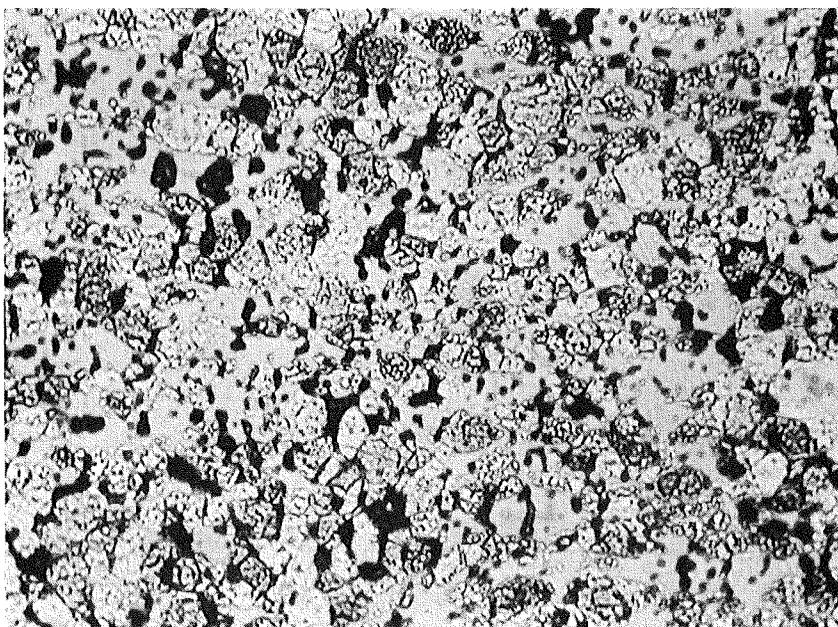
Abb.10a



A

500 x

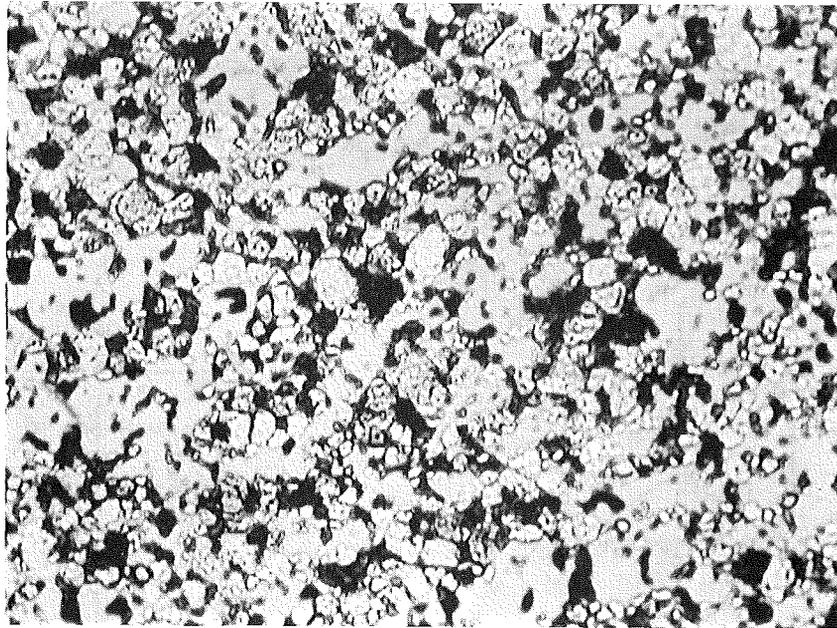
Abb.10b Struktur einer verformten Probe an Stelle A der Abb. 10a



B

500 x

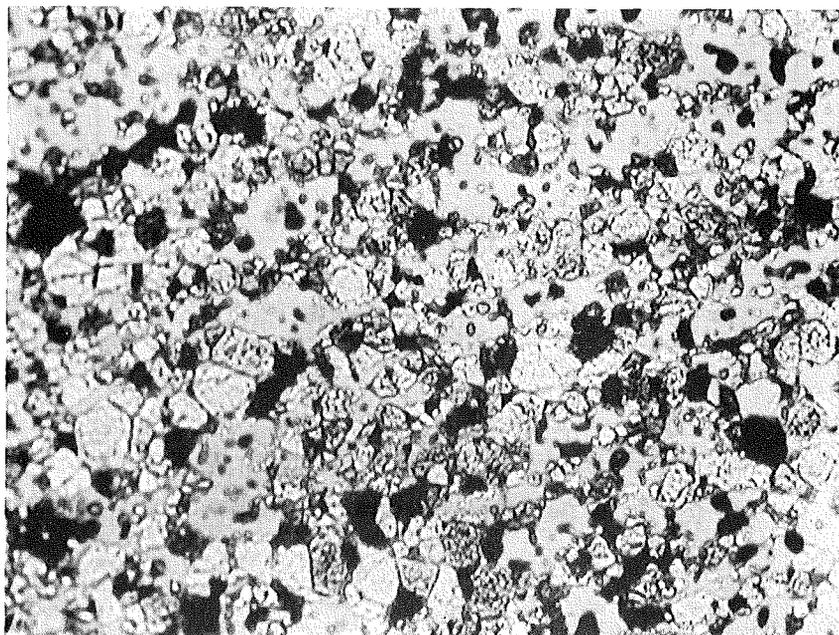
Abb.10c Struktur einer verformten Probe an Stelle B der Abb. 10a



C

500 x

Abb.10d Struktur einer verformten Probe an Stelle C der Abb. 10a



D

500 x

Abb.10e Struktur einer verformten Probe an Stelle D der Abb.10a

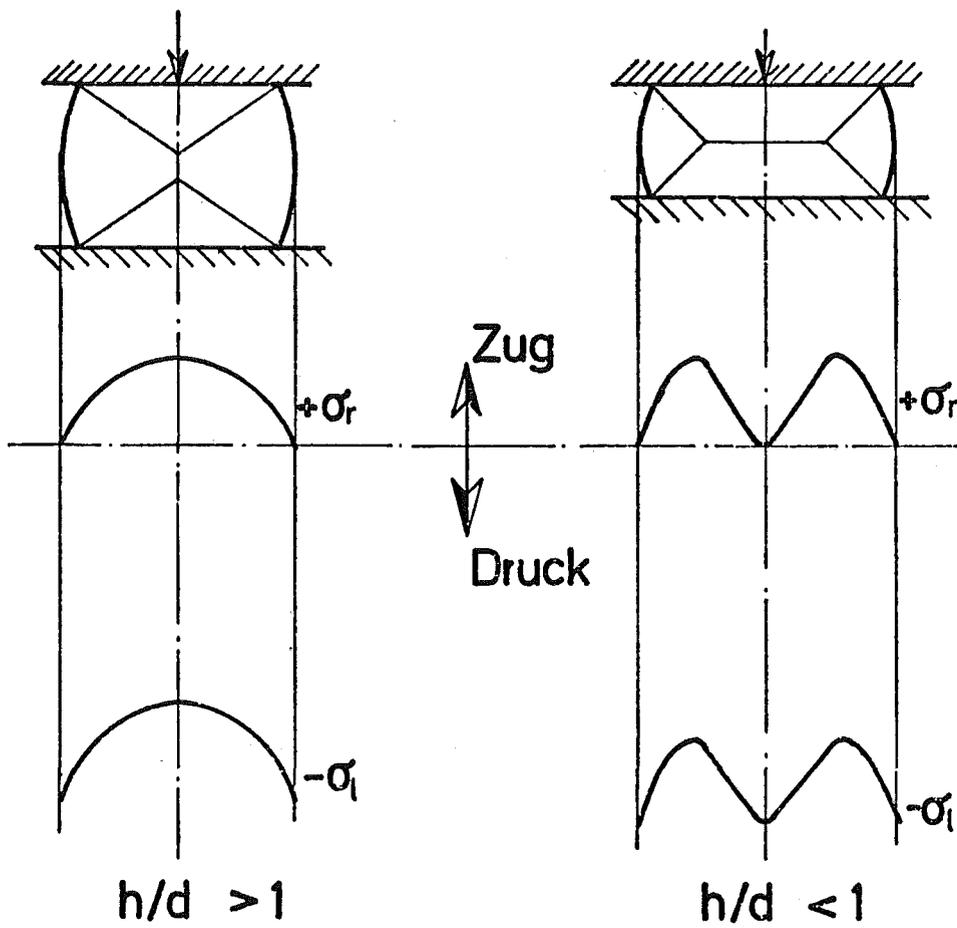
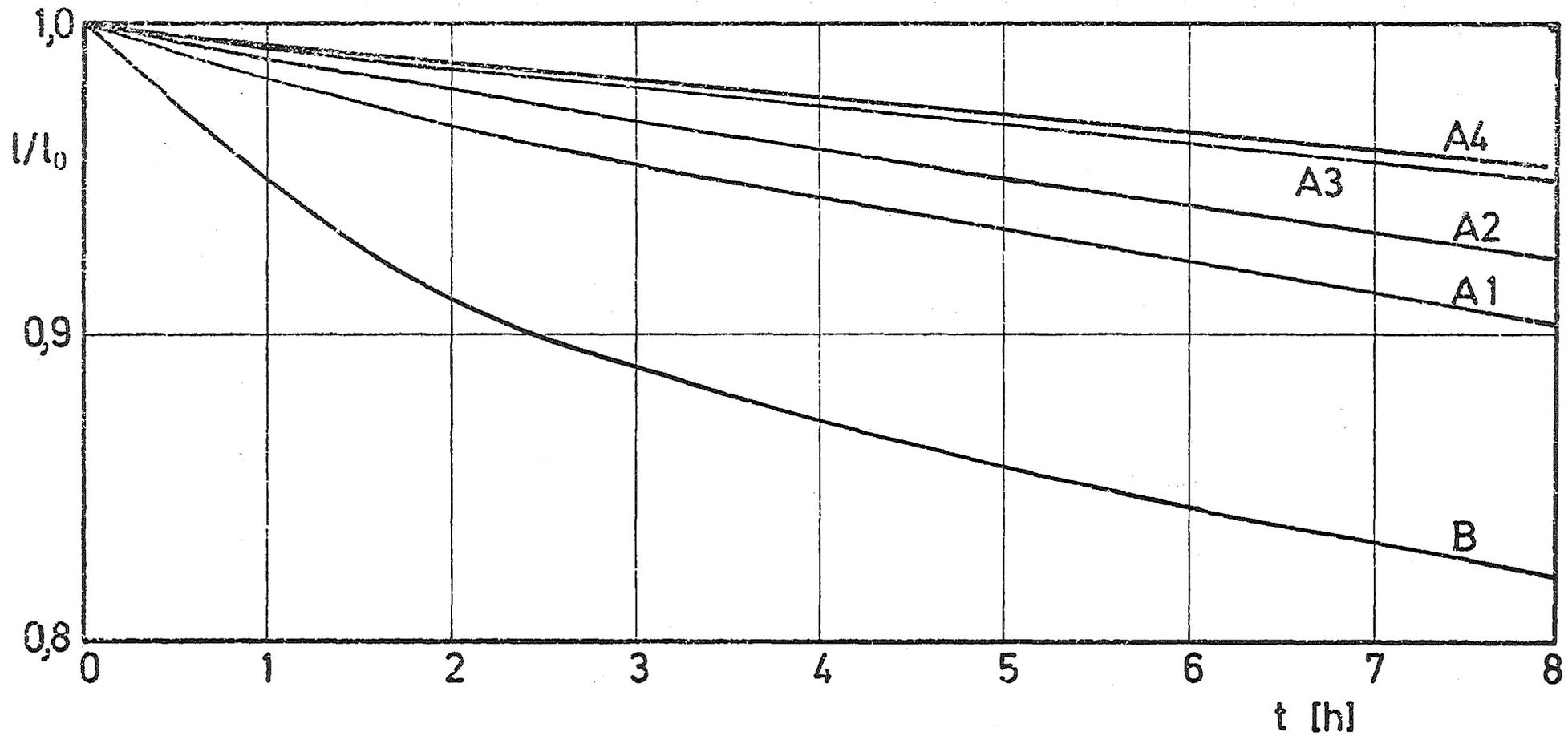


Abb. 11 Verteilung der Radialspannung σ_r und der Längsspannung σ_l in einer Druckprobe für $h/d > 1$ und $h/d < 1$ [8]



Probenherstellung: Probe B Sintern 1560 °C 2 h
 Probe A Sintern 1560 °C 2 h
 Nachglühen 1600 °C 65 h

Kriechversuch 1600 °C 2,27 kp/mm²

Abb. 12 Kriechkurven für UO₂ 20 % PuO₂ bei 1600 °C und $\sigma = 2,27 \text{ kp/mm}^2$ für verschiedene Probenzustände

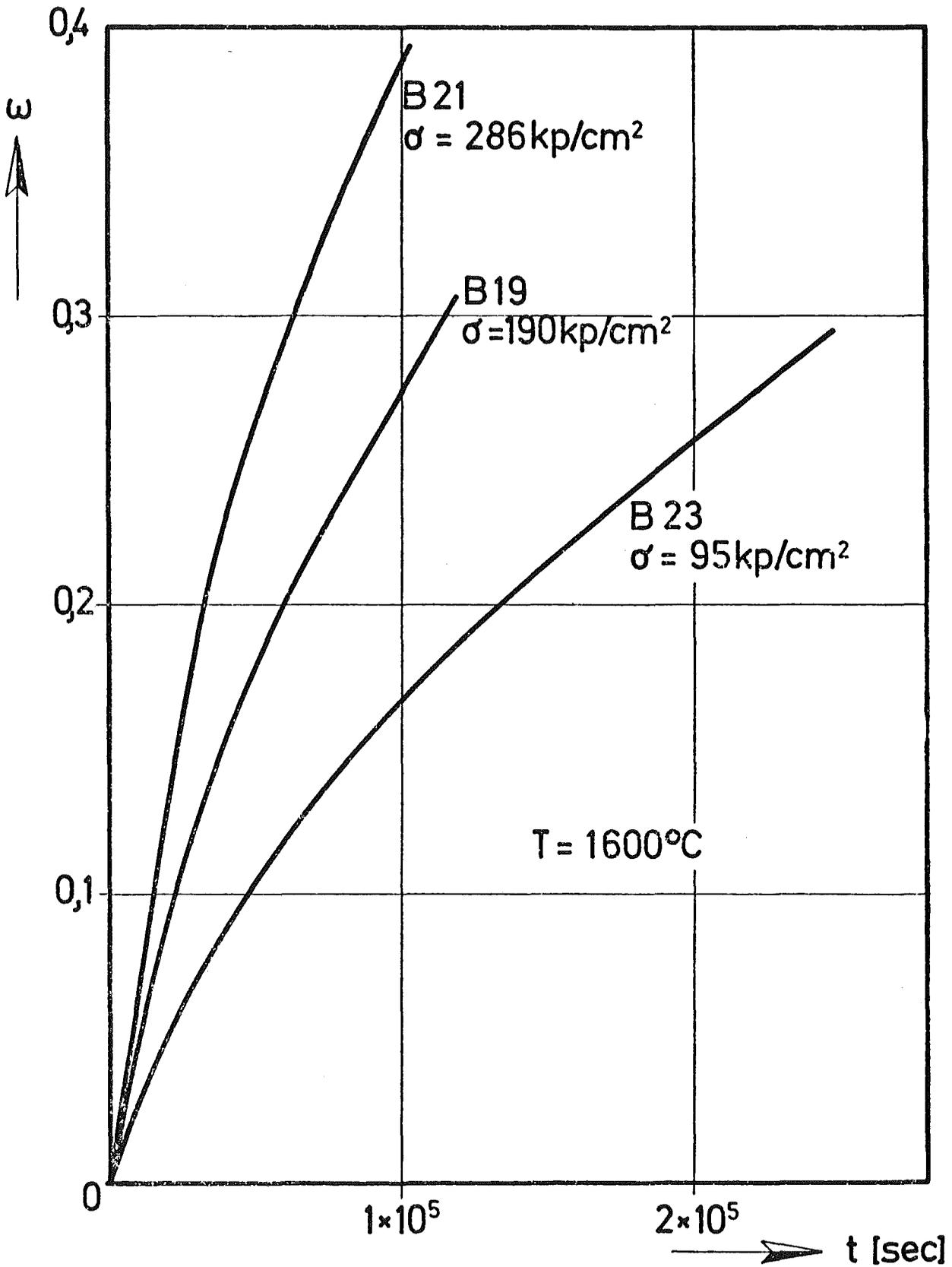


Abb. 13

Übergangskriechen von UO_2 20 % PuO_2 bei 1600°C in
Abhängigkeit von der Spannung

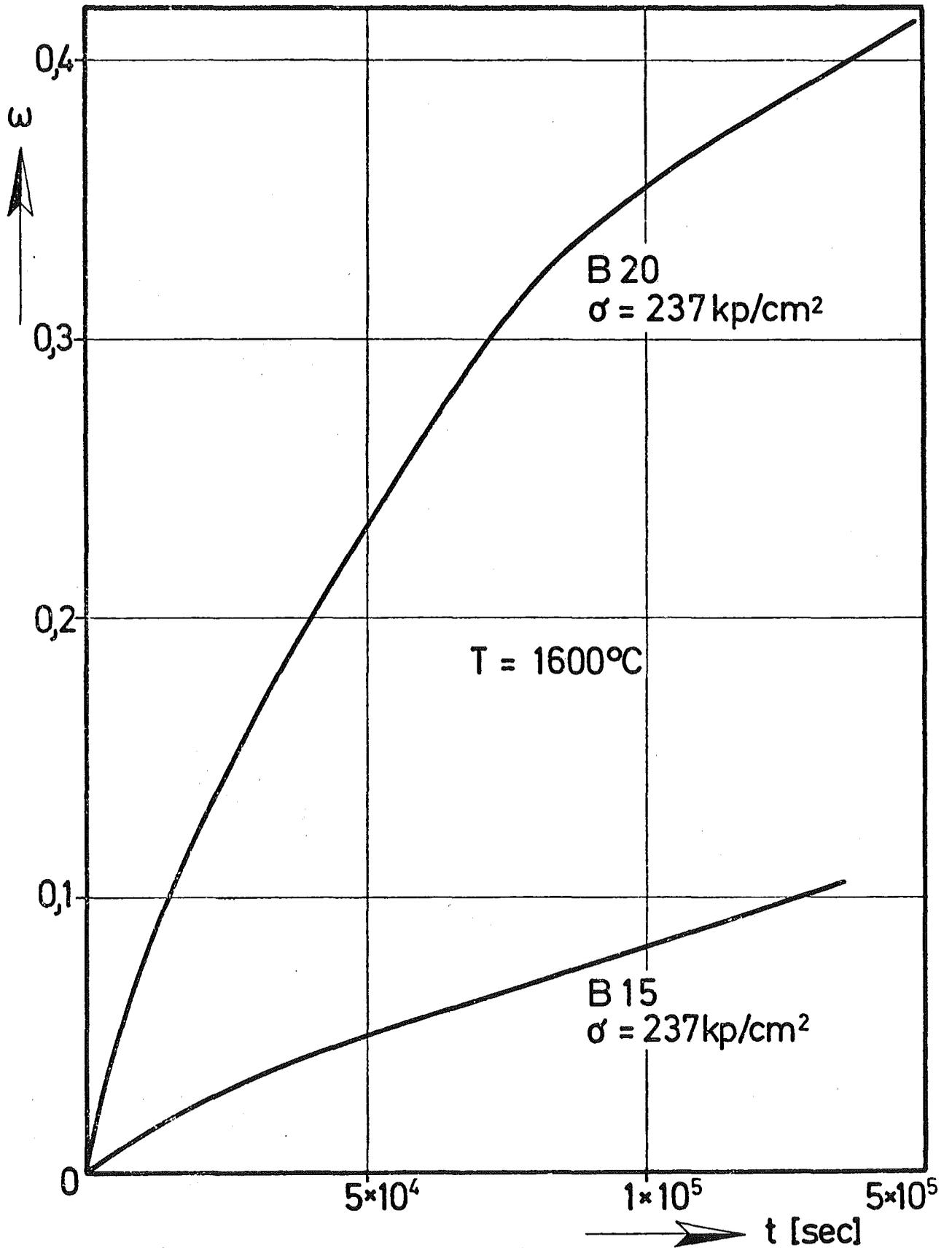


Abb. 14

Übergangskriechen von UO_2 20 % PuO_2 bei 1600°C .

$\sigma = 237 \text{ kp/cm}^2$ für 2 Stunden (B 20) und 48 Stunden (B 15)

Nachsinterung.

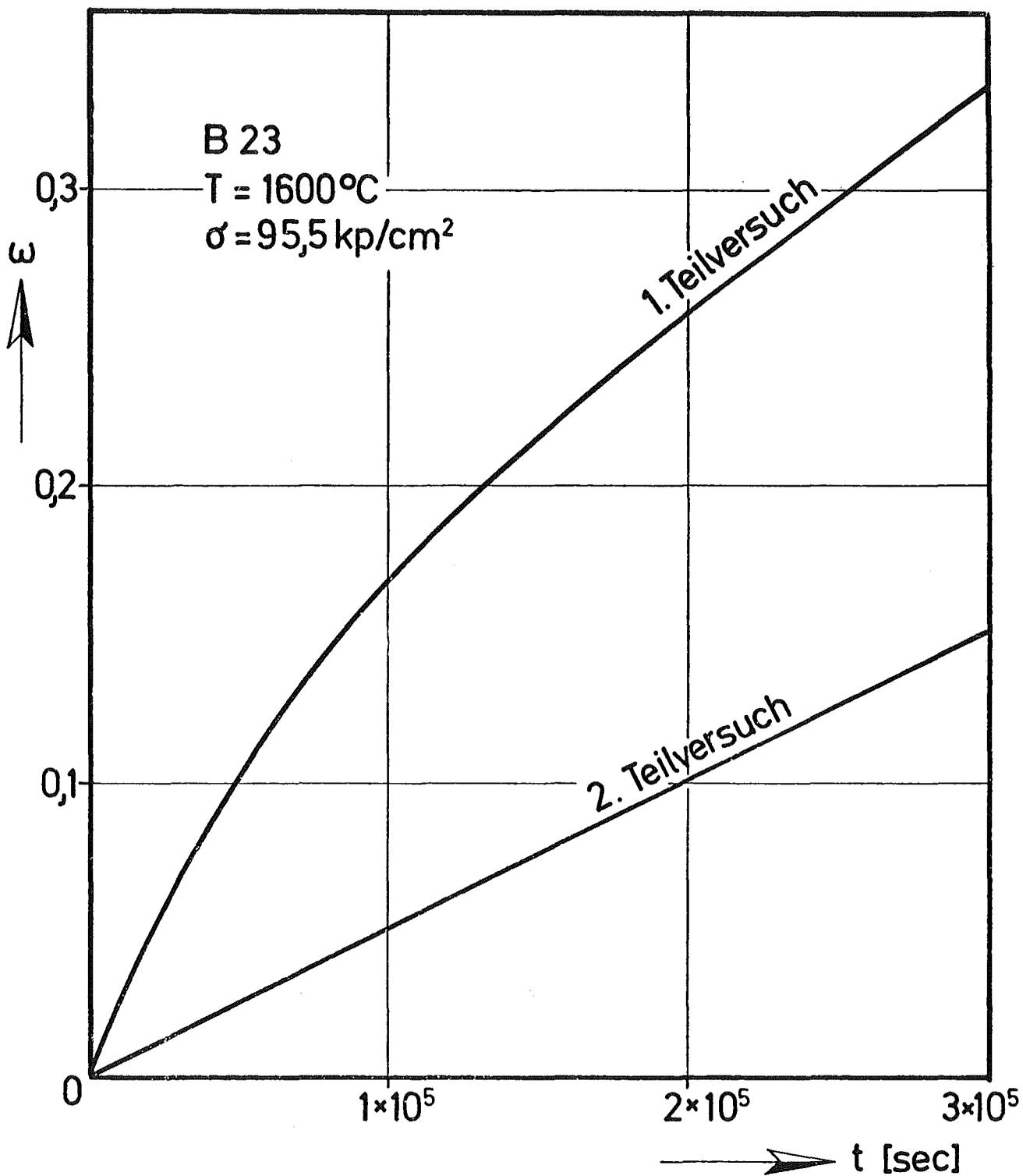


Abb. 15

Übergangskriechen von UO_2 20 % PuO_2 bei 1600 °C
 $\sigma = 95,5 \text{ kp/cm}^2$ bei Wiederholung des Versuches nach
12 Stunden Erholungsglühung ohne Belastung

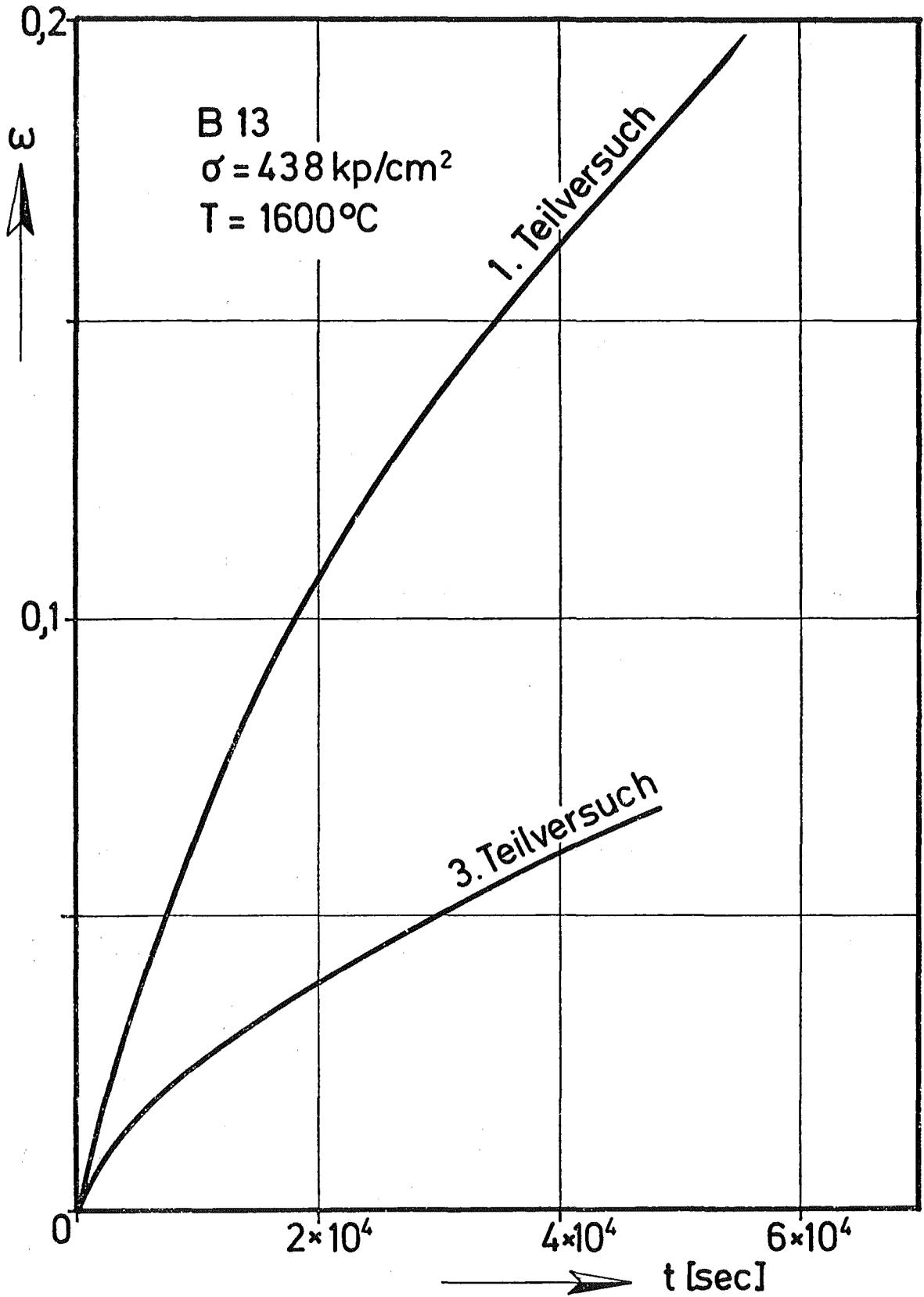


Abb. 16

Übergangskriechen von UO_2 20 % PuO_2 bei $1600 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\sigma = 438 \text{ kp/cm}^2$ bei mehrfacher Wiederholung der Versuche
nach jeweils 12 Stunden Erholungsglühung ohne Belastung

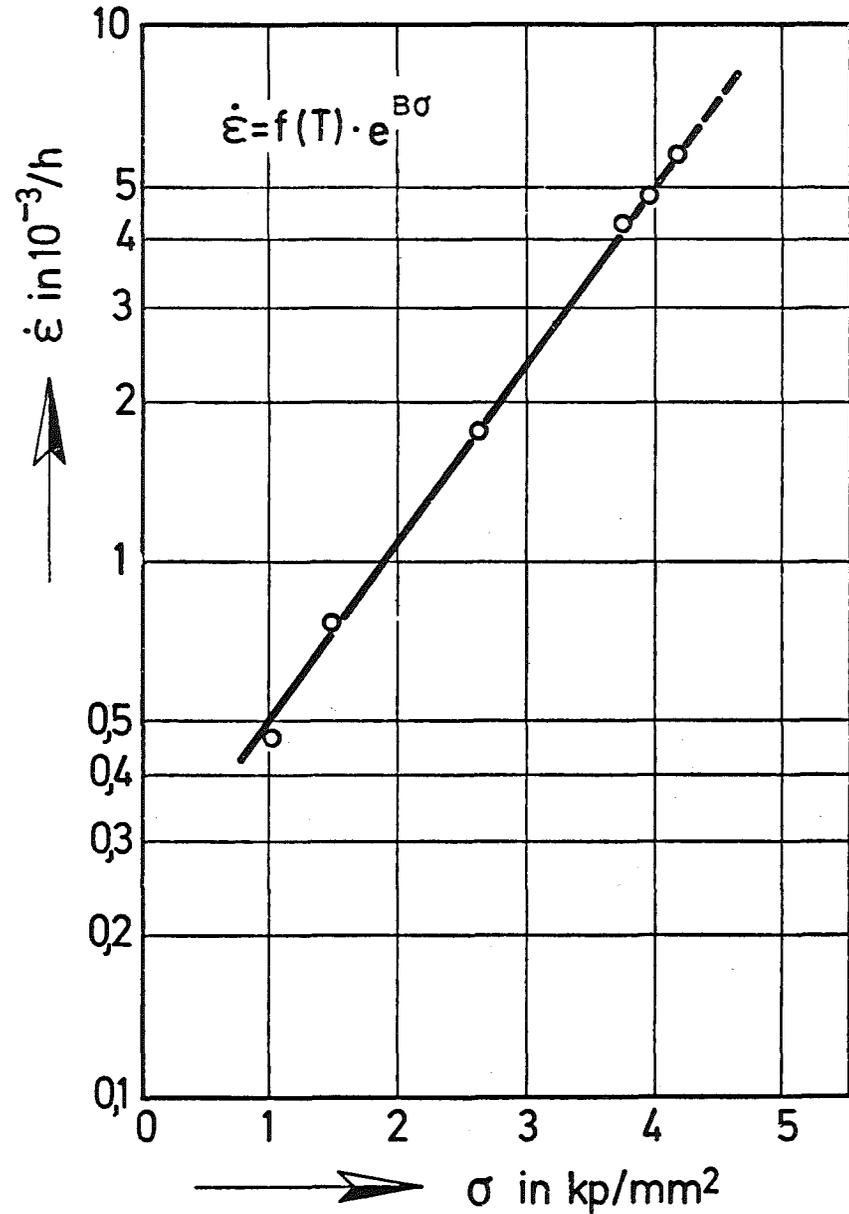
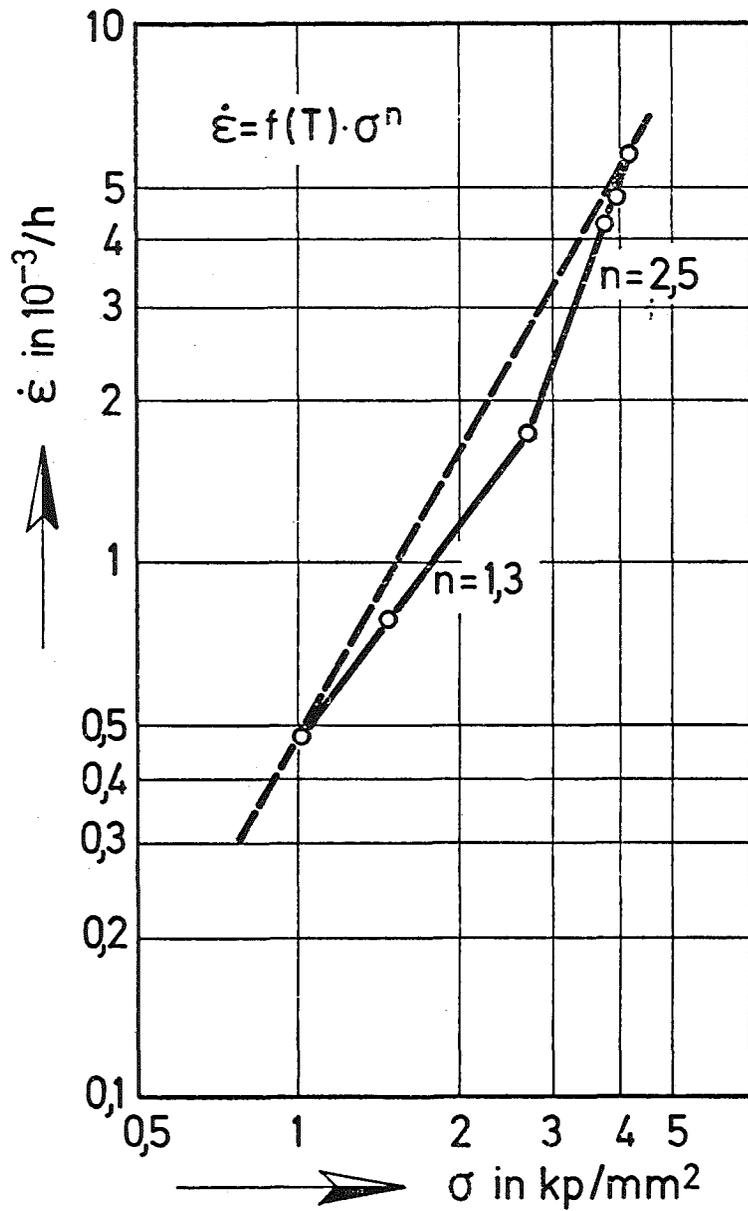


Abb. 17 Auswertung eines Spannungswechselversuches nach verschiedenen Kriechgesetzen

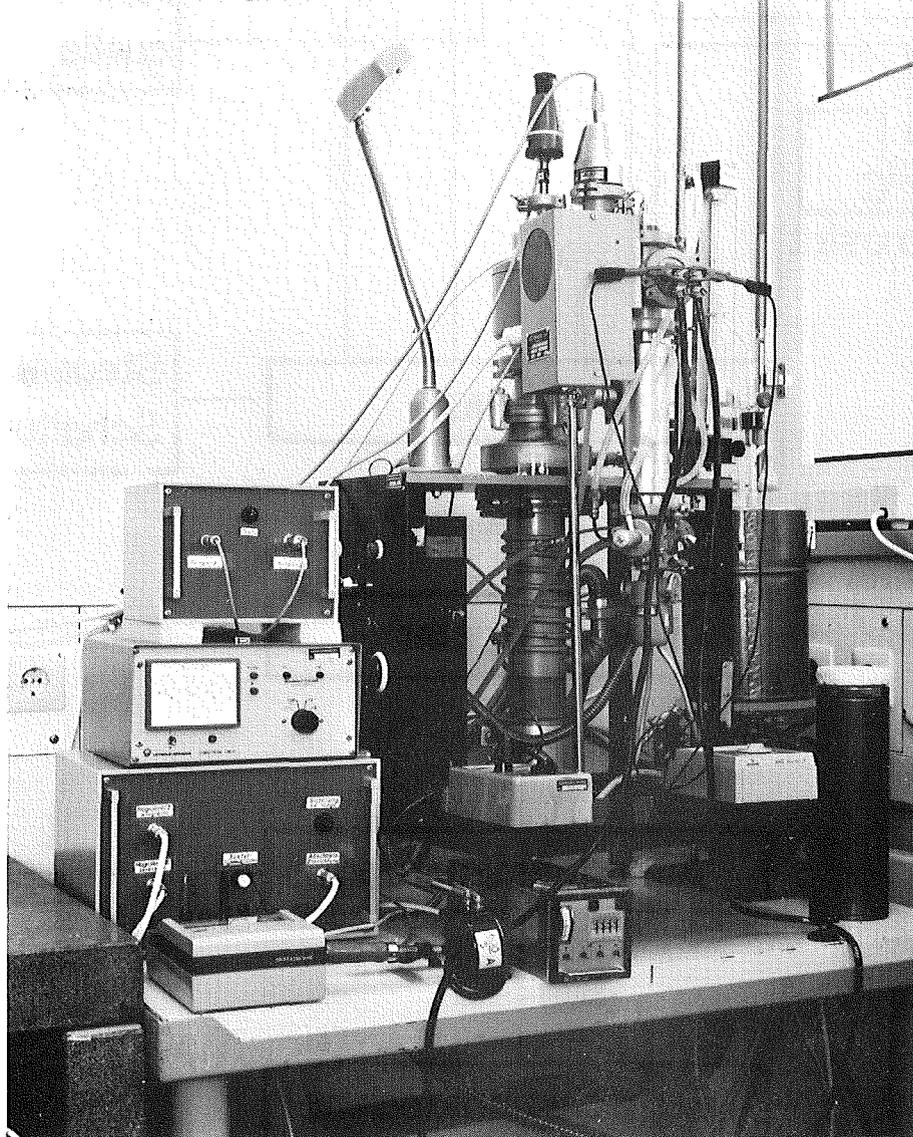


Abb. 18 Einrichtung zum Abschrecken der Proben von verschiedenen Temperaturen nach Glühungen in unterschiedlichen Atmosphären

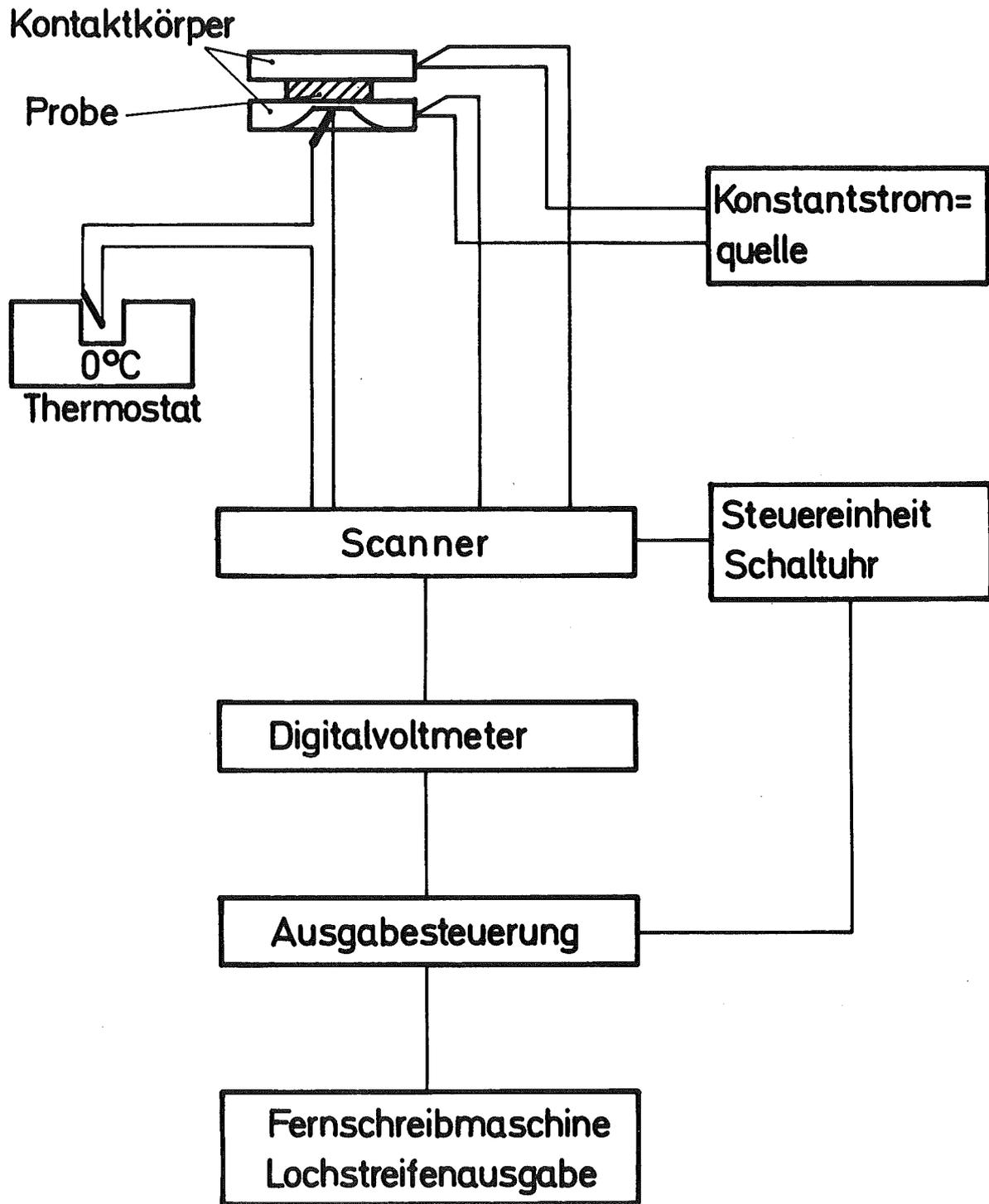


Abb. 19

Prinzipschaltbild für die Widerstandsmessung und die Datenausgabe

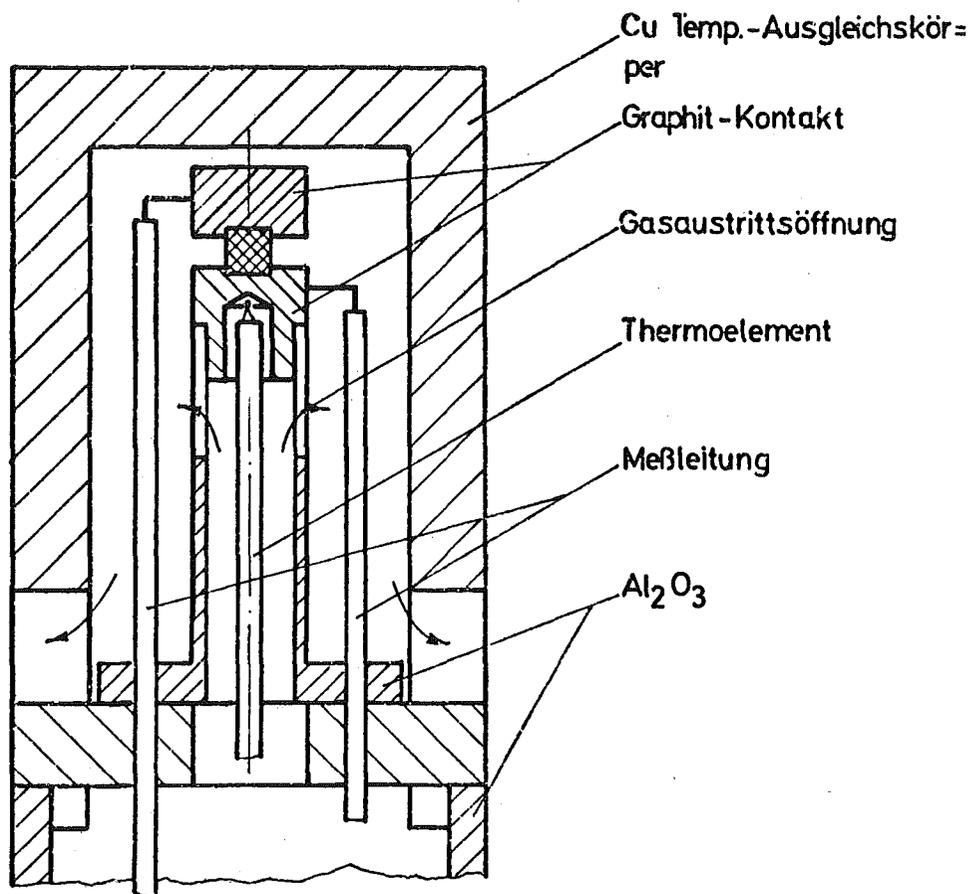


Abb. 20 Probenhalter für Erholungsmessungen

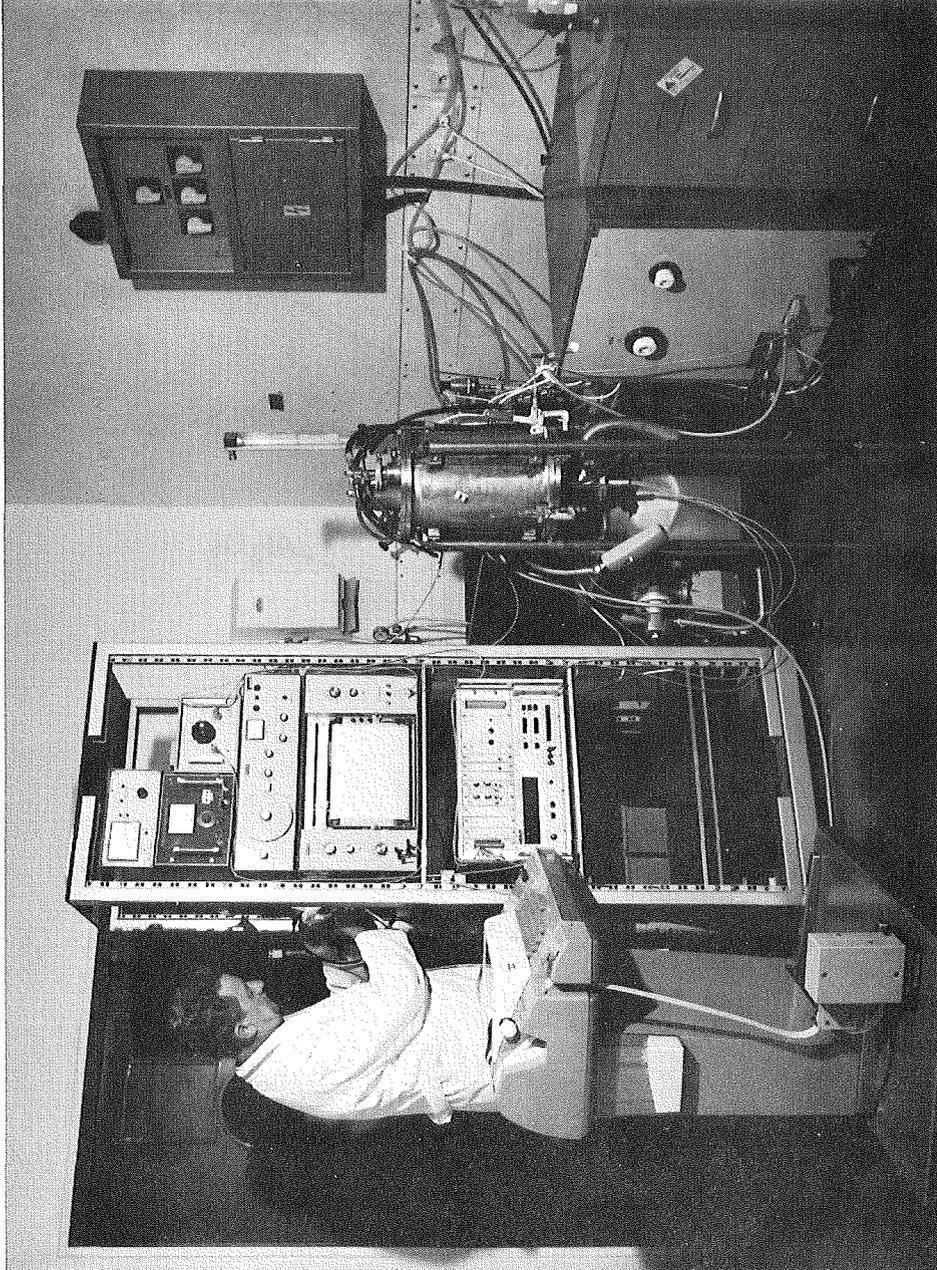


Abb. 21 Anlage für Erholungsmessungen

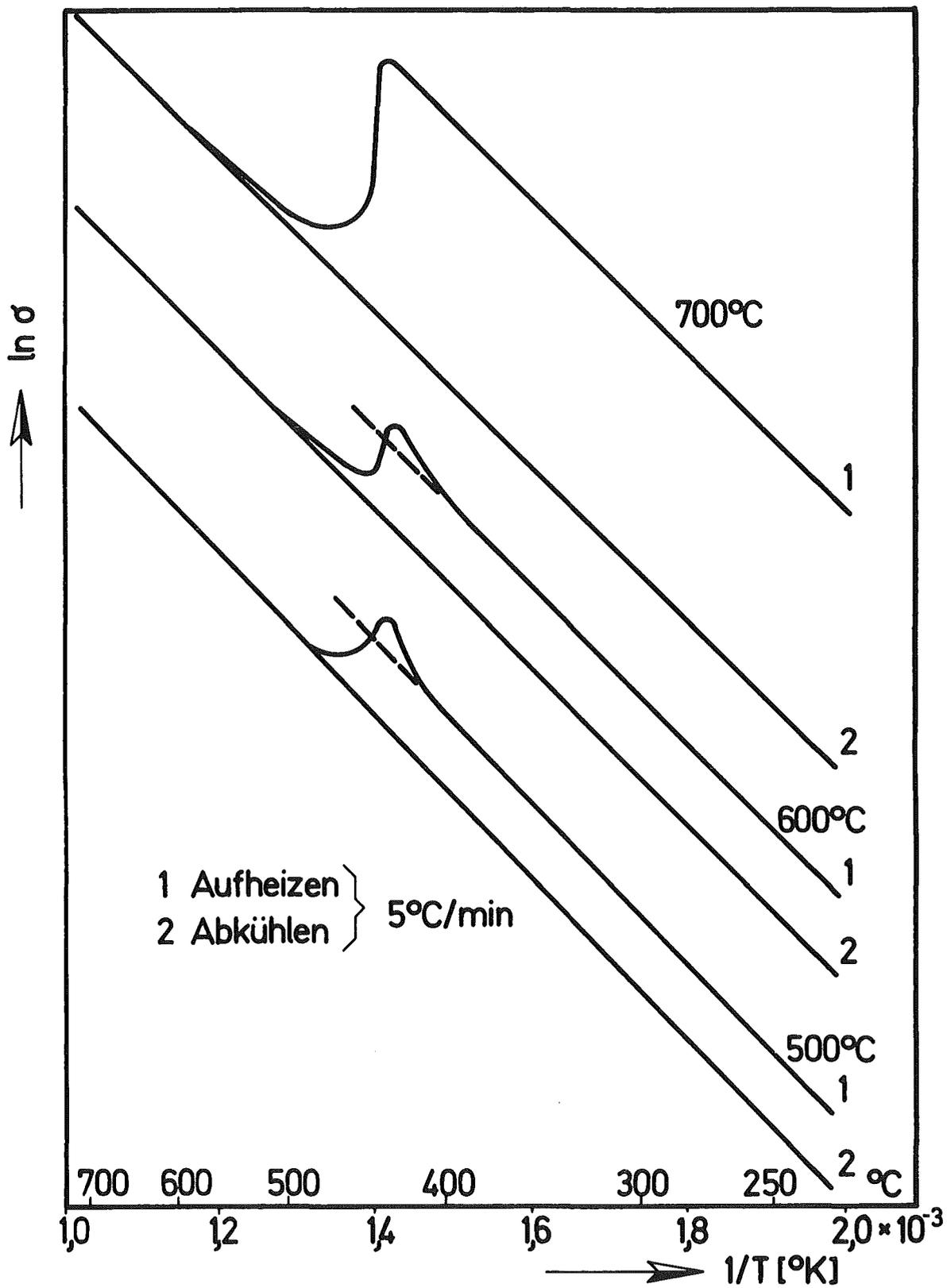


Abb. 22

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

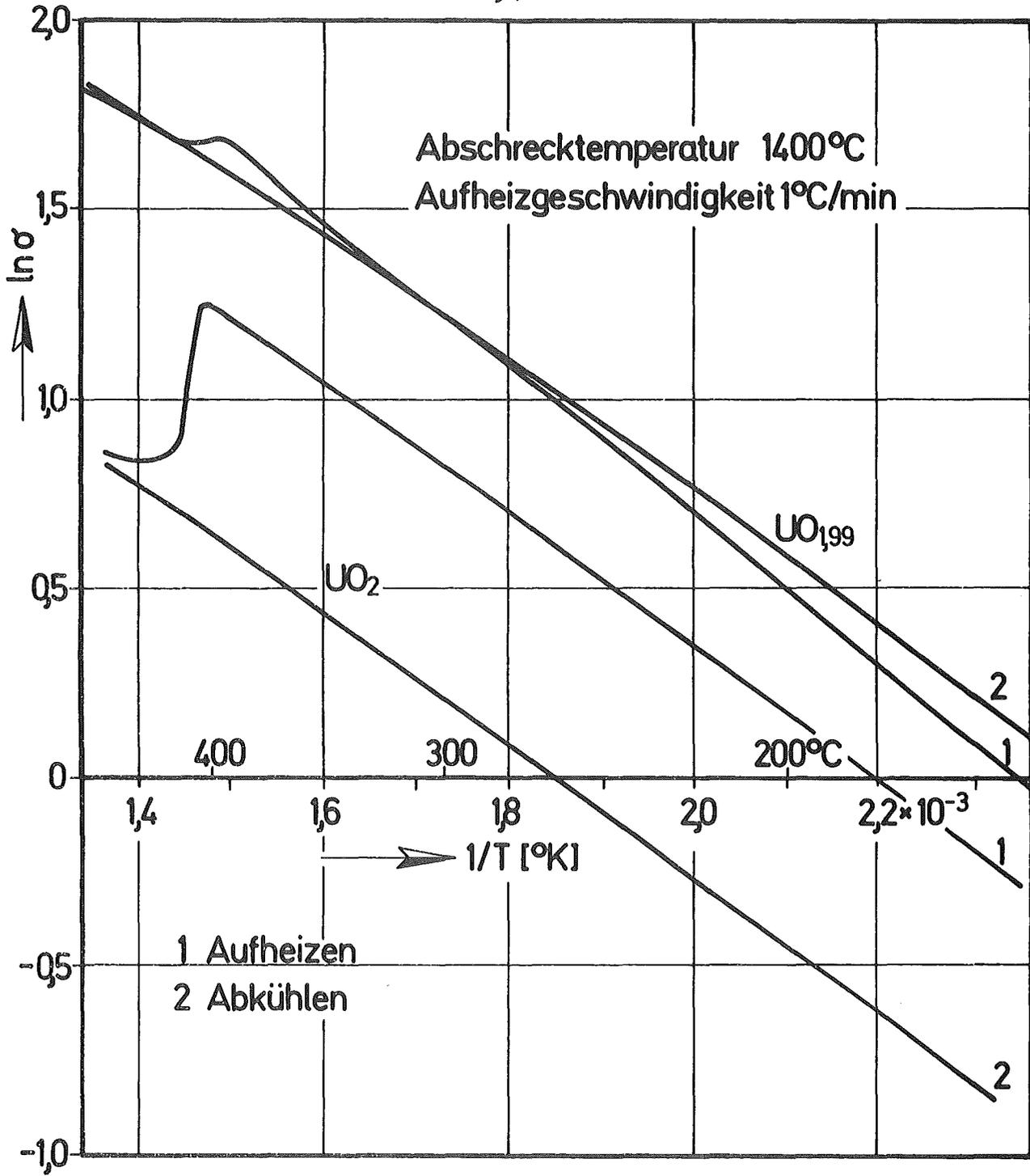


Abb. 23 Einfluß der Erholung auf die elektrische Leitfähigkeit von UO₂ und UO_{1,49} im Temperaturbereich unter 500 °C nach Abschrecken von 1400 °C

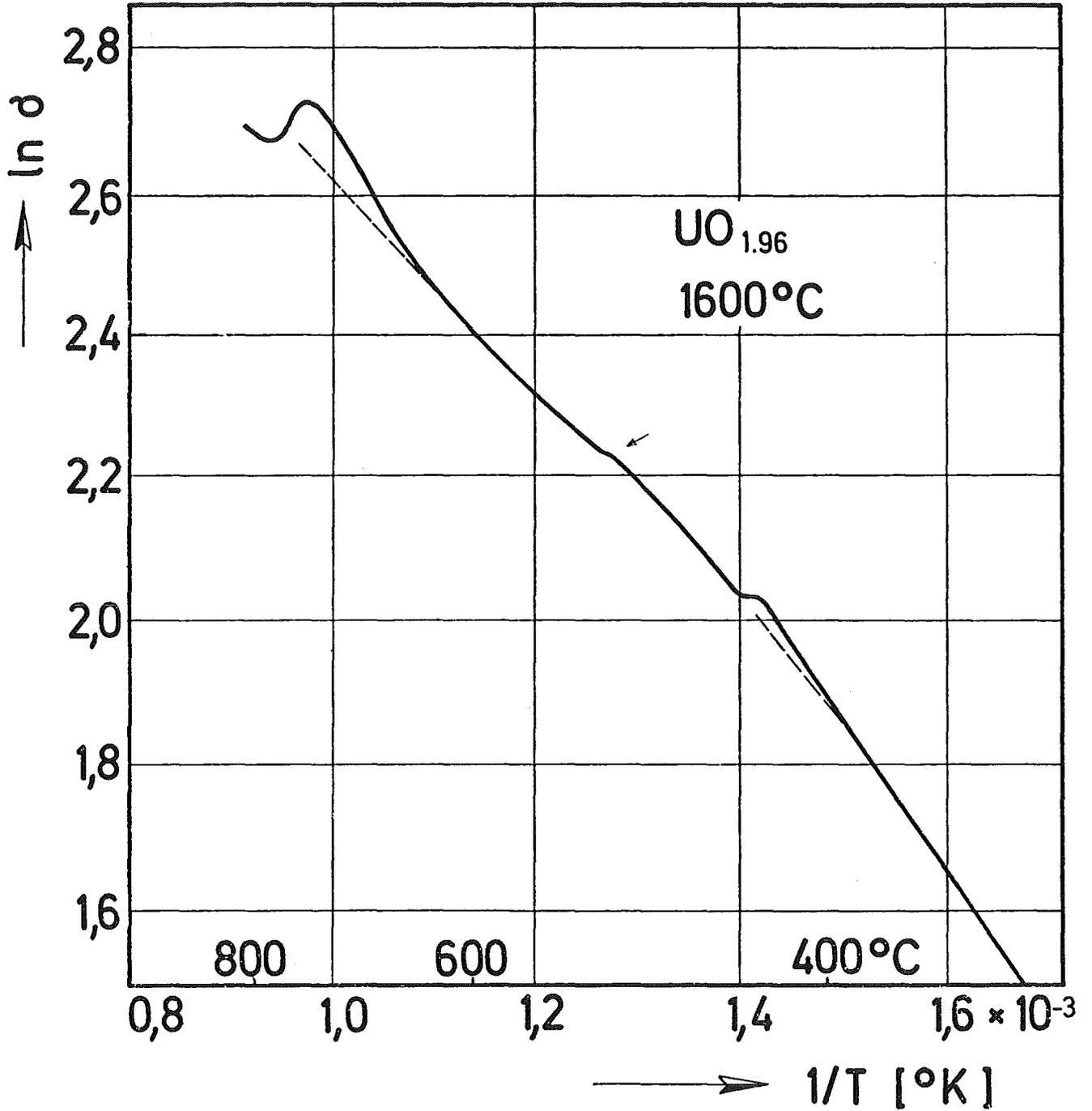


Abb.24

Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von $\text{UO}_{1.96}$ nach Abschrecken von 1600°C während des Erholungsvorganges

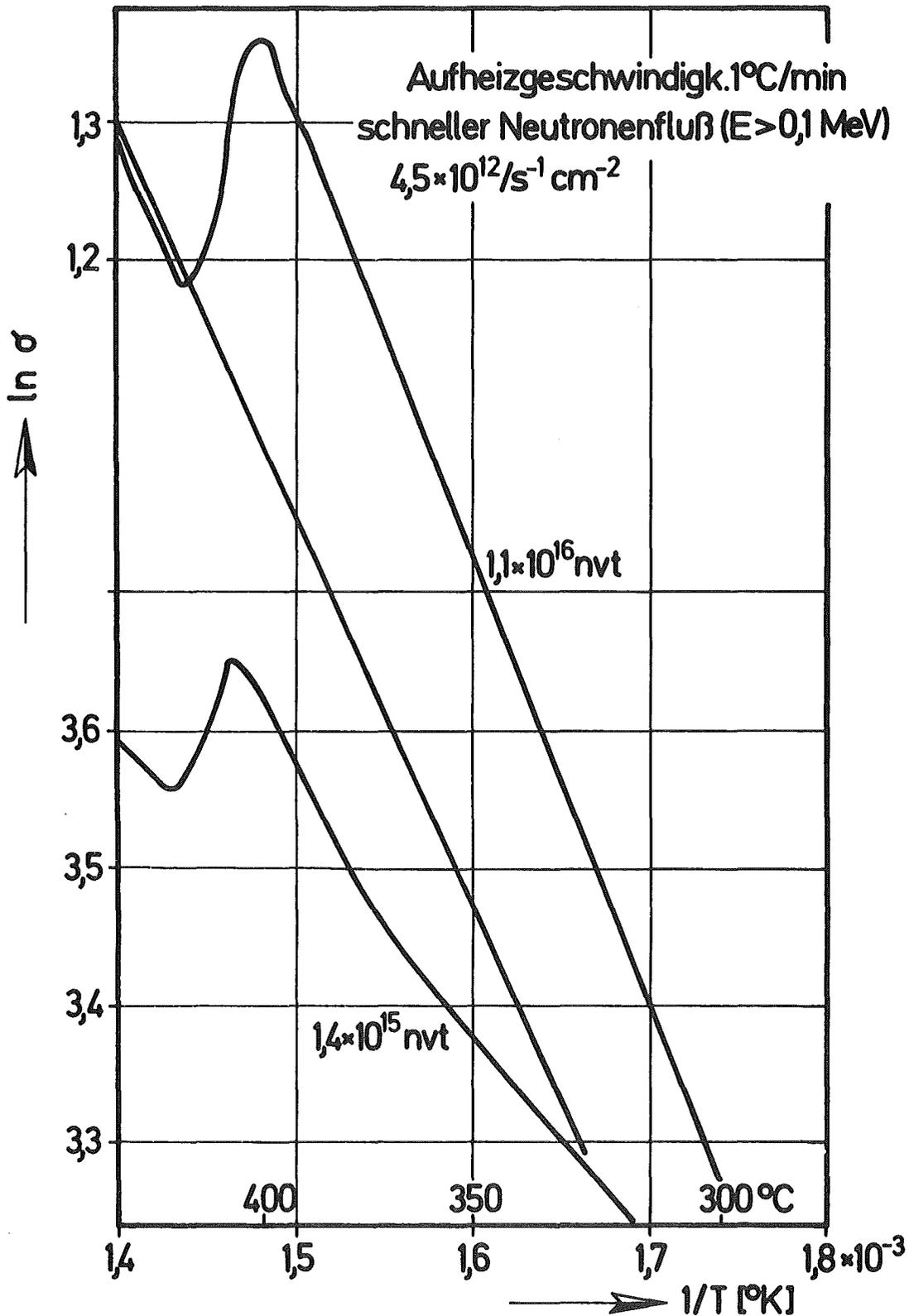


Abb. 25 Einfluß der Erholung auf die elektrische Leitfähigkeit von bestrahltem UO_2 bei Temperaturen unter 500°C in Abhängigkeit von der schnellen Neutronendosis

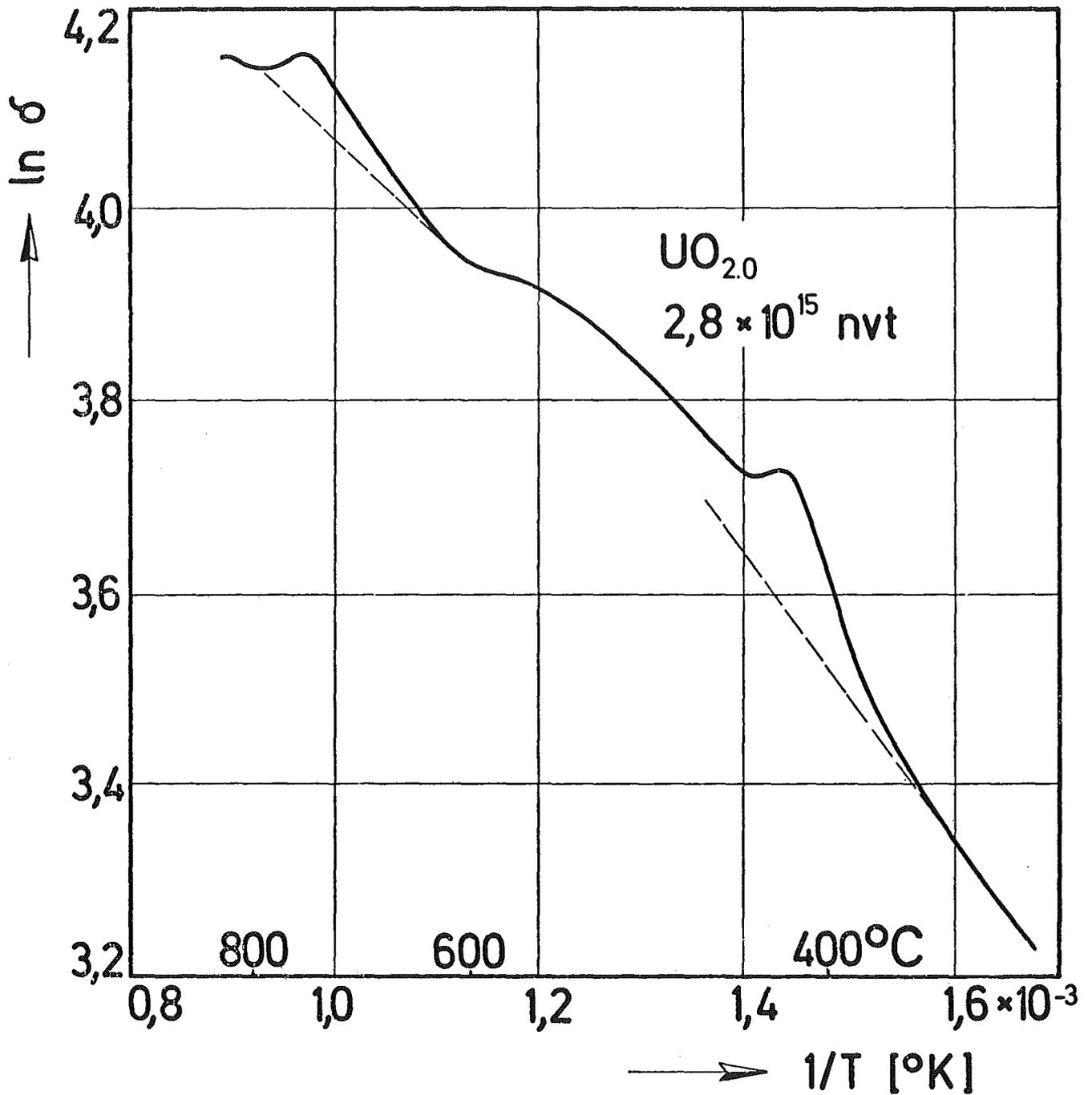


Abb. 26

Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von UO_2 im Temperaturbereich zwischen 300°C und 850°C nach einer schnellen Neutronendosis von $2,8 \cdot 10^{15}$ n/cm²

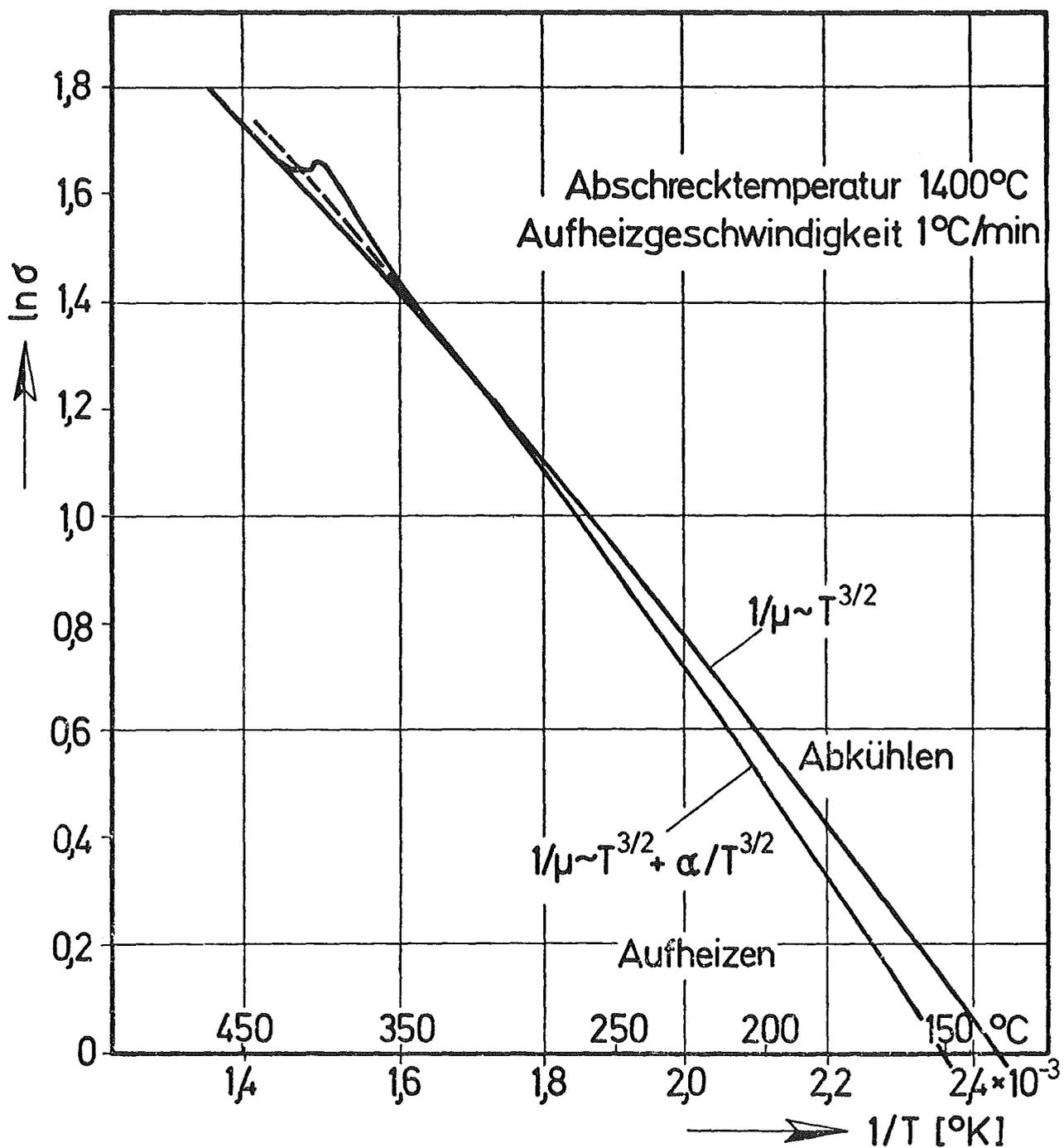


Abb. 27

Gesetze für die Ladungsträgerbeweglichkeit, die bei der Auswertung dieses Erholungsversuches angesetzt wurden

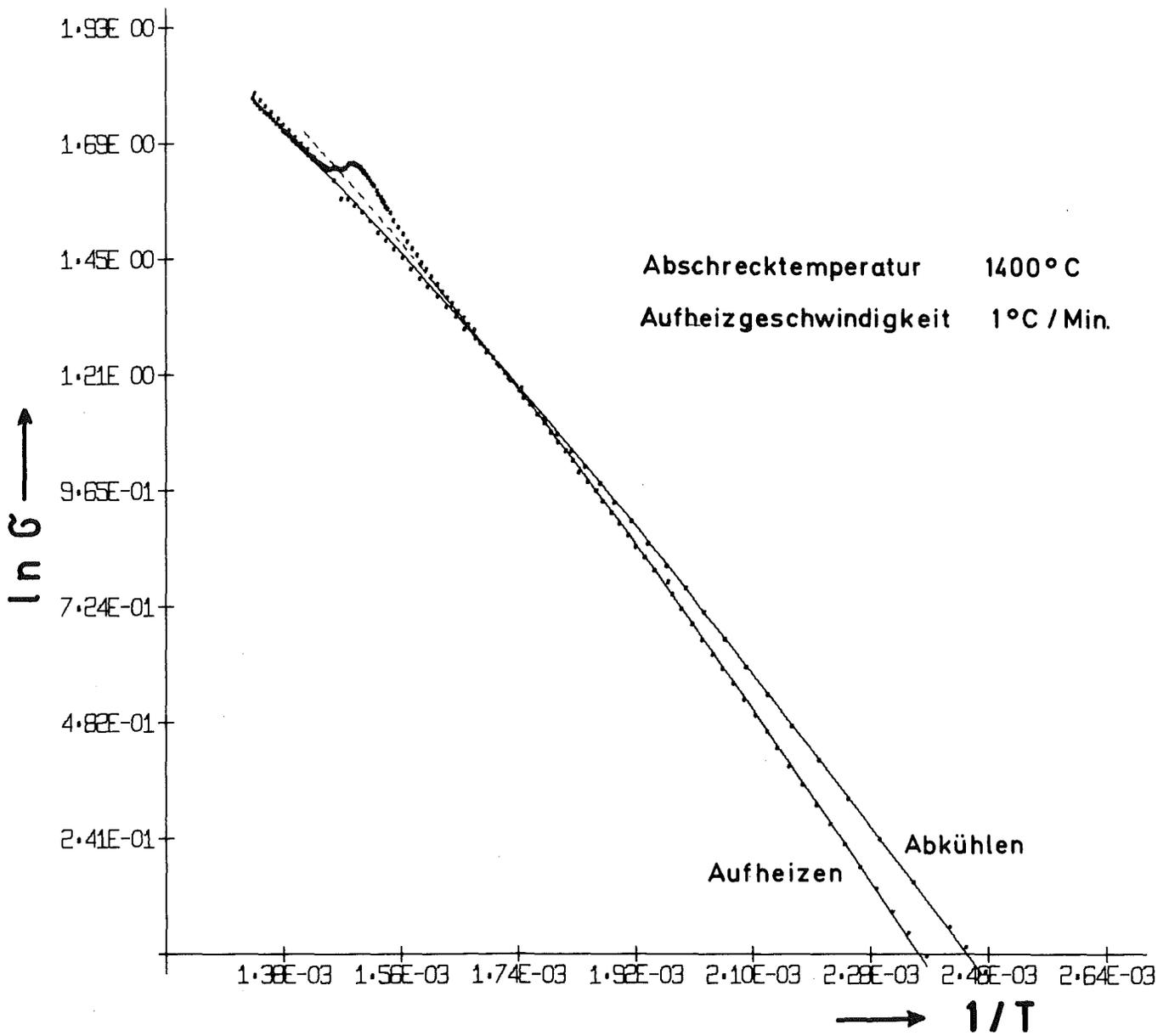


Abb. 28 Anpassung der Leitfähigkeitsgesetze an die gemessenen Werte der elektrischen Leitfähigkeit

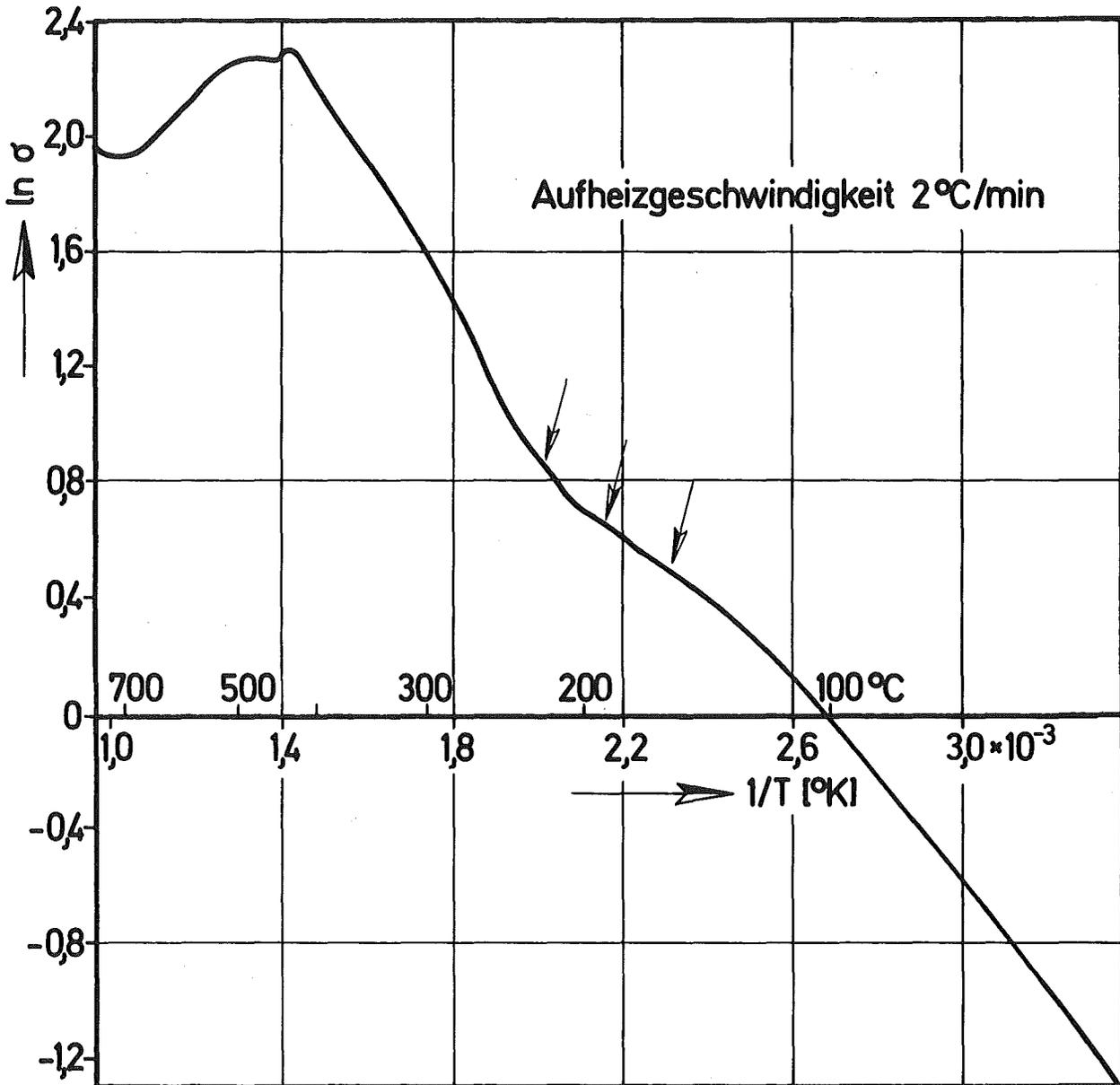


Abb. 29 Einfluß der Erholung auf die elektrische Leitfähigkeit von $UO_{2,02}$ nach Abschrecken von 700 °C

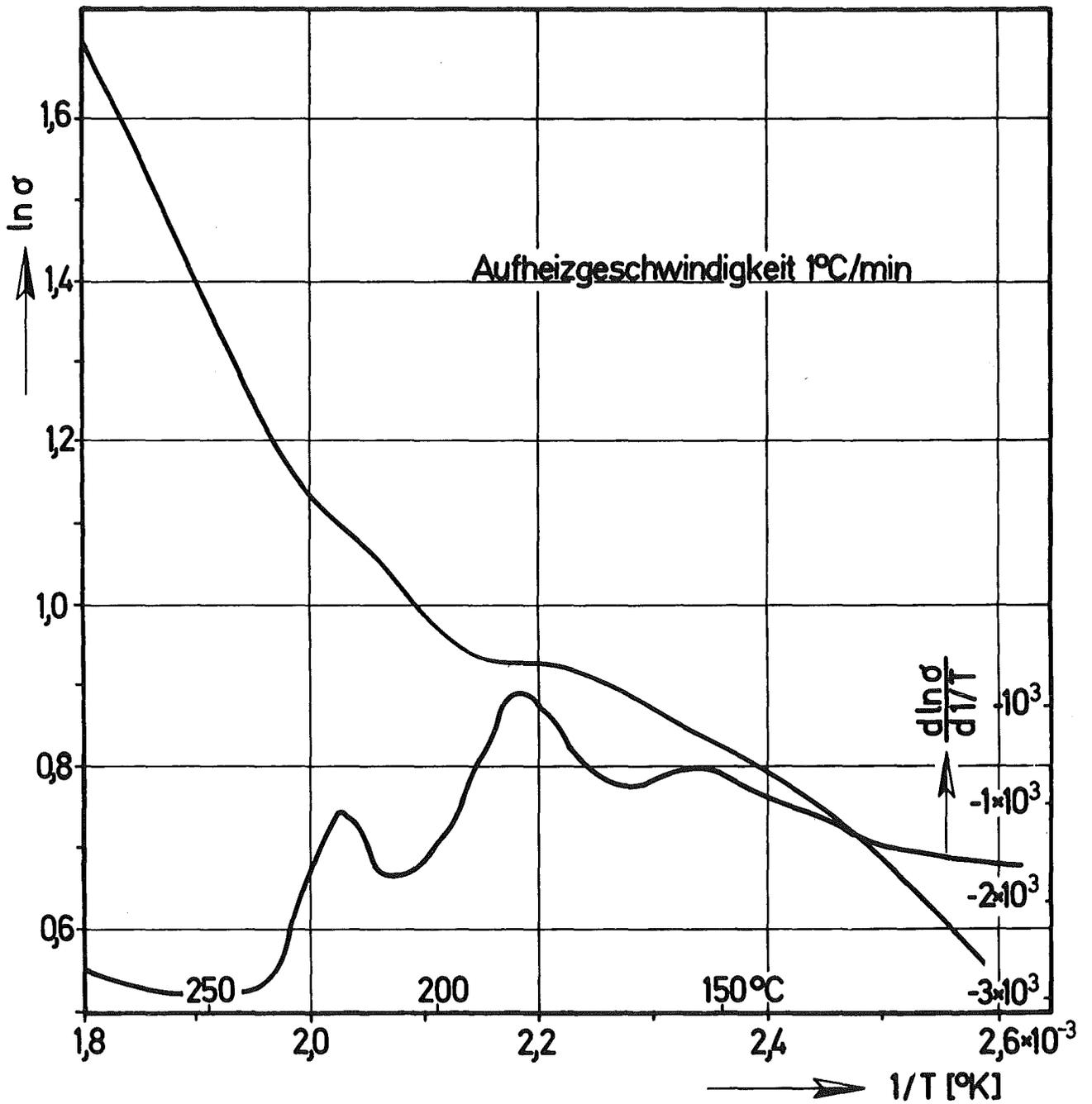


Abb. 30

Einfluß der Ausscheidung von U_4O_9 auf die elektrische Leitfähigkeit von $UO_{2,02}$.

Unten im Bild ist der Verlauf der ersten Ableitung der Leitfähigkeitskurve eingetragen (Erholungsspektrum)

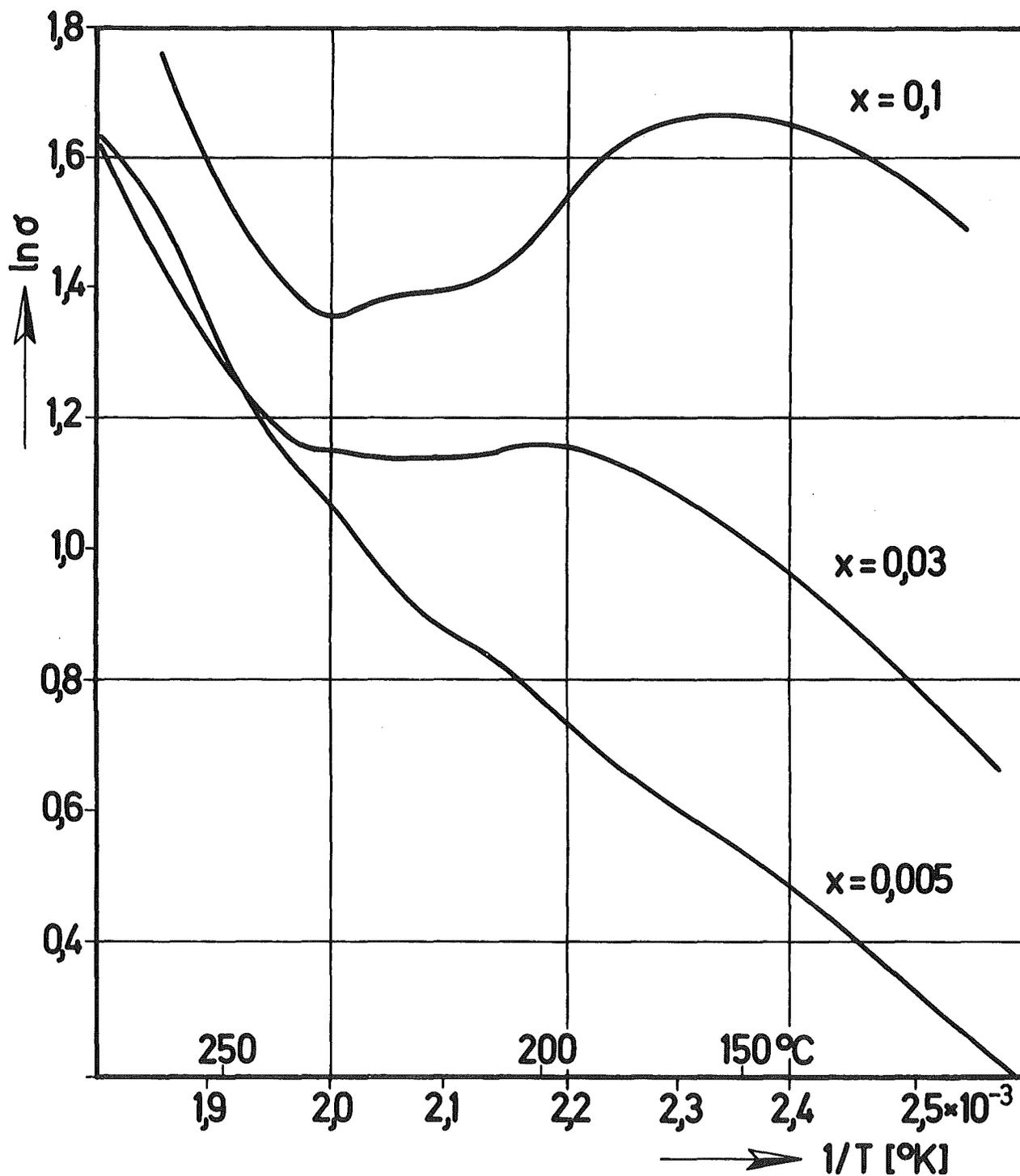


Abb. 31 Einfluß der Ausscheidung von U_4O_9 auf den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von UO_{2+x} in Abhängigkeit von Sauerstoffüberschuß (Aufheizgeschwindigkeit $1^{\circ}/\text{min}$)

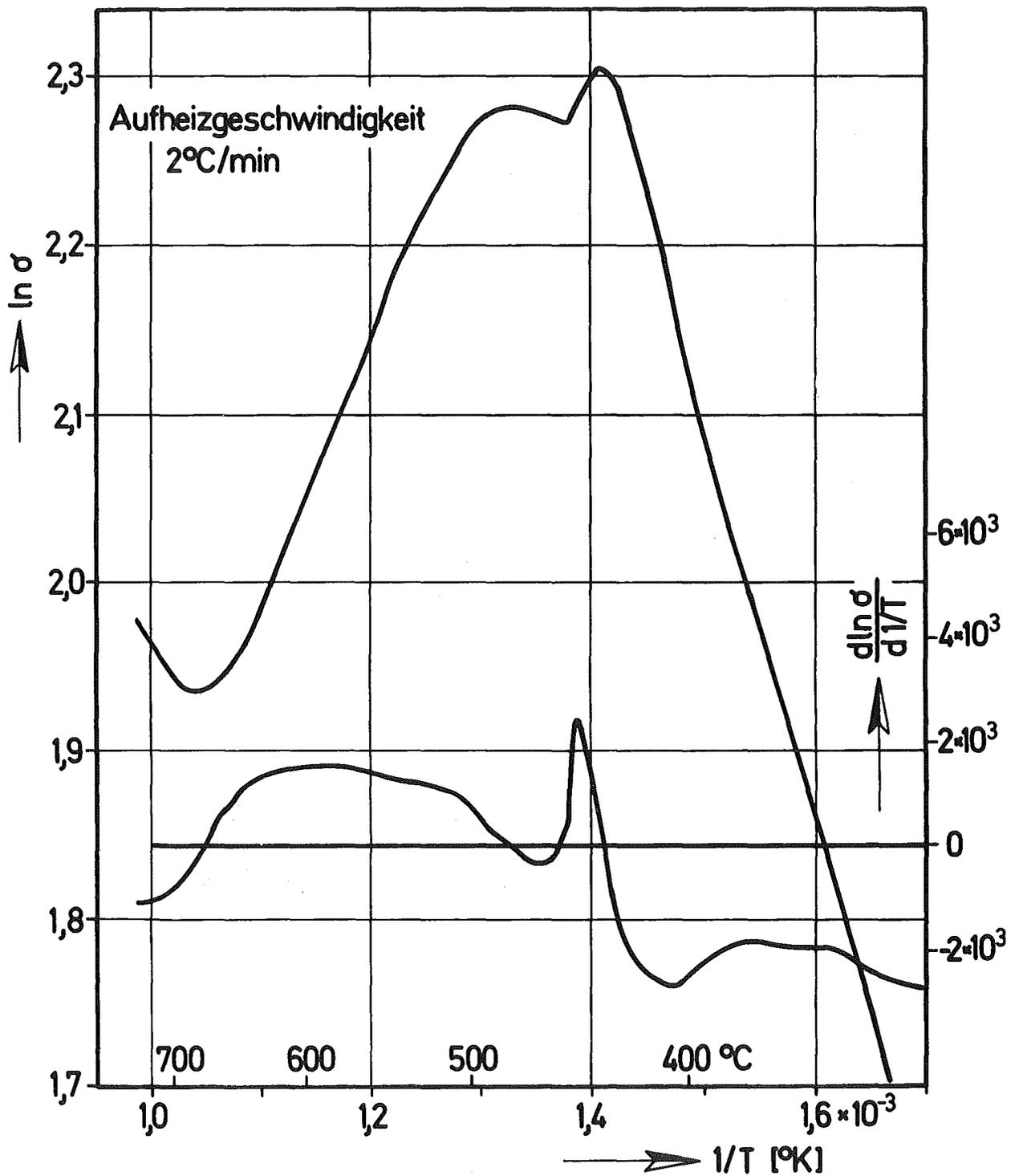


Abb. 32

Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des Erholungsspektrums von $UO_{2,02}$ nach Abschrecken von 700 °C im Temperaturbereich zwischen 300 und 700 °C

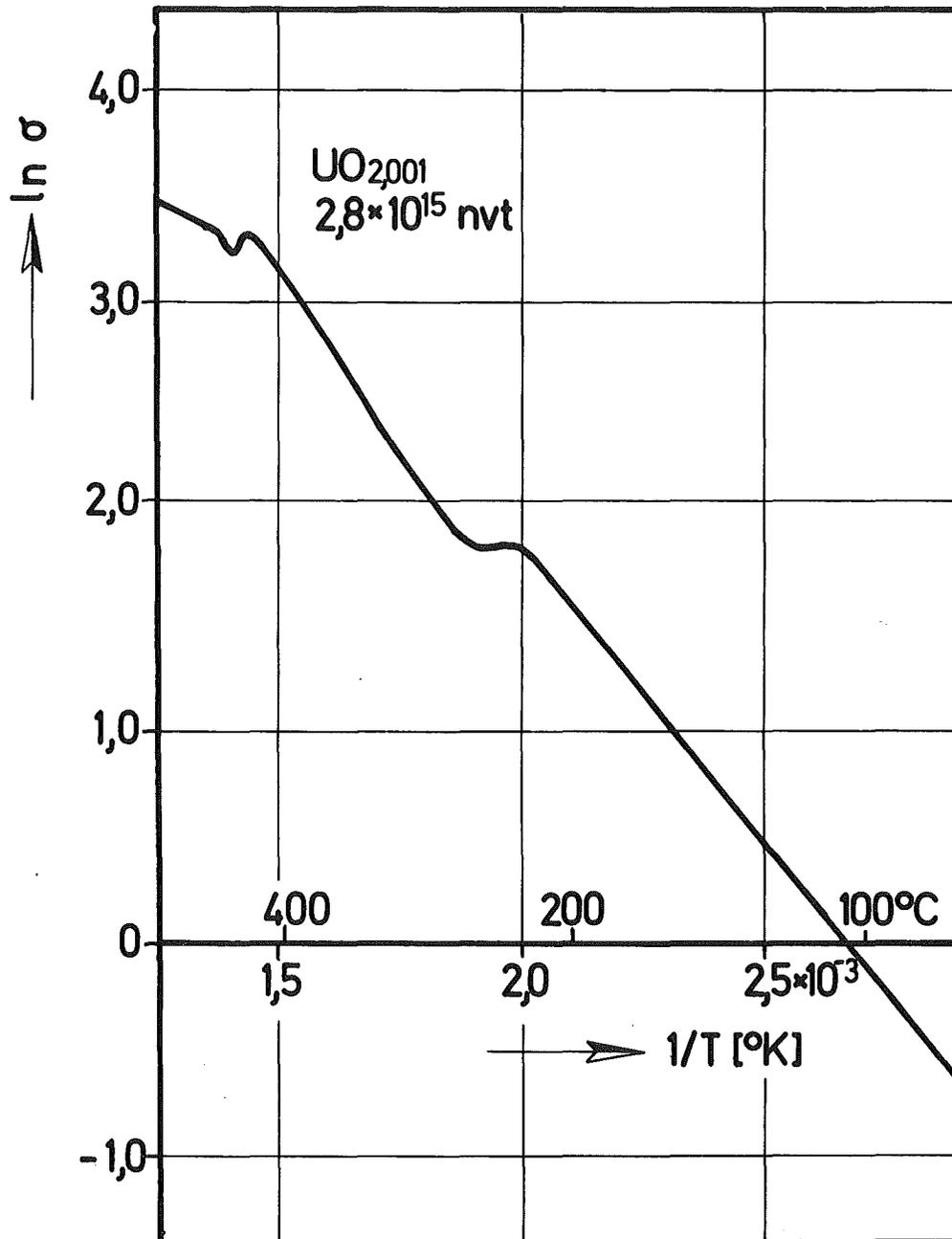


Abb. 33

Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von bestrahltem UO_{2,001} im Temperaturbereich bis 500 °C nach einer schnellen Neutronendosis von 2,8·10¹⁵ n/cm²

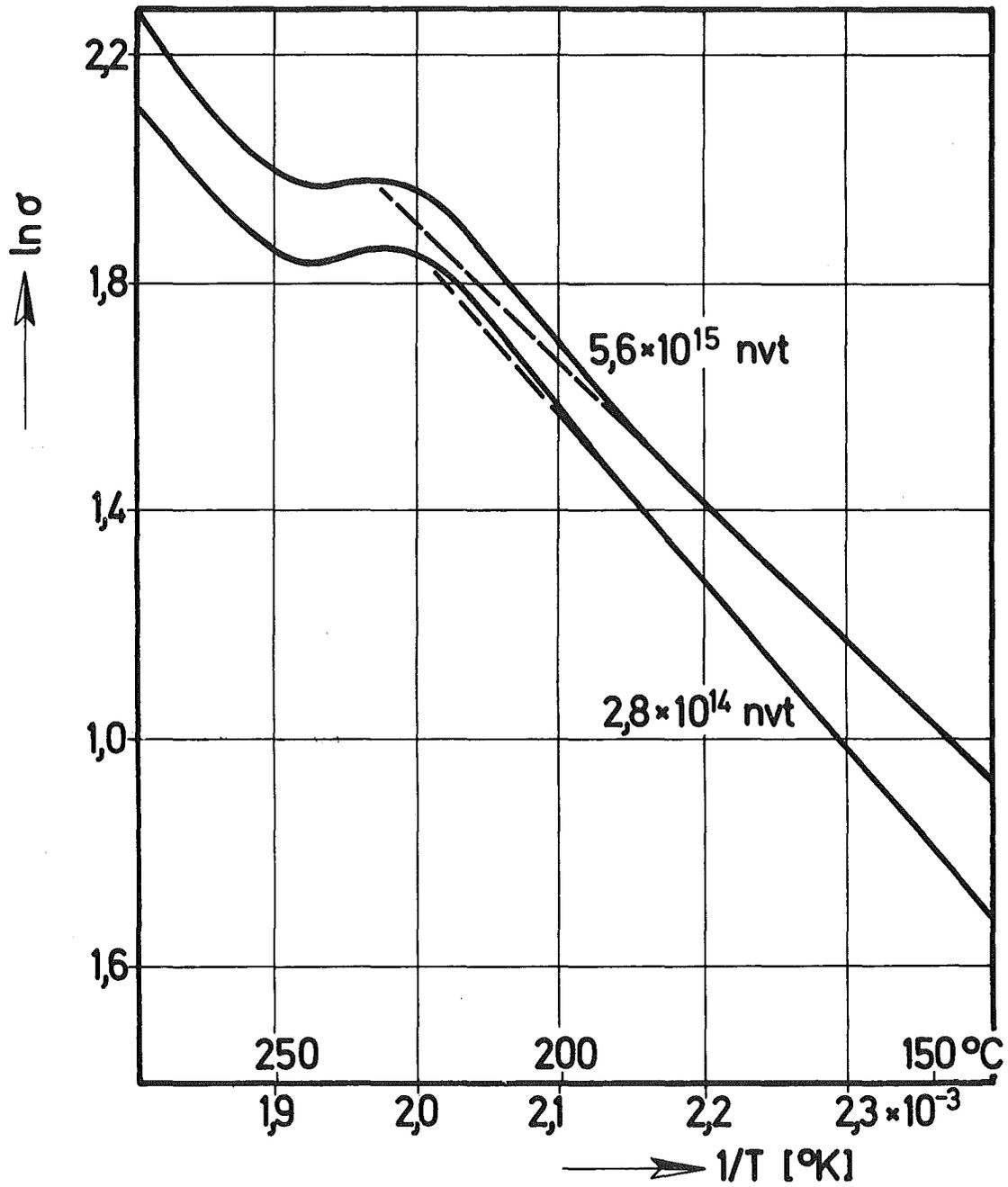


Abb. 34 Einfluß der Wiederherstellung der Nahordnung in $UO_{2,001}$ auf den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der schnellen Neutronendosis

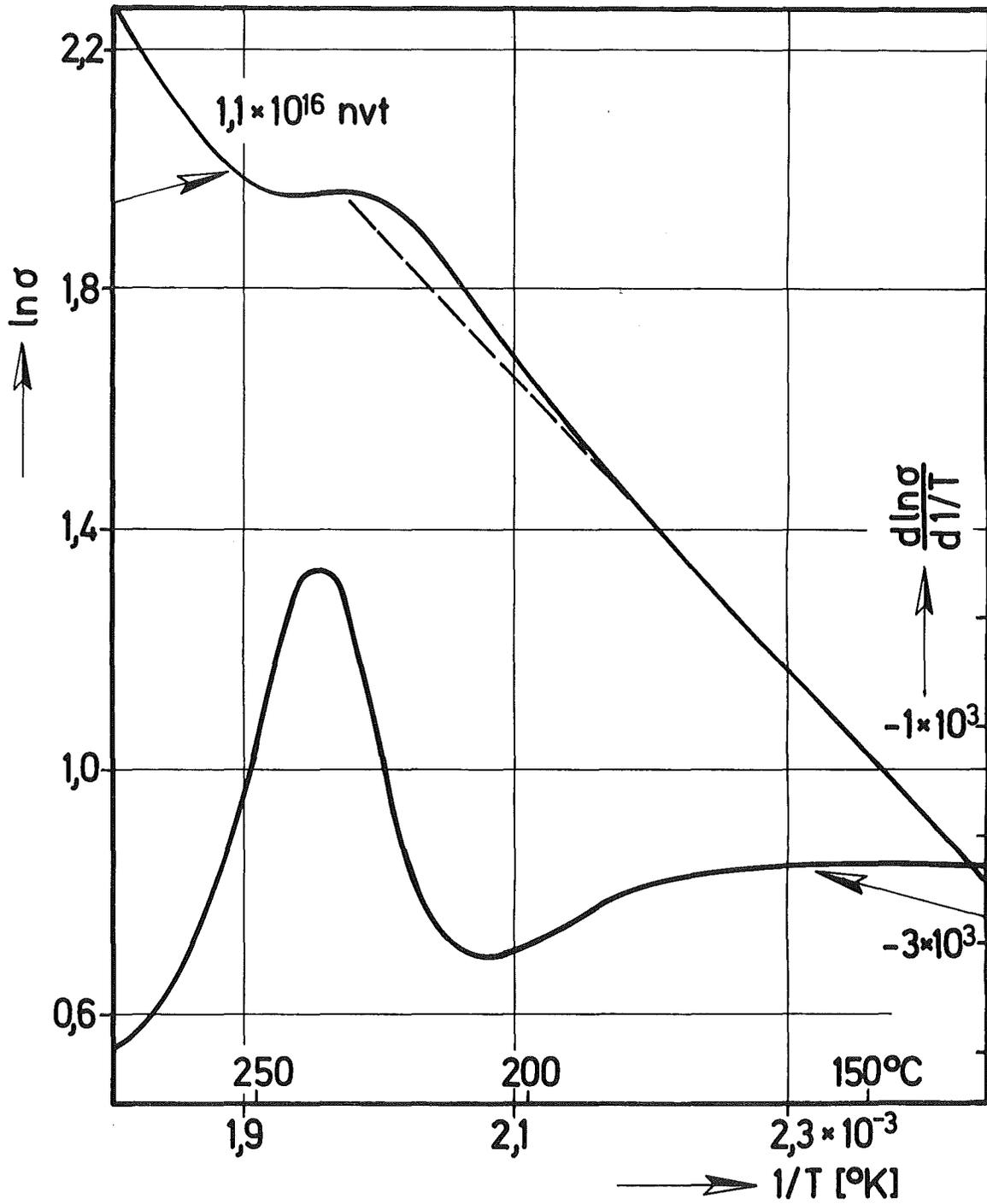


Abb. 35 Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des Erholungs-
spektrums von neutronenbestrahltem $\text{UO}_{2,001}$ im Temperatur-
bereich zwischen 150 und 300°C

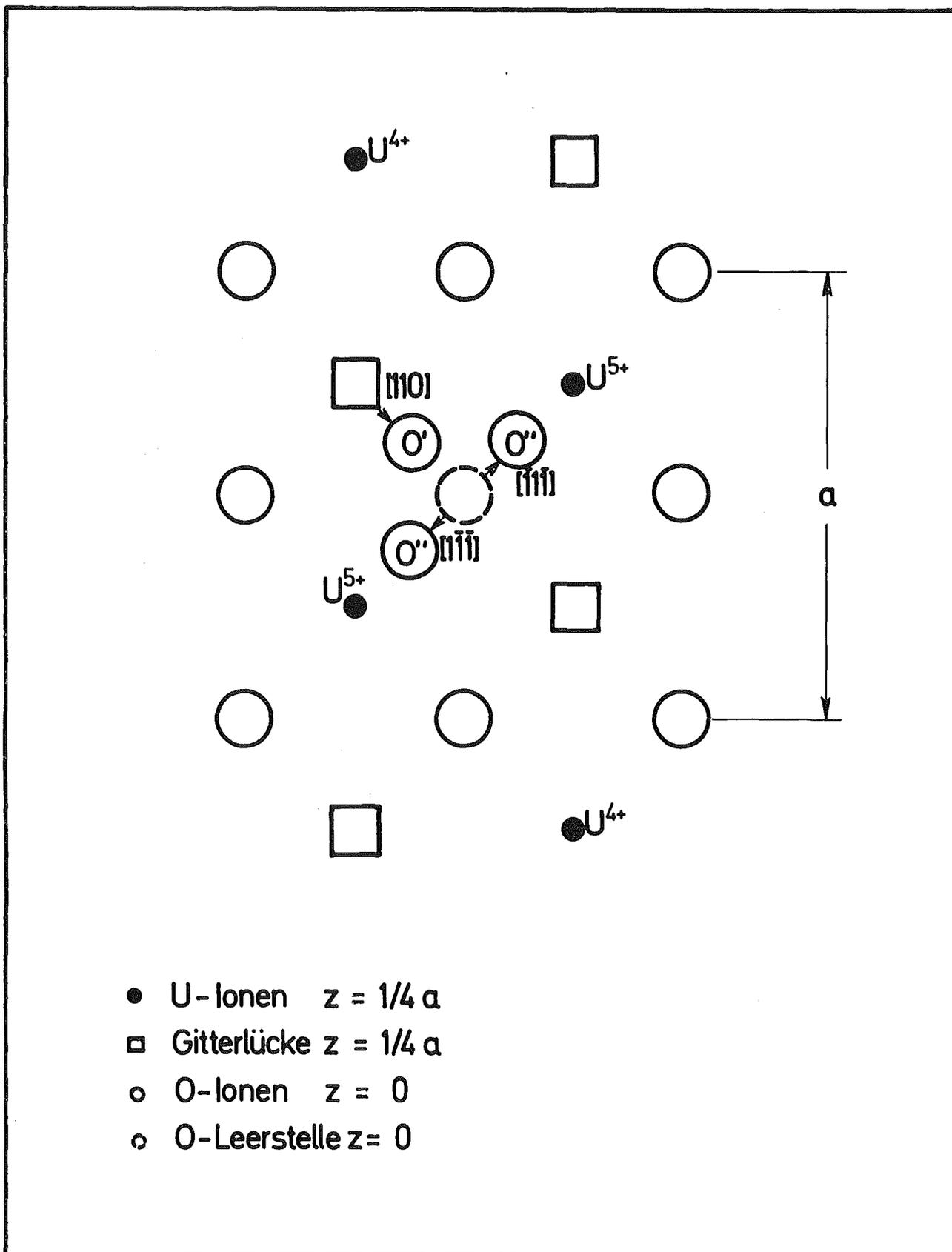


Abb. 36 Struktur des U_4O_9 nach Willis [32 bis 35]

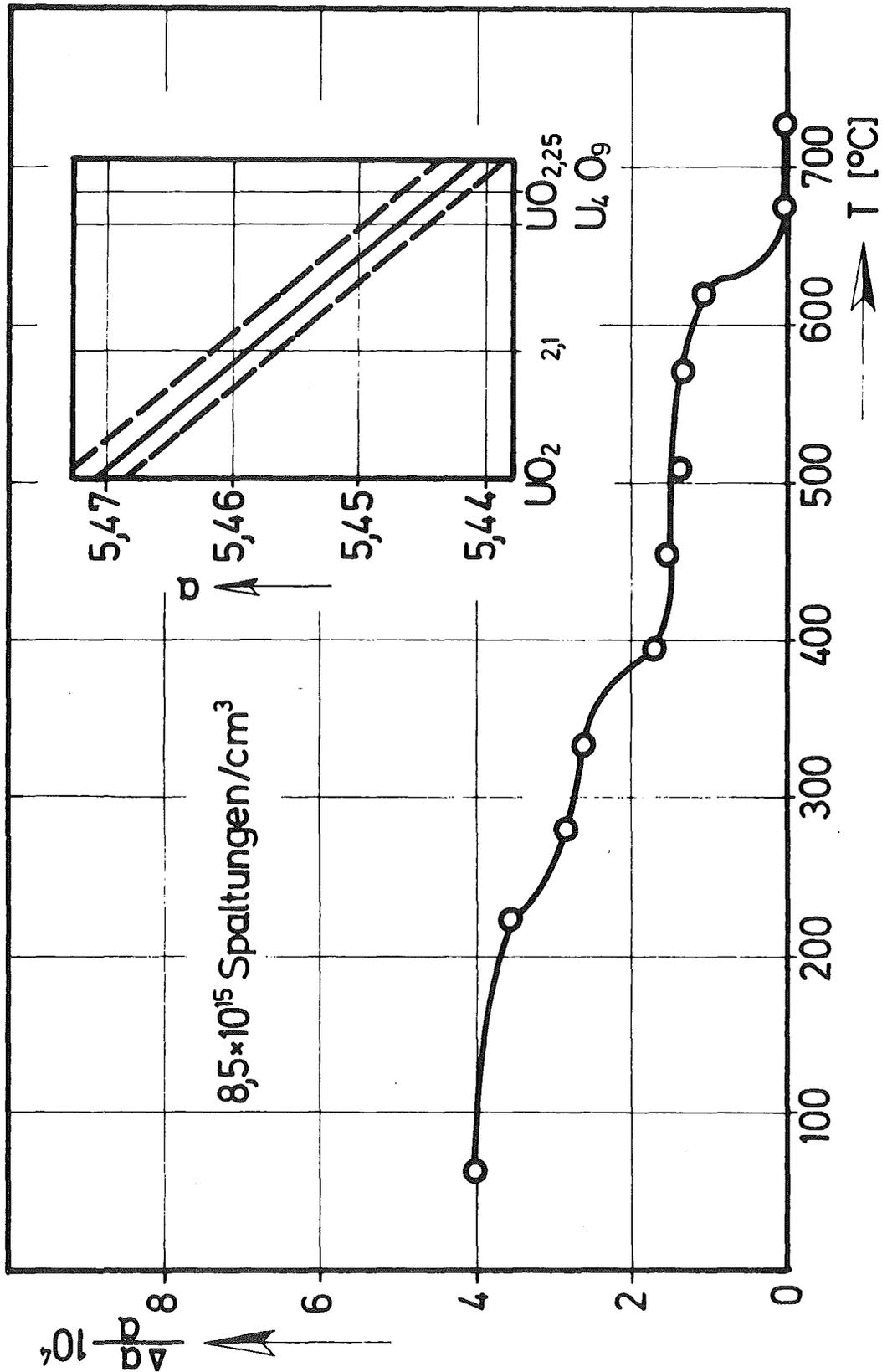


Abb. 37 Erholung der Gitterkonstanten von UO_2 nach $8,5 \cdot 10^{15}$ Spaltungen/ cm^3 [38] und Verlauf der Gitterkonstanten von UO_{2+x} in Abhängigkeit vom Sauerstoffüberschuß [42]

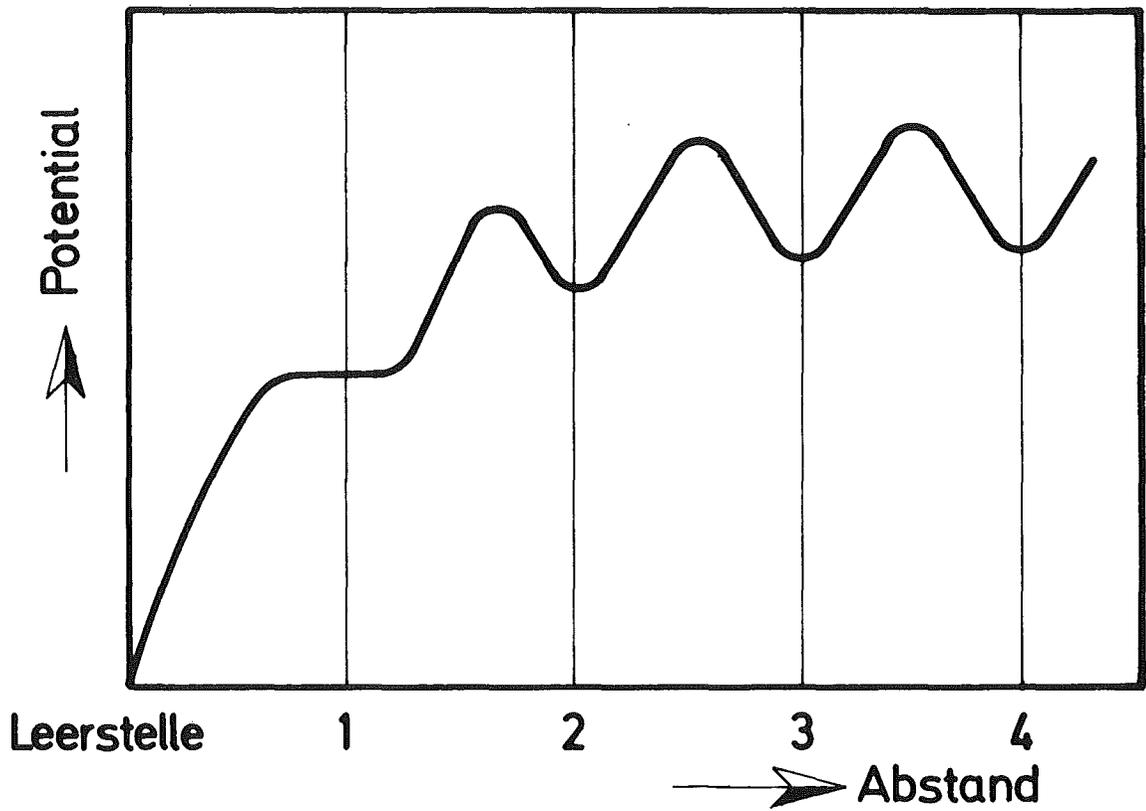


Abb. 38a Potentialverteilung in der Umgebung einer Leerstelle bei Metallen

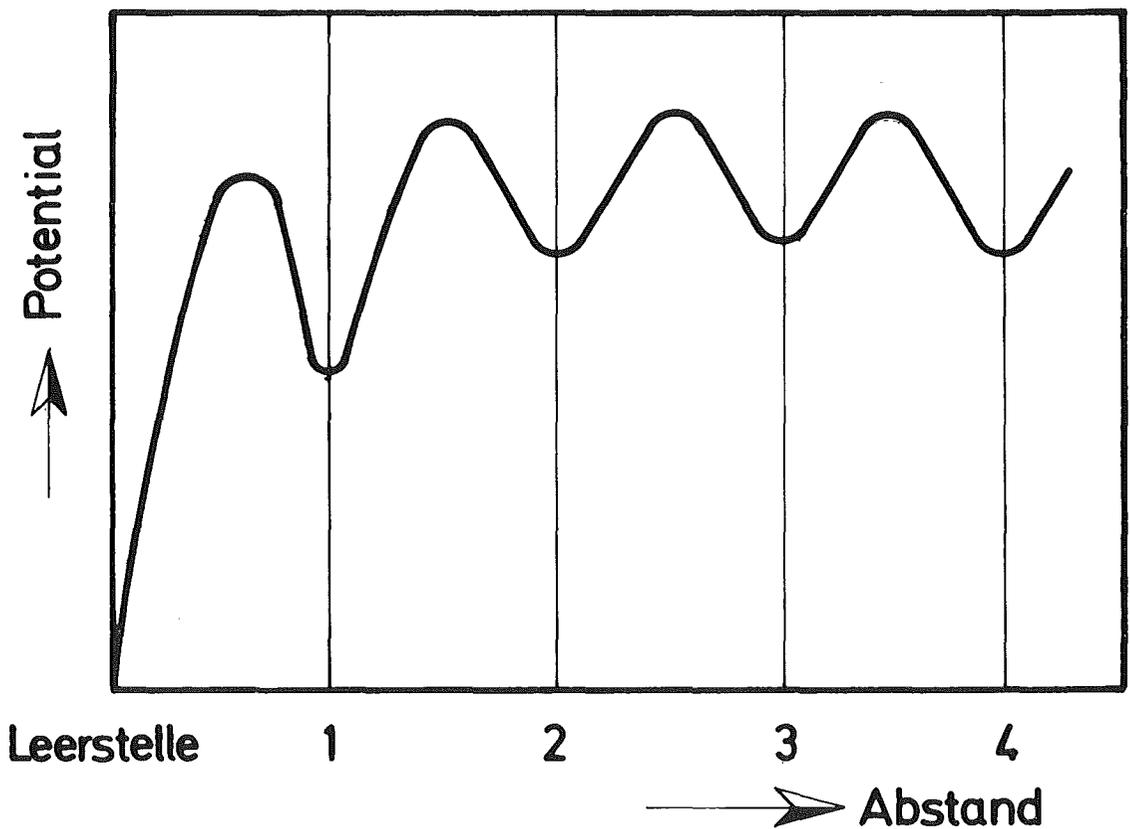


Abb. 38b Annahme über einer Potentialverteilung in der Nähe einer Sauerstoffleerstelle in UO_2

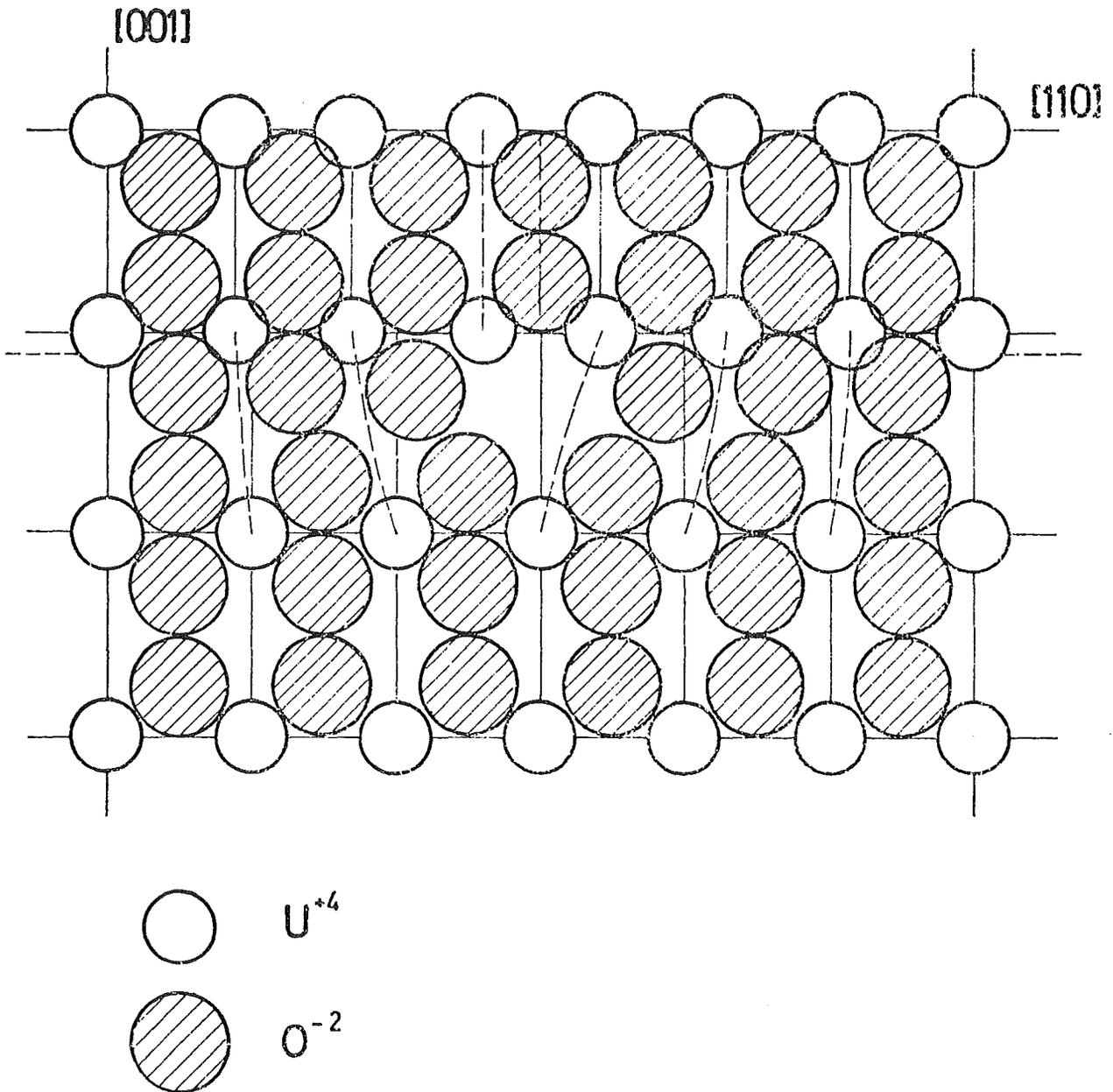


Abb. 39

Bild einer Versetzung im UO_2

Man beachte, daß zur Bildung dieser einen Versetzung zwei Halbebenen, von denen eine mit Uran und eine mit Sauerstoffionen besetzt ist, benötigt werden.

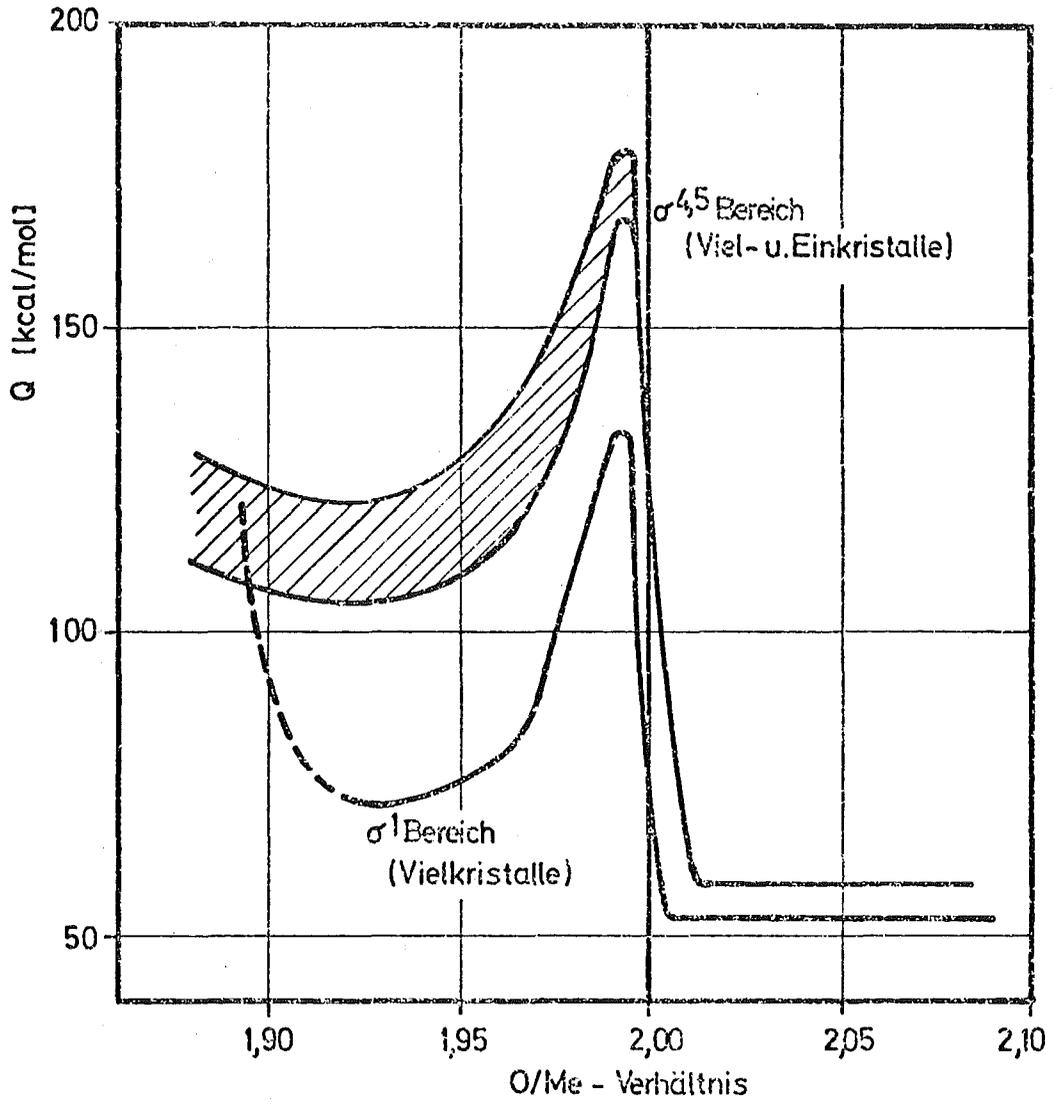
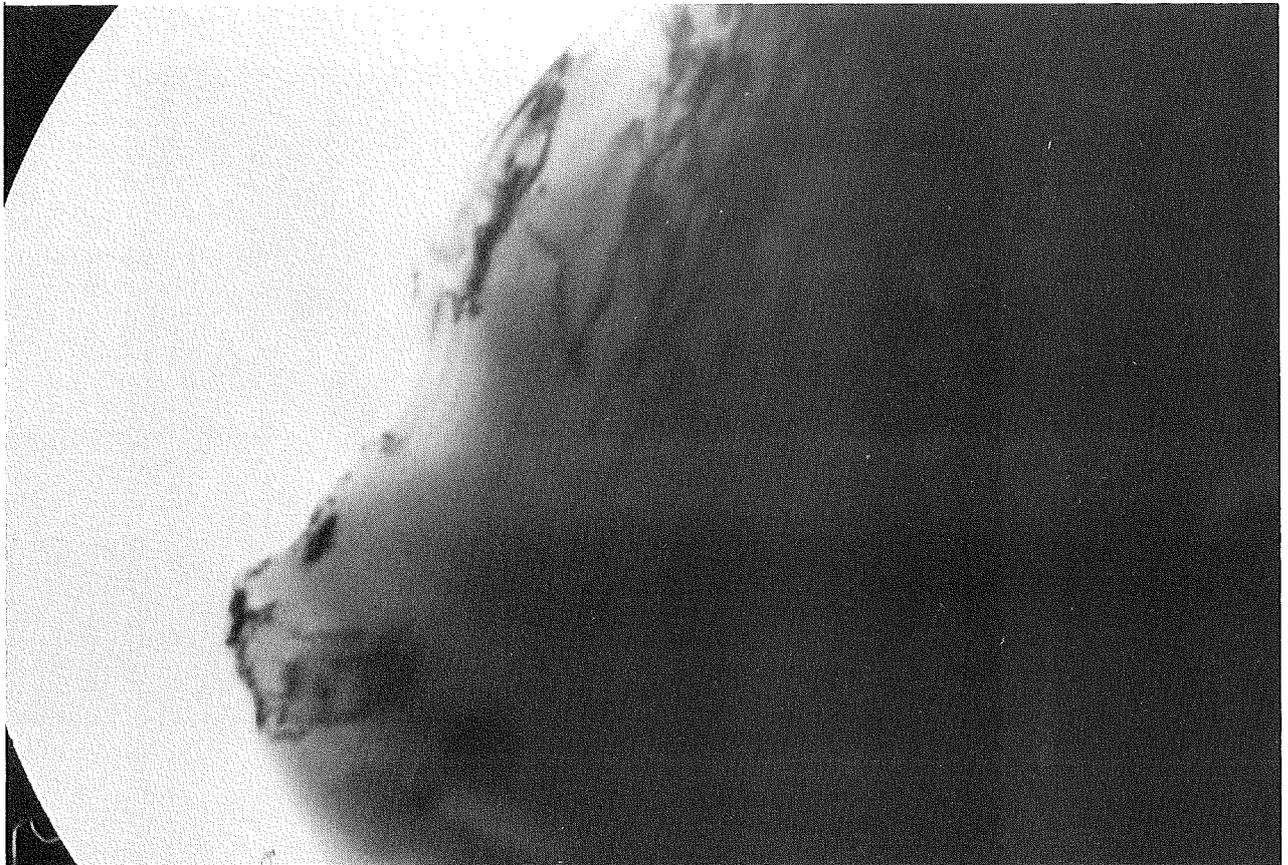


Abb. 40 Aktivierungsenergie des Kriechens von UO_2 und $(U,Pu)O_2$ nach eigenen Messungen und Literaturwerten



90 000 x

Abb. 41 Versetzungsstau in $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$
Man beachte, daß neben diesem Stau keine weiteren
Versetzungen zu sehen sind



90 000 x

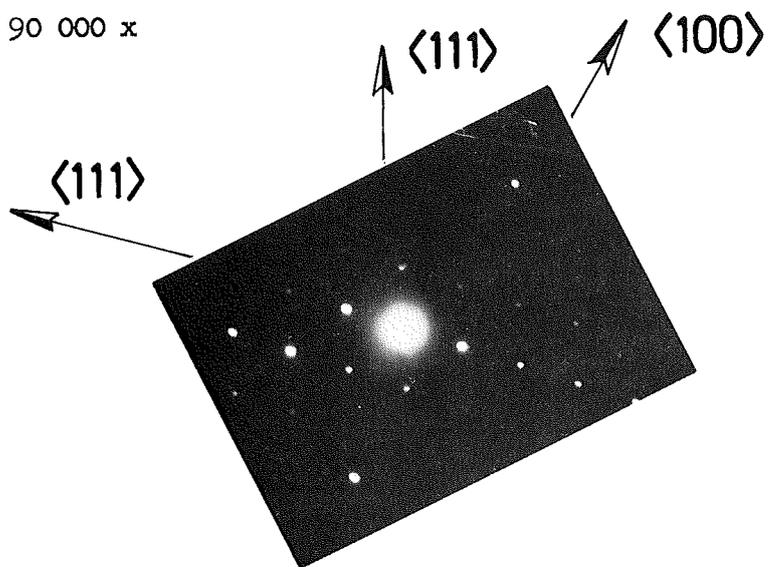
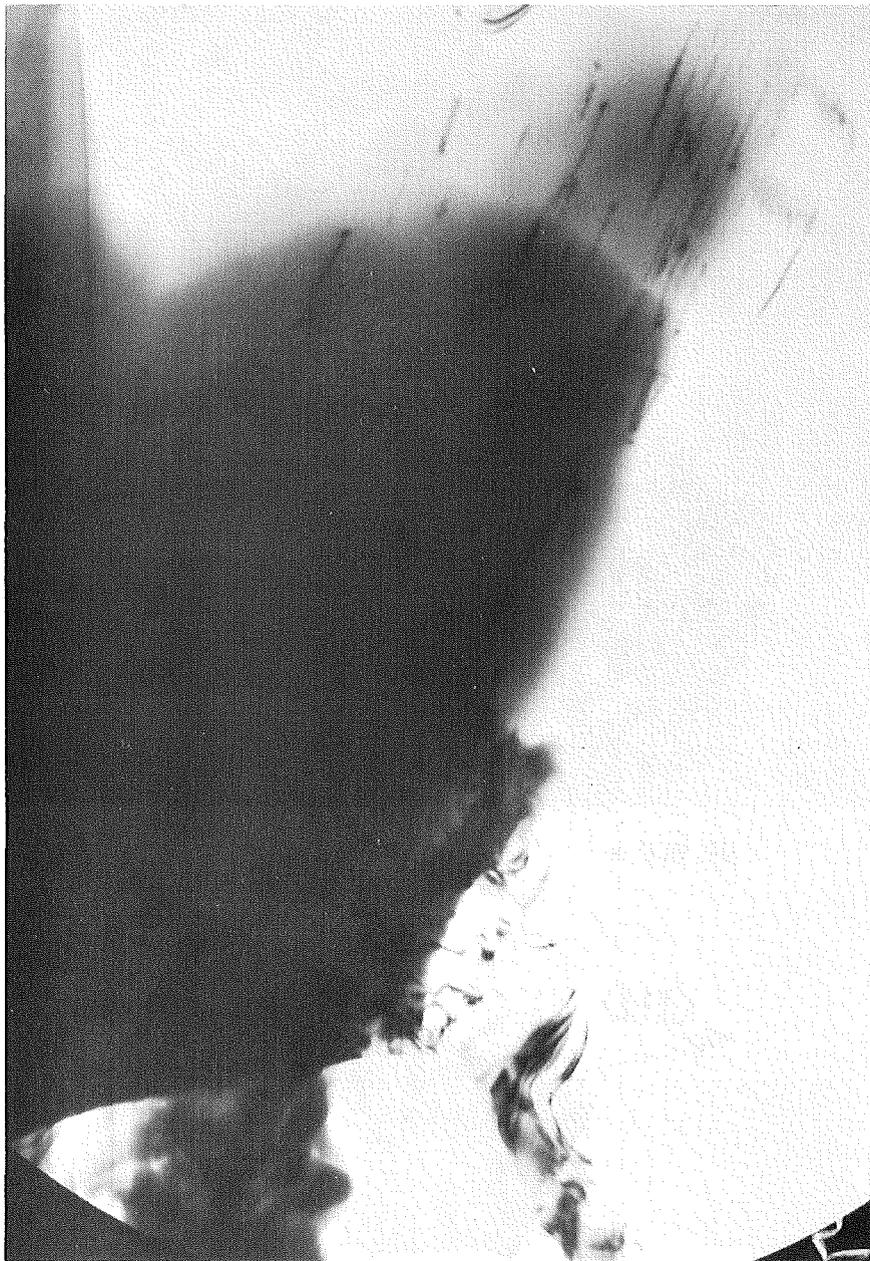
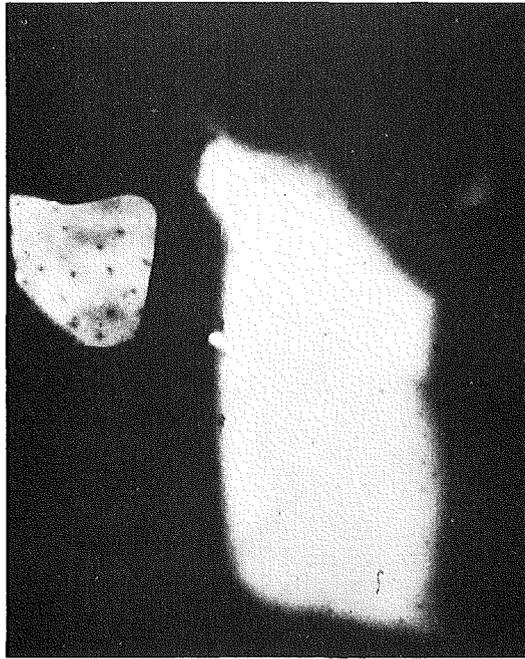


Abb. 42 Versetzungen in $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ parallel zur (100) Richtung



90 000 x

Abb. 43 Scharen paralleler Versetzungen.
Man erkennt deutlich, daß nur ein Gleitsystem
angeregt wurde.



40 000 x

Abb. 44

Versetzungsringe in UO_2/PuO_2