

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

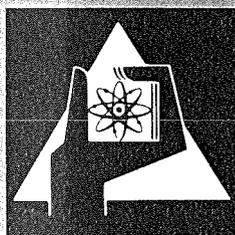
Oktober 1976

KFK 2363

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik  
Projekt Schneller Brüter

**Berechnung des Sauerstoffpotentials von  
(U,Pu)O<sub>2</sub> ± x mittels Defektmodellen und gemessener  
Daten im Temperaturbereich von 1000 bis 1700 K**

W. Breitung



**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 2363

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik  
Projekt Schneller Brüter

Berechnung des Sauerstoffpotentials von  $(U,Pu)O_{2+x}$  mittels  
Defektmodellen und gemessener Daten im Temperaturbereich  
von 1000 bis 1700 K

von

W. Breitung

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe



Berechnung des Sauerstoffpotentials von  $(U,Pu)O_{2\pm x}$  mittels Defektmodellen und gemessener Daten im Temperaturbereich von 1000 bis 1700 K

Kurzfassung

Die überwiegenden Defekte in  $(U_{1-y}Pu_y)O_{2\pm x}$  sind Sauerstoffleerstellen und Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätzen. Es wird angenommen, daß eine Sauerstoffleerstelle bzw. ein Zwischengitter-Sauerstoffion im Mischoxid mit einem  $Pu_2O_3^-$  bzw. einem  $U_2O_5$ -Komplex verbunden ist. Das Modell zur Beschreibung des Sauerstoffpotentials  $\Delta\bar{G}_{O_2}$  beruht auf dem Gleichgewicht zwischen diesen Defekten und gasförmigem Sauerstoff. Die benötigten Gleichgewichtskonstanten wurden aus gemessenen  $\Delta\bar{G}_{O_2}$ -Werten bestimmt. Die berechneten Sauerstoffpotentiale werden als Funktion von  $x, y$  und  $T$  angegeben. Das Modell liefert insbesondere  $\Delta\bar{G}_{O_2}$ -Werte von sehr nahestöchiometrischen  $(U,Pu)$ -Mischoxiden, für die keine Messungen existieren.

Für die freie Bildungsenthalpie von Sauerstoff-Frenkeldefekten  $\Delta G_{FO}$  in  $(U,Pu)$ -Mischoxid ergaben sich Werte zwischen 2.0 und 2.3 eV für  $y = 0.3 \dots 0.1$ .

Calculation of the Oxygen Potential of  $(U,Pu)O_{2\pm x}$  with Defect Models and measured Oxygen Potential Data in the Temperature Range from 1000 to 1700 K

Abstract

The dominating defects in  $(U_{1-y}Pu_y)O_{2\pm x}$  are oxygen vacancies and oxygen interstitials. It is assumed that an oxygen vacancy and an oxygen interstitial in the  $(U,Pu)$ -mixed oxide, is bound to a  $Pu_2O_3^-$  and  $U_2O_5$ -complex respectively. The model used to describe the oxygen potential  $\Delta\bar{G}_{O_2}$  is based on the equilibrium between these defects and gaseous oxygen. The equilibrium constants needed, were evaluated from measured  $\Delta\bar{G}_{O_2}$ -data.

The calculated oxygen potentials are given as function of  $x, y$  and  $T$ . Especially the model provides  $\Delta\bar{G}_{O_2}$ -data of nearly stoichiometric  $(U,Pu)$  mixed oxides, for which no measured data are available.

For the free energy of formation of oxygen Frenkel defects  $\Delta G_{FO}$  in  $(U,Pu)$  mixed oxides, values between 2.0 and 2.3 eV were determined for  $y = 0.3 \dots 0.1$ .

## Inhalt

	Seite
1. Einleitung	1
2. Einführung in die Defekttheorie	1
2.1 Kristallstruktur von Brennstoffoxiden	1
2.2 Defektgleichgewichte in Brennstoffoxiden	2
3. Überstöchiometrisches (U,Pu)-Mischoxid	6
3.1 Darstellung des Defektmodells	7
3.2 Auswerteverfahren für die Meßdaten	9
4. Unterstöchiometrisches (U,Pu)-Mischoxid	13
4.1 Darstellung des Defektmodells	14
4.2 Auswertung von Meßdaten	16
5. Stöchiometrisches (U,Pu)-Mischoxid	18
6. Diskussion der Ergebnisse	21
6.1 Gültigkeitsbereiche der abgeleiteten Beziehungen	21
6.2 Darstellung der Ergebnisse	22

## 1. Einleitung

Das Sauerstoffpotential  $\Delta\bar{G}_{O_2}$  ist eine der wichtigsten thermodynamischen Kenngrößen von (U, Pu)-Mischoxiden. Es bestimmt oder beeinflusst eine Reihe der Vorgänge, die in einem Reaktorbrennstab während der Bestrahlung ablaufen, wie z.B. Brennstoff-Hüllrohrreaktionen, Kriechen und Umstrukturierung des Brennstoffs sowie Diffusionsvorgänge.

In dieser Arbeit wird versucht, die bisherigen  $\Delta\bar{G}_{O_2}$ -Messungen, die zum Teil stark voneinander abweichen, auf der Basis von Defektmodellen möglichst weitgehend zu beschreiben. Das erstellte Modell liefert Sauerstoffpotentiale von Uran-Plutonium-Mischoxiden als Funktion der Stöchiometrie  $2+x$ , des Plutoniumgehalts  $y$  und der Temperatur  $T$ . Insbesondere erhält man  $\Delta\bar{G}_{O_2}$ -Werte für sehr nahe stöchiometrische Oxide, für die wegen der unvermeidlichen Unsicherheiten in den O/M-Bestimmungen derzeit keine verlässlichen Messungen möglich sind. Diese  $\Delta\bar{G}_{O_2}$ -Werte werden vor allem für thermodynamische Untersuchungen zur Brennstoff-Hüllrohr-Reaktion bei schnellen Reaktoren benötigt [1,2].

Der theoretische Ansatz zur Beschreibung gemessener Sauerstoffpotentiale beruht auf dem Gleichgewicht zwischen den Defekten des Sauerstoffgitters und dem Sauerstoffpartialdruck des Oxids. Mit Hilfe solcher Defektgleichgewichte konnte eine Vielzahl von Kristalleigenschaften gedeutet oder vorhergesagt werden (z.B. [3], [4]).

Zur Einführung in die Defekttheorie wird in den folgenden Abschnitten kurz auf die Kristallstruktur von Brennstoffoxiden und auf die wichtigsten Defektarten in  $(U,Pu)O_{2+x}$  eingegangen.

## 2. Einführung in die Defekttheorie

### 2.1 Kristallstruktur von Brennstoffoxiden

Strukturuntersuchungen an Uranoxid und Uran-Plutoniumoxid haben gezeigt, daß diese Oxide ein Fluoritgitter besitzen.

Die Bindungsart ist noch nicht endgültig geklärt, allerdings besteht Übereinstimmung darüber, daß die Bindung überwiegend ionisch ist, d.h.

der Kristall hauptsächlich durch die Coulombanziehung zwischen positiv geladenen Metallionen und negativ geladenen Sauerstoffionen zusammengehalten wird. In dieser Arbeit wird, etwas vereinfachend, eine reine Ionenbindung angenommen.

Die in Abb. 1 dargestellte Einheitszelle des Fluoritgitters besteht aus einem kubischen Sauerstoff-Untergitter, das von einem kubisch-flächenzentrierten Metallgitter umgeben ist. Im idealen ungestörten Kristall enthält eine Einheitszelle 8 Sauerstoffionen und 4 Metallionen, so daß der ideale Kristall die Zusammensetzung  $(U,Pu)O_2$  hat. (Die Metallionen in den Flächenmittelpunkten bzw. Ecken der Einheitszelle werden mit dem Gewicht  $1/2$  bzw.  $1/8$  gezählt, weil sie 2 bzw. 8 Einheitszellen gemeinsam haben.) Solch ein idealer ungestörter Kristall ist nur am absoluten Nullpunkt thermodynamisch stabil. Bei allen Temperaturen oberhalb von 0K treten spontan Gitterfehler auf, weil der Kristall dadurch seine freie Enthalpie  $G = H - TS$  verringern kann und somit in eine stabilere Konfiguration übergeht. Im Gleichgewicht stellt sich diejenige Defektkonzentration ein, bei der  $G$  sein Minimum aufweist.

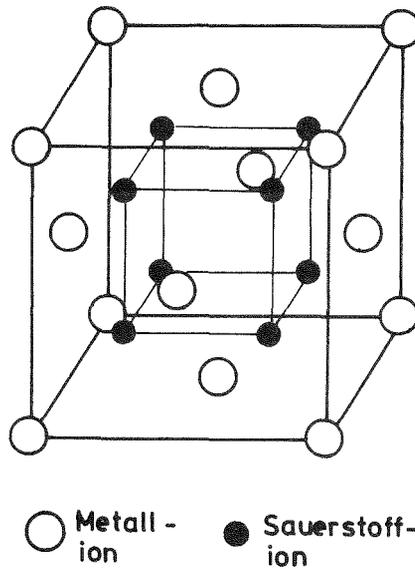


Abb.1 Einheitszelle  
des Fluoritgitters

## 2.2 Defektgleichgewichte in Brennstoffoxiden

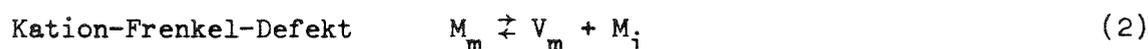
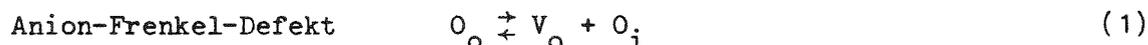
Von den Defektarten, die in Ionenkristallen auftreten können, sind diejenigen mit atomarer Ausdehnung, wie z.B. unbesetzte Gitterplätze oder Ionen auf Zwischengitterplätzen, im allgemeinen dominierend.

Bei diesen Punkt-Defekten unterscheidet man Frenkel- und Schottky-Defekte. Ein Frenkel-Defekt entsteht, wenn ein Kation (oder Anion) von seinem regulären Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz verlagert wird. Ein

Frenkel-Defekt besteht somit aus einer Leerstelle im Kationen- oder Anionengitter und einem Ion auf einem Zwischengitterplatz.

Ein Schottky-Defekt besteht (bei Kristallen der Zusammensetzung  $MX_2$ ) aus einer Leerstelle im Kationengitter und zwei Leerstellen im Anionengitter. Schottky- und Frenkel-Defekte sind elektrisch neutral.

Die Bildungsreaktionen für die genannten Defekte lauten in Ionenkristallen der Zusammensetzung  $MO_2$ :



In diesen Defektgleichungen beschreibt ein Symbol  $X_y$  ein Teilchen der Art X, das auf einem Platz y sitzt.

Die vorkommenden Teilchenarten X sind hier:

O = Sauerstoffionen

M = Metallionen

V = Leerstellen

Diese Teilchen können folgende Plätze y im Kristall einnehmen:

o = regulärer Platz im Sauerstoffgitter (oxygen)

m = regulärer Platz im Metallgitter (metal)

i = Zwischengitterplatz (interstitial)

Aus den Defektgleichungen (1) bis (3) ergeben sich mit dem Massenwirkungsgesetz die folgenden Beziehungen für die Gleichgewichtskonzentrationen der verschiedenen Defekte in  $MO_2$  [5,6]:

$$[V_o] \cdot [O_i] = K_{FO} = \exp(-\Delta G_{FO}/RT) \quad (4)$$

$$[V_m] \cdot [M_i] = K_{FM} = \exp(-\Delta G_{FM}/RT) \quad (5)$$

$$[V_m] \cdot [V_o]^2 = K_S = \exp(-\Delta G_S/RT) \quad (6)$$

Dabei sind  $K_{FO}$ ,  $K_{FM}$  und  $K_S$  die Gleichgewichtskonstanten und  $\Delta G_{FO}$ ,  $\Delta G_{FM}$  und  $\Delta G_S$  die freie Bildungsenthalpie von Sauerstoff-Frenkel-, Metall-Frenkel- bzw. Schottky-Defekten.

Nichtstöchiometrische Kristalle der Zusammensetzung  $MO_{2+x}$  müssen weiterhin die Bedingung der Elektroneutralität erfüllen:

$$x = 2[V_M] + [O_i] - (2[M_i] + [V_O]) \quad (7)$$

Im Fall der Brennstoffoxide  $UO_{2+x}$  und  $(U,Pu)O_{2+x}$  überwiegen die Sauerstoffdefekte die Metalldefekte bei weitem, so daß Gleichung (7) vereinfacht werden kann zu:

$$x = [O_i] - [V_O] \quad (8)$$

Hierin kann  $x$  größer als Null (überstöchiometrischer Fall) und kleiner als Null (unterstöchiometrischer Fall) werden.

Aus den Gleichungen (8) und (4) ergibt sich für die Konzentrationen der Sauerstoffleerstellen bzw. Sauerstoffzwischengitterionen in überstöchiometrischem Oxid  $MO_{2+x}$ :

$$[V_O] = \frac{x}{2} \left[ -1 + \left( 1 + \frac{4}{x^2} K_{FO} \right)^{1/2} \right] \quad (9)$$

$$\boxed{[O_i] = \frac{x}{2} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{4}{x^2} K_{FO} \right)^{1/2} \right]} \quad (10)$$

Für das unterstöchiometrische Oxid  $MO_{2-x}$  erhält man folgende Sauerstoff-Defektkonzentrationen:

$$\boxed{[V_O] = \frac{x}{2} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{4}{x^2} \cdot K_{FO} \right)^{1/2} \right]} \quad (11)$$

$$[O_i] = \frac{x}{2} \left[ -1 + \left( 1 + \frac{4}{x^2} \cdot K_{FO} \right)^{1/2} \right] \quad (12)$$

Die für  $(U_{.80} Pu_{.20})O_{2\pm x}$  berechneten Sauerstoff-Defektkonzentrationen sind in Abb. 2 als Funktion des O/M-Verhältnisses für eine feste Temperatur von 1700 K dargestellt. Für die Gleichgewichtskonstante  $K_{FO}$  wurde ein Wert von rund  $4 \cdot 10^{-7}$  benutzt. (Dieser Wert wird in Abschnitt 5 begründet.)

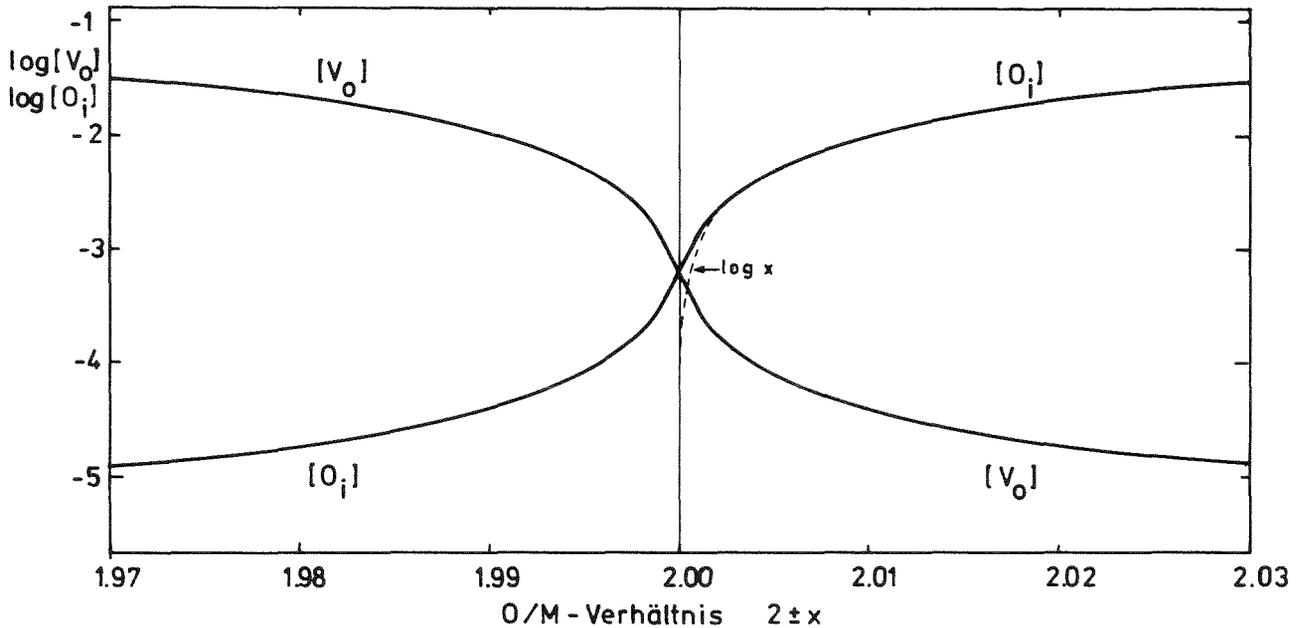


Abb.2 Berechnete Sauerstoff-Defektkonzentrationen in  $MO_{2\pm x}$  für  $T=1700$  K. ( $V_O$ =Sauerstoffleerstellen,  $O_i$ =Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätzen)

In überstöchiometrischem Oxid  $MO_{2+x}$  sind die Zwischengitter-Sauerstoffionen die dominierende Defektart.

Für nicht zu kleine Werte von  $x$ , bei denen  $4K_{FO}/x^2 \ll 1$  ist, wird  $[O_i] \approx x$  (gestrichelte Linie in Abb. 2) und  $[V_O]$  kann demgegenüber vernachlässigt werden.

In unterstöchiometrischem Oxid  $MO_{2-x}$  sind die Sauerstoffleerstellen die überwiegende Defektart. Das geschilderte Defektgleichgewicht ergibt für nicht zu kleine Werte von  $x$  für die Leerstellenkonzentration  $[V_O] \approx x$ . In einem engen Stöchiometriebereich um  $O/M = 2.000$  sind  $[V_O]$  und  $[O_i]$  von der gleichen Größenordnung.

Für exakt stöchiometrisches Oxid ( $x=0$ ) erhält man aus Gleichung (8)

$[V_O] = [O_i]$ , d.h. in  $MO_{2.00}$  sind die Konzentrationen von Sauerstoffleerstellen und Sauerstoffzwischengitterionen gleich groß.

Die Lösungen des Gleichungssystems (4) bis (7) für die Metalldefekte  $[M_i]$  und  $[V_m]$  ergeben Konzentrationen, die um Größenordnungen kleiner sind als die der Sauerstoffdefekte, weil die freien Bildungsenthalpien  $\Delta G_{FM}$  und  $\Delta G_S$  wesentlich größer sind als  $\Delta G_{FO}$ . (So empfiehlt Matzke [7] z.B. für  $UO_{2+x}$  folgenden Satz von Bildungsenthalpien:  $\Delta G_{FO} = 3.0$  eV,  $\Delta G_{FM} = 9.5$  eV und  $\Delta G_S = 6.4$  eV.) Derartige Bildungsenergien für die verschiedenen Defekte wurden aus Messungen des Gitterparameters und der Dichte von  $UO_{2+x}$  und  $PuO_{2-x}$  abgeleitet. Diese Messungen ergaben, daß die überwiegenden Defekte Zwischengittersauerstoffionen bzw. Sauerstoffleerstellen sind. Wegen des weitgehend idealen Verhaltens von  $UO_{2+x}$  und  $PuO_{2-x}$  in dem Mischoxid  $(U,Pu)O_{2+x}$  kann man davon ausgehen, daß dies auch für die Defektkonzentrationen in  $(U,Pu)$ -Mischoxid zutrifft.

Daher genügt es bei den folgenden Defektmodellen zur Beschreibung des Sauerstoffpotentials, die Wechselwirkungen von gasförmigem Sauerstoff mit Sauerstoffleerstellen und Zwischengittersauerstoffionen zu untersuchen. Das Metallionengitter wird dabei als ideal behandelt.

### 3. Überstöchiometrisches (U,Pu)-Mischoxid

Bei der Oxidation von stöchiometrischem  $(U,Pu)$  Mischoxid zu O/M-Verhältnissen größer als 2, werden zusätzliche Sauerstoffionen auf Zwischen-gitterplätzen eingebaut. Gleichzeitig erhöht sich die Wertigkeit von umliegenden Metallionen so, daß die Ladungsneutralität des Kristalls erhalten bleibt.

Da Plutonium in  $(U,Pu)O_2$  seine höchste Wertigkeit von +4 aufweist und nicht weiter oxidiert werden kann, müssen Uranionen oxidiert werden, die Wertigkeiten bis +6 annehmen können.

Über die Defektstrukturen in überstöchiometrischem  $(U,Pu)$ -Mischoxid ist wenig bekannt. Messungen an  $UO_{2+x}$  deuten allerdings darauf hin, daß ein

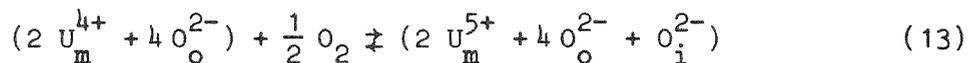
zusätzliches Sauerstoffion nicht, wie zu erwarten wäre, den Zwischengitterplatz im Zentrum der Einheitszelle besetzt, sondern etwas in Richtung auf die Ecken oder Seitenmitten des kubischen Sauerstoff-Untergitters verschoben ist. Daraus schließt man, wegen des Ionenradius von  $O^{2-}$ , weiterhin, daß bei der Einlagerung von Zwischengitter-Sauerstoff, Sauerstoffionen von regulären Gitterplätzen auf benachbarte Zwischengitterplätze verschoben werden. Auf dieser Grundlage wurden eine Reihe von Defektstrukturen für  $UO_{2+x}$  vorgeschlagen [4,8,9].

Diesen verschiedenen Defektmodellen ist gemeinsam, daß

- a) der Defekt aus mehreren Uran- und Sauerstoffionen besteht und
- b) daß durch die Einlagerung von Sauerstoffionen die Wertigkeit von Uranionen von +4 auf +5 erhöht wird.

### 3.1 Darstellung des Defektmodells

Hier wurde als Ansatz für die Deutung der  $\Delta\bar{G}_{O_2}$ -Messungen an überstöchiometrischen (U,Pu)-Mischoxiden das einfachste Gleichgewicht gewählt, das den erwähnten Gemeinsamkeiten genügt:



Nach diesem Ansatz läuft die Oxidation von überstöchiometrischem (U,Pu) Mischoxid so ab, daß in einem Komplex aus 2  $U^{4+}$ -Ionen und 4  $O^{2-}$ -Ionen ein Sauerstoffion auf einem Zwischengitterplatz eingebaut wird und ein Komplex aus 2  $U^{5+}$ -Ionen und 5  $O^{2-}$ -Ionen entsteht. Gleichung (13) besagt, daß der Sauerstoffpartialdruck von überstöchiometrischem (U,Pu)-Mischoxid vom Gleichgewicht zwischen  $U_2O_4$ - und  $U_2O_5$ -Komplexen abhängt, wobei jeder  $U_2O_5$ -Komplex ein Zwischengitter-Sauerstoffion enthält.

Nach dem Massenwirkungsgesetz bestimmt die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion (13) das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer:

$$K = \frac{[U_2O_5]}{[U_2O_4] \cdot p_{O_2}^{1/2}} \quad (14)$$

Dabei sind  $[U_2O_5]$  bzw.  $[U_2O_4]$  die Konzentrationen an  $U_2O_5^-$  bzw.  $U_2O_4^-$ -Komplexen im Mischoxid der Zusammensetzung  $(U_{1-y} Pu_y)O_{2+x}$ . Dieses Oxid enthält auch  $PuO_2^-$  und  $Pu_2O_3^-$ -Bereiche. (Wie im folgenden Abschnitt näher erläutert wird, nimmt man an, daß die Bildung einer Sauerstoffleerstelle in  $(U,Pu)$ -Mischoxid mit der Bildung eines  $Pu_2O_3^-$ -Komplexes verbunden ist.)

Die Konzentration an  $Pu_2O_3^-$ -Komplexen, die identisch mit  $[V_o]$  ist, kann in  $(U,Pu)O_{2+x}$  für größere Werte von  $x$  gegenüber der Konzentration an  $U_2O_5^-$ -Komplexen vernachlässigt werden. Bei kleinen Werten von  $x$  müssen die  $Pu_2O_3^-$ -Komplexe, allerdings berücksichtigt werden.

Mit der Annahme, daß  $(U_{1-y} Pu_y)O_{2+x}$  als eine ideale Lösung von  $U_2O_4$ ,  $U_2O_5$ ,  $PuO_2$  und  $Pu_2O_3$  aufgefaßt werden kann, lassen sich die Konzentrationen dieser Oxidspezies folgendermaßen ausdrücken:

$$\begin{aligned} (U_{1-y} Pu_y)O_{2+x} &= (U_{1-y} Pu_y)O_{2+O_i-V_o} \\ &= V_o \cdot Pu_2O_3 + (y-2V_o)PuO_2 + O_i \cdot U_2O_5 + \frac{1}{2} (1-y-2O_i) \cdot U_2O_4 \end{aligned} \quad (15)$$

Dabei ist  $O_i$  bzw.  $V_o$  die Zahl der Zwischengitter-Sauerstoffionen bzw. Sauerstoffleerstellen pro Metallion. Mit Gleichung (15) wird aus (14):

$$\frac{2 \cdot O_i}{1-y-2 \cdot O_i} = K \cdot p_{O_2}^{1/2} \quad (16)$$

Für nicht zu kleine Werte von  $x$  ( $4K_{FO}/x^2 < 10^{-1}$ ) gilt nach Gleichung (10)  $O_i \approx x$ . Mit den in Abschnitt 5 bestimmten Werten für  $K_{FO}$  ist dies für  $x > 1 \cdot 10^{-4}$  (1000 K) bzw.  $x > 3 \cdot 10^{-3}$  (1700 K) erfüllt.

Bei allen im folgenden ausgewerteten Messungen des Sauerstoffpotentials liegen die Stöchiometrieabweichungen  $x$  oberhalb dieser Grenzen. Somit sollte die doppelt logarithmische Auftragung des Quotienten  $2x/(1-y-2x)$  über den gemessenen Sauerstoffpartialdrücken des Mischoxids  $(U_{1-y} Pu_y)O_{2+x}$ , eine Gerade mit der Steigung  $1/2$  ergeben.

### 3.2 Auswerteverfahren für die Meßdaten

In Abb. 3 sind die Werte von  $\log \left[ \frac{2x}{1-y-2x} \right]$  über  $\log p_{O_2}$  aufgetragen, wie sie sich aus den Messungen des Sauerstoffpotentials durch Markin und McIver [10], Adamson und Carney [11] sowie Chilton und Kirkham [12] errechnen.

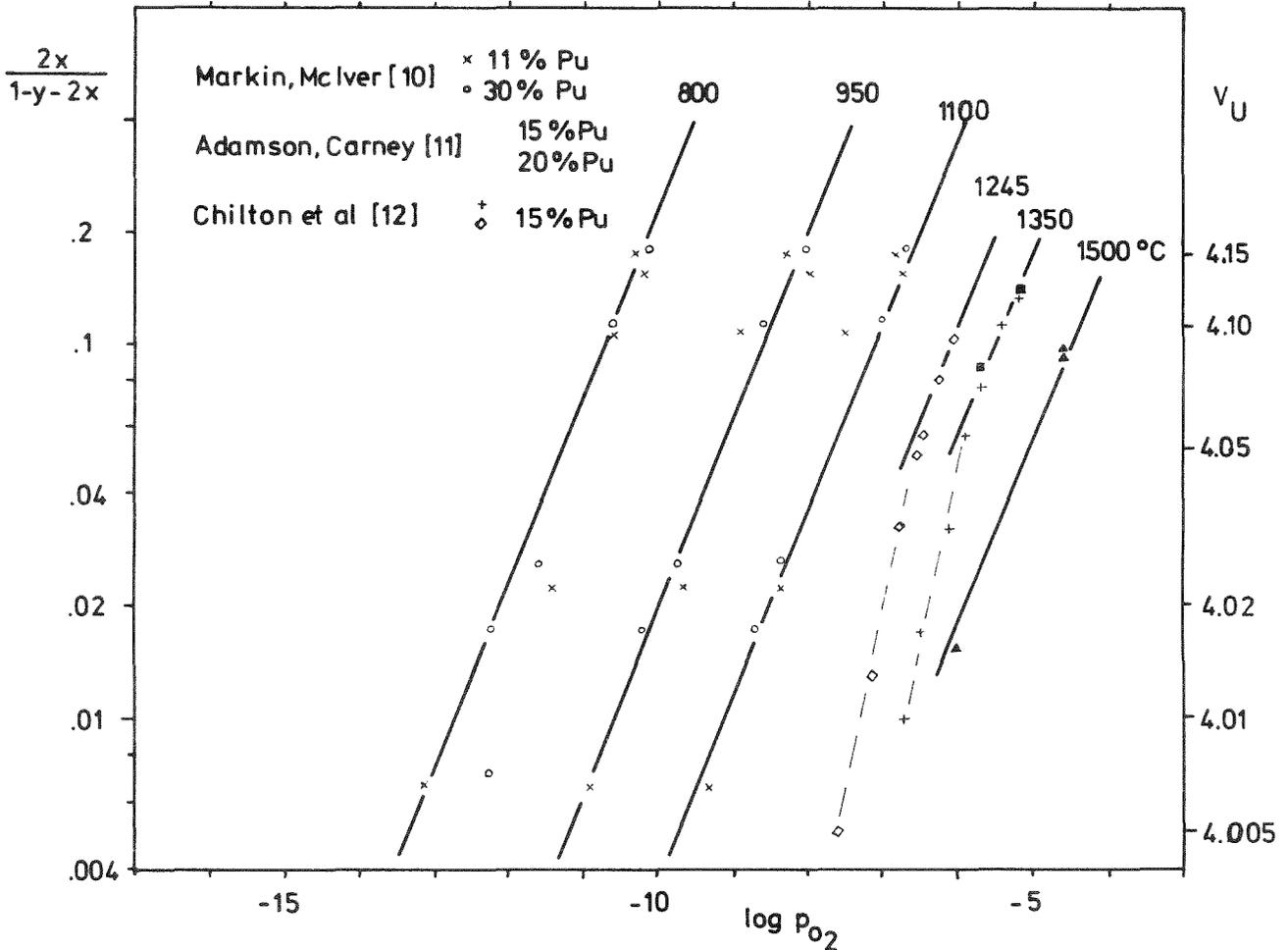


Abb.3 Darstellung gemessener Sauerstoffpotentiale von  $(U,Pu)O_{2+x}$  in der Form von Gleichung (16). Die Meßwerte der verschiedenen Autoren können größtenteils durch Geraden mit der Steigung  $1/2$  dargestellt werden.

Die Messungen von Markin und McIver an  $(U,Pu)$ -Mischoxiden mit 11 und 30 % Pu und die von Adamson und Carney an Mischoxiden mit 15 und 20 % Pu lassen sich gut durch Geraden der Steigung  $\frac{1}{2}$  darstellen. Die von Chilton und Kirkham für nahe stöchiometrische Oxide gemessenen Sauerstoffpotentiale fallen dagegen steiler ab. Der Übersichtlichkeit wegen wurden in

Abb. 3 die von diesen Autoren für Mischoxid mit 31 % gemessenen Sauerstoffpartialdrucke nicht eingezeichnet. Diese liegen durchweg höher als die für Mischoxid mit 15 % Plutonium.

Trotz der Diskrepanzen zwischen den verschiedenen experimentellen Ergebnissen läßt sich feststellen, daß der Ansatz für das Defektgleichgewicht in überstöchiometrischem (U,Pu) Mischoxid gemäß Gleichung (13) eine systematische Darstellung des größten Teils der vorliegenden Sauerstoffpotential-Messungen an  $(U,Pu)O_{2+x}$  gestattet.

Anhand von Abb. 3 kann die Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffpotentials durch eine Anpassung der Gleichgewichtskonstanten K an die experimentellen Werte ermittelt werden. Aus Gleichung (16) erhält man, mit  $O_i = x$ :

$$\log K = - \frac{1}{2} \log p_{O_2} + \log \frac{2x}{1-y-2x} \quad (17)$$

Andererseits ergibt sich aus der freien Standardreaktions-Enthalpie der Reaktion (13):

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

als allgemeine Temperaturabhängigkeit für log K:

$$\log K = - \frac{\Delta H^\circ}{R \ln 10} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R \ln 10} \quad (18)$$

Die logarithmische Auftragung der Gleichgewichtskonstanten K über  $1/T$  sollte somit eine Gerade ergeben, wenn das Sauerstoffpotential des Mischoxids von dem Gleichgewicht zwischen  $U_2O_4$ - und  $U_2O_5$ -Komplexen bestimmt wird.

Mittels Gleichung (17) erhält man für einen festen Wert von  $2x/(1-y-2x)$  für jede der Meßtemperaturen einen Wert für log K. Die so aus Abb. 3 mit  $2x/(1-y-2x) = 0.1$  berechneten Werte für log K sind in Abb. 4 über der reziproken Temperatur aufgetragen.

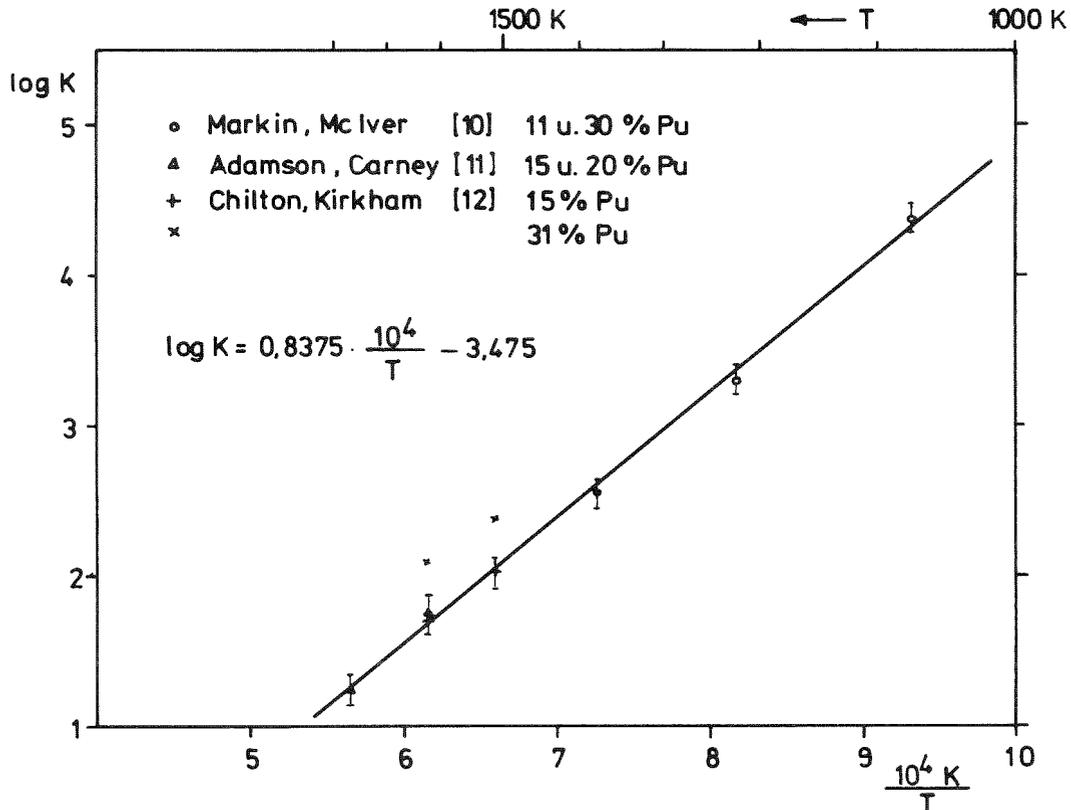


Abb. 4 Aus Abb. 3 entnommene Werte für die Gleichgewichtskonstante K der Defektbildungsreaktion (13) als Funktion der reziproken Temperatur.

Die Messungen von Markin, McIver [10] und Adamson, Carney [11], die ein Temperaturintervall von 800-1500°C umfassen, ergeben einen linearen Zusammenhang zwischen  $\log K$  und  $1/T$ . Auch die Meßergebnisse von Chilton und Kirkham [12] für (U,Pu)-Mischoxid mit 15 Molprozent Plutonium, die durch Geraden mit der Steigung 1/2 repräsentiert werden können, fügen sich gut ein. Ihre nicht in Abb. 3 enthaltenen Meßwerte für Mischoxid mit 31 % Pu ergeben dagegen deutlich größere Werte für K. Diese zwei Punkte wurden nicht für die Ausgleichsgerade in Abb. 4 berücksichtigt.

Die in Abb. 4 eingezeichneten Fehlerbalken  $\Delta \log K = \pm 0.1$  ergeben sich aus einer geschätzten Unsicherheit  $\Delta \log p_{O_2} = \pm 0.2$  in den Ausgleichsgeraden von Abb. 3.

Die lineare Beziehung zwischen  $\log K$  und  $1/T$  unterstützt den Ansatz von Gleichung (13), nach der der Sauerstoffpartialdruck von  $(U,Pu)O_{2+x}$  durch das Gleichgewicht zwischen  $U_2O_4$ - und  $U_2O_5$ -Komplexen bestimmt wird.

Die in Abb. 4 eingezeichnete Ausgleichsgerade hat die analytische Darstellung:

$$\log K = 0.8375 \cdot \frac{10^4}{T} - 3.475 \quad (19)$$

Daraus erhält man mit Gleichung (16) und unter Benutzung der Beziehung  $\log p_{O_2} = \Delta \bar{G}_{O_2} / RT \ln 10$  für das Sauerstoffpotential von  $(U_{1-y} Pu_y)O_{2+x}$ :

$$\Delta \bar{G}_{O_2}(x,y,T) = RT \ln 10 \left[ 2 \log \frac{2 \cdot O_i(x)}{1-y-2O_i(x)} - 1.675 \cdot \frac{10^4}{T} + 6.95 \right] \quad (20)$$

Dabei ergibt sich die Konzentration der Zwischengitter-Sauerstoffionen  $[O_i]$  aus Gleichung (10). Werte für die in Gleichung (10) enthaltenen Gleichgewichtskonstanten  $K_{FO}$  werden in Abschnitt 5 bestimmt.

Gleichung (20) bietet eine Möglichkeit, das Sauerstoffpotential von  $(U,Pu)O_{2+x}$ , im Temperaturintervall von 1000 - 1700 K auch für solche kleine Werte von  $x$  zu berechnen, die experimentell nicht mehr zugänglich sind.

Gleichung (20) läßt sich für den Fall genügend großer  $x$  ( $x > 1 \cdot 10^{-4}$  bei 1000 K bzw.  $> 3 \cdot 10^{-3}$  bei 1700 K) durch die Einführung der mittleren Uranvalenz vereinfachen.

Allgemein gilt folgende Beziehung zwischen der mittleren Uranvalenz  $V_U$ , der mittleren Plutoniumvalenz  $V_{Pu}$ , dem Plutoniumgehalt  $y$  und dem O/M-Verhältnis eines (U,Pu) Mischoxids:

$$O/M = (1-y) \frac{V_U}{2} + y \cdot \frac{V_{Pu}}{2} \quad (21)$$

Für große Werte von  $x$ , bei denen  $[O_i] \approx x$  ist und bei der die Konzentration an  $Pu_2O_3$ -Komplexen gegenüber der von  $PuO_2$ -Komplexen vernachlässigt werden kann, gilt  $O/M = 2+x$  und  $V_{Pu} = 4$ . Damit ergibt sich für den Quotienten in Gleichung (20):

$$\frac{2 \cdot O_i}{1-y-2O_i} \approx \frac{2x}{1-y-2x} = \frac{(V_U-4)}{1-(V_U-4)} \quad (22)$$

Das Sauerstoffpotential von nicht zu nahe stöchiometrischen (U,Pu)-Mischoxiden läßt sich bei gegebener Temperatur allein durch die mittlere Valenz der Uran-Ionen beschreiben.

Dies haben Markin und McIver [10] bei ihren Messungen (800 - 1100°C) auch experimentell festgestellt.

#### 4. Unterstöchiometrisches (U,Pu)-Mischoxid

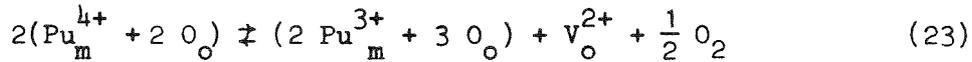
Wenn stöchiometrischem (U,Pu)-Mischoxid Sauerstoff entzogen wird, muß die Wertigkeit einer äquivalenten Anzahl von Metallionen von +4 auf +3 erniedrigt werden, damit die Ladungsneutralität des Ionenkristalls erhalten bleibt.

Ein Vergleich der Sauerstoffpotentiale von  $PuO_{2-x}$  und  $UO_{2-x}$  zeigt, daß Plutonium Sauerstoff weniger fest bindet als Uran, so daß man davon ausgehen kann, daß bei der Reduktion des (U,Pu)-Mischoxids zunächst in überwiegenderem Maße Pu-Ionen ihre Wertigkeit verringern. Erst bei stärkeren Unterstöchiometrien ist damit zu rechnen, daß auch  $U^{4+}$ -Ionen in merklichem Maße zu  $U^{3+}$ -Ionen reduziert werden.

Für die im folgenden betrachteten leicht unterstöchiometrischen (U,Pu)-Mischoxide wird daher angenommen, daß das Metallionengitter mit  $U^{4+}$ -,  $Pu^{4+}$ - und  $Pu^{3+}$ -Ionen besetzt ist und daß sich bei der Reduktion des Oxids nur die Wertigkeit von Pu-Ionen von 4+ auf 3+ erniedrigt.

#### 4.1 Darstellung des Defektmodells

Für die Reduktion des (U,Pu)-Mischoxids haben Schmitz und Mitarbeiter [13,14,20] folgende Reaktionsgleichung vorgeschlagen:



Danach werden bei der Reduktion von (U,Pu)-Mischoxid zwei  $\text{PuO}_2$ -Komplexe in einen  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ -Komplex, in eine davon unabhängige Leerstelle im Sauerstoffgitter und in ein gasförmiges Sauerstoffatom umgewandelt.

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (23) lautet:

$$K' = \frac{[\text{Pu}_2\text{O}_3] [\text{V}_o] p_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\text{PuO}_2]^2} \quad (24)$$

Wenn man das Oxid  $(\text{U}_{1-y} \text{Pu}_y)\text{O}_{2-x}$  wieder, wie im überstöchiometrischen Fall, als eine ideale Lösung von  $\text{U}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{U}_2\text{O}_5^-$ ,  $\text{Pu}_2\text{O}_3^-$  und  $\text{PuO}_2$ -Komplexen auffaßt, erhält man mittels Gleichung (15):

$$K' = \frac{\text{V}_o \cdot \text{V}_o p_{\text{O}_2}^{1/2}}{(y-2\text{V}_o)^2} \quad (25)$$

daraus ergibt sich (mit  $4K'^{1/2} = K$  gesetzt)

$$K \cdot p_{\text{O}_2}^{-1/4} = \frac{2 \cdot \text{V}_o}{y-2 \cdot \text{V}_o} \quad (26)$$

Bei allen im folgenden ausgewerteten  $\Delta \bar{G}_{\text{O}_2}$ -Messungen an  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$  kann  $\text{V}_o$  durch  $x$  ersetzt werden. Damit sollte nach Gleichung (26) die doppelt logarithmische Auftragung des Quotienten  $2x/(y-2x)$  über dem gemessenen  $p_{\text{O}_2}$  eine Gerade mit der Steigung  $-\frac{1}{4}$  ergeben.



#### 4.2 Auswertung von Meßdaten

In Abb. 5 sind die  $\Delta\bar{G}_{O_2}$ -Messungen von Markin und McIver [10], Woodley [15] sowie die von Schmitz [13] angegebenen Werte in der Form von Gl. (16) dargestellt. Die Plutoniumgehalte der Mischoxide variieren zwischen 11 % und 30 %. Der Temperaturbereich erstreckt sich von 800 bis 1400°C.

Man erkennt, daß sich alle nahe stöchiometrischen Messungen (außer den 949°C-Werten von Woodley) bis zu mittleren Plutoniumvalenzen von etwa 3.6 gut durch die eingezeichneten Geraden der Steigung  $-1/4$  darstellen lassen. Insbesondere liegen die Meßwerte von Markin und McIver für Mischoxide mit 11 % und 31 % Plutonium auf gemeinsamen Geraden.

Die  $\Delta\bar{G}_{O_2}$ -Messungen von Javed und Roberts [16] und von Sørensen [17], die den Meßergebnissen der übrigen Autoren widersprechen, wurden in Abb. 5 aus folgenden Gründen nicht berücksichtigt: Die bei [16] angegebenen O/M-Werte liegen systematisch zu hoch. Es gibt Hinweise dafür, daß die Proben, die in einem relativ großen Ofen geglüht wurden, beim Abkühlen möglicherweise durch Ausgasen der Ofenwände aufoxidiert wurden. Sørensen [17] hat für (U,Pu)-Mischoxide mit 10 und 20 % Plutonium praktisch identische Sauerstoffpotentiale gemessen. Seine Werte fallen weiterhin mit denen von Woodley [15] für 25 % Pu zusammen. Solch eine Unabhängigkeit des Sauerstoffpotentials vom Pu-Gehalt ist nicht mit den bisher bestehenden Vorstellungen über die Struktur von (U,Pu)-Mischoxiden vereinbar.

Die Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks  $p_{O_2}$  ergibt sich über die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante K, für die nach Gleichung (26) geschrieben werden kann ( $V_O \approx x$ ):

$$\log K = \log \frac{2x}{y-2x} + \frac{1}{4} \log p_{O_2} \quad (27)$$

Aus jeder der in Abb. 5 eingezeichneten Ausgleichsgeraden, die zu einer bestimmten Meßtemperatur gehört, erhält man für einen festen Wert von  $2x/(y-2x)$  einen Wert für  $\log K$ .

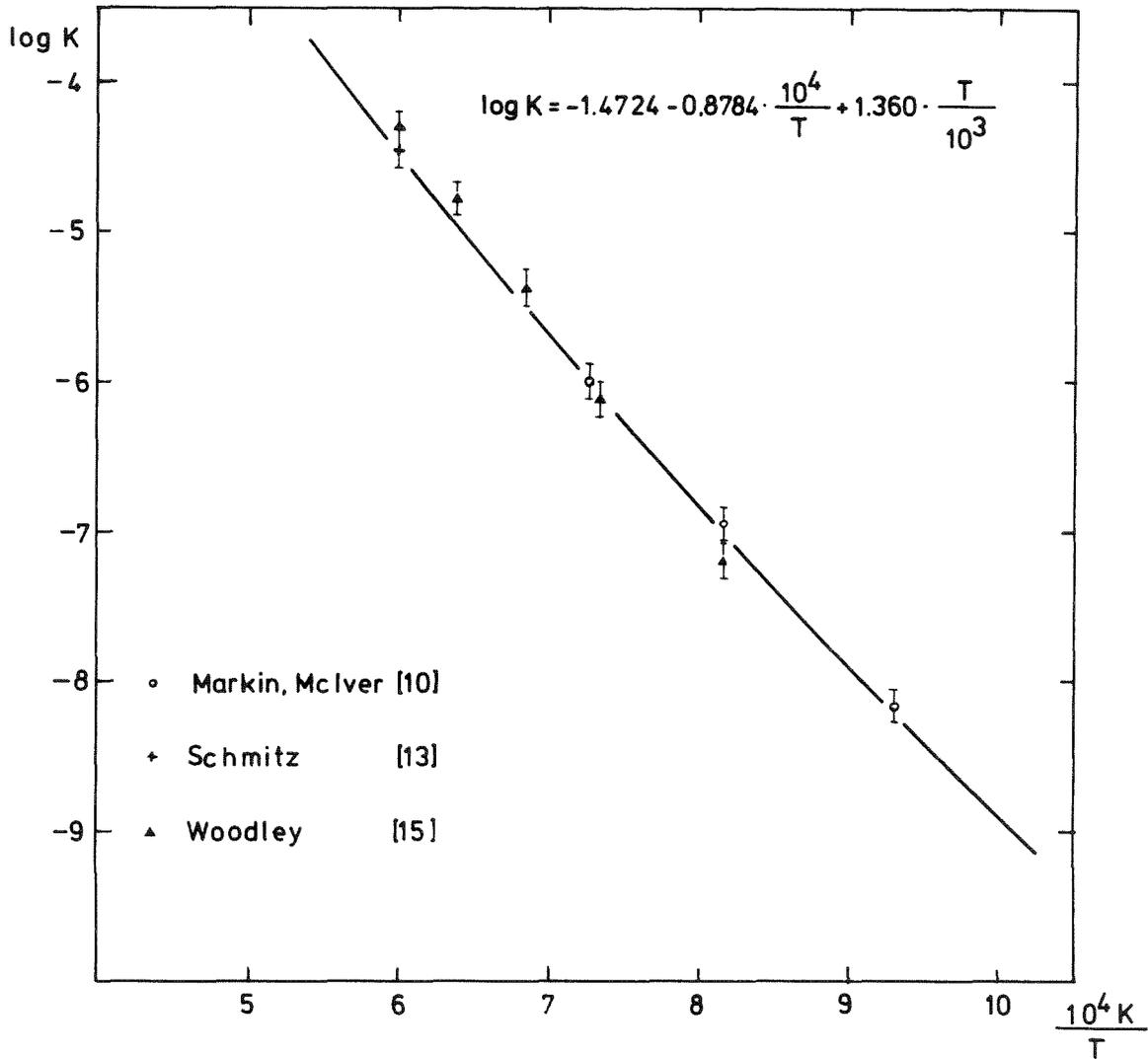


Abb.6 Aus Abb.5 entnommene Werte für die Gleichgewichtskonstante K der Defektbildungsreaktion (23) als Funktion der reziproken Temperatur.

Diese wurden in Abb. 6 über  $1/T$  aufgetragen. Es ergibt sich eine leicht vom linearen Verlauf abweichende Punktreihe, die durch folgende Gleichung dargestellt werden kann:

$$\log K = -1.4724 - 0.8784 \cdot \frac{10^4}{T} + 1.360 \cdot \frac{T}{10^3} \quad (28)$$

Dies in Gleichung (26) eingesetzt, ergibt für das Sauerstoffpotential von unterstöchiometrischem (U,Pu) Mischoxid:

$$\Delta \bar{G}_{O_2}(x,y,T) = RT \ln 10 \left[ -4 \log \frac{2 \cdot V_O(x)}{y - 2V_O(x)} - 5.890 - 3.514 \cdot \frac{10^4}{T} + 5.440 \cdot \frac{T}{10^3} \right]$$

(29)

Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen im  $(U,Pu)O_{2-x}$ ,  $V_O(x)$  ergibt sich aus Gleichung (11). Werte für die in (11) auftretende Gleichgewichtskonstante  $K_{FO}$  werden im folgenden Kapitel berechnet.

Analog zum überstöchiometrischen Fall läßt sich Gleichung (29) für genügend große  $x$  durch die Einführung der mittleren Plutoniumvalenz  $V_{Pu}$  vereinfachen. Aus Gleichung (21) erhält man für große Werte von  $x$  bei denen  $V_O \approx 4$  ist:

$$2x/y = 4 - V_{Pu}$$

und somit

$$\frac{2 \cdot V_O}{y - 2V_O} \approx \frac{2x}{y - 2x} = \frac{(4 - V_{Pu})}{1 - (4 - V_{Pu})} \quad (30)$$

Dies steht in Übereinstimmung mit der von Markin und McIver [5] gemachten Beobachtung, daß das Sauerstoffpotential von nicht zu nahe stöchiometrischen (U,Pu)-Mischoxiden allein durch die mittlere Plutoniumvalenz  $V_{Pu}$  beschrieben werden kann ( $T = 800 \dots 1100^\circ C$ ,  $y = 0.11 \dots 0.30$ ).

### 5. Stöchiometrisches (U,Pu)-Mischoxid

Die angegebenen Gleichungen für  $\Delta \bar{G}_{O_2}(x,y,T)$  von  $(U,Pu)O_{2-x}$  und  $(U,Pu)O_{2+x}$  basieren auf den Meßergebnissen verschiedener Autoren. Beide Gleichungen müssen für stöchiometrisches Mischoxid ( $x=0$ ) dieselben Sauerstoffpotentiale ergeben, damit ein kontinuierlicher Übergang von unter- zu überstöchiometrischem Oxid gewährleistet ist. Dies kann dadurch erreicht werden, daß

man die Gleichungen (20) und (29) gleichsetzt und daraus den bisher noch freien Parameter  $K_{FO}$ , die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von Sauerstoff-Frenkeldefekten, bestimmt.

Die Konzentrationen an Sauerstoffleerstellen und Sauerstoff-Zwischengitterionen ergeben sich für stöchiometrisches Oxid aus Gleichung (4) und (8) zu:

$$[V_O] = [O_i] = K_{FO}^{1/2}$$

Gleichsetzen von (20) und (29) ergibt dann folgende Bestimmungsgleichung für  $K_{FO}$ :

$$-4 \log \frac{2 K_{FO}^{1/2}}{y-2 K_{FO}^{1/2}} - 5.89 - 3.514 \cdot \frac{10^4}{T} + 5.44 \frac{T}{10^3} = 2 \log \frac{2 K_{FO}^{1/2}}{1-y-2 K_{FO}^{1/2}} - 1.675 \cdot \frac{10^4}{T} + 6.95$$

Für alle hier betrachteten Temperaturen kann  $2 K_{FO}^{1/2}$  gegenüber  $y$  und  $(1-y)$  vernachlässigt werden. Mit dieser Vereinfachung erhält man für  $K_{FO}$ :

$$\log K_{FO} = \frac{2}{3} \log (y^2(1-y)) - 4.882 + 1.813 \cdot \frac{T}{10^3} - 0.613 \cdot \frac{10^4}{T} \quad (31)$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K_{FO}$  hängt von der Temperatur  $T$  und dem Plutoniumgehalt  $y$  des Mischoxids ab.

Mit der üblichen Darstellung  $K_{FO} = \exp(-\Delta G_{FO}/RT)$  erhält man aus (31) freie Bildungsenthalpien für Sauerstoff-Frenkeldefekte  $\Delta G_{FO}$  zwischen 2.0 und 2.3 eV. Dabei nehmen die  $\Delta G_{FO}$ -Werte etwas mit zunehmender Temperatur und vor allem mit abnehmendem Plutoniumgehalt zu.

Die letztere Tendenz läßt sich damit deuten, daß bei abnehmendem Pu-Gehalt der Anteil an U-Ionen, die den Sauerstoff fester binden, steigt, und dadurch die Bildung von Sauerstoff-Frenkeldefekten erschwert wird.

Für reines  $UO_2$  gibt Matzke eine freie Bildungsenthalpie  $\Delta G_{FO}$  von 3.0 an [7]. Die hier gefundenen Werte für  $\Delta G_{FO}$  in (U,Pu)-Mischoxid von 2.0 bis 2.3 eV ( $y = 0.1 \dots 0.3$ ,  $T = 1000 \dots 1700$  K) fügen sich somit gut in das bisher bestehende Bild über Defektenergien in Brennstoffoxiden ein.

Zusammenfassend ergibt sich nun das Sauerstoffpotential von  $(U,Pu)O_{2+x}$  aus den Gleichungen (20), (10) und (31); das von  $(U,Pu)O_{2-x}$  aus den Gleichungen (29), (11) und (31).

Das Sauerstoffpotential von exakt stöchiometrischem Oxid ist oft von besonderem Interesse, z.B. bei der O/M-Einstellung von (U,Pu)-Oxiden. Hierbei wird die Probe in thermodynamisches Gleichgewicht mit einer Atmosphäre gebracht, von der man annimmt, daß ihr Sauerstoffpartialdruck gleich dem von exakt stöchiometrischem  $(U,Pu)O_{2.00}$  ist. Dieser ist aber nicht befriedigend genau bekannt, weil man das O/M-Verhältnis von nahe stöchiometrischen Proben, deren Sauerstoffpartialdruck gemessen wurde, auch nicht genau festlegen kann. Somit fehlt derzeit ein verlässlicher Bezugspunkt für O/M-Bestimmungen an (U,Pu)-Mischoxiden.

Aus diesem Grund erscheint es nützlich, das Sauerstoffpotential von exakt stöchiometrischem (U,Pu)-Mischoxid auf der Basis eines theoretischen Modells zu berechnen.

Für stöchiometrisches (U,Pu)-Mischoxid erhält man durch Einsetzen von (31) in (20) und mit  $[O_i] = K_{FO}^{1/2}$  folgende Beziehung:

$$\Delta \bar{G}_{O_2} (x=0, y, T) = RT \ln 10 \left\{ \frac{4}{3} \log \frac{y}{1-y} + 2.67 - 2.288 \cdot \frac{10^4}{T} + 1.813 \cdot \frac{T}{10^3} \right\}$$

(32)

Nach dieser Gleichung hängt das Sauerstoffpotential von stöchiometrischem (U,Pu)-Mischoxid auch von seinem Plutoniumgehalt  $y$  ab.  $\Delta \bar{G}_{O_2}$  wird mit abnehmendem  $y$  zunehmend negativer und nähert sich somit dem Sauerstoffpotential von  $UO_{2.00}$ . In dem hier behandelten Temperaturbereich von 1000-1700 variiert  $\Delta \bar{G}_{O_2}$  um 4-6 Kcal/Mol für  $y = 0.10 \dots 0.30$ . (Vergleiche Abb. 8)

## 6. Diskussion der Ergebnisse

Das in dieser Arbeit berechnete Sauerstoffpotential von  $(U,Pu)O_{2+x}$  ergibt sich aus den Gleichungen (20), (10) und (31); das von  $(U,Pu)O_{2-x}$  aus den Gleichungen (29), (11) und (31).

### 6.1 Gültigkeitsbereiche der abgeleiteten Beziehungen

Die genannten Gleichungen wurden für den Temperaturbereich von 1000 bis 1700 K und für Plutoniumgehalte zwischen 10 und 30 % aufgestellt. Maximalwerte für die Stöchiometrieabweichung  $x$  ergeben sich dadurch, daß die dargestellten Defektmodelle nur für isolierte Defekte gültig sind. Bei hohen Defektkonzentrationen muß mit dem Auftreten neuer, ausgedehnterer Defekttypen gerechnet werden. (Cluster)

Für unterstöchiometrisches  $(U,Pu)$ -Mischoxid haben Manes und Manes-Pozzi die Stöchiometrie bestimmt, bei der eine Sättigung des Kristallgitters mit  $Pu_2O_3$ -Komplexen eintritt [18, Fig.3]. Für die hier untersuchten Plutoniumgehalte von 10 bis 30% ist dies bei einer mittleren Plutoniumvalenz von etwa 3.6 der Fall. Dieser Wert wird durch Abb.5 gestützt, die zeigt, daß die experimentellen Ergebnisse für Plutoniumvalenzen kleiner als 3.6 nicht mehr durch Geraden mit der Steigung  $-1/4$  repräsentiert werden können, sondern steiler abfallen. Dies deutet auf eine Änderung der Defektstrukturen im Oxid hin.

Für den Fall des überstöchiometrischen  $(U,Pu)$ -Mischoxids geht aus Abb. 3 hervor, daß die experimentellen Ergebnisse bis zu Uranvalenzen von 4.10 gut durch Geraden der Steigung  $1/2$  darstellbar sind.

Die aufgestellten Gleichungen für das Sauerstoffpotential von  $(U,Pu)O_{2\pm x}$  können somit bis zu mittleren Plutoniumvalenzen von etwa 3.6 und bis zu mittleren Uranvalenzen von etwa 4.10 benutzt werden. Das entsprechende O/M-Intervall erstreckt sich von  $O/M = (2-0.2\cdot y)$  bis  $(2.05-0.05\cdot y)$ , wobei  $y$  der Plutoniumgehalt des  $(U,Pu)$ -Mischoxids ist.

Defektgleichgewichte wie sie hier benutzt werden, können von Verunreinigungen beeinflusst werden, wenn deren Konzentrationen vergleichbar mit der Konzentration der im reinen Kristall vorherrschenden Defektart sind. Dies ist vor allem bei nahe stöchiometrischen Brennstoffoxiden in Betracht zu ziehen. Da aber hier die Gleichgewichtskonstanten in den Defektbildungsreaktionen (13) und (23) anhand von Meßdaten bestimmt wurden, kann man davon ausgehen, daß die berechneten Sauerstoffpotentiale für (U,Pu)-Mischoxide mit den üblichen Verunreinigungskonzentrationen (~100 ppm) gültig sind.

## 6.2 Darstellung der Ergebnisse

Abb. 7 zeigt zusammenfassend die berechneten Sauerstoffpotentiale von  $(U_{.80}Pu_{.20})O_{2\pm x}$  für O/M-Werte nahe bei 2.00. Kurvenparameter ist die Temperatur.

Die Sauerstoffpotentiale von Oxiden mit Plutoniumgehalten verschieden von 20 %, können aus Abb. 7 durch Übergang auf die Valenz-Skala entnommen werden, falls die gewählte Valenz nicht zu nahe bei 4.0 liegt. Bei Benutzung der Valenzskala betragen die Abweichungen von den exakten berechneten  $\Delta\bar{G}_O$ -Werten weniger als 1 Kcal/Mol für  $V_{Pu} < 3.97$  und  $V_U > 4.002$  (bei  $T = 1700$  K) bzw.  $V_{Pu} < 3.999$  und  $V_U > 4.0002$  (bei  $T = 1000$  K). Außerhalb dieser Valenzintervalle kann in Gleichung (20) die Uranvalenz  $V_U$  mittels Gleichung (22) eingeführt werden und entsprechend in Gleichung (29) die Plutoniumvalenz  $V_{Pu}$  mittels Gleichung (30).

In Abb. 8 sind die berechneten  $\Delta\bar{G}_O$ -Werte für  $(U_{.80}Pu_{.20})O_{2\pm x}$  als Funktion der Temperatur dargestellt. Kurvenparameter ist das O/M-Verhältnis.

Die Sauerstoffpotentiale von (U,Pu)-Mischoxiden mit anderen Plutoniumgehalten können wieder durch Verwendung der eingetragenen Valenzen aus Abb. 8 entnommen werden, falls die gewählten Valenzen außerhalb der oben genannten Intervalle liegen.

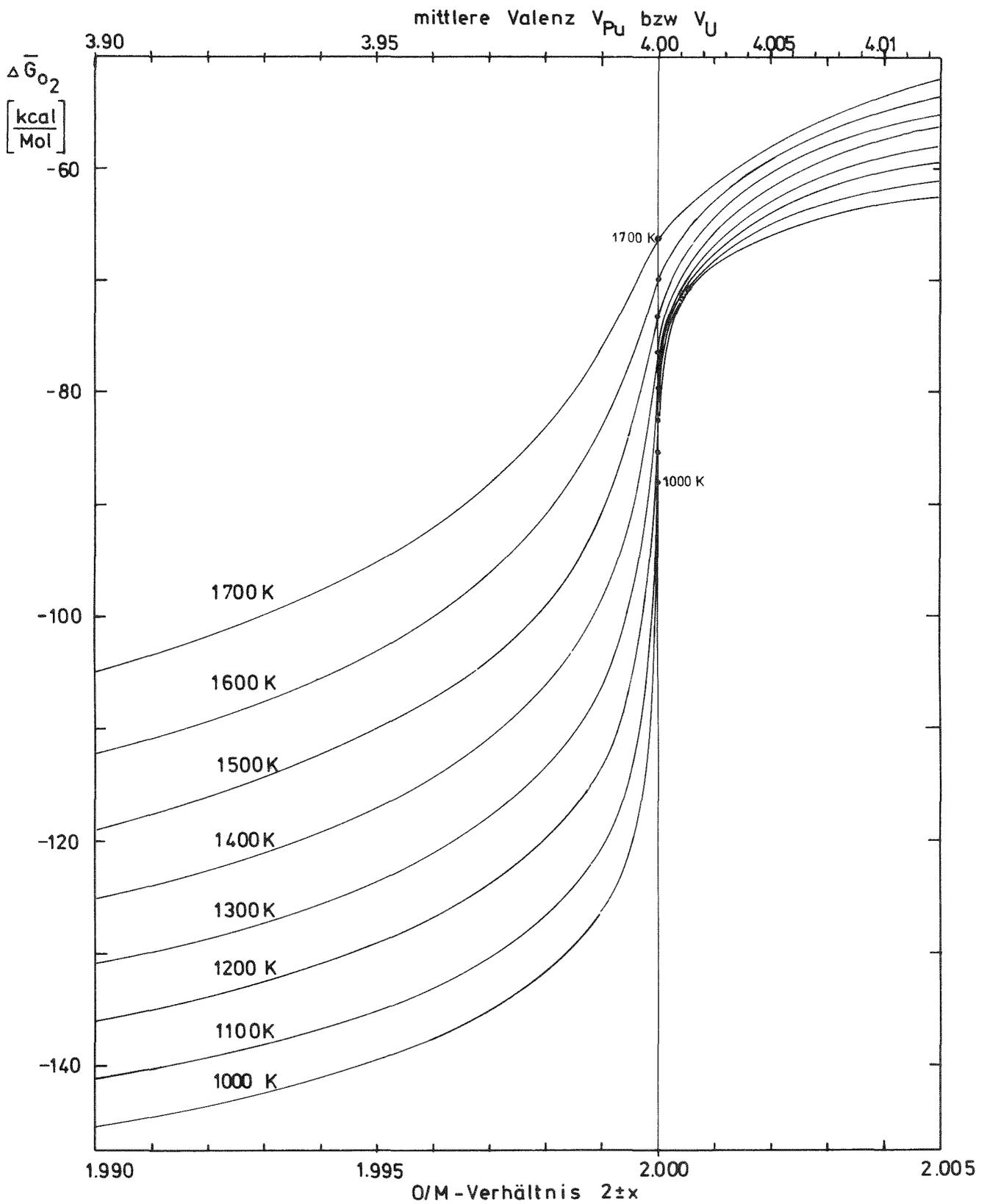


Abb.7 Berechnetes Sauerstoffpotential von  $(U_{.80}Pu_{.20})O_{2 \pm x}$  als Funktion des O/M-Verhältnisses. Kurvenparameter ist die Temperatur. Die Valenzskala gilt nur für nicht zu nahestöchiometrische (U,Pu) Mischoxide (siehe Text S.22).

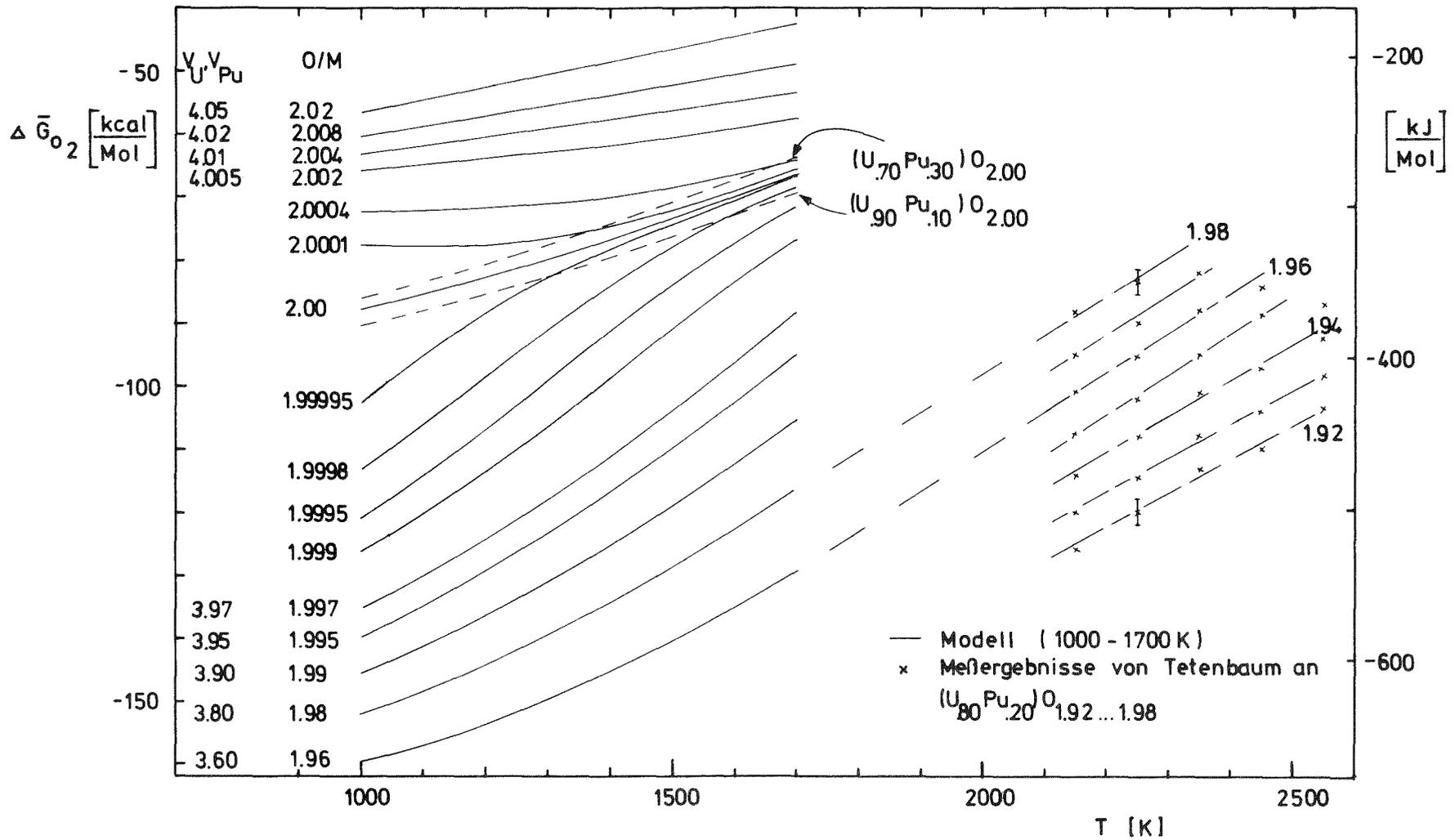


Abb.8 Berechnetes Sauerstoffpotential von  $(U_{.80}Pu_{.20})O_{2+x}$  als Funktion der Temperatur (1000-1700 K). Die Rechenergebnisse ergänzen sich gut mit den Messungen von Tetenbaum (13) bei höheren Temperaturen (2150-2550 K).

Das Sauerstoffpotential von stöchiometrischem (U,Pu)-Mischoxid hängt nach Gleichung (32) vom Plutoniumgehalt  $y$  ab. Um dessen Einfluß auf die berechneten  $\Delta\bar{G}_{O_2}$ -Werte zu zeigen, sind in Abb. 8 die Ergebnisse für Mischoxid mit 10 % und 30 % Plutonium gestrichelt eingetragen.

Für Vergleichszwecke sind in Abb. 8 auch die von Tetenbaum [19] an  $(U_{.80}Pu_{.20})O_{1.92\dots 1.98}$  gemessenen Sauerstoffpotentiale eingetragen. Die Meßtemperaturen betragen 2150 bis 2550 K. Wie die gestrichelt eingetragenen Verbindungslinien zeigen, schließen sich beide Datensätze in den gemeinsamen O/M-Bereich von 1.96 bis 1.98 gut aneinander an. Aufgrund dieser Übereinstimmung läßt sich vermuten, daß die Unsicherheiten in den hier berechneten Sauerstoffpotentialen nicht größer als die experimentellen sind, also einige Kcal/Mol.

Ein wesentlicher Vorteil des hier dargestellten Modells besteht darin, daß es zu analytischen Gleichungen für  $\Delta\bar{G}_{O_2}(x,y,T)$  führt. Dies ermöglicht eine bequeme Übernahme der berechneten Sauerstoffpotentiale in numerische Programme.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Schumacher, KFK-Bericht (1976) in Vorbereitung
- [2] E.A. Aitken, M.G. Adamson, D. Dutina and S.K. Evans "Thermodynamics of Nuclear Materials 1974" p. 187, IAEA Vienna, 1975
- [3] N.N. Greenwood, "Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry", Butterworths, London (1970), p. 65
- [4] P. Kofstad, "Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", John Wiley & Sons, Inc. (1972) p. 304
- [5] A.B. Lidiard, J. Nucl. Mat. 19 (1966) 106
- [6] Hj. Matzke, Canada Report AECL-2585 (1966)
- [7] Hj. Matzke, Journal de Physique, Suppl. Nr. 11-12, 34 (1973) C9-317
- [8] L.M. Atlas, J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 1349
- [9] B.T.M. Willis, Nature 167 (1963) 753
- [10] T.L. Markin, E.J. McIver, in "Plutonium 1965", London: Chapman & Hall (1967) p. 845
- [11] M.G. Adamson, R.F.A. Carney, J. Nucl. Mat. 54 (1974) 121
- [12] G.R. Chilton, I.A. Kirkham, "Plutonium 1975 and other Actinides" Amsterdam: North-Holland Publ. Co. (1976) p. 171
- [13] F. Schmitz, ibid p. 181
- [14] F. Schmitz, A. Marajofski, "Thermodynamics of Nuclear Materials 1974" Vol.I, IAEA Vienna (1975) p. 457
- [15] R.E. Woodley, HEDL-TME-72-85 (Mai 1972)
- [16] N.A. Javed, J.T.A. Roberts, ANL-Report 7901 (Febr. 1972)
- [17] O.T. Sørensen, "Plutonium 1975 and other Actinides", Amsterdam: North-Holland Publ. Co. (1976) p. 123

[18] L. Manes, B. Manes-Pozzi, *ibid*, p. 145

[19] M. Tetenbaum, "Thermodynamics of Nuclear Materials 1974", Vol.II,  
IAEA Vienna (1975) p. 305

[20] F. Schmitz, *J. Nucl. Mat.* 58 (1975) 357