

**Der Aufbau der Systeme Mo-Ru-Rh-Pd und $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MoO}_2\text{-BaO}$
und ihre Korrelation mit Spaltproduktausscheidungen
in bestrahlten Brennstoffen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

**Von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Karlsruhe**

Genehmigte

DISSERTATION

Von

**JOSE OCTAVIO ARMANI PASCHOAL
aus Florida Paulista - Brasilien**

Der Aufbau der Systeme Mo-Ru-Rh-Pd und $UO_2-ZrO_2-MoO_2-BaO$
und ihre Korrelation mit Spaltproduktausscheidungen
in bestrahlten Brennstoffen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

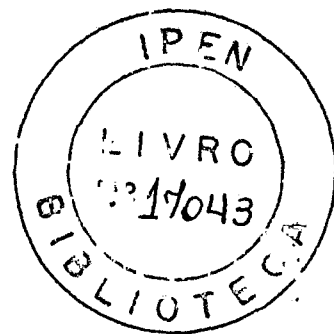
von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Karlsruhe

genehmigte

DISSERTATION

von

JOSE OCTAVIO ARMANI PASCHOAL
aus Florida Paulista - Brasilien



Orientador
F. Thümmler

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Februar 1983

Hauptreferent: *(Orientador)* Prof. Dr.-Ing. habil. [F. Thümmler]

Korreferent: Dr. phil. habil. H. Holleck

Diese Arbeit erscheint auch als KfK-Bericht Nr. 3473

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I-P-E-N

Abstract

PASCHOAL, JOSE OCTAVIO ARMANI:

Der Aufbau der Systeme Mo-Ru-Rh-Pd und $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MoO}_2\text{-BaO}$ und ihre Korrelation mit Spaltproduktausscheidungen in bestrahlten Brennstoffen

Isotherme Schnitte wurden in den metallischen Systemen Mo-Ru-Rh, Mo-Ru-Pd, Mo-Rh-Pd, Ru-Rh-Pd und $\text{Mo-Ru-Rh}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ sowie in den oxidischen Systemen $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{UO}_2\text{-BaO}$, $\text{ZrO}_2\text{-BaO}$, $\text{MoO}_2\text{-BaO}$, $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$, $\text{BaUO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-BaMoO}_3$ und $\text{MoO}_2\text{-BaUO}_3\text{-BaZrO}_3$ bei 1700°C aufgestellt. Zusätzlich wurde das Phasendiagramm der binären Systeme Ru-Rh zwischen 900 und 2340°C und Mo-Pd zwischen 850 und 1550°C aufgestellt.

Die Untersuchung des Vierstoffsystems Mo-Ru-Rh-Pd ergibt, daß der Aufbau durch die ϵ -Phase des hexagonalen Ru bestimmt wird. Zwischen ϵ -Ru und der intermediären $\epsilon\text{-(Mo-Rh)}$, $\epsilon\text{-(Mo-Pd)}$ bzw. $\epsilon\text{-(Mo-Rh-Pd)}$ -Phase besteht vollständige Mischbarkeit.

Das System $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MoO}_2\text{-BaO}$ ist durch das Auftreten der Perowskit-Mischphase Ba(U,Zr,Mo)O_3 gekennzeichnet. BaUO_3 und BaZrO_3 sind vollständig mischbar. Reines BaMoO_3 disproportioniert bei $(1380 \pm 10)^\circ\text{C}$ in BaMoO_4 , BaO und Mo. BaMoO_3 kann in BaUO_3 und BaZrO_3 bis zu 4 Mol% bzw. 46 Mol% bei 1700°C gelöst werden; die Löslichkeit von BaMoO_3 im Mischkristall Ba(U,Zr)O_3 ist von der BaZrO_3 -Konzentration abhängig.

Ein Zusammenhang zwischen den Phasenbeziehungen der untersuchten metallischen und oxidischen Systeme und den in bestrahlten oxidischen Brennstoffen beobachteten metallischen und oxidischen Spaltproduktausscheidungen wurde aufgestellt. Die Übereinstimmung von Gitterkonstanten und Zusammensetzung dieser Ausscheidungen mit den out-of-pile Ergebnissen ist ausgezeichnet.

Abstract:

PASCHOAL, JOSE OCTAVIO ARMANI

The constitution of the Mo-Ru-Rh-Pd and $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MoO}_2\text{-BaO}$ systems and their correlation with the precipitates of fission products in irradiated fuels.

Isothermal sections at 1700°C have been investigated in the metallic Mo-Ru-Rh, Mo-Ru-Pd, Mo-Rh-Pd, Ru-Rh-Pd, and Mo-Ru-Rh_{0.5}Pd_{0.5} systems and in the ceramic $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{UO}_2\text{-BaO}$, $\text{ZrO}_2\text{-BaO}$, $\text{MoO}_2\text{-BaO}$, $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$, $\text{BaUO}_3\text{-BaZrO}_2\text{-BaMoO}_3$, and $\text{MoO}_2\text{-BaUO}_3\text{-BaZrO}_3$ systems. In addition, the phase diagrams of the binary Ru-Rh system between 900 and 2340°C and of the binary Mo-Pd system between 850 and 1550°C were established.

Studies of the quaternary Mo-Ru-Rh-Pd system indicate that the phase diagram is characterized by the ϵ -phase of hexagonal Ru. There is complete miscibility between ϵ -Ru and the intermediate $\epsilon\text{-(Mo-Rh)}$ -, $\epsilon\text{-(Mo-Pd)}$ -, and $\epsilon\text{-(Mo-Rh-Pd)}$ phases, respectively.

The $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MoO}_2\text{-BaO}$ system is characterized by the occurrence of a perovskite mixed phase, Ba(U,Zr,Mo)O_3 . BaUO_3 and BaZrO_3 are completely miscible. BaMoO_3 disproportionates at $(1380\pm 10)^\circ\text{C}$ forming BaMoO_4 , BaO and Mo. BaMoO_3 can be dissolved in BaUO_3 and BaZrO_3 up to 4 mol% and 46 mol%, respectively, at 1700°C ; the solubility of BaMoO_3 in the Ba(U,Zr)O_3 solid solution depends on the BaZrO_3 concentration.

Correlation has been established between the phase relations of the metal and oxide systems studied and the metallic and ceramic fission product precipitates observed in irradiated oxide fuels. The agreement between the lattice parameters and the composition of these precipitates and those of the out-of-pile results is excellent.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Literaturübersicht	4
2.1 Die Spaltproduktausbeute	4
2.2 Das chemische Verhalten eines oxidischen Kernbrennstoffs	4
2.3 Verhalten des Kernbrennstoffs im Temperaturgradient	9
2.4 Literaturübersicht über die metallischen Systeme Mo-Ru-Rh-Pd	11
2.4.1 Das System Molybdän-Ruthenium	11
2.4.2 Das System Molybdän-Rhodium	13
2.4.3 Das System Molybdän-Palladium	15
2.4.4 Das System Ruthenium-Rhodium	16
2.4.5 Das System Ruthenium-Palladium	17
2.4.6 Das System Rhodium-Palladium	18
2.4.7 Die intermediäre ϵ -Phase	19
2.5 Literaturübersicht über das oxidische System U-Zr-Mo-Ba-O	21
2.5.1 Das System Uran-Sauerstoff	21
2.5.2 Das System Zirkon-Sauerstoff	23
2.5.3 Das System Uran-Zirkon-Sauerstoff	25
2.5.4 Das System Molybdän-Sauerstoff	27
2.5.5 Das System Barium-Sauerstoff	32
2.5.6 Das System Uran-Barium-Sauerstoff	33
2.5.7 Das System Zirkon-Barium-Sauerstoff	34
2.5.8 Das System Molybdän-Barium-Sauerstoff	35
2.5.9 Die Perowskit-Struktur	37
3. Versuchsdurchführung	39
3.1 Probenherstellung für die Untersuchung in den metallischen Systemen	39

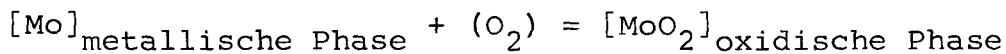
	Seite
3.2 Probenherstellung für die Untersuchung in den oxidischen Systemen	40
3.3 Wärmebehandlung der Proben	41
3.4 Untersuchungsmethoden	43
3.4.1 Metallographie und Keramographie	43
3.4.2 Röntgenographische Untersuchung	43
3.4.3 Elektronenstrahl-Mikroanalyse	43
3.4.4 Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie	44
3.4.5 Mikrohärtebestimmung	44
4. Ergebnisse und Diskussion	46
4.1 Die metallischen Systeme	46
4.1.1 Das binäre System Ruthenium-Rhodium	46
4.1.2 Das binäre System Molybdän-Palladium	52
4.1.3 Das ternäre System Molybdän-Ruthenium-Rhodium	56
4.1.4 Das ternäre System Molybdän-Ruthenium-Palladium	64
4.1.5 Das ternäre System Molybdän-Rhodium-Palladium	69
4.1.6 Das ternäre System Ruthenium-Rhodium-Palladium	72
4.1.7 Das quaternäre System Molybdän-Ruthenium-Rhodium-Palladium	75
4.2 Das oxidische System $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MoO}_2\text{-BaO}$	89
4.2.1 Das System $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$	89
4.2.2 Das System $\text{BaUO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-BaMoO}_3$	104
4.2.3 Das System $\text{MoO}_2\text{-BaUO}_3\text{-BaZrO}_3$	120
4.3 Metallische und oxidische Spaltproduktphasen in bestrahlten Oxidbrennstoffen	134
5. Allgemeine Diskussion	156
6. Zusammenfassung	166
7. Literaturverzeichnis	169

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Der Brennstoff in Kernreaktoren wird heute überwiegend in Form von Oxid eingesetzt. Für einen schnellen Brutreaktor verwendet man das Mischoxid $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$, der Hüllwerkstoff besteht aus austenitischem Cr-Ni-Stahl.

Während des Abbrandes des Brennstoffs entstehen verschiedene Spaltprodukte, die die chemischen und mechanischen Eigenschaften des Brennstoffs verändern. Ferner können die Spaltprodukte durch den im Betrieb vorliegenden hohen radialen Temperaturgradienten zum Hüllwerkstoff wandern und eine chemische Wechselwirkung eingehen. Eine Gruppe der entstehenden Spaltprodukte wird bei Nachbestrahlungsuntersuchungen sowohl im Uran-Plutonium-Oxid als auch im Uranoxid als fünfkomponentige metallische Ausscheidung beobachtet /1-8/. Es handelt sich um die sogenannten "white inclusions", die aus Molybdän, Technetium, Ruthenium, Rhodium und Palladium bestehen. Diese Legierungen sind bei lichtmikroskopischer Untersuchung im bestrahlten Brennstoff sehr einfach zu identifizieren, da sie als metallisch glänzende Ausscheidungen in verschiedener Größe im ganzen Gefüge auftreten. Diese Elemente Mo, Tc, Ru, Rh und Pd werden in einer relativ hohen Ausbeute (s. Abb.1 und Tab.1) gebildet, z.B. beträgt nach einem Abbrand von 10% der spaltbaren Atome der Anteil dieser Elemente (in At.%) ca. 2,0 Mo, 0,6 Tc, 2,2 Ru, 0,5 Rh und 1,4 Pd bei schneller Spaltung von Pu-239 /9/. Die Zusammensetzung der auftretenden metallischen Ausscheidungen müßte diesen Ausbeuten entsprechen, wenn der Temperaturgradient und der chemische Zustand keinen Einfluß hätten. Das ist jedoch nicht der Fall; die gemessene Zusammensetzung dieser metallischen Ausscheidungen ist sehr unterschiedlich und hängt vom O/(U+Pu)-Ausgangsverhältnis des Brennstoffs, vom Temperaturgradienten im Brennstab und vom Abbrand ab /9,10/. Palladium wird wegen seines hohen Dampfdrucks und relativ niedrigen Schmelzpunkts durch Verdampfung und Kondensation nach außen transportiert. Die Mo-Konzentration in dieser Legierung kann wegen der Oxidation des Elements

abnehmen, wenn das abbrandabhängige Sauerstoffpotential des Brennstoffs dies zuläßt. Das Molybdän tritt in oxidischer Form im Mischoxid nicht auf, da die Löslichkeit von MoO_2 im Mischoxid sehr gering ist (<250 ppm) /11/, sondern in einer Reihe oxidischer Phasen /2,4,7,8,10,12-16/. Es handelt sich um die sogenannten "grey phases", die überwiegend Ba-Zr-Mo-U-Pu-Ce-O enthalten und hauptsächlich im kälteren Bereich der Säulenkristallzone in geringer Größe beobachtet werden. Die Oxide dieser Elemente mit Ausnahme des Molybdäns besitzen eine freie Bildungsenthalpie, deren Wert wesentlich niedriger ist als die relative partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs des Mischoxids, und diese Spaltprodukte finden sich immer in oxidischer Form. Die freie Bildungsenthalpie des Molybdändioxids liegt in der Nähe der relativen partiellen freien Enthalpie des Sauerstoffs (d.h. des Sauerstoffpotentials) im Mischoxid. Wenn das Sauerstoffpotential des Uran-Plutonium-Oxids während der Bestrahlung niedriger ist als die freie Bildungsenthalpie des Molybdändioxids, dann scheidet sich das Molybdän in nicht-oxidischer Form in der metallischen Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Phase aus. Steigt das Sauerstoffpotential während der Bestrahlung an, so wird das in der metallischen Phase vorhandene Molybdän oxidiert und teilweise in der oxidischen Ausscheidung als Mo^{4+} gelöst. Das Gleichgewicht kann durch die Beziehung



beschrieben werden. Die Zusammensetzung der metallischen und oxidischen Phasen gibt daher einen wichtigen Hinweis über die im Brennstoff herrschenden Bedingungen für das Sauerstoffpotential. Es wurde bereits das Verhältnis zwischen der in den metallischen (Mo-Tc-Ru-Rh-Pd)-Ausscheidungen vorhandenen Mo-Konzentration und der in oxidischen Ausscheidungen bzw. im Mischoxid vorhandenen MoO_2 -Konzentration zur Bestimmung des lokalen Sauerstoffpotentials im Mischoxid benutzt /10,17/. Das ist ein eindeutiges Beispiel für die Bedeutung der bei Nachbestrahlungsuntersuchungen ermittelten Zusammensetzung

der Spaltproduktausscheidungen, da das Sauerstoffpotential einer der wichtigsten Parameter für das chemische Verhalten des Brennstoffs während des Betriebes ist. Es hat einen großen Einfluß auf die unter Bestrahlung ablaufenden Reaktionen zwischen dem Brennstoff, den Spaltprodukten, den Hüllmaterialkomponenten sowie in defekten Brennstäben mit dem Kühlmittel Natrium. Diese Tatsache stützt den Gedanken, die Zusammensetzung der metallischen und oxidischen Phasen als Indikator des lokalen chemischen Potentials des Sauerstoffs im abgebrannten Brennstoff zu nutzen. Das erfordert daher die Kenntnis des Aufbaus des fünfkomponentigen Systems Mo-Tc-Ru-Rh-Pd sowie des Systems Ba-Zr-Mo-U-Pu-O. Die Ziele dieser Arbeit bestehen daher aus der

- Bestimmung des Phasendiagramms des metallischen Systems Mo-Ru-Rh-Pd;
- Bestimmung des Phasendiagramms des oxidischen Systems U-Zr-Mo-Ba-O;
- Aufstellung eines Zusammenhangs zwischen den Phasenbeziehungen der out-of-pile untersuchten metallischen und oxidischen Systeme und den in-pile gefundenen Ausscheidungen.

Die Ergebnisse sollen zu einem besseren Verständnis der chemischen Phänomene während der Bestrahlung des Brennstoffs beitragen.

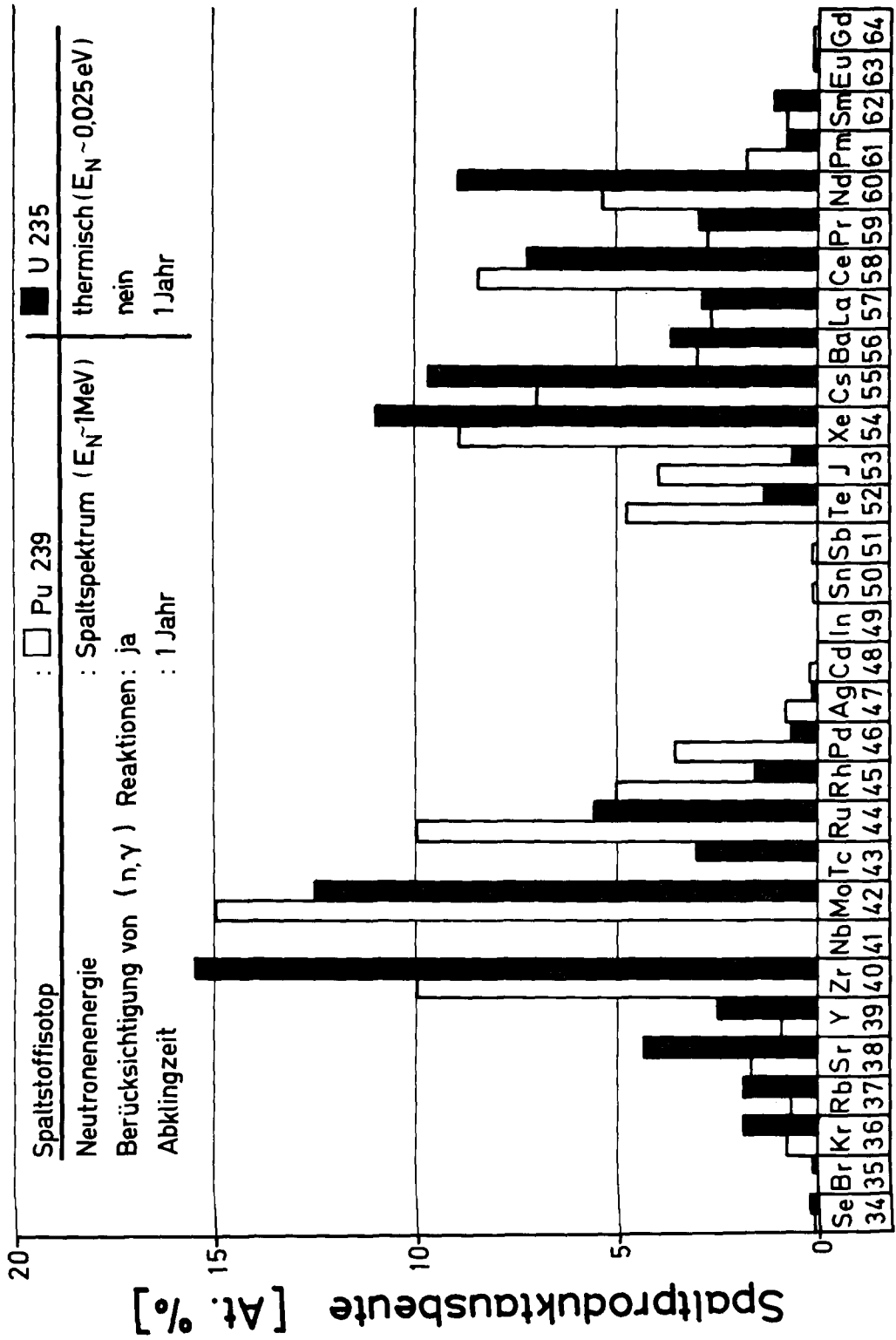
2. LITERATURÜBERSICHT

2.1 Die Spaltprodukt-Ausbeute

Bei der Spaltung von U und Pu werden etwa 30 verschiedene Spaltprodukte gebildet. Jedes Spaltstoffatom zerfällt dabei in zwei neue ungleiche Bruchstücke und zwei bis drei Neutronen. Die meisten entstehenden Spaltprodukt-nuklide sind instabil und gehen überwiegend durch β -Zerfall in stabile oder langlebige Isotope über. Die Ausbeute der Spaltprodukte hängt von verschiedenen Parametern, wie der Massenzahl des Actinids, dem Neutronenenergiespektrum, der Dauer des Neutronenflusses, der Wirkungsquerschnitte für Neutroneneinfang-Reaktionen und der Abklingzeit nach Beendigung des Neutronenflusses ab /18/. Abb.1 stellt einen Vergleich der Spaltproduktausbeuten in At.% bei der Spaltung von Pu-239 durch schnelle Neutronen unter Berücksichtigung von (n, γ) -Reaktionen und von U-235 durch thermische Neutronen nach einer Abklingzeit von einem Jahr dar /19/. Tab.1 zeigt einen Vergleich der Ausbeuten bei der Spaltung von Pu-239 mit Neutronen verschiedener Energien nach einer Abklingzeit von einem Jahr /18/.

2.2 Das chemische Verhalten eines oxidischen Kernbrennstoffs

Während des Abbrands eines oxidischen Brennstoffs werden die mit den gespaltenen Actinid-Atomen verbundenen Sauerstoffatome freigesetzt. Dieser Sauerstoff kann entweder den oxidischen Brennstoff aufoxidieren oder mit den Spaltprodukten und den Hüllmaterialkomponenten reagieren. Die möglichen Reaktionen werden durch die Größe der relativen partiellen freien Enthalpie ($\overline{\Delta G}_{O_2}$) des Sauerstoffs des oxidischen Brennstoffs, durch die freie Bildungsenthalpie ($^f\Delta G^O$) der Oxide der Spaltprodukte und der Hüllmaterialkomponenten und durch die relative partielle freie Enthalpie der Spaltstoff-Spaltprodukt-Mischphasen bestimmt. Es wurden bereits in zahlreichen Arbeiten thermodynamische Daten von UO_{2+x} /20-29/, von PuO_{2-x} /30-32/ und von $(U_{1-y}Pu_y)O_{2+x}$ -Mischoxid /30,32-40/ angegeben. Abb.2



stabile oder langlebige Spaltprodukte

Abb.1: Vergleich der Spaltproduktausbeuten in At.% bei der Spaltung von Pu-239 durch schnelle und U-235 durch thermische Neutronen nach einer Abklingzeit von 1 Jahr /19/.

Tab.1: Vergleich der Ausbeuten an stabilen und langlebigen Spaltprodukten bei der Spaltung von Pu-239 mit Neutronen verschiedener Energien nach einer Abklingzeit von einem Jahr; (keine (n, γ)-Reaktionen) /18/.

Ordnz.	Elem.	Neutronen- energie 0.025 eV	Neutronen- energie 1 MeV	Neutronen- energie Spaltspektr.	Neutronen energie 14 MeV
34	Se	0,28	0,50	0,49	0,34
35	Br	0,18	0,18	0,18	0,16
36	Kr	1,59	1,93	2,37	1,82
37	Rb	1,44	1,81	1,44	1,97
38	Sr	3,39	3,35	3,42	4,13
39	Y	1,80	1,85	1,77	2,19
40	Zr	19,39	19,45	17,32	21,22
41	Nb	0,16	0,16	0,13	0,15
42	Mo	23,83	21,84	22,07	21,56
43	Tc	5,90	5,80	6,10	5,58
44	Ru	19,88	19,95	21,58	16,68
45	Rh	5,60	5,85	6,35	4,82
46	Pd	14,41	14,87	15,39	12,31
47	Ag	1,20	1,67	2,03	1,60
48	Cd	0,51	0,95	0,69	5,74
49	In	0,04	0,09	0,07	1,07
50	Sn	0,50	0,87	0,42	7,30
51	Sb	0,12	0,33	0,24	2,94
52	Te	3,55	3,09	5,74	5,76
53	J	2,19	1,63	3,33	4,07
54	Xe	23,53	21,62	22,68	17,99
55	Cs	20,19	19,31	19,04	15,99
56	Ba	5,96	6,13	6,69	6,23
57	La	5,47	5,09	5,40	4,82
58	Ce	11,94	12,26	10,47	10,70
59	Pr	5,75	5,35	4,51	4,53
60	Nd	14,90	16,74	13,52	14,82
61	Pm	1,44	1,73	1,58	1,71
62	Sm	3,31	3,90	3,12	1,84
63	Eu	0,52	0,66	0,66	-
64	Gd	0,29	0,48	0,47	-
65	Tb	0,02	0,05	0,05	-
66	Dy	-	0,01	0,01	-

stellt die relative partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs im Uranoxid bzw. im Mischoxid (gestrichelte Linien) sowie die freie Bildungsenthalpie der Spaltproduktoxide (durchgezogene Linien) nach verschiedenen Autoren dar /41/. Durch einen Vergleich zwischen den Werten in Abb.2 ergibt sich, daß die Spaltprodukte, deren freie Bildungsenthalpie kleiner (negativer) als die relative partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs im Mischoxid bzw. Uranoxid ist, oxidiert werden. Das ist der Fall für Zirkon, Barium, Strontium und die Seltenen Erden (Y, Ce, Pr, La, Nd, Sm, ...). Diese Elemente befinden sich in oxidischer Form im bestrahlten Brennstoff. Umgekehrt treten die Elemente, wie die Platinmetalle (Ru, Rh und Pd), Silber, Tellur und Technetium in elementarer Form auf oder bilden Legierungen untereinander, weil die freie Bildungsenthalpie der Oxide höher (positiver) als die im Mischoxid eingestellte relative partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs ist. Es gibt einige Elemente wie Molybdän, sowie Cäsium und Rubidium, diese jedoch bei niedrigen Temperaturen, deren freie Bildungsenthalpie der Oxide in der Nähe der relativen partiellen freien Enthalpie des Sauerstoffs im Mischoxid liegt. Diese Elemente können während der Bestrahlung des Mischoxids entweder in oxidischer Form oder in nicht-oxidischer Form oder gleichzeitig in beiden Zuständen vorliegen, was vom Sauerstoffpotential und der Temperatur im Mischoxid abhängt. Eine wichtige Folge dieser Betrachtung ist, daß der während der Bestrahlung des oxidischen Brennstoffs freigesetzte Sauerstoffanteil nicht vollständig von den Spaltprodukten wieder abgebunden wird, da die Spaltprodukte eine geringere mittlere Wertigkeit als Uran bzw. Plutonium besitzen. Der überschüssige Sauerstoff reagiert mit dem Kernbrennstoff und den Hüllmaterialkomponenten, d.h. der Abbrand eines oxidischen Kernbrennstoffs ist immer ein oxidierender Vorgang. Liegt das Sauerstoffpotential im Mischoxid vor dem Abbrand unterhalb der freien Bildungsenthalpie des Molybdändioxids, so wird das Mischoxid aufoxidiert bis zu dem Zustand, in dem die freien Enthalpien gleich werden. Steigt das Sauerstoffpotential noch weiter an, so werden zunächst das metallische Molybdän und im weiteren Abbrandverlauf das

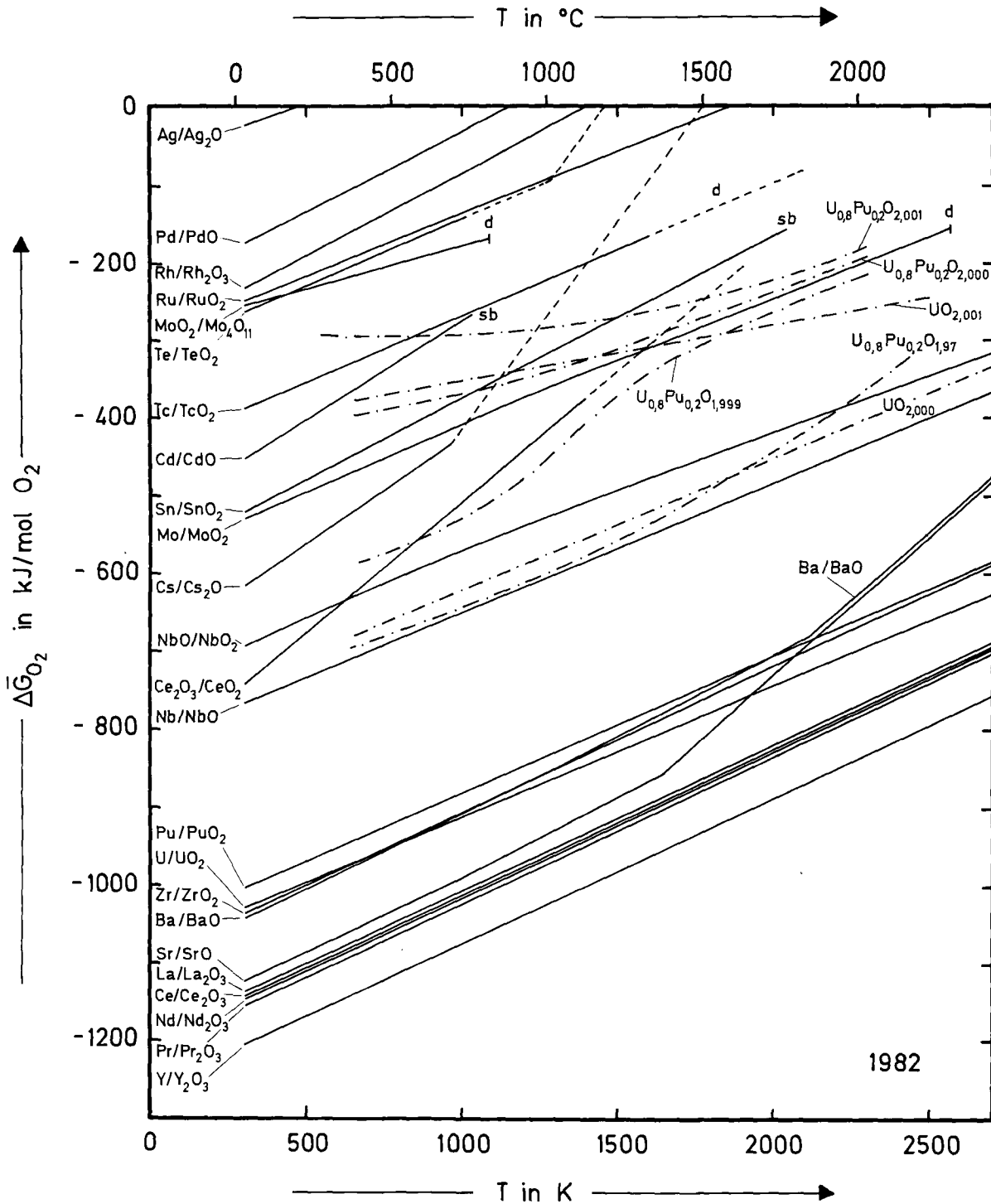


Abb. 2: Freie Bildungsenthalpie von Spaltprodukttoxiden und relative partielle freie Enthalpie von UO_{2+x} und $(U,Pu)O_{2+x}$ /41/, d = Oxid zersetzt, sb = Oxid sublimiert.

Technetium, Cäsium, Zinn und Cadmium oxidiert. Ist nach abgeschlossener Oxidation dieser Spaltprodukte noch freier Sauerstoff vorhanden, so tritt dann eine weitere Aufoxidation des Mischoxids ein. Ein interessantes Beispiel der Stöchiometrieverschiebung in einem Mischoxidbrennstoff in Abhängigkeit vom O/(U+Pu)-Ausgangsverhältnis nach 10% Abbrand und bei 2000 K ist von /9/ in Tab.2 dargestellt. Nach einem Abbrand von 10% der spaltbaren Isotope werden (bezogen auf 100 spaltbare Atome) neben den 90 verbleibenden Uran- und Plutonium-Atomen 4,85 Seltene Erden, 4,07 Platinmetalle, 2,02 Zirkon, 2,00 Molybdän, 0,58 Technetium, 1,00 Erdalkalien (Sr, Ba) und 2,06 Alkalien (Cs, Rb) gebildet. Es wurden nach /9/ für die Berechnung der Sauerstoffbilanz alle Seltenen Erden als vierwertig angenommen. Das machteine Zahl von 14,74 Sauerstoffatomen, die an die Spaltprodukte Seltene Erden, Zirkon, Strontium und Barium gebunden sind. Der freigesetzte Sauerstoffanteil hängt vom O/M-Ausgangsverhältnis ab. Es wird von /9/ angenommen, daß die freie Bildungsenthalpie des Molybdändioxids bei 2000 K der relativen partiellen freien Enthalpie des Sauerstoffs im Mischoxid der Zusammensetzung $U_{0,85}Pu_{0,15}O_{2,003}$ entspricht. Tab.2 zeigt, daß im Brennstab mit dem O/M-Ausgangsverhältnis von 1,90 bzw. 1,95 ein gemitteltes O/M-Endverhältnis von 1,947 bzw. 2,003 nach 10% Abbrand ohne Oxidation vom Molybdän eingestellt wird. Liegt das O/M-Ausgangsverhältnis zwischen 1,96 bis 1,99, so sollten die Molybdänatome teilweise soweit oxidiert werden, daß das gemittelte O/M-Endverhältnis konstant bleibt (O/M = 2,003). Ist das O/M-Ausgangsverhältnis $\geq 2,000$, so werden alle Molybdänatome oxidiert, und die restlichen noch freien Sauerstoffatome werden zur Aufoxidation des Technetiums und des Brennstoffs verbraucht. Das Molybdän spielt daher eine sehr wichtige Rolle, da die Zunahme des Sauerstoffpotentials während der Bestrahlung des Brennstabs durch den Anteil des oxidierten Molybdäns kontrolliert werden kann.

2.3 Verhalten des Kernbrennstoffs im Temperaturgradienten

Da das Uran-Plutonium-Oxid eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit besitzt, bildet sich im Brennstoff während der Bestrah-

Tab. 2: Mittleres O/M-Endverhältnis des Mischoxids in Abhängigkeit vom O/M-Ausgangsverhältnis nach 10% Abbrand und 2000 K. Die Sauerstoff-Bilanz wird für 10 Spaltungen angegeben.

Bei 2000 K gilt: $f_{\Delta G^0} < MoO_2 > = \overline{\Delta G^0} [U_{0,85}Pu_{0,15}U_{2,003}] / 9\%$.

(O/M) ₀	verfügbarer Sauerstoff	Sauerstoff-Verbrauch zur Oxydation				Oxid-Anteil des Mo in %	(O/M) _e
		SE, Zr, EA	≤ UO _{2,003}	Mo	> UO _{2,003}		
MO _{1,900}	19,00	14,74	4,26	0	0	0	MO _{1,947}
MO _{1,940}	19,40	14,74	4,66	0	0	0	MO _{1,992}
MO _{1,950}	19,50	14,74	4,76	0	0	0	MO _{2,003}
MO _{1,960}	19,60	14,74	3,87	0,99	0	24,8 %	MO _{2,003}
MO _{1,970}	19,70	14,74	2,97	1,99	0	49,8 %	MO _{2,003}
MO _{1,980}	19,80	14,74	2,07	2,99	0	74,8 %	MO _{2,003}
MO _{1,990}	19,90	14,74	1,17	3,99	0	99,8 %	MO _{2,003}
MO _{2,000}	20,00	14,74	0,27	4,00	0,99	100 %	MO _{2,014}
MO _{2,010}	20,10	14,74	0	4,00	1,36	100 %	MO _{2,025}
MO _{2,020}	20,20	14,74	0	4,00	1,46	100 %	MO _{2,036}
MO _{2,030}	20,30	14,74	0	4,00	1,56	100 %	MO _{2,047}

lung ein hoher radialer Temperaturgradient, der die Entmischung von Sauerstoff /23,42-52/, von Spaltstoff /47,52-57/ sowie der Spaltprodukte /11,16,52,55,57/ zur Folge hat. Eine wesentliche Konsequenz ist also, daß das O/M-Verhältnis nicht konstant, sondern vom Brennstoffradius abhängig wird. Es wurde bereits experimentell nachgewiesen, daß ein Temperaturgradient zu einer Sauerstoffanreicherung im Zentrum des Brennstoffs bei anfänglich überstöchiometrischem Uranoxid und Mischoxid führt. Umgekehrt wurde eine Sauerstoffanreicherung an der Oberfläche des Brennstoffs bei anfänglich unterstöchiometrischem Mischoxid gemessen. Es stellt sich in beiden Fällen, d.h. bei anfänglich unter- und überstöchiometrischem Brennstoff, ein Gradient des O/M-Verhältnisses mit einem Wert $O/M = 2,00$ in der Nähe der Oberfläche des Brennstoffs ein.

2.4 Literaturübersicht über die metallischen Systeme Mo-Ru-Rh-Pd

Es werden in diesem Kapitel die in der Literatur vorliegenden Arbeiten der binären Systeme zwischen Mo, Ru, Rh und Pd beschrieben. Die thermischen und kristallographischen Eigenschaften dieser Elemente sind in Tab.3 dargestellt.

2.4.1 Das System Molybdän-Ruthenium

Das in Abb.3 dargestellte Phasendiagramm wurde von /61,62/ bestimmt. Das System Mo-Ru weist eine einfache eutektische Reaktion bei $(1945 \pm 10)^\circ\text{C}$ auf, wobei die Schmelze mit 41,6 At.% Ru im Gleichgewicht mit β -Mo mit 30,5 At.% Ru und ϵ -Ru mit 49 At.% Ru steht. Die Löslichkeit von Ru in β -Mo nimmt unterhalb 1945°C mit fallender Temperatur stark ab, z.B. beträgt die Löslichkeitsgrenze bei 1500°C 13 At.% Ru. Die Löslichkeit von Mo in ϵ -Ru ist wenig von der Temperatur abhängig. Eine intermetallische tetragonale σ -Phase wurde von /61-65/ nachgewiesen, deren Zusammensetzung etwa Mo_5Ru_3 beträgt. Nach /62/ entsteht die σ -Phase durch eine peritektische Umwandlung bei $(1920 \pm 10)^\circ\text{C}$ in einem engen Konzentrationsbereich (37 ± 1) At.% Ru. Durch

Tab. 3: Thermische und kristallographische Eigenschaften der Elemente Mo, Ru, Rh und Pd nach /58, 59, 60/.

Element	Schmelzpunkt in °C	Siedepunkt in °C	Dichte in g/cm ³	Struktur	Gitterkonstanten in pm	Dampfdruck in Pa		
						1500 K	2000 K	2500 K
Mo	2615	4610	10,2	krz.	a = 314,72	$4,8 \times 10^{-11}$	$2,3 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-2}$
Ru	2310	4120	12,4	hex.	a = 270,58 c = 428,19	$3,3 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^{-4}$	0,3
Rh	1966	3700	12,4	kfz.	a = 380,31	$1,2 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-2}$	7,8
Pd	1552	2960	12,0	kfz.	a = 389,08	$2,2 \times 10^{-2}$	0,2	2200

u 4 u

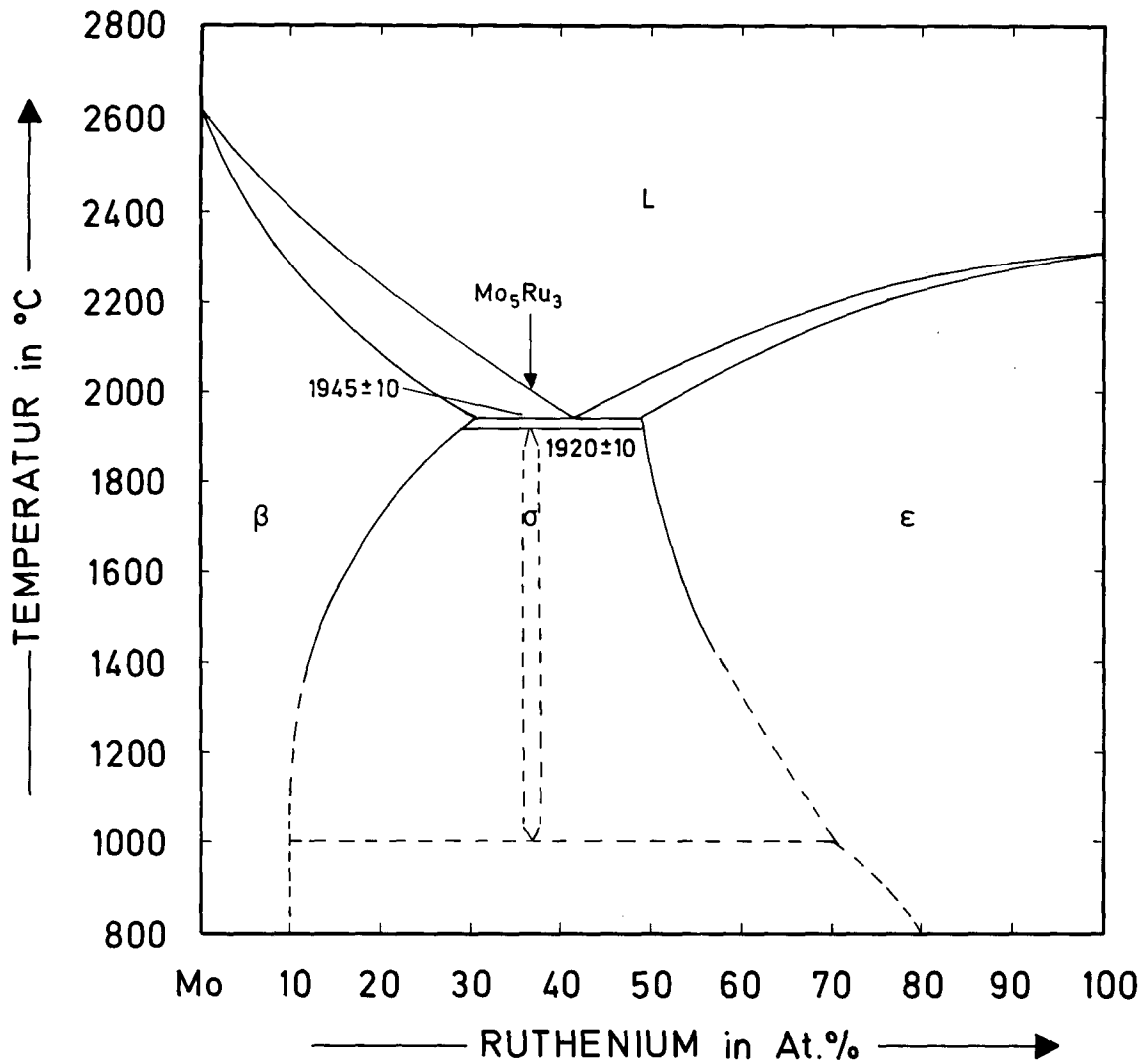


Abb.3: Phasendiagramm des binären Systems Mo-Ru /62,66/.

die vorliegende σ -Phase nimmt die Härte der Legierung stark zu, der maximale Wert beträgt nach /61/ HV 1240 bei 37,5 At.% Ru. Nach /65/ zerfällt die σ -Phase bei etwa 1200°C durch eine eutektoide Umwandlung. Nach /66/ existiert die σ -Phase noch bei etwa 1000°C.

2.4.2 Das System Molybdän-Rhodium

Das in Abb.4 dargestellte Phasendiagramm des Systems Mo-Rh wurde von /61,67-69/ bestimmt. Es weist ein Eutektikum bei (1940±15)°C auf, wobei die Schmelze bei (40±1) At.% Rh im

Gleichgewicht mit β -Mo bei 20 At.% Rh und der ϵ -Phase bei 43 At.% Rh steht. Ein wichtiges Charakteristikum dieses Diagramms ist die Existenz der intermediären hexagonalen dichtest gepackten ϵ -Phase, die isomorph mit ϵ -Ru ist und in einem großen Bereich des Systems vorliegt, z.B. tritt nach /61/ die ϵ -Phase bei 1400°C zwischen 47,5 und 85 At.% Rh auf. Die Löslichkeit von Rh in Mo nimmt unterhalb 1940°C mit fallender Temperatur stark ab. Nach /68/ schmilzt die hexagonale ϵ -Phase kongruent bei $(2075\pm 10)^{\circ}\text{C}$ mit einer Zusammensetzung bei etwa 66 At.% Rh. Eine peritektische Reaktion findet bei $(2000\pm 10)^{\circ}\text{C}$ statt, wobei sich die Schmelze mit 92 At.% Rh mit der ϵ -Phase mit 81 At.% Rh zu α -Rh mit

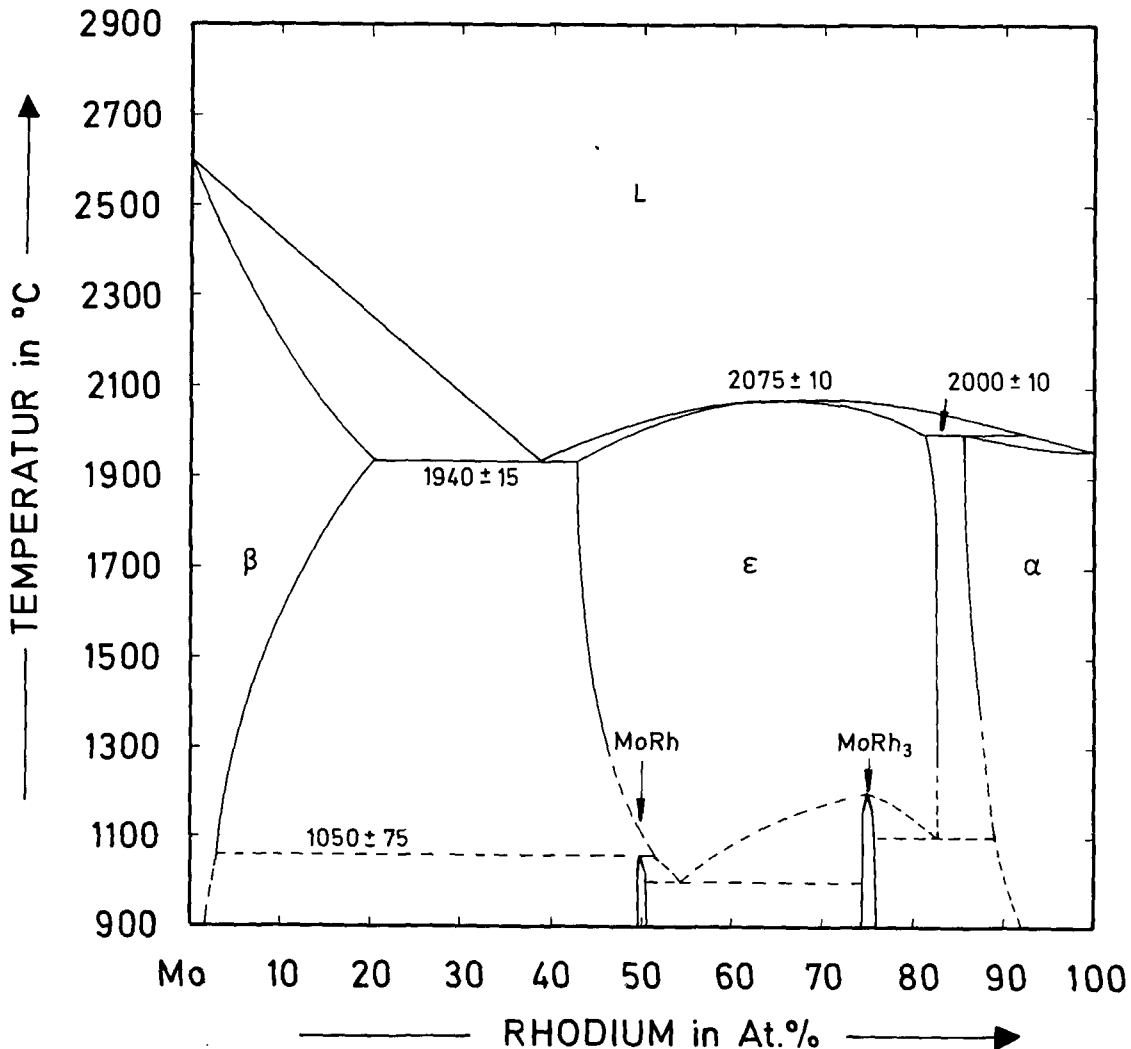


Abb.4: Phasendiagramm des binären Systems Mo-Rh /68,70/.

85 At.% umgesetzt. Nach /69/ treten bei niedrigen Temperaturen zwei orthorhombische Verbindungen durch eine Ordnungsumwandlung auf, nämlich die MoRh-Phase bei $(1050 \pm 75)^\circ\text{C}$ und die MoRh_3 -Phase bei $(1200 \pm 200)^\circ\text{C}$. Das Phasendiagramm in Abb.4 wurde aus /70/ entnommen.

2.4.3 Das System Molybdän-Palladium

Der Aufbau des Phasendiagramms des Systems Mo-Pd ist noch nicht eindeutig geklärt.

Es wurde von /61/ festgestellt, daß die Löslichkeit von Mo in kfz.-Pd bis zu 40 At.% Mo erreichen kann. Umgekehrt ist die Löslichkeit von Pd in Mo nach /61/ sehr gering, und es tritt praktisch keine Änderung der Gitterkonstante des Mo-Gitters mit zunehmender Pd-Konzentration auf. Es wurde ebenfalls von /61/ keine intermediäre Phase im System Mo-Pd gefunden. Nach /67,71/ tritt eine intermediäre hexagonale ϵ -Hochtemperatur-Phase auf, die sich durch eine peritektische Umwandlung bei 1755°C bildet. Die angenommene peritektische Reaktion läuft folgendermaßen ab: Schmelze mit 60 At.% Pd und β -Mo mit etwa 7 At.% Pd nach /67/ bzw. 16 At.% Pd nach /71/ bilden die ϵ -Phase mit einer Konzentration zwischen 50 und 60 At.% Pd. Die Existenz der intermetallischen hexagonalen ϵ -Phase wurde in einem engen Konzentrationsbereich mit (52 ± 1) At.% Pd /72/ bzw. (54 ± 1) At.% Pd /73/ nachgewiesen. Der Zerfall der ϵ -Phase liegt bei 1450°C nach /67,71/ und bei 1370°C nach /73/. Eine eutektische Reaktion (Schmelze = ϵ -Phase + α -Pd) und eine kongruente Schmelze von α -Pd liegen im binären System Mo-Pd nach /72/ vor, nach /71/ treten zwei peritektische Reaktionen (Schmelze + β -Mo = ϵ -Phase; Schmelze + ϵ -Phase = α -Phase) auf. Nach /74/ soll eine Ordnungsumwandlung bei 1000°C stattfinden, wobei die Überstruktur MoPd_2 entsteht. Die Phase MoPd_2 konnte von /73/ bei langdauernder Wärmebehandlung (1000 Stunden bei 900°C) nicht identifiziert

werden, aber es wurde eine andere intermediäre Phase mit einer durch Elektronenstrahl-Mikroanalyse gemessenen Zusammensetzung von etwa Mo_3Pd beobachtet. Der Temperaturbereich der Existenz von Mo_3Pd ist noch nicht gesichert. Ein vorläufiges Phasendiagramm nach /73/ ist in Abb.5 dargestellt.

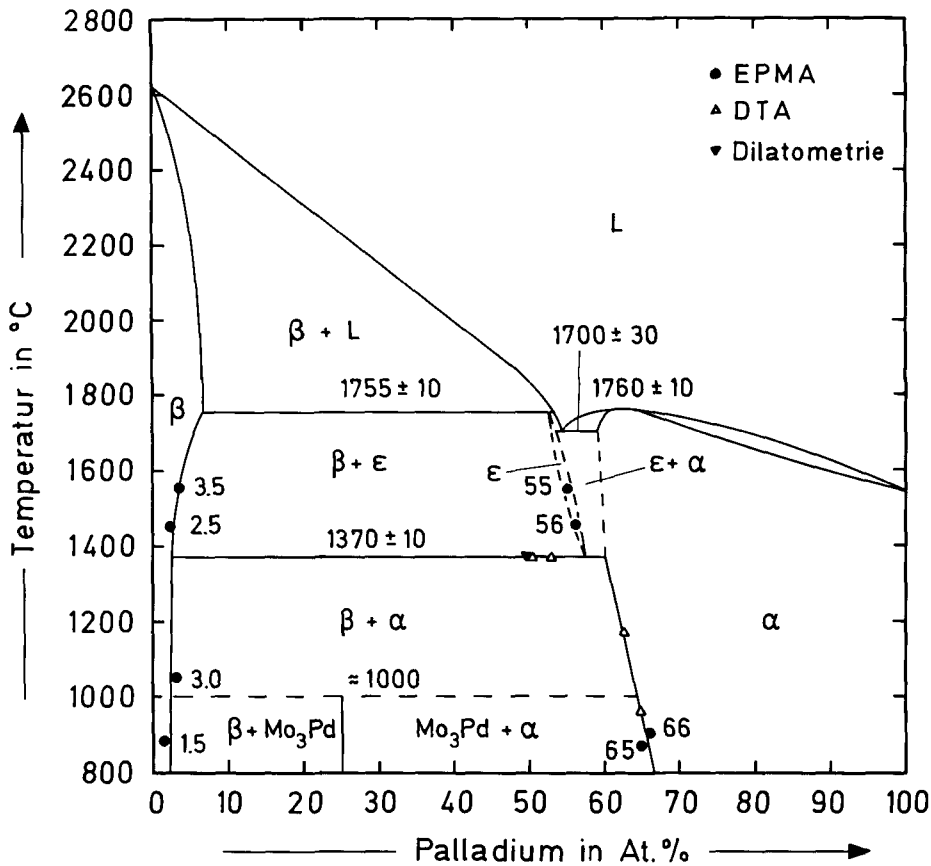


Abb.5: Phasendiagramm des binären Systems Mo-Pd /72,73/.

2.4.4 Das System Ruthenium-Rhodium

Es ist keine veröffentlichte experimentelle Arbeit über das binäre System Ru-Rh bekannt. Von /75/ wurde die Änderung der Gitterkonstante des Ru-Gitters durch Rh-Zusatz untersucht. Ein berechnetes Phasendiagramm wurde von /76/ mit Hilfe des Modells einer regulären Lösung angegeben.

2.4.5 Das System Ruthenium-Palladium

Das in Abb.6 dargestellte Phasendiagramm des binären Systems Ru-Pd wurde von /77-79/ bestimmt. Es tritt eine peritektische Reaktion auf, die nach /77/ zu 1593°C , nach /78/ zu 1579°C und nach /79/ zu $(1585\pm 5)^{\circ}\text{C}$ ermittelt wurde, wobei sich die Schmelze mit der ϵ -Ru-Phase zu α -Pd umsetzt. Die maximale Löslichkeit von Ru in Pd bei der peritektischen Temperatur liegt bei etwa 16 At.% Ru. Sie nimmt mit fallender Temperatur stark ab. Es wurde von /77/ über die Bildung einer intermediären Phase, β -Phase genannt, berichtet, die sich durch eine peritektoide Umwandlung (α -Pd + ϵ -Ru = β -Phase) bei 1575°C

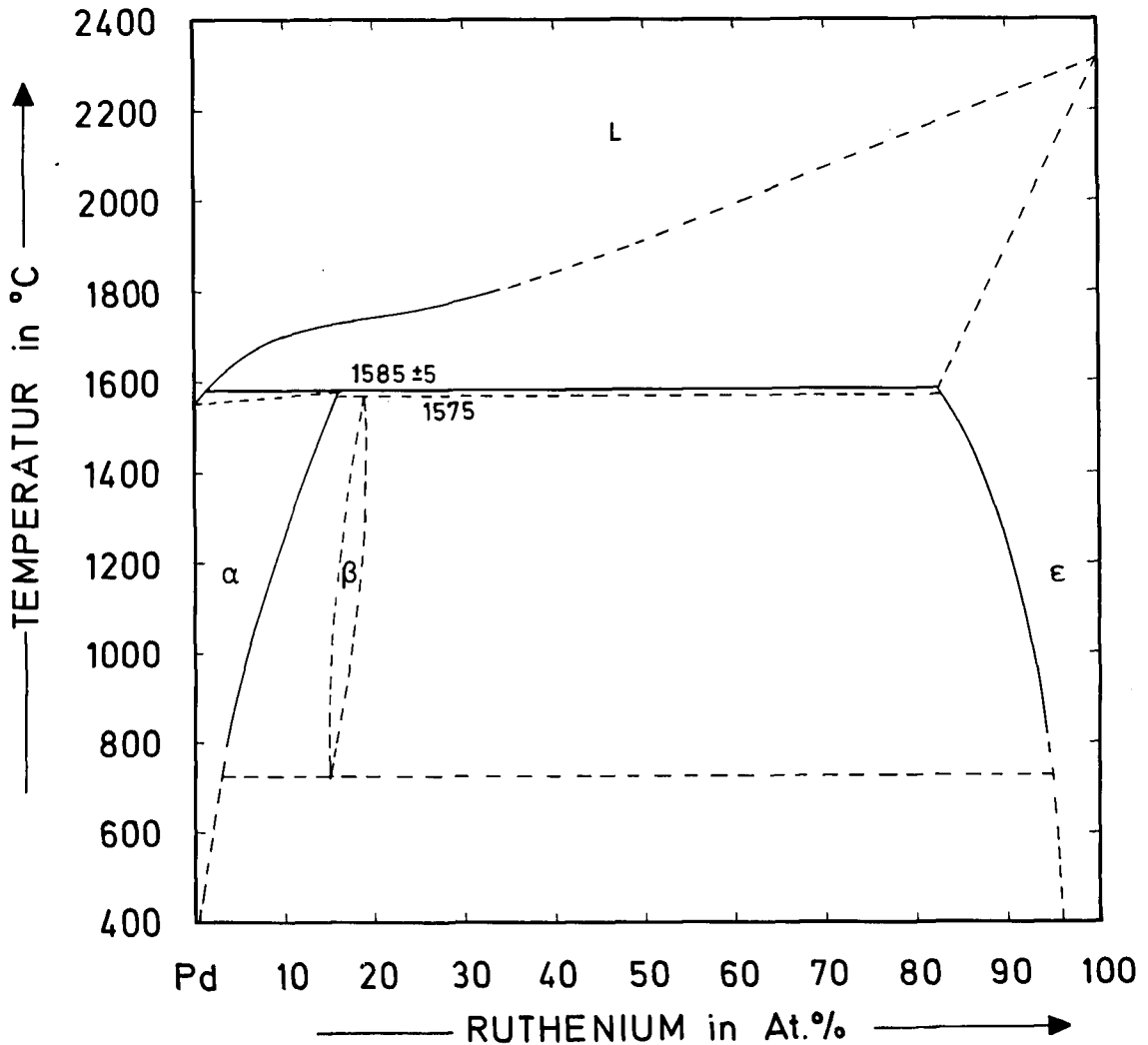


Abb.6: Phasendiagramm des binären Systems Pd-Ru /77-79/.

bildet. Nach /77/ liegt die Existenz der β -Phase in einem engen Konzentrationsbereich vor und zerfällt durch eine eutektoide Umwandlung bei 724°C . Nach /78,79/ wurden keine Hinweise für die Existenz der intermediären β -Phase gefunden.

2.4.6 Das System Rhodium-Palladium

Rh-Pd-Legierungen sind bei hohen Temperaturen vollständig mischbar. Bei tiefen Temperaturen besteht eine breite Mischungslücke. Nach /80,81/ liegt die kritische Temperatur der Mischungslücke bei 845°C , wobei sich die Rh-Pd-Legierungen nach Langzeitglühungen in zwei kubisch flächenzentrierte Gitter entmischen. Das in Abb.7 dargestellte Phasendiagramm des binären Systems Rh-Pd wurde aus /82/ entnommen.

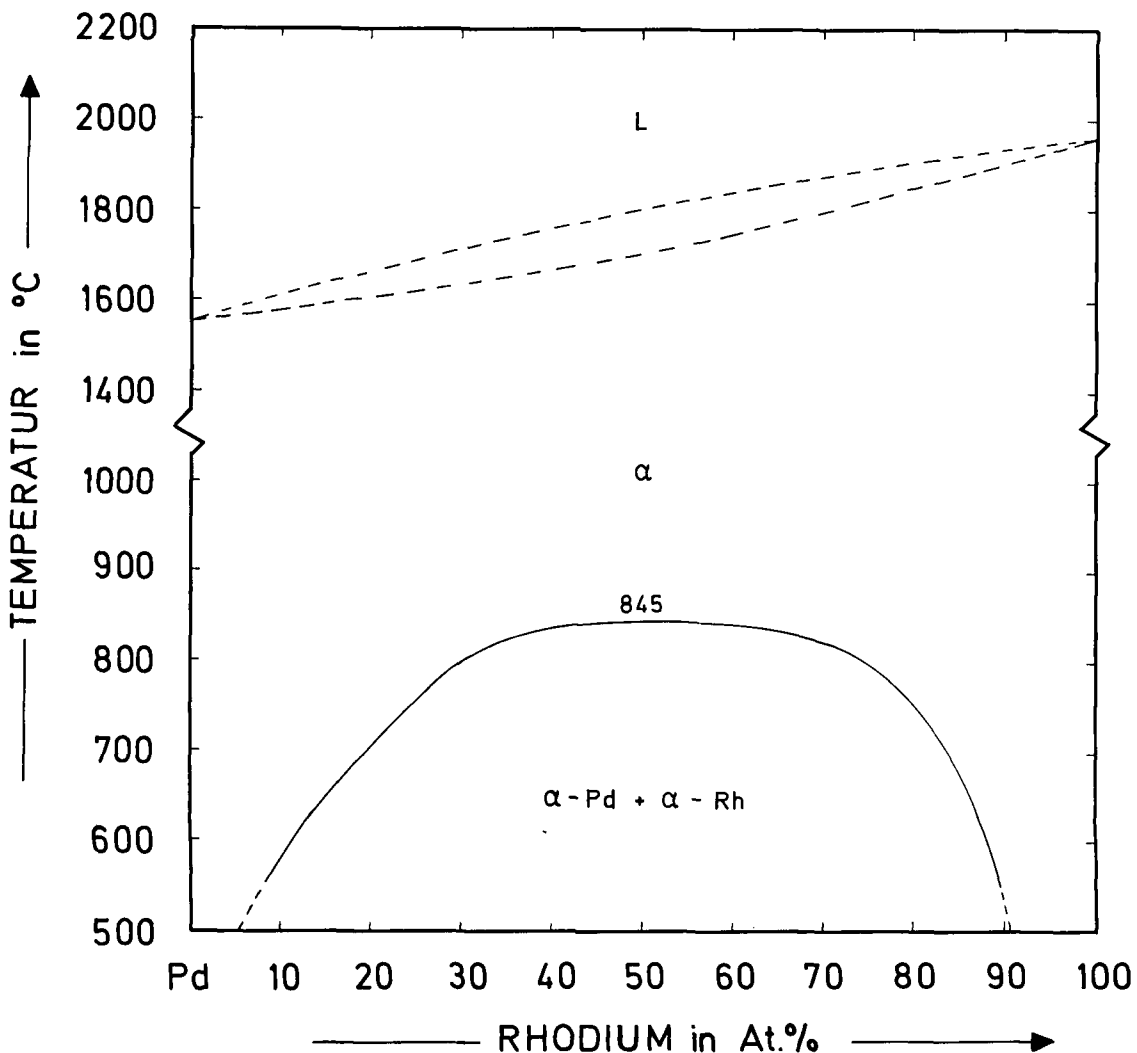


Abb.7: Phasendiagramm des binären Systems Pd-Rh /82/.

2.4.7 Die intermediäre ϵ -Phase

In einem Zwei- oder Mehrkomponentensystem kann eine neue Phase auftreten, die gegenüber den Legierungskomponenten völlig andere Eigenschaften aufweist und in einem eigenen Gittertyp kristallisiert. Sie ist eine sogenannte intermediäre Phase oder intermetallische Verbindung. Tritt die intermediäre Phase in einem engen Konzentrationsbereich auf, so nennt man sie intermetallische Phase oder Verbindung; wenn die intermediäre Phase andererseits einen großen Homogenitätsbereich aufweist, nennt man sie intermediäre Phase. Es gibt eine große Zahl von intermediären oder intermetallischen Phasen /58,83-87/. Im folgenden soll die intermediäre ϵ -Phase, die innerhalb der Übergangselemente auftritt, kurz besprochen werden.

Es gibt eine Reihe von intermediären Phasen oder intermetallischen Verbindungen, die als hexagonal dichteste Kugelpackung kristallisieren, z.B. die sogenannte Elektronen-Phase oder Hume-Rothery-Phase, die Laves-Phase, usw. In dieser Arbeit ist die hexagonale ϵ -Phase von Interesse, die sich aus einem Element der sechsten Gruppe der Übergangselemente (kubisch raumzentriertes Cr, Mo und W) mit einem Element den Gruppen VIII-B oder VIII-C (kubisch flächenzentriertes Rh, Ir, Pd und Pt) bildet. Die Abb. 4 und 5 zeigen die auftretende hexagonale Phase in den Systemen Mo-Rh bzw. Mo-Pd. Es wurde festgestellt, daß die ϵ -Phase in einem engen Atomradienverhältnis von 0,95 bis 1,05 zwischen den Komponenten der Legierung auftritt /72/. Es wurde von /72/ ebenfalls festgestellt, daß die Elektronenkonzentration eine große Rolle spielt. Tab. 4 /72/ enthält die Werte für die Atomradienverhältnisse und den Konzentrationsbereich der ϵ -Phase, der in AGN (Average Group Number) für verschiedene binäre Systeme angegeben ist. Die AGN-Werte werden hier durch die Gleichung

$$AGN = \sum (m_A E_A + m_B E_B)$$

berechnet, wobei m_A bzw. m_B die Konzentration der Elemente A

Tab.4: Stabilitätsbereich der intermediären ϵ -Phase gegeben in AGN (Average Group Number).

System		Atomradien- verhältnis	A G N	
			A-reiche Grenze	B-reiche Grenze
A	B	A/B		
Cr	Rh	0,96	7,20	8,25
Cr	Ir	0,95	6,96	7,74
Mo	Rh	1,04	7,29	8,43
Mo	Pd	1,02	8,00	8,00
Mo	Ir	1,04	7,23	8,34
Mo	Pt	1,01	7,12	8,28
W	Rh	1,05	7,59	8,40
W	Ir	1,05	7,30	8,30

und B im maximalen Konzentrationsbereich der intermediären Phase ist. E_A und E_B sind die äußere Elektronenzahl des A- und B-Elements, die an der metallischen Bindung teilnimmt. Sie haben nach /83/ folgende Werte:

Cr, Mo, W = 6
 Rh, Ir = 9
 Pd, Pt = 9

Nach den Ergebnissen der Tab.4 stellt man fest, daß die Zusammensetzung der ϵ -Phase im wesentlichen von der Elektronenkonzentration abhängig ist. Außerdem liegt der Mittelwert der Zusammensetzung der hexagonalen ϵ -Phase in der Nähe des Mittelwerts der sehr stabilen hexagonalen Metalle, also Tc und Re sowie Ru und Os. Das binäre System Mo-Pd ist eine Ausnahme, weil die vorliegende intermediäre ϵ -Phase in einem engen Konzentrationsbereich und in einem kleinen Temperaturbereich in der Nähe des AGN-Werts 8 auftritt.

2.5 Literaturübersicht über das oxidische System U-Zr-Mo-Ba-O

Es werden in diesem Kapitel die in der Literatur vorliegenden Arbeiten der binären Systeme Uran-Sauerstoff, Zirkon-Sauerstoff, Molybdän-Sauerstoff und Barium-Sauerstoff sowie der ternären Systeme Uran-Zirkon-Sauerstoff, Uran-Barium-Sauerstoff, Zirkon-Barium-Sauerstoff und Molybdän-Barium-Sauerstoff beschrieben.

2.5.1 Das System Uran-Sauerstoff

Über das System Uran-Sauerstoff wurde bereits in zahlreichen Arbeiten berichtet. Die Löslichkeit von Sauerstoff in festem Uran ist sehr gering. Dagegen zeigt UO_2 einen weiten Homogenitätsbereich sowohl nach der unterstöchiometrischen Seite oberhalb etwa 1500°C als auch nach der überstöchiometrischen Seite oberhalb etwa 400°C (s. Abb.8). $\text{UO}_{2,00}$ schmilzt kongruent bei $(2865\pm 15)^\circ\text{C}$ /88/. Die Liquidus-Linie und die Solidus-Linie sind bei 2400 bis 2900°C im Bereich $\text{UO}_{1,50}$ bis $\text{UO}_{2,23}$ von /88/ mit eigenen und anderen Daten wiedergegeben. Die Solvus-Linie UO_{2-x} wurde von verschiedenen Autoren untersucht, die Ergebnisse wurden von /89/ zusammengestellt. Nach /90/ lassen sich die abgeleiteten Daten für die Solvus-Linie UO_{2-x} durch die Beziehung $\ln x = 3,678 - 12675/T$ (T in K) beschreiben, wobei x der Molenbruch des Sauerstoffunterschusses bedeutet. Diese Gleichung stimmt sehr gut mit der von /91/ vorgeschlagenen Beziehung überein. Thermodynamische Daten von unterstöchiometrischem und überstöchiometrischem $\text{UO}_{2\pm x}$ sind in Abb.2 dargestellt. Die Struktur, die Gitterkonstante und die Dichte von UO_2 sind in Tab.5 angegeben. Bei tiefen Temperaturen und im Bereich $\text{UO}_{2,00}$ bis $\text{UO}_{2,30}$ tritt eine intermediäre Uranoxidphase U_4O_9 auf, die nach /93/ nicht stöchiometrisch ($\text{UO}_{2,25}$) vorliegt. Der Homogenitätsbereich von U_4O_9 wurde bereits in zahlreichen Arbeiten untersucht. Es wurde von /93/ nachgewiesen, daß der Homogenitätsbereich von U_4O_9 bei 1100°C von $\text{UO}_{2,235}$ bis $\text{UO}_{2,245}$ reicht. Auch über die

2.5 Literaturübersicht über das oxidische System U-Zr-Mo-Ba-O

Es werden in diesem Kapitel die in der Literatur vorliegenden Arbeiten der binären Systeme Uran-Sauerstoff, Zirkon-Sauerstoff, Molybdän-Sauerstoff und Barium-Sauerstoff sowie der ternären Systeme Uran-Zirkon-Sauerstoff, Uran-Barium-Sauerstoff, Zirkon-Barium-Sauerstoff und Molybdän-Barium-Sauerstoff beschrieben.

2.5.1 Das System Uran-Sauerstoff

Über das System Uran-Sauerstoff wurde bereits in zahlreichen Arbeiten berichtet. Die Löslichkeit von Sauerstoff in festem Uran ist sehr gering. Dagegen zeigt UO_2 einen weiten Homogenitätsbereich sowohl nach der unterstöchiometrischen Seite oberhalb etwa 1500°C als auch nach der überstöchiometrischen Seite oberhalb etwa 400°C (s. Abb.8). $\text{UO}_{2,00}$ schmilzt kongruent bei $(2865\pm 15)^\circ\text{C}$ /88/. Die Liquidus-Linie und die Solidus-Linie sind bei 2400 bis 2900°C im Bereich $\text{UO}_{1,50}$ bis $\text{UO}_{2,23}$ von /88/ mit eigenen und anderen Daten wiedergegeben. Die Solvus-Linie UO_{2-x} wurde von verschiedenen Autoren untersucht, die Ergebnisse wurden von /89/ zusammengestellt. Nach /90/ lassen sich die abgeleiteten Daten für die Solvus-Linie UO_{2-x} durch die Beziehung $\ln x = 3,678 - 12675/T$ (T in K) beschreiben, wobei x der Molenbruch des Sauerstoffunterschusses bedeutet. Diese Gleichung stimmt sehr gut mit der von /91/ vorgeschlagenen Beziehung überein. Thermodynamische Daten von unterstöchiometrischem und überstöchiometrischem $\text{UO}_{2\pm x}$ sind in Abb.2 dargestellt. Die Struktur, die Gitterkonstante und die Dichte von UO_2 sind in Tab.5 angegeben. Bei tiefen Temperaturen und im Bereich $\text{UO}_{2,00}$ bis $\text{UO}_{2,30}$ tritt eine intermediäre Uranoxidphase U_4O_9 auf, die nach /93/ nicht stöchiometrisch ($\text{UO}_{2,25}$) vorliegt. Der Homogenitätsbereich von U_4O_9 wurde bereits in zahlreichen Arbeiten untersucht. Es wurde von /93/ nachgewiesen, daß der Homogenitätsbereich von U_4O_9 bei 1100°C von $\text{UO}_{2,235}$ bis $\text{UO}_{2,245}$ reicht. Auch über die

Tab.5: Thermische und kristallographische Eigenschaften der Verbindungen UO_2 und ZrO_2 nach verschiedenen Autoren.

Verbindung	Struktur	Existenzbereich in °C	Gitterkonstanten in pm	Dichte in g/cm^3	Literatur
$UO_{2,00}$	k.f.z.- CaF ₂ -Typ	bis 2840	a=547,04±0,08 (bei 20±2°C)	10,96 (bei 20°C)	88,92
ZrO_2	monoklin Baddeleyite-Typ	etwa bis 1100	a=516,9±0,8 b=523,2±0,8 c=534,1±0,8 β=99°15±10	5,82 (bei 20°C)	99,100- 103
ZrO_2	tetragonal	1100-2300	a=364 b=527 (bei 1250°C)	-	99,100 103,104
ZrO_2	k.f.z.- CaF ₂ -Typ	2300-2700	a=527,2 (bei 2400°C)	-	100,105

Grenze des Homogenitätsbereichs der UO_{2+x} -Phase nach höherem O/U-Verhältnis an. Der Konzentrationsbereich zwischen U_4O_9 und UO_3 stellt den kompliziertesten Teil des Systems dar; er ist jedoch nicht wichtig für diese Arbeit und wird deshalb hier nicht beschrieben. Das in Abb.8 dargestellte Teilphasendiagramm des Systems Uran-Sauerstoff wurde von /19/ übernommen.

2.5.2 Das System Zirkon-Sauerstoff

Das in Abb.9 dargestellte Phasendiagramm des Systems Zirkon-Sauerstoff wurde von /96-99/ untersucht. Zirkon liegt bei tiefen Temperaturen in einer hexagonal dichtesten Struktur (α -Zr) vor und wandelt sich in eine kubisch raumzentrierte (β -Zr) bei 862°C um. Dieses Element hat eine starke Affinität zum Sauerstoff. Es kann bis zu max. 29 At.% O bei 1000°C und etwa 34 At.% O bei 1900°C in der hexagonalen α -Zr-Phase lösen, d.h. die hexagonale Struktur α -Zr wird durch Zusatz von Sauerstoff stabilisiert. Wenn die Sauerstoffkonzentration die Sät-

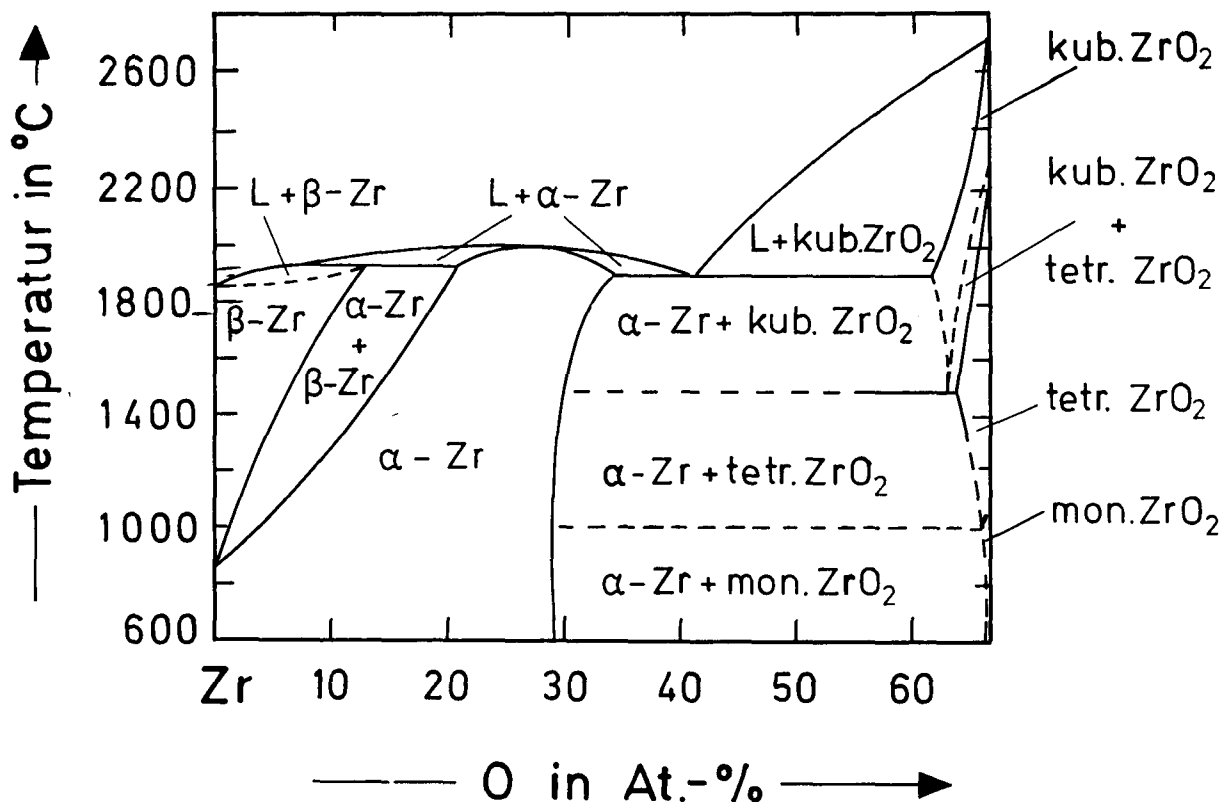


Abb.9: Das Teilphasendiagramm des binären Systems Zr-O /99/.

tigungskonzentration des Mischkristalls übersteigt, dann bildet sich Zirkonoxid (ZrO_2), das in drei polymorphen Formen vorliegt, nämlich monoklines, tetragonales und kubisches ZrO_2 . Die Gitterkonstanten und der Existenzbereich der drei polymorphen Modifikationen des ZrO_2 sind in Tab.5 angegeben. ZrO_2 zeigt eine Abweichung von der Stöchiometrie im Bereich $O/Zr < 2,0$, d.h. Zirkon kann sowohl im monoklinen ZrO_2 als auch im tetragonalen und kubischen ZrO_2 gelöst werden. Die kubische ZrO_2 -Phase wird durch Zr bei tiefen Temperaturen stabilisiert und zerfällt durch eine eutektoide Reaktion bei $1577^\circ C$ /97/ bzw. bei $1490^\circ C$ /98/. ZrO_2 schmilzt kongruent bei $(2710 \pm 30)^\circ C$ /100/. Das in Abb.9 dargestellte Teilphasendiagramm wurde aus /99/ entnommen. Die Abhängigkeit der freien Bildungsenthalpie des Zirkonoxids ZrO_2 von der Temperatur ist in Abb.2 dargestellt.

2.5.3 Das System Uran-Zirkon-Sauerstoff

Über das System UO_2 - ZrO_2 wurden bereits zahlreiche Arbeiten veröffentlicht /99,106-111/. Nach /106/ liegt das Schmelzpunktminimum bei 2550°C und 52,5 Mol% ZrO_2 , und die maximale Löslichkeit von ZrO_2 in UO_2 ist größer als 50 Mol% ZrO_2 , diejenige von UO_2 in tetragonalem ZrO_2 ist 20 Mol% UO_2 . Die Gitterkonstante des kubischen UO_2 ändert sich mit der Konzentration des ZrO_2 von 547 bis 532 pm. Es wurde von /107,110/ eine vollständige Mischbarkeit zwischen UO_2 und ZrO_2 in der kubischen Fluorit-Struktur bei hohen Temperaturen ($>1950^\circ\text{C}$) nachgewiesen. Von /107/ wurde ebenfalls festgestellt, daß die Umwandlungstemperatur von monoklinem ZrO_2 zu tetragonalem ZrO_2 durch Zusatz von UO_2 sehr stark abnimmt, d.h. der Zusatz von UO_2 stabilisiert die tetragonale ZrO_2 -Phase. Die Stabilisierung der tetragonalen Struktur des ZrO_2 durch Zusatz von UO_2 sowie der eutektoide Zerfall des tetragonalen $(\text{Zr,U})\text{O}_2$ -Mischkristalls bei etwa 100°C und 85 Mol% ZrO_2 wurde auch von /108/ nachgewiesen. Die von /110/ ermittelte Löslichkeit von ZrO_2 in UO_2 beträgt etwa 50 Mol% ZrO_2 und von UO_2 in ZrO_2 etwa 19 Mol% UO_2 bei 1690°C . Die Löslichkeit von ZrO_2 in UO_2 nimmt mit steigender Temperatur oberhalb 1690°C sehr stark zu. Ebenfalls wurde von /110/ durch metallographische Untersuchungen eindeutig nachgewiesen, daß die durch röntgenographische Untersuchungen ermittelte tetragonale ZrO_2 -Phase durch einen diffusionslosen Zerfall des Mischkristalls erst bei der Abkühlung der Proben mit >45 Mol% ZrO_2 auftritt. Das von /110/ bestimmte Phasendiagramm ist in Abb.10 dargestellt. Die Bestimmung des Phasendiagramms des quasi-binären Systems UO_2 - ZrO_2 im Bereich zwischen 600 und 1130°C wurde von /111/ durchgeführt. Die von /108/ ermittelte Löslichkeit von UO_2 in ZrO_2 und von ZrO_2 in UO_2 ist sehr niedrig im Vergleich mit den Ergebnissen von /107,110/. Ebenso wurde von /111/ berichtet, daß die eutektoide Umwandlung von tetragonalem $(\text{Zr,U})\text{O}_2$ -Mischkristall zu UO_2 und monoklinem ZrO_2 bei 1100°C eintritt, wobei sich tetragonales ZrO_2 mit 2,8 Mol% UO_2 im Gleichgewicht mit monoklinem ZrO_2 mit 0,2 Mol% UO_2 und kubischem UO_2 mit 0,38 Mol% ZrO_2 befindet. Die niedrige Löslichkeit von

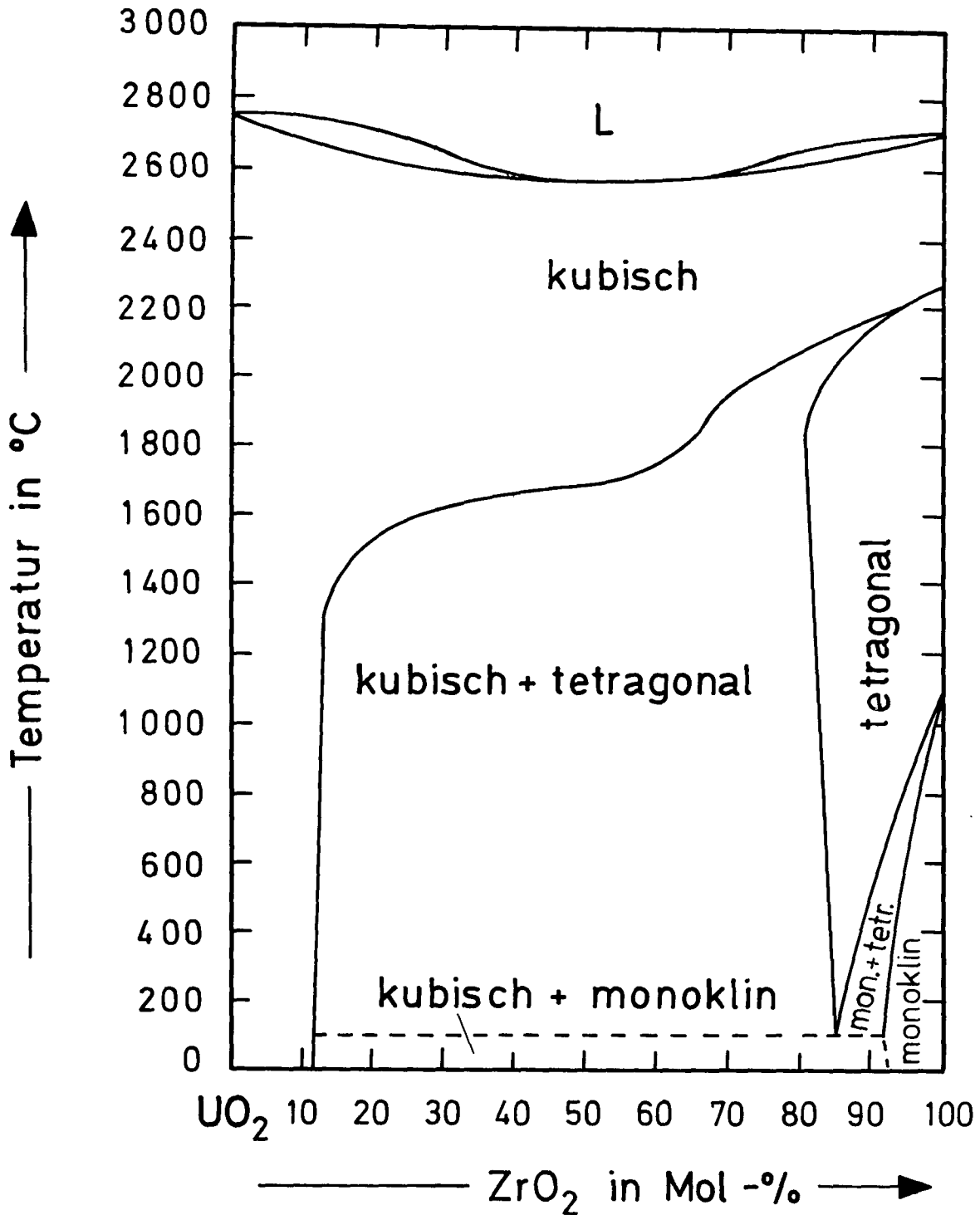


Abb.10: Das Phasendiagramm des Systems UO_2 - ZrO_2 /110/.

ZrO₂ in UO₂ und von UO₂ in ZrO₂ wurde auch von /99/ bei tiefen Temperaturen nachgewiesen.

2.5.4 Das System Molybdän-Sauerstoff

Das in Abb.11 angegebene Phasendiagramm des Systems Mo-O wurde nach Ergebnissen von /112-114/ erstellt. Die Löslichkeit von Sauerstoff in Mo liegt bei etwa 0,3 At.% bei der Temperatur des Mo-MoO₂-Eutektikums /115-117/. Die stabilen Oxide dieses Systems sind MoO₂ und MoO₃. MoO₂ schmilzt nach /114/ bei etwa (2600±100) K oder zersetzt nach /146/ unterhalb des Schmelzpunktes (s. Abb.2). MoO₃ schmilzt kongruent bei (782±5)°C /112/. Zwischen MoO₂ und MoO₃ existieren nach /112,113/ noch zwei stabile Oxide, nämlich Mo₄O₁₁ und Mo₉O₂₆. Mo₄O₁₁ schmilzt inkongruent bei (818±7)°C nach der Reaktion Mo₄O₁₁ = MoO₂ + Schmelze. Mo₉O₂₆ schmilzt auch inkongruent bei (765±5)°C unter Bildung von Mo₄O₁₁ und Schmelze /112/. Zwischen MoO₂ und MoO₃ wurden außerdem noch folgende intermediäre Oxide beschrieben /118/, nämlich Mo₁₇O₄₇, Mo₅O₁₄, Mo₈O₂₃ und Mo₁₈O₅₂. Nach /119/ zeigt MoO₂ eine positive (2+x) und negative (2-x) Stöchiometrieabweichung. Die Phasengrenze zwischen MoO_{2-x} und metallischem Molybdän folgt nach /114/ der Beziehung:

$$\ln x = -1,73 - 3,7 \cdot 10^{-3} (T-1000) + 1,7 \cdot 10^{-6} (T-1000)^2 \pm 0,6$$

(1200-2000 K)

Für die Phasengrenze zwischen MoO_{2+x} und Schmelze (1091-1573 K) sowie zwischen MoO_{2+x} und Gas (1573-2000 K, 1 bar) gelten nach /114/ folgende Beziehungen:

$$x = 0,095 - 6,6 \cdot 10^{-5} (T-1000) - 3,7 \cdot 10^{-8} (T-1000)^2,$$

(1091-1573 K)

und

$$\ln x = -3,13 + 2,8 \cdot 10^{-3} (T-1500) - 1,7 \cdot 10^{-5} (T-1500)^2,$$

(1573-2000 K).

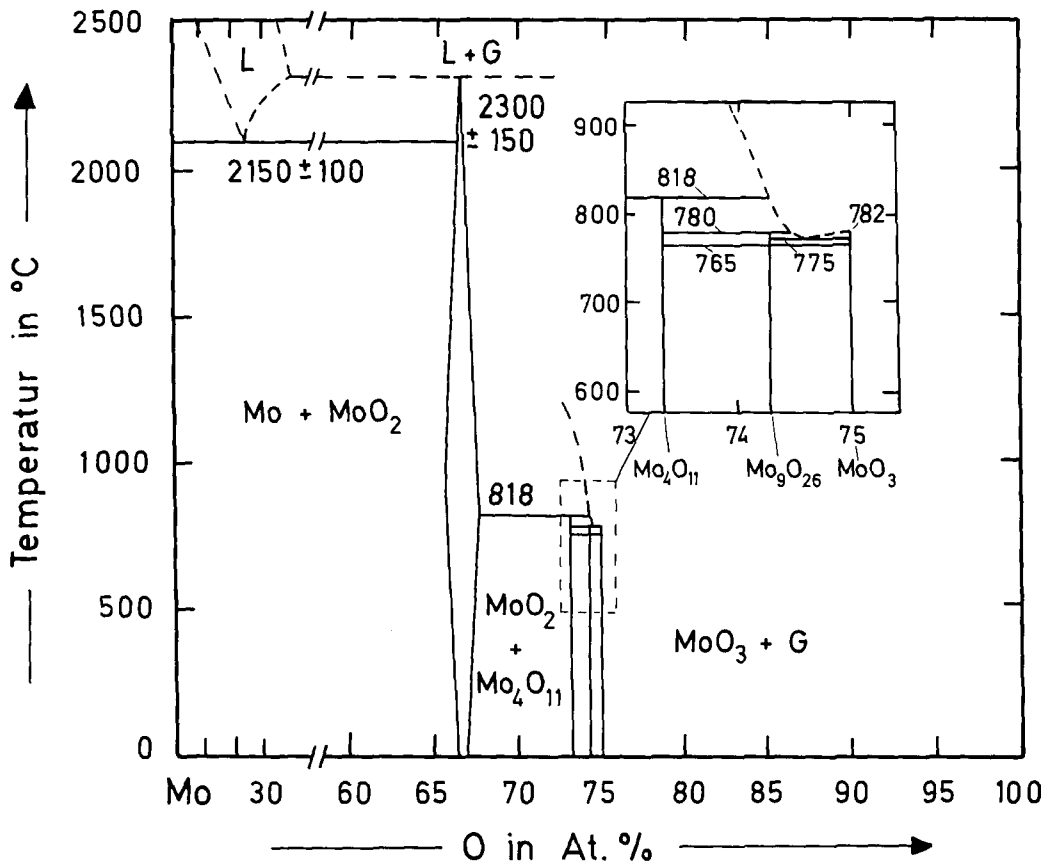


Abb.11: Das Phasendiagramm des binären Systems Mo-O /112-114/.

Die Tab.6 stellt die Kristallstruktur, den Existenzbereich, die Gitterkonstanten und die Dichte der verschiedenen Molybdänoxide dar. Obwohl MoO₂ eine monokline Struktur hat, kann diese Verbindung als deformierte Rutil-Struktur beschrieben werden /120/. Thermodynamische Daten von Molybdänoxid wurden bereits in zahlreichen Arbeiten mitgeteilt /134-145/ und kürzlich von /142/ überprüft und zusammengefaßt (s. Abb.2).

Tab.6: Kristallographische Eigenschaften von Molybdänoxid nach verschiedenen Autoren.

Verbindung	Struktur	Existenzbereich in °C	Gitterkonstanten in pm	Dichte in g/cm ³	Literatur
MoO ₂	monoklin	>1700	a=560,8 b=484,2 c=551,7 β=119,75°	6,47	120-122
Mo ₄ O ₁₁	monoklin	bis 615	a=2454 b= 543,9 c= 670,1 β= 94,28	4,17	118,122- 125
Mo ₄ O ₁₁	orthorhombisch	615-800	a=2449 b= 545,7 c= 675,2	4,18	118,123, 124,126
Mo ₁₇ O ₄₇	orthorhombisch	bis 630	a=2161,5 b=1963,2 c= 395,1	4,72	118,123, 125,127
Mo ₅ O ₁₄	tetragonal	470-530	a=4599 c= 393,7	-	118,123, 128,129
Mo ₈ O ₂₃	monoklin	650-780	a=1688 b= 405,2 c=1339 β=106,19°	4,32	118,123, 126,130
Mo ₁₈ O ₅₂	triklin	600-750	a= 814,5 b=1189 c=1966 α= 95,47° β= 90,39° γ= 109,97°	4,74	118,123, 131
Mo ₉ O ₂₆	monoklin	750-780	a=1680 b= 403,9 c=1458 β= 95,43°	4,26	121,126, 131
MoO ₃	orthorhombisch	bis 782	a= 396,28 b=1385,5 c= 369,64	4,709	113,118, 132,133

Nach /146/ sublimiert und disproportioniert das Molybdänoxid MoO_2 unterhalb des Schmelzpunktes. Nach /147/ erfolgt von MoO_2 (fest) bei hohen Temperaturen teils Verdampfung nach MoO_2 (fest) \rightarrow MoO_2 (Gas) und teils Disproportionierung nach $3/2 \text{MoO}_2$ (fest) \rightarrow MoO_3 (Gas) + $1/2 \text{Mo}$ (fest). Es wurden außer den monomeren MoO_2 und MoO_3 noch die polymeren Mo_2O_6 und Mo_3O_9 sowie in sehr geringer Menge Mo_2O_5 , Mo_2O_4 und Mo_3O_8 im Dampf über MoO_2 zwischen 1500-1780 K nach Untersuchungen von /148/ identifiziert. Die Temperaturabhängigkeit des Drucks (P in Atm.) im Temperaturbereich zwischen 1566 bis 1777 K für verschiedene Dampfespezies über MoO_2 nach /148/ ist:

$$\log P_{\text{MoO}_3} = -2,661 \cdot 10^4 / T + 10,130$$

$$\log P_{\text{Mo}_2\text{O}_6} = -2,915 \cdot 10^4 / T + 11,067$$

$$\log P_{\text{Mo}_3\text{O}_9} = -3,117 \cdot 10^4 / T + 11,067$$

$$\log P_{\text{MoO}_2} = -2,936 \cdot 10^4 / T + 10,574$$

Die von /148/ aus dem Dampfdruck berechneten thermodynamischen Daten der Verdampfungsreaktionen von MoO_2 bei 1600 K sind in Tab.7 wiedergegeben.

Die Zusammensetzung der Gasphase des Systems Molybdän-Sauerstoff wurde für Temperaturen von 1000-3600 K und für Sauerstoffdrucke von 10^{-1} bis 10^{-6} bar mit Hilfe von Computerprogrammen berechnet /149/. Die Gasphasenzusammensetzung über metallischem Molybdän im Gleichgewicht mit festem Molybdänoxid MoO_2 besteht im wesentlichen aus polymeren Mo_2O_6 und Mo_3O_9 sowie aus monomeren MoO_3 und MoO_2 . Die O_2 - und O-Spezies sind vergleichsweise gering. Es wurde von /149/ ferner festgestellt, daß die Richtung des chemischen Transports von Molybdän mit Sauerstoff als Transportmittel stets von heiß nach kalt erfolgt.

Tab.7: Thermodynamische Daten der Verdampfungsreaktionen von MoO₂ bei 1600 K.

R E A K T I O N	ΔH_T [kJ/mol]	ΔS_T [J/mol K]	ΔG_T [kJ/mol]
$3/2 \text{ MoO}_2 \text{ (fest)} \rightarrow \text{MoO}_3 \text{ (Gas)} + 1/1 \text{ Mo (fest)}$	509,6	194,1	199,0
$3 \text{ MoO}_2 \text{ (fest)} \rightarrow \text{Mo}_2\text{O}_6 \text{ (Gas)} + \text{Mo (fest)}$	558,1	211,7	219,2
$9/2 \text{ MoO}_2 \text{ (fest)} \rightarrow \text{Mo}_3\text{O}_9 \text{ (Gas)} + 3/2 \text{ Mo (fest)}$	596,6	211,7	257,7
$\text{MoO}_2 \text{ (fest)} \rightarrow \text{MoO}_2 \text{ (Gas)}$	562,3	202,5	238,1
$2 \text{ MoO}_3 \text{ (Gas)} \rightarrow \text{Mo}_2\text{O}_6 \text{ (Gas)}$	-461,1	-176,1	-179,1
$3 \text{ MoO}_3 \text{ (Gas)} \rightarrow \text{Mo}_3\text{O}_9 \text{ (Gas)}$	-932,2	-370,7	-339,3

2.5.5 Das System Barium-Sauerstoff

Im System Ba-O werden die beiden Oxide BaO und BaO₂ beobachtet. BaO besitzt eine kfz. Struktur, NaCl-Typ, und BaO₂ hat eine tetragonale Struktur, CaC₂-Typ /150-152/. Die Gitterkonstanten von BaO und BaO₂ sind in Tab.8 dargestellt. Die freie

Tab.8: Thermische und kristallographische Eigenschaften unterschiedlicher Verbindungen nach verschiedenen Autoren.

Verbindung	Struktur	Gitterkonstanten [pm]	Schmelzpunkt [°C]	Dichte [g/cm ³]	Literatur
BaUO ₃	kubisch, Perowskit	a=436 a=437,2 a=438,7 a=440	2190	8,324 8,197	158-160,162, 165,172,178
BaZrO ₃	kubisch, Perowskit	a=419,2 a=419,0	2705 2668	6,232	161,172-174
BaMoO ₃	kubisch, Perowskit	a=404,04 a=403	-	7,079	165,166,172
BaPuO ₃	kubisch, Perowskit	a=439	-	8,385	172,175
BaCeO ₃	kubisch, Perowskit	a=439,7	-	6,355	172,173,176
BaMoO ₄	tetragonal, Scheelit	a= 558,04 c=1281,8	1460	4,92	171,177
Ba ₂ MoO ₅	orthorhombisch	a= 740,97 b=1139,06 c= 576,03	1300		170,179
BaO	kfz.- NaCl-Typ	a=553,91	1918 1923		150,151
BaO ₂	tetragonal	a=538,4 c=684,1	-		152

Bildungsenthalpie von BaO ist in Abb.2 angegeben. BaO schmilzt nach /153/ bei 1923°C. Der von verschiedenen Autoren /154-157/ gemessene Dampfdruck des BaO läßt sich nach den Ergebnissen von /157/ durch die Beziehung

$$\log_{10} p \text{ (Atm.)} = -2,173 \cdot \frac{10^4}{T} + (7,19 \pm 0,30)$$

im Temperaturbereich von 1332 bis 1681 K beschreiben. Es liegt in der Literatur kein Phasendiagramm des binären Systems Ba-O vor.

2.5.6 Das System Uran-Barium-Sauerstoff

Das Teilsystem BaO-UO₂ wurde zuerst von /158/ untersucht. Es wurde die intermediäre Phase BaUO₃ gefunden, die eine kubische Perowskit-Struktur besitzt. BaUO₃ kann nach /159/ in einem Homogenitätsbereich von 50 bis 75 Mol% BaO existieren. Es wurde ebenfalls von /159/ nachgewiesen, daß die Löslichkeit von UO₂ in BaUO₃ sowie von BaO in UO₂ sehr gering ist, da sich die Gitterkonstanten beider Verbindungen im Bereich zwischen UO₂ und BaO von 0 bis 50 Mol% BaO nicht ändern. BaUO₃ schmilzt zwischen 2200 und 2400°C und bildet mit UO₂ bei etwa 2050°C ein Eutektikum mit einem Gehalt von 40 Mol% BaO und mit BaO ein solches bei (1650±150)°C mit 90 Mol % BaO /160/. Nach /161/ liegen das Eutektikum zwischen UO₂ und BaUO₃ bei 2115±40°C sowie die Schmelztemperatur der Mischung UO₂ - 50 Mol% BaO bei 2290±40°C. Es wurde von /162/ die Existenz einer zweiten intermediären Phase festgestellt, deren Zusammensetzung etwa Ba₃UO₅ sein könnte. Ba₃UO₅ wurde von /163/ in zwei polymorphen Modifikationen nachgewiesen, nämlich α-Ba₃UO₅, das eine bis 850°C stabile tetragonale Struktur besitzt, und β-Ba₃UO₅, das oberhalb 850°C in einer kubischen Struktur vorliegt. Das in Abb.12 dargestellte Phasendiagramm wurde von /162/ übernommen. Die Gitterkonstante, die Dichte und der Schmelzpunkt von BaUO₃ sind in Tab.8 angegeben.

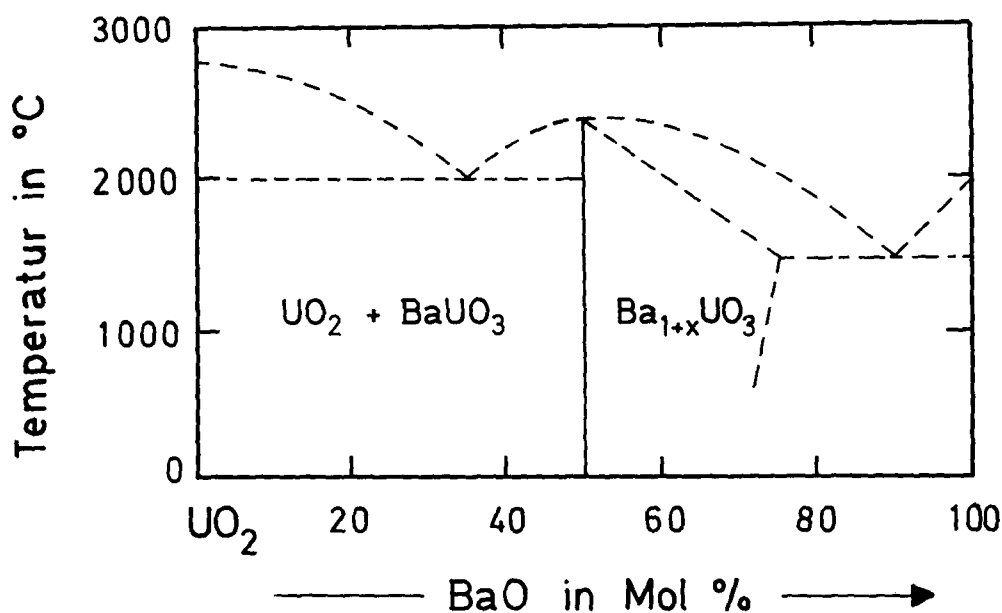
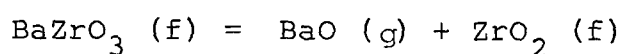


Abb.12: Das Phasendiagramm des Systems UO₂-BaO /162/.

2.5.7 Das System Zirkon-Barium-Sauerstoff

Es gibt wenige Veröffentlichungen über das Teilsystem BaO-ZrO₂. Zwischen BaO und ZrO₂ existiert die in der kubischen Perowskit-Struktur kristallisierende Verbindung BaZrO₃. Das Teilsystem BaO-ZrO₂ wurde von /164/ im Konzentrationsbereich zwischen 50 bis 100 Mol% ZrO₂ und zwischen 920 bis 1050°C untersucht. Es wurde festgestellt, daß in diesem Temperaturbereich keine merkbare Löslichkeit von ZrO₂ in BaZrO₃ und von BaO in ZrO₂ existiert. Die Gitterkonstante, die Dichte und der Schmelzpunkt von BaZrO₃ sind in Tab.8 angegeben. Thermodynamische Daten von BaZrO₃ sind in Tab.9 zusammengestellt. Die Verdampfung von BaZrO₃ wurde im Temperaturbereich zwischen 1674 und 2118 K von /182/ untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Verbindung BaZrO₃ gemäß der Reaktion



verdampft /182/. Der gemessene Dampfdruck des BaO läßt sich durch die Beziehung

$$\log p \text{ (Atm.)} = -2,690 \cdot \frac{10^4}{T} + 7,00$$

im Temperaturbereich zwischen 1674 und 2118 K beschreiben /182/.

2.5.8 Das System Molybän-Barium-Sauerstoff

Zwischen BaO und MoO₂ liegt eine intermediäre Verbindung vor, nämlich BaMoO₃, die eine kubische Perowskit-Struktur besitzt /165,166/. Die Gitterkonstante und die Dichte sowie die thermodynamischen Daten von BaMoO₃ sind in Tab.8 bzw. Tab.9 angegeben. Nach /167/ ist die Verbindung BaMoO₃ im Bereich des Sauerstoffpartialdrucks $\log p_{O_2} = -15,26$ bis $-13,87$ (Atm.) bei 1200°C stabil. Da das System BaO-MoO₃ im Rahmen dieser Arbeit wichtig ist, wird dieses System im folgenden beschrieben. Das Teilsystem BaO-MoO₃ wurde von 0 bis 50 Mol% BaO von /168, 169/ und von 50 bis 90 Mol% BaO von /170/ untersucht. Es treten zwischen BaO und MoO₃ einige intermediäre Verbindungen auf (s. Abb.13), u.a. die Phase BaMoO₄ (BaO·MoO₃), die in einer tetragonalen Scheelit-Struktur kristallisiert. Zwischen MoO₃ und BaMoO₄ bildet sich die intermediäre Verbindung BaMo₂O₇ (BaO·2 MoO₃), die bei 715°C /168/ oder 653°C /169/ inkongruent schmilzt. Ein Eutektikum zwischen MoO₃ und BaMo₂O₇ liegt bei 640°C /168/ bzw. 624°C /169/ vor. Der Schmelzpunkt von BaMoO₄ liegt bei 1457°C /170/ bzw. bei 1460°C /171/. Zwischen BaO und BaMoO₄ bilden sich die intermediären Verbindungen Ba₂MoO₅ (2 BaO·MoO₃) und Ba₃MoO₆ (3 BaO·MoO₃) /170/. Ba₂MoO₅ schmilzt inkongruent bei 1300°C, und Ba₃MoO₆ schmilzt kongruent bei etwa 1550°C /170/. Zwischen BaO und Ba₃MoO₆ gibt es ein Eutektikum bei 1535°C. Außerdem besteht bei 1220°C ein Eutektikum zwischen Ba₂MoO₅ und BaMoO₄. Thermodynamische Daten von BaMoO₄ sind in Tab.9, die kristallographischen Daten der Verbindungen BaMoO₄ und Ba₂MoO₅ sind in Tab.8 zusammengestellt.

Tab.9: Thermodynamische Daten ternärer Ba-Oxide nach verschiedenen Autoren.

R E A K T I O N	ΔH_{298}° in kJ/mol	ΔS_{298}° in J/K mol	ΔG_{298}° in kJ/mol	Literatur
1- Ba (f) + Mo (f) + 3/2 O ₂ (g) → BaMoO ₃ (f)	-1234,7 -1209,2	-257,9 -262,6	-1157,7 -1130,9	180 181
2- BaO (f) + MoO ₂ (f) → BaMoO ₃ (f)	- 98,7 - 62,7	24,3 28,2	- 105,8 71,1	180 181
3- Ba (f) + Mo (f) + 2 O ₂ (g) → BaMoO ₄ (f)	-1545,6 -1541,8	-357,1 -358,1	-1439,1 -1435,1	180 181
4- BaO (f) + MoO ₃ (f) → BaMoO ₄ (f)	- 252,5	- 3,7	- 251,3	180
5- Ba (f) + Zr (f) + 3/2 O ₂ → BaZrO ₃ (f)	-1785,4	84,7	-1696,0	164

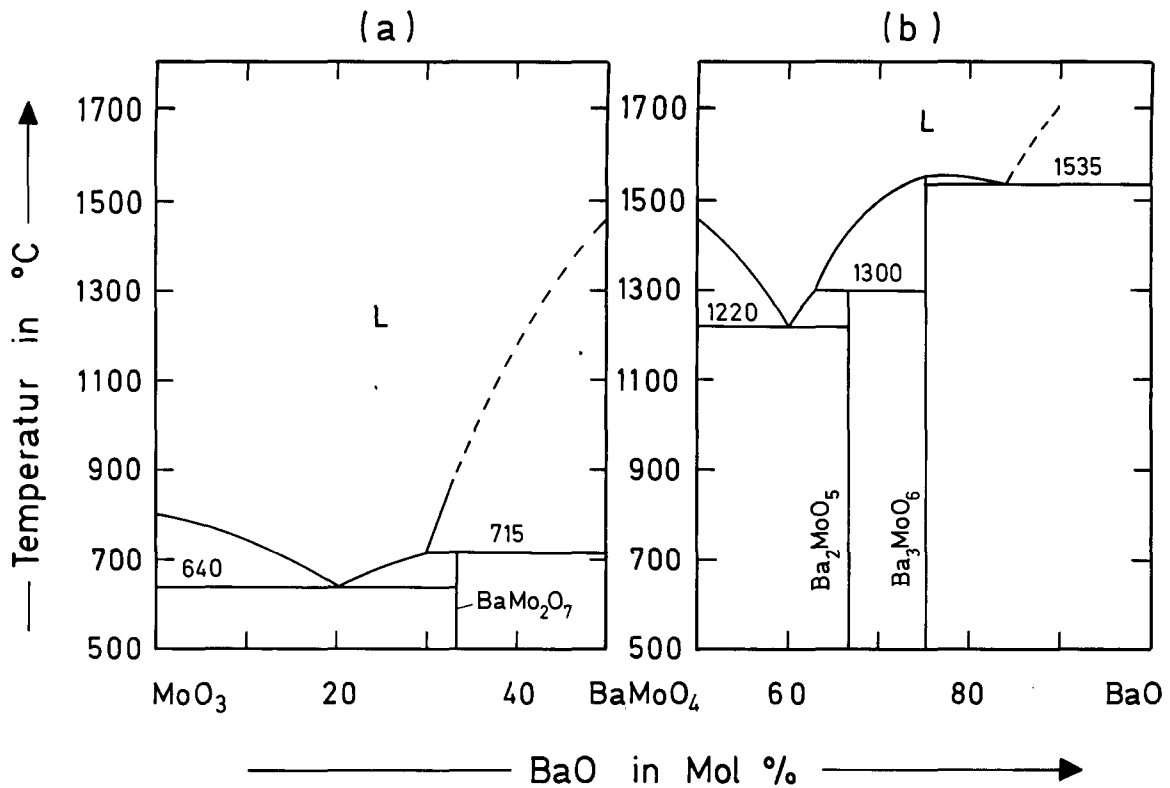
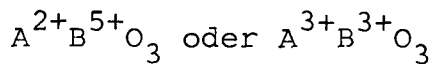


Abb.13: (a) Das Phasendiagramm des Systems MoO₃-BaMoO₄ /168/.
 (b) Das Phasendiagramm des Systems BaO-BaMoO₄ /170/.

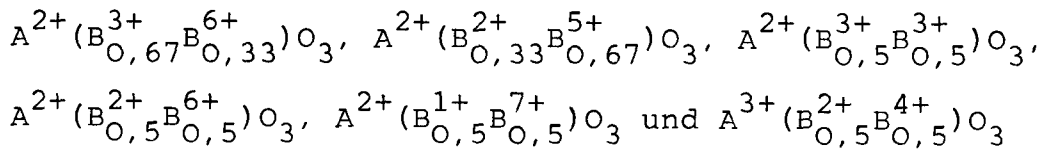
2.5.9 Die Perowskit-Struktur

Ein großer Teil der Verbindungen mit der Zusammensetzung ABX₃ kristallisiert in der perowskitischen Struktur. Diese Verbindungen werden oft als A²⁺B⁴⁺O₃ dargestellt, wobei die Kationen A²⁺ entweder die Erdalkalien Ca, Sr und Ba oder die Elemente Cd und Pb sein können. Die Kationen B⁴⁺ schließen die Elemente Ti, Zr, Hf, V, Mo, Mn, Fe, Sn, Pb, Ce, Pr, Th, U und Pu ein /172,173/. Die Elementarzelle ist in Abb.14 dargestellt. Die A²⁺-Ionen befinden sich in der (0,0,0)-Position, die B⁴⁺-Ionen besetzen die Mitte der Zelle, (1/2, 1/2,1/2)-Position, und die Sauerstoffionen die Positionen (0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,0). In der Perowskit-Struktur wird jedes A²⁺-Ion von zwölf Sauerstoffionen (Koordinationszahl 12) und das B⁴⁺-Ion von sechs Sauerstoffionen (Koordi-

nationszahl 6) umgeben. Obwohl der Aufbau der Perowskit-Struktur (ABO_3) oft mit den A^{2+} - und B^{4+} -Kationen verknüpft ist, kann sie auch von Kationen mit einem anderen Wertigkeitsverhältnis gebildet werden /172/, wie z.B.



oder noch komplexere Verbindungen wie



bilden.

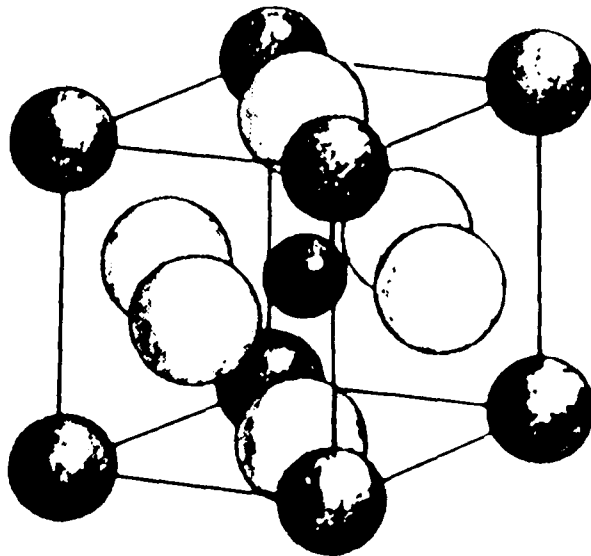


Abb.14: Elementarzelle einer idealen $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ Perowskit-Struktur mit den A^{2+} -Ionen in den Ecken der Zelle, dem B^{4+} -Ion in der Mitte der Zelle und den O-Ionen in den Flächen der Zelle.

3. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Das Ziel dieser Arbeit war, wie bereits in Kapitel 1 beschrieben wurde, die Untersuchung des Aufbaus des metallischen Systems Mo-Ru-Rh-Pd und des oxidischen Systems U-Zr-Mo-Ba-O sowie die Aufstellung eines Zusammenhangs zwischen den Phasenbeziehungen dieser beiden Systeme und der in bestrahlten oxidischen Kernbrennstoffen beobachteten metallischen und oxidischen Ausscheidungen.

Experimentelle Untersuchungen zum Phasenaufbau wurden in folgenden Systemen durchgeführt:

- a) Die metallischen Systeme
 - a.1) Das binäre System Ru-Rh
 - a.2) Das binäre System Mo-Pd
 - a.3) Das ternäre System Mo-Ru-Rh
 - a.4) Das ternäre System Mo-Ru-Pd
 - a.5) Das ternäre System Mo-Rh-Pd
 - a.6) Das ternäre System Ru-Rh-Pd
 - a.7) Das quaternäre System Mo-Ru-Rh-Pd

- b) Die oxidischen Systeme
 - b.1) Das ternäre System U-Zr-O
 - b.2) Das ternäre System U-Ba-O
 - b.3) Das ternäre System Zr-Ba-O
 - b.4) Das ternäre System Mo-Ba-O
 - b.5) Das quaternäre System U-Zr-Ba-O
 - b.6) Das quinäre System U-Zr-Mo-Ba-O

3.1 Probenherstellung für die Untersuchungen in den metallischen Systemen

Für die Probenherstellung zu den Untersuchungen in den metallischen Systemen (Mo-Ru-Rh-Pd) wurden pulverförmige Elemente verwendet, deren von den Herstellern angegebene Rein-

heitsgrade in Tab.10 mit den in dieser Arbeit gemessenen Gitterkonstanten der Elemente im Anlieferungszustand dargestellt sind.

Tab.10: Hersteller, Reinheitsgrad und Gitterkonstanten der verwendeten Elemente.

Element	Hersteller	Reinheitsgrad in %	Typ	Gitterkonstanten in pm
Mo	Fluka	99,7	krz.	$a=314,43\pm 0,03$
Ru	Heraeus	99,9	hex.	$a=270,40\pm 0,03$ $c=427,8 \pm 0,1$
Rh	Heraeus	99,9	kfz.	$a=381,21\pm 0,09$
Pd	Heraeus	99,9	kfz.	$a=388,75\pm 0,08$

Die anfängliche Einwaage-Zusammensetzung (Nominal-Zusammensetzung) der vorbereiteten Proben, die für den Aufbau der verschiedenen metallischen Systeme verwendet wurde, ist in Kap.4.1 angegeben. Die Elemente wurden für jede Probe eingewogen und von Hand gemischt, bis eine farblich homogene Pulvermischung erreicht war. Das gesamte Gewicht jeder Probe betrug etwa 1 Gramm. Die gemischten Pulver wurden dann in einer Stahlmatrize verpreßt, im Lichtbogenofen unter Argon-Atmosphäre erschmolzen und anschließend wärmebehandelt. Die Wärmebehandlung der Proben wird in Kapitel 3.3 beschrieben.

3.2 Probenherstellung für die Untersuchungen in den oxidischen Systemen

Die in dieser Arbeit verwendeten Ausgangsmaterialien für die Untersuchungen zum Aufbau des Systems U-Zr-Mo-Ba-O sind in Tab.11 mit den von den Herstellern angegebenen Reinheitsgraden und den in dieser Arbeit gemessenen Gitterkonstanten dargestellt.

Tab.11: Hersteller, Reinheitsgrad und Gitterkonstanten der verwendeten Ausgangsmaterialien.

Material	Hersteller	Reinheitsgrad in %	Typ	Gitterkonstanten in pm
UO ₂	Nukem	nuclear grade	kfz.	a=547,3±0,3
ZrO ₂	Schuchardt	99,5	monoklin	a=514,5±0,5 b=519,5±0,5 c=530,6±0,5 β=99° 22'
MoO ₂	Cerac	99,5	monoklin	a=575 ±1 b=489 ±1 c=540 ±1 β=113° 90'
BaCO ₃	Merck	99,0	ortho- rhombisch	a=531,4 * b=890,4 c=643,0

* Lit.-Werte

Während für die Probenherstellung der metallischen Proben immer dieselbe Methode verwendet wurde, wurden für die Probenherstellung zu den Untersuchungen des Aufbaus der oxidischen Systeme unterschiedliche Verfahren angewandt. Die verwendeten Herstellungsverfahren sind in Kap.4.2 angegeben. Die Ausgangsmaterialien wurden gewogen, von Hand gemischt, bis eine farblich homogene Pulvermischung erreicht war und in einer Stahlmatrize verpreßt. Die Proben wurden dann, wenn es notwendig war, im Pt-Tiegel bei unterschiedlicher Zeit und Atmosphäre kalziniert und in reiner Wasserstoff- oder Argon-8% H₂-Atmosphäre unterschiedliche Zeit reduziert. Anschließend wurden die Proben im geschlossenen Mo-Tiegel bei unterschiedlicher Zeit im Hochvakuum gesintert und homogenisiert.

3.3 Wärmebehandlung

Die Homogenisierungsglühungen wurden sowohl in den metallischen Systemen mit Ausnahme der binären Systeme als auch in den oxidischen Systemen bei 1700°C durchgeführt. Es sprachen einige

Gründe dafür, die Temperatur der Glühungen bei 1700°C festzulegen. Erstens wurde bei Nachbestrahlungsuntersuchungen in Mischoxiden (U,Pu)O₂ festgestellt /7,8,10,11/, daß die oxidischen Ausscheidungen in bestrahlten Kernbrennstoffen in nennenswerter Größe in der Säulenkristallzone konzentriert sind. Die Temperatur in diesem Brennstoffbereich während des Betriebs liegt oberhalb etwa 1700°C. Zweitens ist reines Palladium bei 1700°C flüssig (siehe Tab.3). Palladium kann wegen seines relativ hohen Dampfdrucks unter dem im Brennstoff vorliegenden Temperaturgradienten wandern und mit anderen Elementen reagieren. Es sollten die Phasenbeziehungen unter Ein-schluß einer Pd-reichen Schmelzphase untersucht werden. Andererseits hätte eine höhere Wärmebehandlungstemperatur zu größeren experimentellen Schwierigkeiten bei der Präparation geführt.

Die Temperatur der Wärmebehandlung wurde mit einem kalibrierten Pyrometer kontrolliert, dessen Meßwerte mit Hilfe der Bestimmung der Schmelzpunkte der Metalle Nickel, Palladium, Platin und Rhodium punktweise korrigiert worden waren. Die Messung der Temperatur wurde immer auf einer ThO₂-Platte, die als Unterlage für die Metalle benutzt wurde, durchgeführt.

Alle Proben wurden vor und nach der Glühung gewogen; diejenigen, die nach der Glühung einen Massenverlust > 10 Gew.% zeigten, wurden nicht weiter verwendet. Wegen des hohen Pd-Dampfdrucks wurden die Legierungen mit hohem Pd-Anteil in geschlossenen Ta-Tiegeln, die in Argon-Atmosphäre verschweißt worden waren, geglüht. Diese Proben waren immer mit einer ThO₂-Platte unterlegt, um einen Kontakt zwischen Probe und Ta-Tiegel zu vermeiden. Alle oxidischen Proben wurden wegen der hohen Sauerstoffempfindlichkeit im geschlossenen Mo-Tiegel gegüht, wobei der Sauerstoffdruck über dem Oxid durch die Reaktion des Sauerstoffs mit dem Mo-Tiegel bei hoher Temperatur eingestellt wurde (siehe Kap.4.2.1). Die Abkühlungsgeschwindigkeit war durch den von Leybold-Heraeus verwendeten Ofentyp begrenzt; sie betrug etwa 250°C/min zwischen 1700°C und 800°C und konnte mit Hilfe einer Argon-Spülung maximal 550°C/min erreichen.

3.4 Untersuchungsmethoden

3.4.1 Metallographie und Keramographie

Querschnitte von metallischen und keramischen Proben wurden nach der Homogenisierungsglühung auf konventioneller Weise eingebettet, geschliffen und poliert. Zur Kontrastierung der auftretenden Phasen wurden die Proben chemisch bzw. gasgeätzt und gegebenenfalls unter polarisiertem Licht untersucht. Die Proben mit dem höchsten Mo-Gehalt wurden in einer Lösung die aus 9 g NaOH und 2,5 g $K_3Fe(CN)_6$ und 380 ml destilliertem Wasser bestand, geätzt. Die Proben mit dem höchsten Pd- und Rh-Gehalt wurden in kochendem Königswasser geätzt und die mit dem höchsten Ru-Gehalt gasgeätzt. Die keramischen Proben wurden, wenn es notwendig war, gasgeätzt. Lichtoptische Gefügebilder wurden mit verschiedenen Vergrößerungen aufgenommen.

3.4.2 Röntgenographische Untersuchung

Die metallographischen und keramographischen Proben wurden teilweise pulverisiert und nach dem Guinier-Verfahren durch eine Guinier-Kamera der Firma Enraf-Nonius, Delft, Typ FR 552, mit monochromatischer $Cu-K\alpha_1$ -Strahlung röntgenographisch analysiert. Es wurde reines NaCl-Pulver als Eichsubstanz benutzt, um die Filmschrumpfung während der Röntgenbestrahlung bzw. Entwicklung zu korrigieren. Mit Hilfe eines Computerprogramms konnten die Gitterparameter nach der Methode der kleinsten Quadrate verbessert werden.

3.4.3 Elektronenstrahl-Mikroanalyse

Die chemische Zusammensetzung der auftretenden Phasen in den metallischen bzw. keramischen Proben wurde durch eine Elektronenstrahl-Mikrosonde der Firma Cameca, Modell MS 46, ermittelt. Die Messungen wurden mit einer Arbeitsspannung von 15 kV und einem Abnahmewinkel von 18° durchgeführt. Tab.12 zeigt die für die Analysen verwendeten Emissionslinien und die eingesetzten

Standards der analysierten Elemente /189/.

Tab.12: Emissionslinien und Standards der verschiedenen Elemente.

Element	Linie	Standard
Mo	L α	metallisches Mo
Ru	L α	metallisches Ru
Rh	L α	metallisches Rh
Pd	L β_1	metallisches Pd
U	M α	UO ₂
Zr	L α	ZrO ₂
Ba	L α	BaTiO ₃
O	K α	UO ₂ , ZrO ₂ , BaTiO ₃

Die dabei gemessenen Röntgenintensitäten der Elemente wurden mit Hilfe eines Computerprogramms in Gewichtsanteile umgerechnet.

3.4.4 Differentialthermoanalyse (D.T.A.) und Thermogravimetrie (T.G.)

Für die D.T.A.- und T.G.-Analyse wurde ein Meßgerät von der Firma Netzsch, Typ STA 429, eingesetzt. Beide Analysen wurden gleichzeitig durchgeführt. Für die D.T.A.- und T.G.-Analysen der metallischen bzw. keramischen Proben wurden verschiedene Atmosphären (Argon und Helium) und Tiegel (Al₂O₃, ZrO₂ und Mo) verwendet.

3.4.5 Mikrohärtebestimmung

Härtemessungen wurden nach Vickers bei einer Belastung von 100 g (1 N) in einem Meßgerät der Firma Leitz durchgeführt. Dabei wurden die Eindrucksdiagonalen am Meßokular des Härtemeßgerätes ausgemessen und die Diagonallänge am Vor-Rückwärtszähler VRZ-M digital angezeigt. Mit Hilfe eines rechnenden Druckers MR 412 wurden die gemessenen Längenwerte in die festprogrammierten Härteformeln übernommen und die Härte in Vickers

ausgedruckt. Es wurden in jeder Probe mindestens 20 Härte-
eindrücke eingebracht.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Die metallischen Systeme

4.1.1 Das binäre System Ruthenium-Rhodium

Da keine veröffentlichte experimentelle Arbeit über das binäre System Ru-Rh bekannt ist, wurde in der vorliegenden Arbeit eine experimentelle Bestimmung des Phasendiagramms in diesem System durchgeführt. In Tab.13 sind die Nominal-Zusammensetzung der untersuchten Proben im binären System Ru-Rh sowie die durch röntgenographische Untersuchungen und Elektronenstrahl-Mikroanalyse ermittelten Ergebnisse der auftretenden Phasen nach der Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten dargestellt. Aus der Tab.1 ist zu ersehen, daß die maximale Löslichkeit von Rh in Ru etwa 60 At.% Rh und von Ru in Rh etwa 35 At.% Ru beträgt. Die Löslichkeitsgrenzen $\epsilon/\epsilon+\alpha$ und $\epsilon+\alpha/\alpha$ sind nur geringfügig von der Temperatur abhängig. Ebenfalls sind die Ergebnisse der Gitterkonstanten der auftretenden Phasen im Zweiphasenfeld ($\epsilon+\alpha$) nach der Wärmebehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten von der Temperatur nahezu unabhängig. Die Änderung der Gitterkonstanten der auftretenden Phasen ist in Abhängigkeit von der Konzentration in Abb.15 dargestellt. Die Gitterkonstante a der hexagonalen ϵ -Phase bzw. der kfz. α -Phase ändert sich mit zunehmender Rh-Konzentration kaum, andererseits steigen die Werte für die Gitterkonstante c der hexagonalen ϵ -Phase sehr stark mit der Rh-Konzentration an. Die Kurve, die die Änderung der Gitterkonstante a bzw. c der ϵ -Phase in Abhängigkeit von der Rh-Konzentration darstellt, ist im Bereich des Zweiphasenfelds gestrichelt, da die experimentellen Werte der Gitterkonstante in diesem Bereich zugenommen haben. Alle Proben wurden sowohl vor (als Schmelzprobe) als auch nach der Homogenisierungswärmebehandlung metallographisch untersucht. Obwohl die auftretenden Phasen in den einphasigen bzw. zweiphasigen Proben unter dem Mikroskop eindeutig zu identifizieren waren, konnte aufgrund des schlechten Kontrastes kein Gefügebild aufgenommen werden.

Tab.13: Zusammensetzung und Gitterkonstanten der Phasen im System Ru-Rh.

Probe	Nominal-Zusammensetzung in At.%		Gemessene Zusammensetzung mit der Mikrosonde in At.%		Phase	Gitterkonstante in pm		
	Ru	Rh	Ru	Rh		a	c	c/a
3 RR A	75	25	73,9 ± 0,1	26,1 ± 0,1	ε	270,5	429,1	1,586
2 RR A	50	50	49,7 ± 0,3	50,3 ± 0,3	ε	270,6	430,4	1,591
4 RR A	40	60	39,2 ± 0,3	60,8 ± 0,3	ε _M	270,5	431,5	1,595
6 RR A	37,5	62,5	34,6 ± 0,1	65,4 ± 0,1	α	380,2		
5 RR A	35	65	34,5 ± 0,1	65,5 ± 0,1	α	380,7	432,0	1,595
1 RR A	25	75	25,1 ± 0,1	74,9 ± 0,1	ε	270,8		
					α _M	380,6	428,5*	
					ε	270,9		
					α	380,7		
2 RR B	50	50	50,3 ± 0,3	49,7 ± 0,3	ε	271,2	431,2	1,590
4 RR B	40	60	40,5 ± 0,3	59,5 ± 0,3	ε _M	271,2	432,3	1,594
5 RR B	35	65	35,6 ± 0,2	64,4 ± 0,2	α _M	380,6		
			39,9 ± 0,1	60,2 ± 0,1	ε	271,0	432,0	1,594
4 RR C	40	60	39,8 ± 0,4	60,2 ± 0,4	ε _M	271,2	433,6	1,598
5 RR C	35	65	34,7 ± 0,1	65,3 ± 0,1	α _M	381,5		
					ε	271,2	433,9	1,599

M = Matrix A = 1700°C/24 St. B = 1400°C/80 St. C = 950°C/450 St.

* berechneter Wert mit Hilfe von a

Tab.13: Zusammensetzung und Gitterkonstanten der Phasen im System Ru-Rh.

Probe	Nominal-Zusammensetzung in At.%		Gemessene Zusammensetzung mit der Mikrosonde in At.%		Phase	Gitterkonstante in pm		
	Ru	Rh	Ru	Rh		a	c	c/a
3 RR A	75	25	73,9 ± 0,1	26,1 ± 0,1	ε	270,5	429,1	1,586
2 RR A	50	50	49,7 ± 0,3	50,3 ± 0,3	ε	270,6	430,4	1,591
4 RR A	40	60	39,2 ± 0,3	60,8 ± 0,3	ε _M	270,5	431,5	1,595
6 RR A	37,5	62,5	34,6 ± 0,1	65,4 ± 0,1	α	380,2		
5 RR A	35	65	34,5 ± 0,1	65,5 ± 0,1	α	380,7	432,0	1,595
1 RR A	25	75	25,1 ± 0,1	74,9 ± 0,1	ε	270,8		
2 RR B	50	50	50,3 ± 0,3	49,7 ± 0,3	α _M	380,6	428,5*	
4 RR B	40	60	40,5 ± 0,3	59,5 ± 0,3	ε	270,9		
5 RR B	35	65	35,6 ± 0,2	64,4 ± 0,2	α	380,7		
			39,9 ± 0,1	60,2 ± 0,1	ε	271,2	431,2	1,590
4 RR C	40	60	39,8 ± 0,4	60,2 ± 0,4	ε _M	271,2	432,3	1,594
5 RR C	35	65	34,7 ± 0,1	65,3 ± 0,1	α _M	380,6		
					ε	271,0	432,0	1,594
					ε _M	271,2	433,6	1,598
					α _M	381,5		
					ε	271,2	433,9	1,599

M = Matrix A = 1700°C/24 St. B = 1400°C/80 St. C = 950°C/450 St.

* berechneter Wert mit Hilfe von a

Tab.14: Zusammensetzung und Schmelzpunkt nach D.T.A.-Untersuchung im binären System Ru-Rh.

PROBE	NOMINAL-ZUSAMMENSETZUNG IN At.%	SCHMELZPUNKT ^x IN °C
3RR	75 Ru - 25 Rh	2245 ± 10
4RR	40 Ru - 60 Rh	2095 ± 10
6RR	37,5 Ru - 62,5 Rh	2095 ± 10
5RR	35 Ru - 65 Rh	2070 ± 15
1RR	25 Ru - 75 Rh	2050 ± 10
-	- Rh	1965 ± 5
-	Ru -	bis 2340 nicht geschmolzen

^x Solidustemperatur innerhalb des binären Systems

benen Schmelzpunkt (1966°C) übereinstimmt, wurde der Schmelzpunkt von Ruthenium bis 2340°C (die mit der D.T.A.-Apparatur maximal erreichbare Temperatur) nicht erreicht, und weicht somit von dem in Tab.3 angegebenen Wert (2310°C) ab. In /182/ wurden die bis 1970 veröffentlichten Werte des Ru-Schmelzpunktes zusammengefaßt. Die Werte streuen verhältnismäßig stark, z.B. von 2250 bis 2500°C. Ein neuer Wert des Ru-Schmelzpunkts (2334±10°C) wurde kürzlich von /183/ veröffentlicht.

Abb.16 zeigt die Härte-Ergebnisse von Legierungen, die nach der Wärmebehandlung bei 1700°C gemessen wurden. Der Härtewert im Zweiphasenfeld nimmt sehr stark zu.

Das in Abb.17 dargestellte Phasendiagramm des binären Systems Ru-Rh ist das Ergebnis der metallographischen, Röntgenfeinstruktur-, Mikrosonden-, Mikrohärte- und D.T.A.-Untersuchungen. Es stellt nach der D.T.A.-Untersuchung eher ein

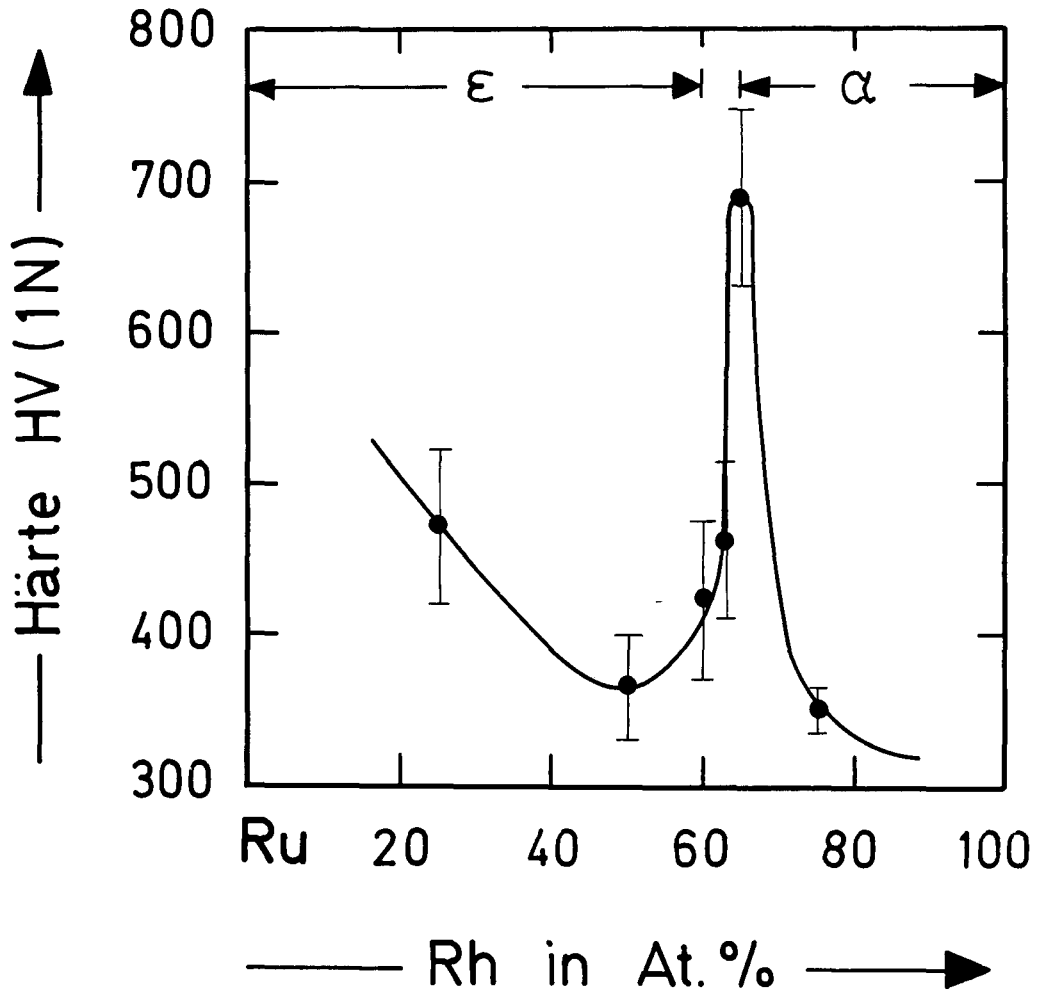


Abb.16: Abhängigkeit der Mikrohärtte HV von der Rh-Konzentration im binären System Ru-Rh.

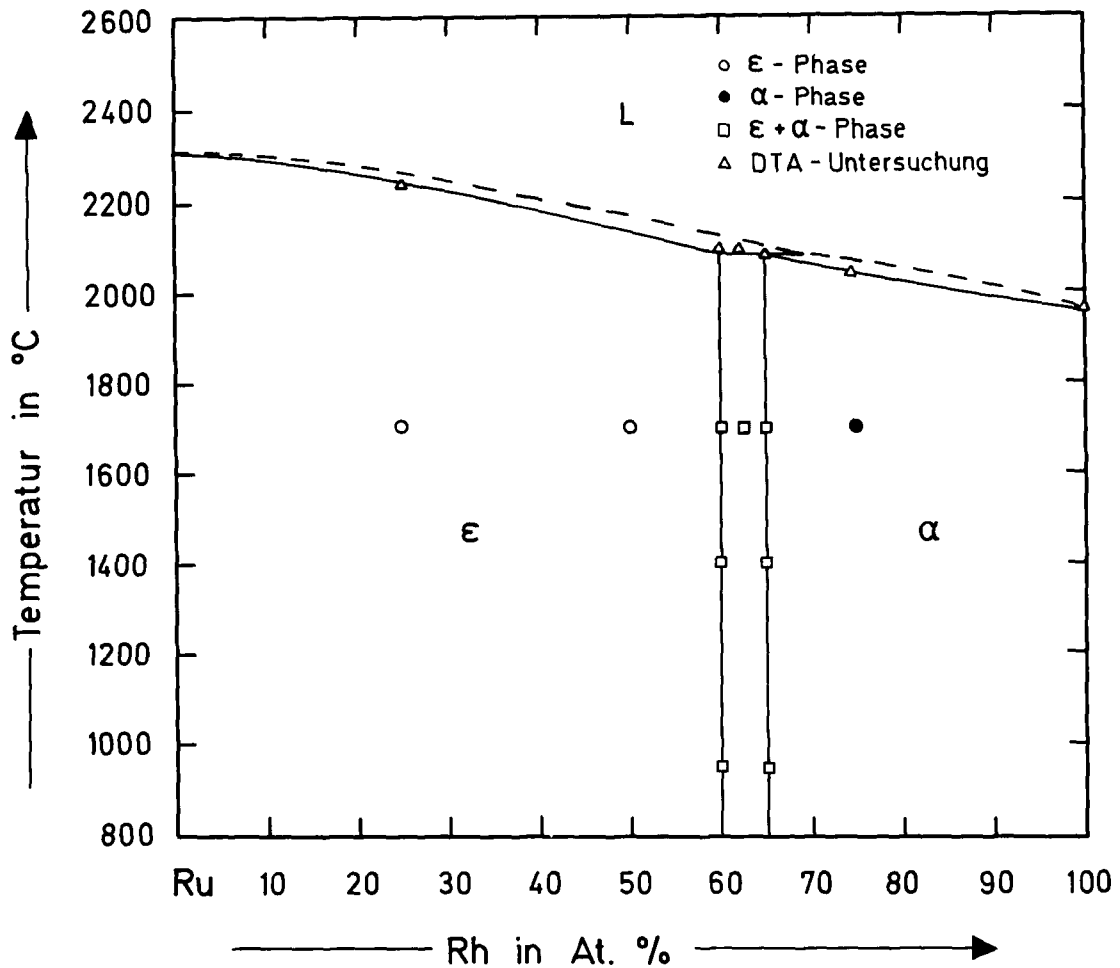


Abb.17: Phasendiagramm des binären Systems Ru-Rh.

einfaches peritektisches System als ein eutektisches dar. Von /76/ war es mit Hilfe eines Computerprogramms als einfaches eutektisches System berechnet worden. Die peritektische Reaktion $\epsilon + L = \alpha$ tritt nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit bei $(2095 \pm 10)^\circ\text{C}$ auf, wobei die α -Phase mit etwa 65 At.% Rh im Gleichgewicht mit der ϵ -Phase mit 60 At.% Rh und der Schmelzphase mit etwa 70 At.% Rh ist.

4.1.2 Das binäre System Molybdän-Palladium

Da das Phasendiagramm des binären Systems Mo-Pd noch nicht eindeutig aufgestellt ist (s. Kap. 2.4.3), wurde das Phasendiagramm dieses Systems in der vorliegenden Arbeit zwischen 850 bis 1550°C untersucht. Die Proben bei hohen Temperaturen wurden im Mo-Tiegel wärmebehandelt, da der Dampfdruck von Palladium ziemlich hoch ist. In Tab.15 sind die Nominal-Zusammensetzung der untersuchten Proben sowie die Wärmebehandlungsbedingungen (Temperatur und Zeit) und die durch Röntgenfeinstruktur-Untersuchungen und Elektronenstrahl-Mikroanalyse ermittelten Ergebnisse dargestellt. Ein wesentliches Ergebnis betrifft die Existenz der intermediären ϵ -Phase (MoPd_{1+x} -Phase), die nach /67,71,72/ bei hohen Temperaturen auftritt. Sie wurde in dieser Arbeit sowohl in Schmelzproben als auch in den bei 1450 bzw. 1550°C homogenisierten Proben identifiziert (Tab.15). Abb.18 zeigt die Gefügebilder von zwei Legierungen im Zustand als Schmelzprobe und nach der Wärmebehandlung bei 1550°C und 5 Stunden. Die Schmelzproben bestehen aus primären ϵ -Kristallen (hell), die in der dunklen angeätzten Palladiumgrundmatrixeingelagert sind. Wegen des verwendeten Ofentyps konnten die bei 1550°C homogenisierten Proben nicht schnell abgekühlt werden. Da die ϵ -Phase bei Abkühlung verhältnismäßig schnell zerfällt, konnte sie nach der Wärmebehandlung bei der metallographischen Untersuchung einphasig nicht erhalten werden. Der größte Teil der ϵ -Phase zerfällt unvermeidlich während der Abkühlung durch eine eutektoide Umwandlung, die sich bei der metallographischen Untersuchung durch das lamellare Gefüge in den angeätzten Proben nachweisen läßt (Abb.18). Die Temperatur der eutektoiden Umwandlung liegt nach den durch D.T.A.- und Dilatometrie-Untersuchungen ermittelten Ergebnissen, die in Tab.16 dargestellt sind, bei etwa 1370°C. Die maximale Löslichkeit von Pd in Mo wurde durch Elektronenstrahl-Mikroanalyse an Proben unterschiedlicher Wärmebehandlung gemessen. Experimentelle Einzelwerte sind 1,5 At.% Pd bei 870°C, 3 At.% Pd bei 1040°C, 2,5 At.% Pd bei 1450°C und 3,5 At.% Pd

Tab.15: Zusammensetzung, Wärmebehandlungsbedingung und Gitterkonstanten der Phasen im binären System Mo-Pd.

Nominal-Zusammensetzung in At.%		Wärmebehandlung T / t in °C / in h	Phase	Typ	Gitterkonstanten in pm		Zusammensetzung in At.%	
Mo	Pd				a	c	Mo	Pd
35	65	870 / 5	α -Pd (Mo) β -Mo (Pd)	kfz. krz.			35 98,5	65 1,5
37	63	900 / 910	α -Pd (Mo) unbekannte Phase	kfz. kfz.	390,2±0,2 779,8±0,6			
40	60	Schmelzprobe 1450 / 5	α -Pd ϵ -MoPd _{1+x} α -Pd (Mo) β -Mo (Pd) ϵ -MoPd _{1+x}	kfz. hex. kfz. krz. hex.	391±1 * 276 391,0±0,6 314,6±0,4 * 276	- -		
43	57	1450 / 5 als Pulver gesintert	α -Pd (Mo) β -Mo (Pd) ϵ -MoPd _{1+x}	kfz. krz. hex.	390,9±0,8 314,6±0,1 * 276			
45	55	Schmelzprobe 1450 / 5 1550 / 5	α -Pd ϵ -MoPd _{1+x} α -Pd (Mo) β -Mo (Pd) ϵ -MoPd _{1+x} α -Pd (Mo) β -Mo (Pd) ϵ -MoPd _{1+x}	kfz. hex. kfz. krz. hex. kfz. krz. hex.	391±1 277±1 390±1 314,3±0,3 276 391±1 314,2±0,1 276,8±0,2	* 451 + 450 +450,8±0,2		
47	53	900 / 910 1040 / 5	α -Pd (Mo) β -Mo (Pd) unbekannte Phase	kfz. krz.	391±1 314,6±0,2		44,0 98,5 97	66,0 1,5 3
50	50	Schmelzprobe 1450 / 5 1550 / 5	α -Pd ϵ -MoPd _{1+x} α -Pd (Mo) β -Mo (Pd) ϵ -MoPd _{1+x} α -Pd (Mo) β -Mo (Pd) ϵ -MoPd _{1+x}	kfz. hex. kfz. krz. hex. kfz. krz. hex.	391±2 277±1 390,5±0,8 314,5±0,1 277 390,9±0,8 314,5±0,2 276	* 452 + 456 + 455	97,5±0,5 x44,0±1 96,5±0,5 x45,0±1 a50,2	2,5±0,5 56,0±1 3,5±0,5 55±1 49,8
75	25	900 / 910	α -Pd (Mo) β -Mo (Pd) unbekannte Phase	kfz. krz.	390±1 314,9±0,1			

* nur eine Linie

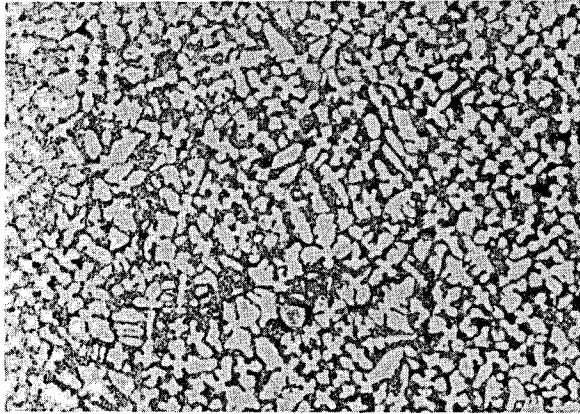
+ Werte mit Hilfe von a berechnet

x defokussierte Analyse in lamellaren Gefüge

a die nach Glühung bei 1700°C gemessene Zusammensetzung

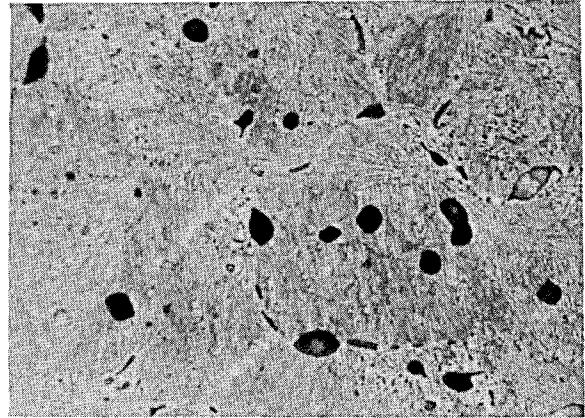
Schmelzprobe

100 μm



1550°C / 5h

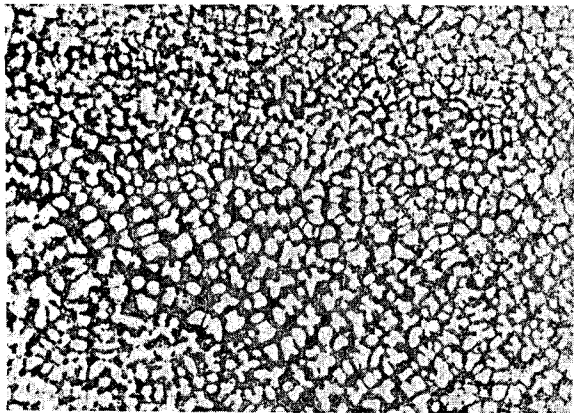
40 μm



50 Mo - 50 Pd (At.%)

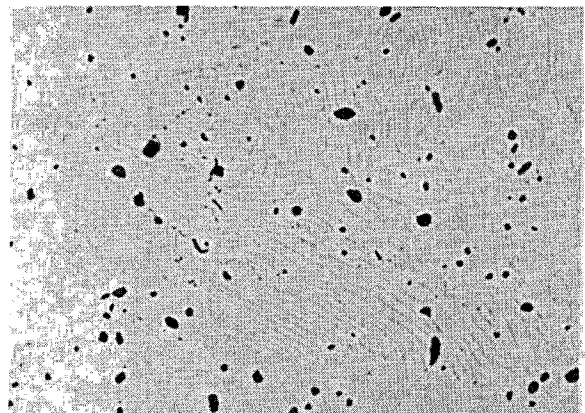
Schmelzprobe

100 μm



1550°C / 5h

40 μm



45 Mo - 55 Pd (At.%)

Abb.18: Gefügebilder von Schmelzproben und von bei 1500°C wärmebehandelten Proben.

bei 1550°C. Die maximale Löslichkeit von Mo in Pd wurde ebenfalls durch Elektronenstrahl-Mikroanalyse und D.T.A.-Untersuchung gemessen. Sie beträgt nach den Ergebnissen der Mikrosonde 35 At.% Mo bei 870°C, 34 At.% Mo bei 900°C und 40 At.% Pd bei 1550°C, sowie nach den Ergebnissen der D.T.A.-Analyse 35 At.% Mo bei 960°C und 37,5 At.% Mo bei 1150°C (Tab.16). Die Löslichkeit von Mo in Pd steigt mit zunehmender Mo-Konzentration bis 1370°C an, wo die Löslichkeit von Mo in Pd etwa 40 At.% Mo beträgt, während die Löslichkeit von Pd in Mo bei derselben Temperatur etwa 2,0 At.% Pd beträgt.

Tab.16: Zur Bestimmung des eutektoiden Zerfalls der ε-Phase und der Solvuslinie der α-Phase unterhalb 1370°C.

Nominal-Zusammensetzung (At.%)		D.T.A.-Analyse		Dilatometrie
Mo	Pd		Temperatur (°C)	Temperatur (°C)
50	50	Abkühlung	1350±20	1370 ± 5
47	53	Abkühlung	1350±20	
37,5	62,5	Abkühlung	1150±20	
35	65	Aufheiz.	960±20	

Die Gitterkonstante der β-Phase (Molybdän-Mischkristall) ändert sich nur geringfügig mit zunehmender Pd-Konzentration (Tab.15). Ebenfalls ändert sich die Gitterkonstante der ε-Phase innerhalb ihres schmalen Homogenitätsbereichs kaum. In Langzeitwärmebehandlungsversuchen zwischen 900 und 1000°C wurden eine oder zwei weitere intermediäre Phasen durch Röntgenfeinstrukturuntersuchungen identifiziert. Diese unbekannt Phasen besitzen eine kubische Struktur bei hohen Pd-Konzentrationen (>50 At.% Pd) und eine noch nicht identifizierte Struktur bei hohen Mo-Konzentrationen. Es handelt sich mit großer Wahrscheinlichkeit um die Existenz von zwei intermediären Phasen bei tiefen Temperaturen.

Die Bestätigung dieser Phasen bedarf jedoch einer weiteren experimentellen Untersuchung. Ein vorläufiges Phasendiagramm ist nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zwischen 850 und 1550°C und nach /72/ bei hohen Temperaturen oberhalb 1550°C in Abb.5 dargestellt.

4.1.3 Das ternäre System Molybdän-Ruthenium-Rhodium

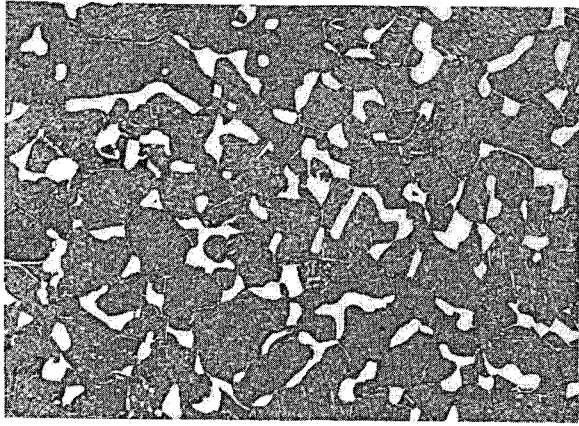
Die Zusammensetzung der untersuchten Proben im ternären System Mo-Ru-Rh ist mit den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchungen und der Elektronenstrahl-Mikroanalyse in Tab.17 dargestellt. Die mit ϵ , α und β bezeichneten Phasen entsprechen der hexagonalen Ru-Phase, der kubisch flächenzentrierten Rh- oder Pd-Phase bzw. der kubisch raumzentrierten Mo-Phase. Die mit σ bezeichnete Phase entspricht der intermetallischen tetragonalen Verbindung Mo_5Ru_3 , die im binären System Mo-Ru auftritt.

Einige repräsentative Gefügebilder des ternären Systems sind in Abb.19 dargestellt. Abb.19a, b, c und e entsprechen Proben aus dem Dreiphasenfeld $\beta+\sigma+\epsilon$. Die dunkle, angeätzte Phase entspricht der β -Phase (Molybdänmischkristall) mit hohem Mo-Anteil und die helle Phase entspricht der hexagonalen ϵ -Phase (Rutheniummischkristall). Die hellen, nadelförmigen Ausscheidungen, die in der dunklen β -Phase auftreten, stellen die ϵ -Phase dar und bilden sich während der Abkühlung der Proben. Die σ -Phase wurde bei mikroskopischen Untersuchungen nicht identifiziert, sondern nur bei den Proben mit hohem Volumenanteil dieser Phase. Ein typisches Gefüge mit der σ -Phase ist in Abb.31e und 31f dargestellt. Abb.19b zeigt kleine, helle, körnige Einlagerungen in der ϵ -Phase. Das kann wahrscheinlich die σ -Phase sein. Abb.19d entspricht der Probe aus dem Zweiphasenfeld $\beta+\epsilon$ und Abb.19f aus dem Einphasenfeld ϵ , sie wurde unter polarisiertem Licht aufgenommen. Der Zerfall der Phasen (β , ϵ und σ) während der Abkühlung der Proben hat die Aufstellung des Phasendiagramms besonders erschwert, weil die Untersuchungen nach der Glühung der

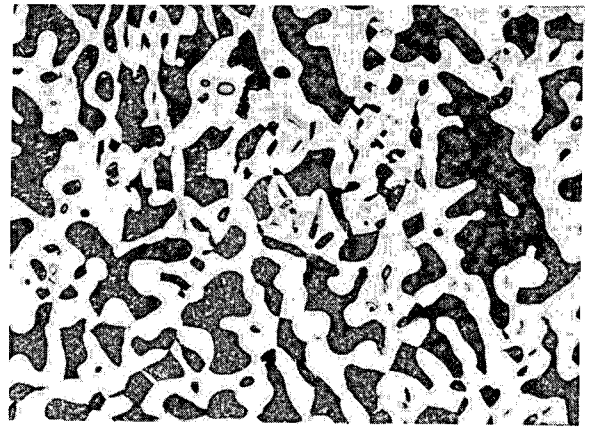
Tab.17: Zusammensetzung und Gitterkonstanten der Phasen im System Mo-Ru-Rh.

Nominal-Zusammensetzung in At.%			Phase	Gitterkonstanten in pm			Gemessene Zusammen- setzung in At.%		
Mo	Ru	Rh		a	c	c/a	Mo	Ru	Rh
10	63	27	ε	272.0	430.8	1.584	9.0	62.9	28.1
10	50	40	ε	272.0	431.6	1.587	-	-	-
15	35	50	ε	272.8	433.7	1.590	-	-	-
20	20	60	ε	272.5	434.2	1.594	-	-	-
30	30	40	ε	274.2	436.6	1.592	-	-	-
33.3	46.7	20	ε	274.5	437.8	1.595	32.0	47.9	20.1
45	38.5	16.5	ε	275.2	441.5	1.604	43.8	40.4	15.8
50	35	15	ε	276.1	443.6	1.607	-	-	-
			σ	956.7	493.4	0.516	-	-	-
50	15	35	ε	276,1	443,7	1,607	-	-	-
52	28.5	19.5	ε	276.2	443.8	1.607	-	-	-
			σ	956.4	494.8	0.517	-	-	-
55	10	35	ε	276.3	444.0	1.607	54.9	10.5	34.5
57	24	19	ε	276.6	443.4	1.603	-	-	-
			σ	956.3	495.2	0.518	-	-	-
			β	314.2					
60	10	30	ε	276.6	444.9	1.609	-	-	-
			β	314.1					
60.7	27.8	11.5	ε	276.2	443.2	1.605	53.8	27.6	18.6
			β	313.4			78.6	16.5	4.9
			σ (*)	960.0	492.0	0.512	-	-	-
65.9	20.1	14.0	ε	276.1	443.4	1.606	53.0	26.3	20.7
			β	313.5			78.3	14.3	7.4
			σ (+)	-	-	-	-	-	-
65	15	20	ε	275.9	443.8	1.609	-	-	-
			β	313.7					
			σ	956.5	496.0	0.519	-	-	-
69.5	11.0	19.5	ε	276.3	444.0	1.607	-	-	-
			β	313.8					
75	20	5	ε	275.9	442.9	1.605	53.3	33.1	13.6
			β	313.4			76.7	19.1	4.2
			σ	959.1	494.6	0.516	-	-	-
78.5	11	10.5	ε	276.8	444.0	1.604	-	-	-
			β	313.8			78.3	11.8	9.9

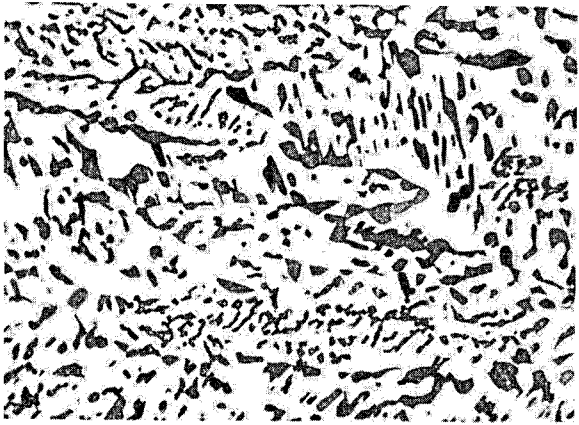
40 μm



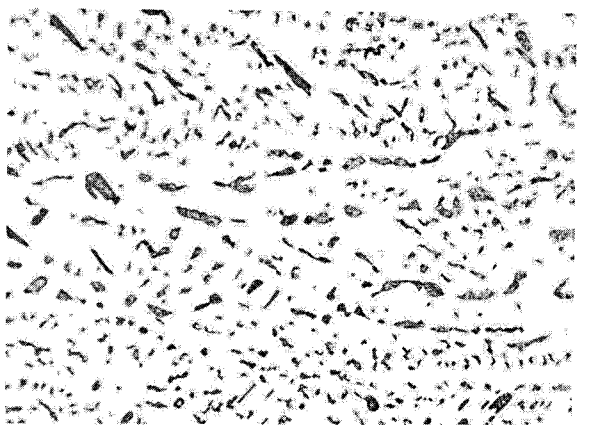
a - 75 Mo, 20 Ru, 5 Rh (at.%)



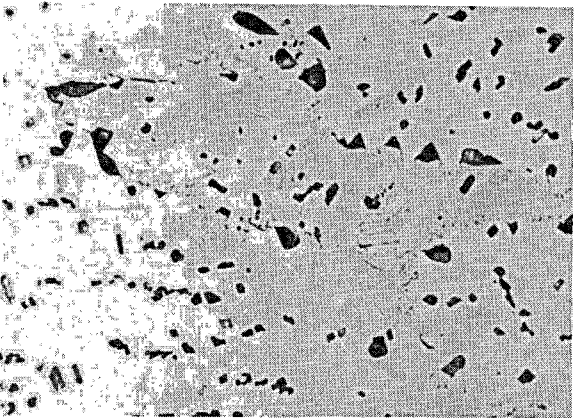
b - 65,9 Mo, 20,1 Ru, 14,0 Rh (at.%)



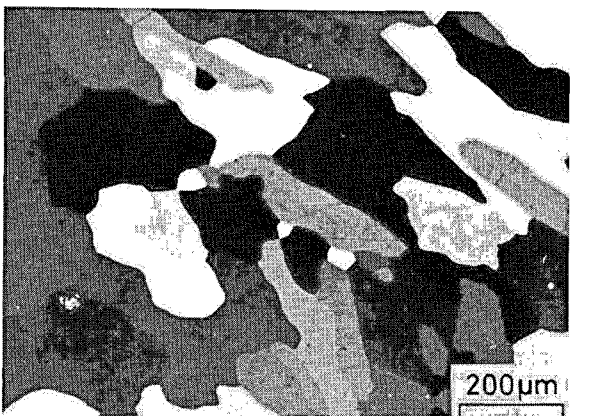
c - 60,7 Mo, 27,8 Ru, 11,5 Rh (at.%)



d - 60 Mo, 10 Ru, 30 Rh (at.%)



e - 57 Mo, 24 Ru, 19 Rh (at.%)

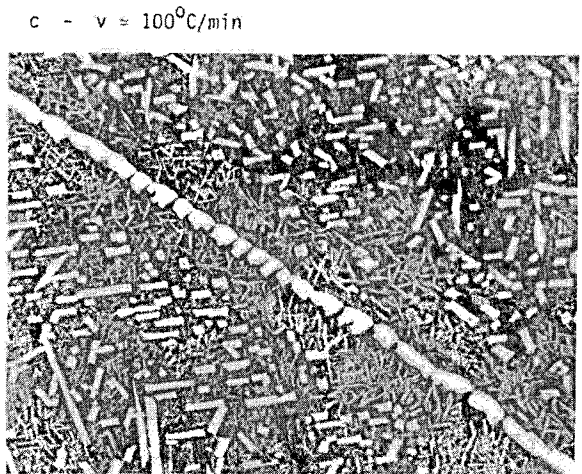
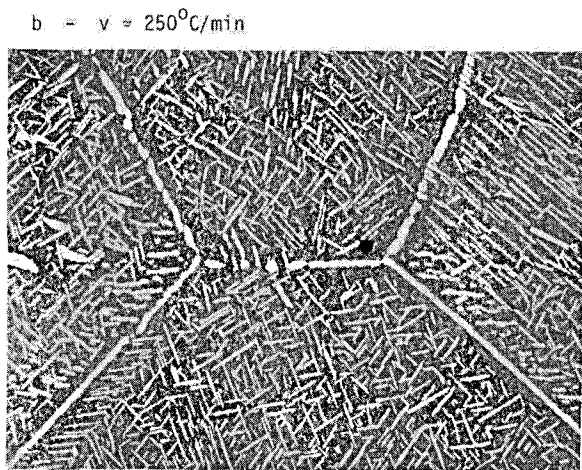
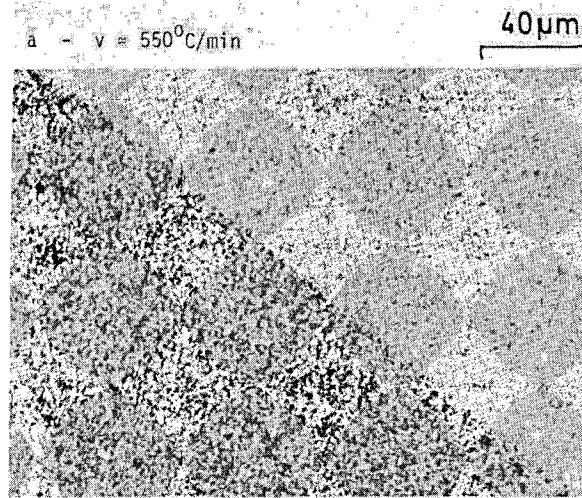


f - 9 Mo, 62,9 Ru, 28,1 Rh (at.%)

Abb.19: Lichtoptische Gefügebilder im System Mo-Ru-Rh.

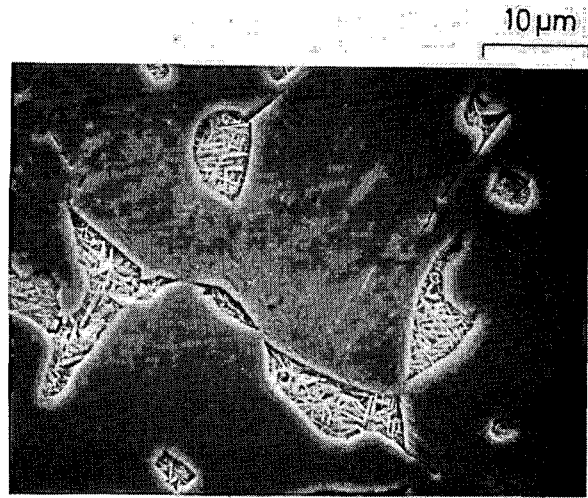
Befund: (a) $\epsilon+\beta$, (b) $\epsilon+\beta+\sigma$, (c) $\epsilon+\beta$, (d) $\epsilon+\beta$,
(e) $\epsilon+\beta$ und (f) ϵ .

Proben (Metallographie, Röntgenographie, chemische Analyse und Härtemessung) bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, die Ergebnisse jedoch mit dem bei hohen Temperaturen vorliegenden Zustand korreliert werden sollten. In diesem Fall war die metallographische Untersuchung besonders geeignet, um dieses Problem zu lösen, da die während des Zerfalls entstehenden Phasen eine bestimmte Morphologie besitzen, die sehr stark von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängen kann. Die Gefügebilder 19a, b und c zeigen in dem Untergrund der dunklen, angeätzten β -Phase (Molybdänmischkristall) helle nadelförmige Ausscheidungen, die den Zerfall der während der Abkühlung übersättigten β -Phase darstellen. Das Gefügebild 19e zeigt die zellularen Ausscheidungen in der hellen ϵ -Phase, die dem diskontinuierlichen Zerfall der ϵ -Phase während der Abkühlung entspricht. In einigen kritischen Fällen wurden die Proben zweimal oder mehrfach bei 1700°C homogenisiert und bei unterschiedlicher Geschwindigkeit abgekühlt. Ein Beispiel ist in Abb.20 dargestellt, wobei die Gefügebilder a, b und c der Probe einer Nominal-Zusammensetzung 78,5 Mo, 11 Ru und 10,5 Rh (At.%) entsprechen. Bei der üblichen verwendeten Abkühlungsgeschwindigkeit (etwa $250^{\circ}\text{C}/\text{min}$) wurde das in Abb.20b dargestellte Gefüge erreicht; das Gefügebild zeigt zwei Phasen, nämlich die dunkle, angeätzte Matrix (β -Phase, Molybdänmischkristall) und die helle ϵ -Phase, die innerhalb der Körner und an den Korngrenzen auftritt. Dieselbe Probe hat bei anderen Abkühlungsgeschwindigkeiten ein Gefüge, das in Abb.20a und 20c gezeigt wird. Der Zerfall des Molybdänmischkristalls ist kaum sichtbar bei rascher Abkühlung (etwa $550^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Abb.20a). Andererseits hat die Breite der hellen Phase sowohl an den Korngrenzen als auch innerhalb der Körner bei langsamer Abkühlung (etwa $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$) nennenswert zugenommen (Abb.20c). Diese Probe war nach Abb.20a, b und c bei 1700°C mit Sicherheit einphasig (β -Phase). Die durch den Zerfall des Molybdänmischkristalls entstehende nadelförmige ϵ -Phase läßt sich durch ein Rasterelektronenmikroskop sehr gut sichtbar machen (Abb.21a). Der Zerfall der ϵ -Phase läßt sich durch

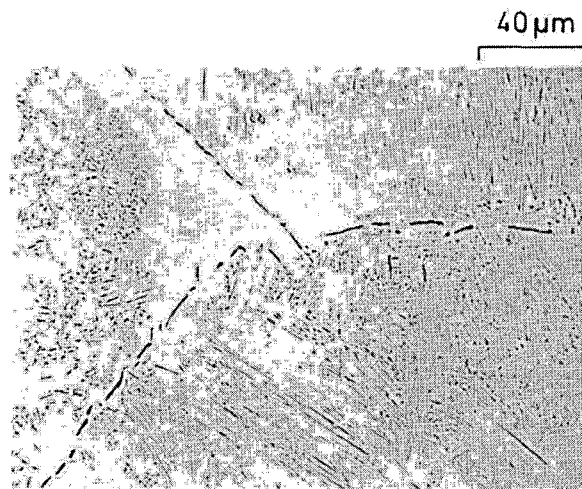


78,5 Mo, 11 Ru, 10,5 Rh (at.%)

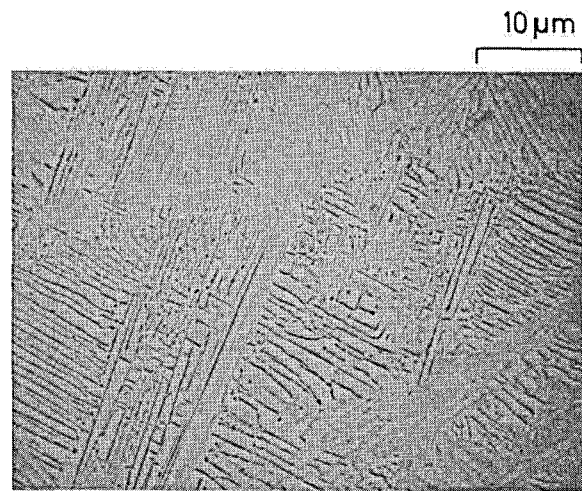
Abb.20: Lichtoptische Gefügebilder der Probe 78,5 Mo, 11 Ru und 10,5 Rh (At.%) nach unterschiedlicher Abkühlungsgeschwindigkeit von 1700°C . (a) etwa $550^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (b) etwa $250^{\circ}\text{C}/\text{min}$ und (c) etwa $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



a = 57 Mo, 24 Ru, 19 Rh (at.%)



b = 49,4 Mo, 37,6 Ru, 13 Rh (at.%)



c = 49,4 Mo, 37,6 Ru, 13 Rh (at.%)

Abb.21: Rasterelektronenmikroskopische Gefügebilder (a und c) und lichtoptisches Gefügebild (b) im System Mo-Ru-Rh mit Nachweis des Zerfalls von β in ϵ (nadelförmig, Abb.21a) sowie von ϵ in $\epsilon+\beta$ (lammellares Gefüge, Abb.21a, b und c) während der Abkühlung von 1700°C .

das lamellare Gefüge (zellulare Ausscheidung) innerhalb des Korns in Abb.21a, b und c erkennen. Eine Konsequenz des Zerfalls der Phasen während der Abkühlung der Proben war also, daß die mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde gemessene Zusammensetzung in derselben auftretenden Phase in verschiedenen dreiphasigen Proben unterschiedlich war (s. Tab.17). Dies hat die Untersuchung von mehreren Proben erfordert, um das Dreiphasenfeld besser zu bestimmen.

In Abb.22 ist das Ergebnis des untersuchten isothermen Schnitts im ternären System Mo-Ru-Rh bei 1700°C dargestellt. Die mit unterschiedlichen Symbolen markierten Punkte bedeuten die Ausgangszusammensetzung bzw. die mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde gemessene Endzusammensetzung, wenn diese gemessen wurde (s. Tab.17); die unterschiedlichen Symbole kennzeichnen verschiedene Phasenfelder. Der isotherme Schnitt des Systems Mo-Ru-Rh bei 1700°C ist durch einen breiten Mischkristall zwischen dem hexagonalen Ru und der intermediären ϵ -Phase im binären Randsystem Mo-Rh charakterisiert. Die durch die Elektronenstrahl-Mikrosonde gemessene Löslichkeit von Rh in Ru beträgt 60,8 At.% Rh bei 1700°C , während die Löslichkeit von Ru in Rh bei derselben Temperatur 34,5 At.% Ru beträgt (s. Kap. 4.1.1). Im binären System Mo-Rh existiert eine intermediäre hexagonale ϵ -Phase, die einen breiten Konzentrationsbereich zwischen 43 und 82 At.% Rh besitzt (s. Abb.4, Kap. 2.4.2). Die Existenz dieser intermediären hexagonalen ϵ -Phase wird in solchen binären Systemen nachgewiesen, die von einem krz. Element der Gruppe VA und VIA und einem kfz. Element der Gruppe VIIIB oder VIIIC gebildet werden /72/. Im binären System Mo-Ru ist die Löslichkeit von Mo in Ru ebenfalls sehr groß (etwa 48 At.% Mo bei 1700°C) /62/. Da die hexagonale ϵ -Phase in einem breiten Konzentrationsbereich der binären Systeme Mo-Ru und Ru-Rh als Randphase, aber auch als intermediäre Phase im binären System Mo-Rh existiert, verhält sich diese Phase sehr stabil im ternären System Mo-Ru-Rh und erscheint in einem breiten Konzentrationsbereich, wie in Abb.2 gezeigt wird. Zwischen Ru

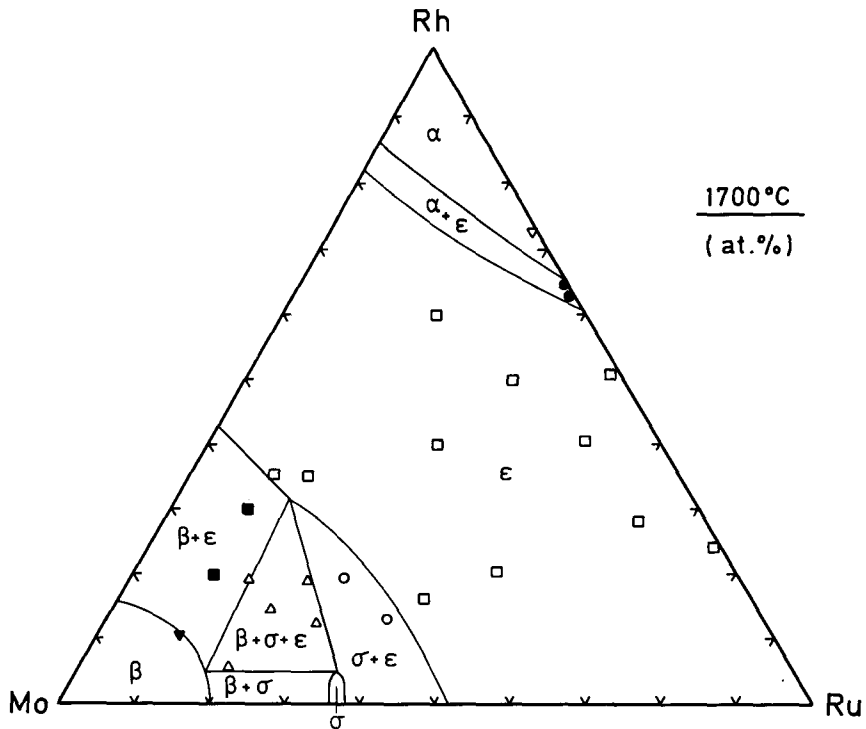


Abb.22: Isothermer Schnitt des Dreistoffsystems Mo-Ru-Rh bei 1700°C.

und der intermediären ϵ -Phase des binären Systems Mo-Rh besteht vollständige Mischbarkeit. Die intermetallische tetragonale σ -Phase, die sich im binären System Mo-Ru in einem engen Konzentrationsbereich (etwa 37 ± 1 At.% Ru) vermutlich in der Zusammensetzung Mo_5Ru_3 bildet /61,62/, wird durch Zusatz von Rh stabilisiert. Die Zunahme der Stabilität der σ -Phase im System Mo-Ru durch Zusatz eines anderen dritten Elements als Rh wurde nachgewiesen, beispielsweise durch Zusatz von Re /184/ und V /185/.

4.1.4 Das ternäre System Molybdän-Ruthenium-Palladium

Die Nominal-Zusammensetzung der untersuchten Proben im ternären System Mo-Ru-Pd sind mit den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchungen und der Elektronenstrahl-Mikroanalyse in Tab.18 dargestellt. Abb.23 zeigt einige repräsentative Gefügebilder dieses Systems. Die Abb.23a und 23e entsprechen Proben aus dem Zweiphasenfeld $\beta+\epsilon$; Abb.23b, c, d und g denjenigen aus den Dreiphasenfeldern $\beta+\sigma+\epsilon$ und $\alpha+\epsilon+L$ sowie Abb.23f und 23h denen aus den Zweiphasenfeldern $\epsilon+\alpha$ und $\epsilon+L$. Die dunklen, geätzten Phasen, die in den Abb.23a, b, c, d und e auftreten, sind die β -Phase mit hohem Mo-Anteil. Man sieht ferner in der β -Phase die bei der Abkühlung entstandenen hellen, nadelförmigen Ausscheidungen der ϵ -Phase. Die in allen Gefügebildern (Abb.23a bis 23h) vorhandene helle, ungeätzte Phase ist die ϵ -Phase. Die α -Phase ist die dunkle, angeätzte Phase, wie in den Gefügebildern Abb.23f und 23g gezeigt wird. Die mit L bezeichnete Phase entspricht der Phase mit hohem Pd-Anteil, die bei 1700°C flüssig war; sie läßt sich eindeutig als netzförmige Phase in Gefügebild Abb.23g sowie in Gefügebild Abb.23h an den Korngrenzen der ϵ -Phase identifizieren.

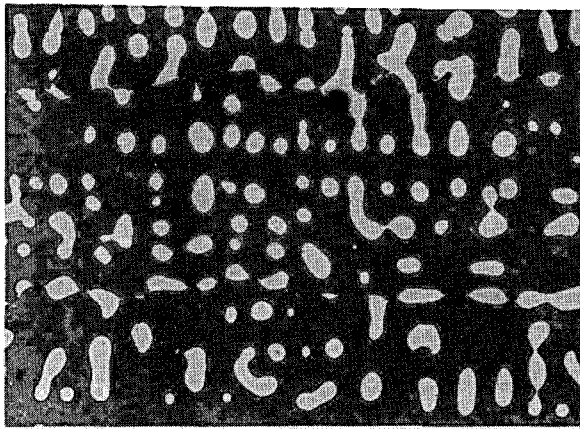
Das Ergebnis des untersuchten isothermen Schnitts im ternären System Mo-Ru-Pd ist in Abb.24 dargestellt. Das System Mo-Ru-Pd ist bei 1700°C durch einen vollständigen Mischkristall zwischen dem hexagonalen Ru und der im binären Randsystem Mo-Pd vorliegenden ϵ -Phase gekennzeichnet. Die Löslichkeit von Pd in Ru beträgt nach /77,78/ etwa 15 At.% Pd bei 1700°C . Die hexagonale ϵ -Phase tritt als Randphase in den binären Systemen Mo-Ru und Ru-Pd auf, aber auch als intermetallische Phase im binären System Mo-Pd in einem Konzentrationsbereich zwischen 51 und 53 At.% Pd /72,73/. Dementsprechend nimmt der Stabilitätsbereich der ϵ -Phase im ternären System Mo-Ru-Pd zu (Abb.24). Zwischen ϵ -Ru und der intermetallischen ϵ -Phase des binären Systems Mo-Pd besteht vollständige Mischbarkeit. Die σ -Phase wird auch im ternären System durch

Tab.18: Zusammensetzung und Gitterkonstanten im System Mo-Ru-Pd.

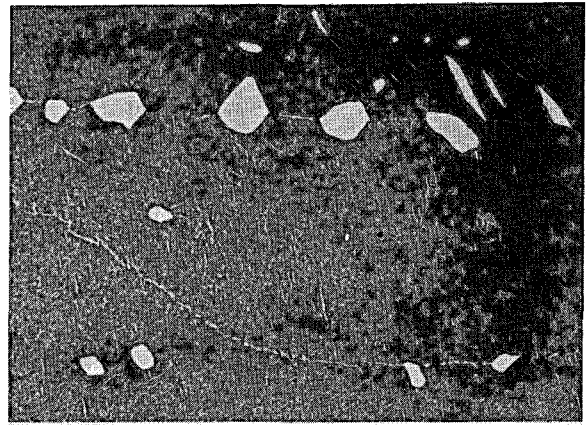
Nominal-Zusammensetzung in At.%			Phase	Gitterkonstanten in pm			Gemessene Zusammensetzung in At.%		
Mo	Ru	Pd		a	c	c/a	Mo	Ru	Pd
10	75	15	ε	272.3	432.4	1.588	-	-	-
10	63	27	ε	272.7	433.1	1.588	-	-	-
15	30	55	ε	274.3	439.1	1.601	19.8	46.7	33.5
			α	387.7	-	-	12.8	10.4	76.8
20	20	60	ε	275.1	442.1	1.607	24.4	32.1	43.5
			α	388.8	-	-	24.0	12.8	63.2
			α _L (x)	-	-	-	15.6	11.4	73.0
25	25	50	ε	275.8	443.3	1.607	27.3	27.5	45.2
			α	388.1	-	-	-	-	-
25	35	40	ε	275.1	440.4	1.601	26.9	36.5	36.6
30	15	55	ε	276.4	444.1	1.607	-	-	-
			α	388.7	-	-	-	-	-
40	15	45	ε	277.1	444.4	1.604	40.6	15.7	43.7
45	38.5	16.5	ε	276.5	443.7	1.605	42.0	42.4	15.6
48.4	37.0	14.6	ε	276.3	444.4	1.608	46.7	37.6	15.7
			σ	957.1	495.9	0.518	-	-	-
48.5	25.5	26.0	ε	276.4	444.0	1.606	-	-	-
			σ	957.9	495.0	0.517	-	-	-
49.5	20.5	30.0	ε	276.9	444.5	1.606	-	-	-
			σ	956.7	494.6	0.517	-	-	-
50	5	45	ε	277.5	444.7	1.603	46.7	5.9	47.4
			β	313.8	-	-	-	-	-
55	10	35	ε	277.3	444.4	1.603	48.4	10.8	40.8
			β	313.8	-	-	80.9	8.8	10.3
58.5	16.5	25	ε	276.6	443.6	1.604	-	-	-
			β	313.7	-	-	-	-	-
			σ(+)	-	-	-	-	-	-
60.6	28.5	10.9	ε	276.8	443.6	1.603	48.6	35.9	15.5
			β	313.0	-	-	77.3	18.3	4.4
			σ	956.3	494.0	0.517	-	-	-
64.0	11.5	24.5	ε	276.9	443.8	1.603	-	-	-
			β	313.4	-	-	-	-	-
66.6	19.8	13.6	ε	276.3	442.5	1.605	49.7	26.5	23.8
			β	312.9	-	-	78.5	15.1	6.4
			σ	956.2	494.2	0.517	-	-	-
75.0	20.0	5.0	ε	276.5	443.6	1.604	-	-	-
			β	313.6	-	-	78.8	15.8	5.4
			σ(*)	961.2	493.5	0.513	-	-	-
77.5	10.4	12.1	ε	276.8	444.0	1.604	49.6	13.9	36.5
			β	313.8	-	-	80.4	10.0	9.6

(*) Werte aus zwei Beugungslinien berechnet; (+) nur eine Beugungslinie; (x) Schmelzphase bei 1700°C.

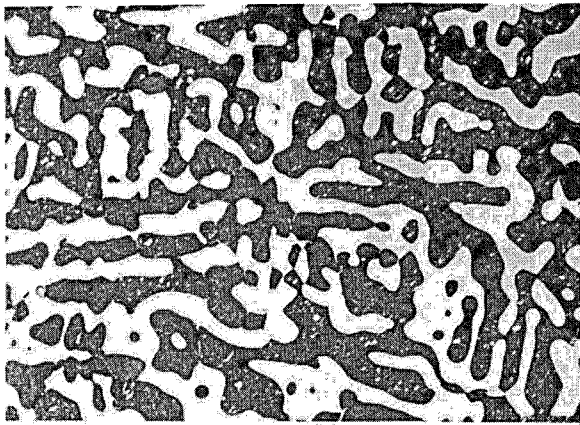
40µm



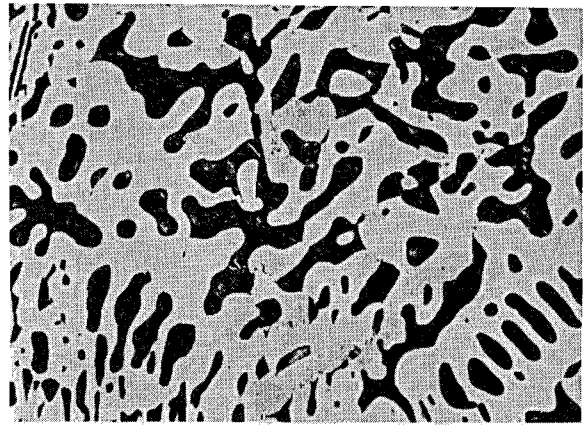
a - 77,5 Mo, 10,4 Ru, 12,1 Pd (at.%)



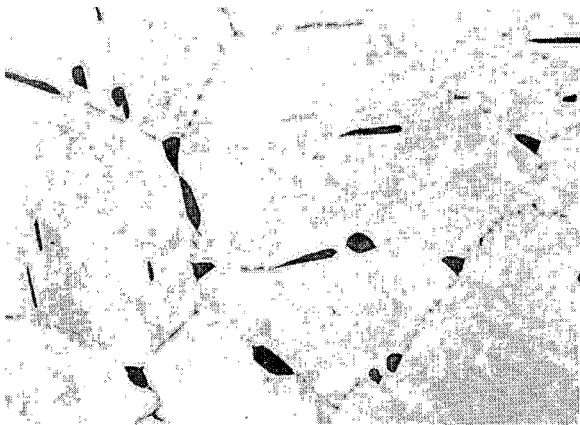
b - 75 Mo, 20 Ru, 5 Pd (at.%)



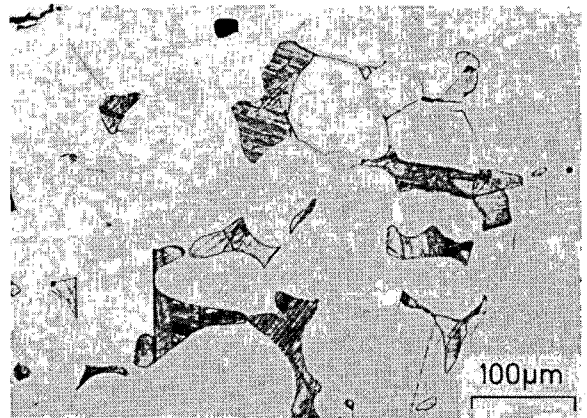
c - 66,6 Mo, 19,8 Ru, 13,6 Pd (at.%)



d - 60,6 Mo, 28,5 Ru, 10,9 Pd (at.%)



e - 50 Mo, 5 Ru, 45 Pd (at.%)

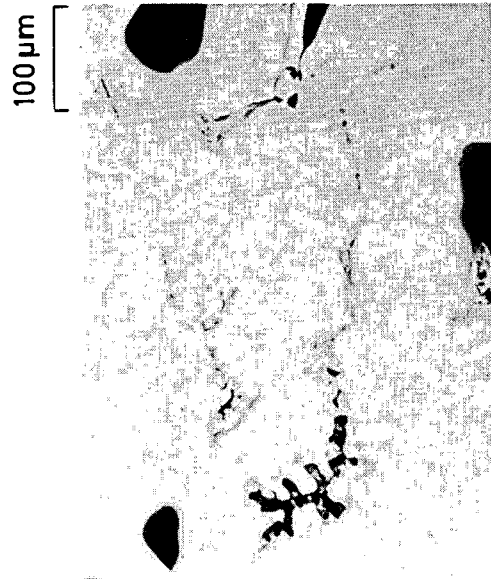


f - 25 Mo, 25 Ru, 50 Pd (at.%)

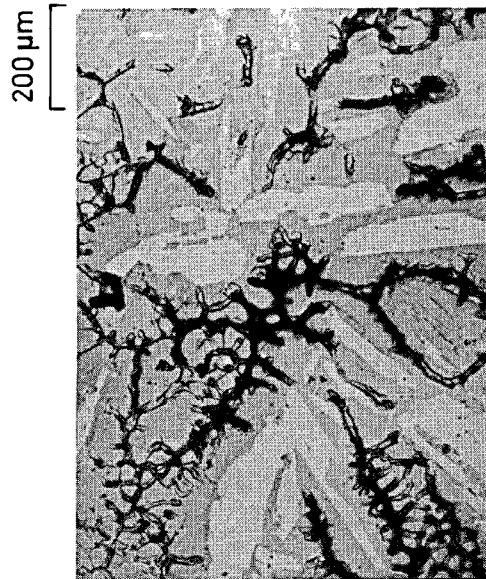
Abb.23: Lichtoptische Gefügebilder im System Mo-Ru-Pd.

Befund: (a) $\beta+\epsilon$, (b) $\beta+\epsilon$, (c) $\beta+\epsilon$, (d) $\epsilon+\beta$,

(e) $\epsilon+\beta$, (f) $\epsilon+\alpha$.



h - 15 Mo, 30 Ru, 55 Pd (at.%)



g - 20 Mo, 20 Ru, 60 Pd (at.%)

Fortsetzung der Abb.23: Lichtoptische Gefügebilder im System Mo-Ru-Pd. Befund: (g) $\epsilon+\alpha$ +Schmelze und (h) ϵ +Schmelze.

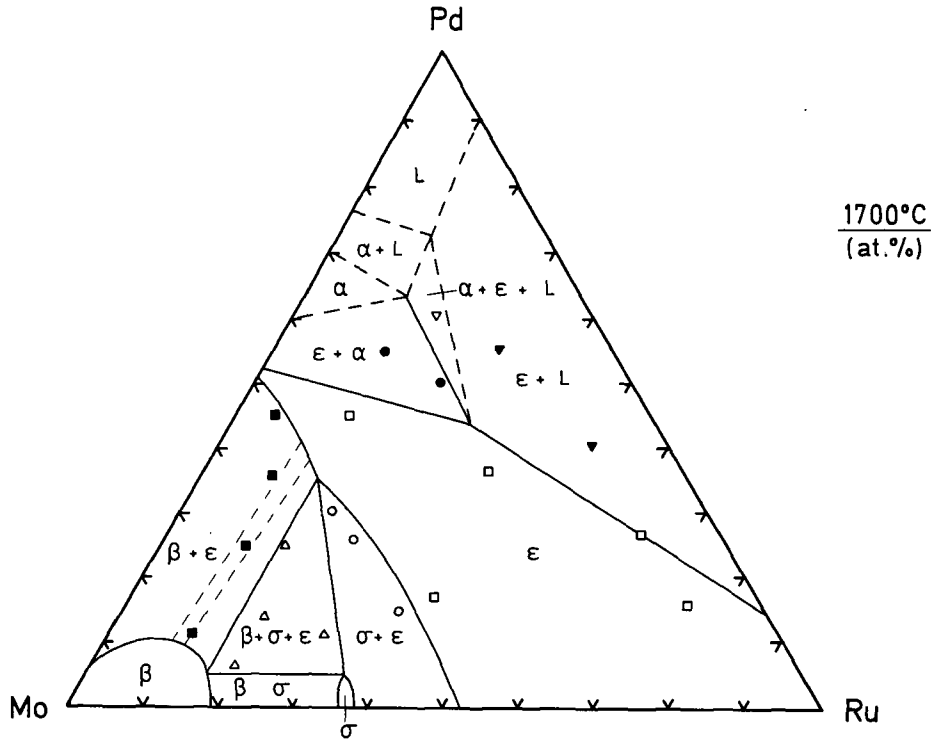


Abb.24: Isothermer Schnitt des Dreistoffsystems Mo-Ru-Pd bei 1700°C.

Zusatz von Pd stabilisiert. Im Zweiphasenfeld $\epsilon+\beta$ sind die mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde ermittelten Konoden eingezeichnet, aus denen sich der unerwartete Verlauf der Phasengrenzlinie zwischen β und $\beta+\epsilon$ ergibt. Der Bereich mit hohem Pd-Anteil wurde wegen der hohen Pd-Abdampfung nicht untersucht. Die Probe mit der Ausgangszusammensetzung 20 Mo, 20 Ru, 60 Pd (At.%), die nach 24 Stunden bei 1700°C eindeutig drei Phasen zeigt, nämlich ϵ , α und die netzförmige Schmelze (L-Phase; Abb.24g), wurde für die Bestimmung der Eckpunkte des Dreiphasenfelds verwendet. Während sich die Zusammensetzung der mit ϵ und α gekennzeichneten Eckpunkte des Dreiphasenfelds mit der Mikrosonde relativ genau bestimmen ließ, streuten die Meßwerte der L-Phase (netzförmige Phase im Gefüge) stark und sind daher als Mittelwert anzusehen.

4.1.5 Das ternäre System Molybdän-Rhodium-Palladium

In Tab.19 sind die Nominal-Zusammensetzung und die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen und der Elektronenstrahl-Mikrosonde der vorbereiteten Proben im ternären System Mo-Rh-Pd dargestellt. Abb.25 zeigt einige repräsentative Gefügebilder von Proben mit einer Konzentration aus den Zwei-

Tab.19: Zusammensetzung und Gitterkonstanten der Phasen im System Mo-Rh-Pd.

Nominal-Zusammensetzung in At.%			Phase	Gitterkonstante in pm			Gemessene Zusammen- setzung in At.%		
Mo	Rh	Pd		a	c	c/a	Mo	Rh	Pd
10	45	45	α	380.2			12.9	44.0	43.1
			$\alpha_L(x)$	385.6			8.8	23.1	68.1
20	30	50	α	380.1			20.0	31.7	48.2
			$\alpha_L(x)$	387.6			11.4	18.3	70.3
28	36	36	α	380.5			24.2	34.1	41.7
			ϵ	275.1	443.6	1.612	30.4	34.5	35.1
40	25	35	ϵ	276.3	443.6	1.605	-	-	-
60	5	35	ϵ	277.9	445.5	1.603	49.0	6.0	45.0
			β	314.8			90.0	2.4	7.6
75	5	20	ϵ	277.7	445.1	1.603	49.6	8.0	42.4
			β	314.6			89.3	3.2	7.5

phasenfeldern $\beta+\epsilon$, $\beta+\epsilon$ und $\alpha+L$. Die β -Phase mit hohem Mo-Anteil läßt sich nach selektiver Ätzung als dunkle Phase identifizieren, während sich die ϵ -Phase als ungeätzte Phase erhielt (Abb.25a und 25b). Die bei 1700°C stabile flüssige Phase mit hohem Pd-Anteil, hier L-Phase genannt, erscheint nach der Ätzung als netzförmige Phase (Abb.25c).

Der bestimmte isotherme Schnitt des ternären Systems Mo-Rh-Pd bei 1700°C ist in Abb.26 dargestellt. Die mit verschiedenen

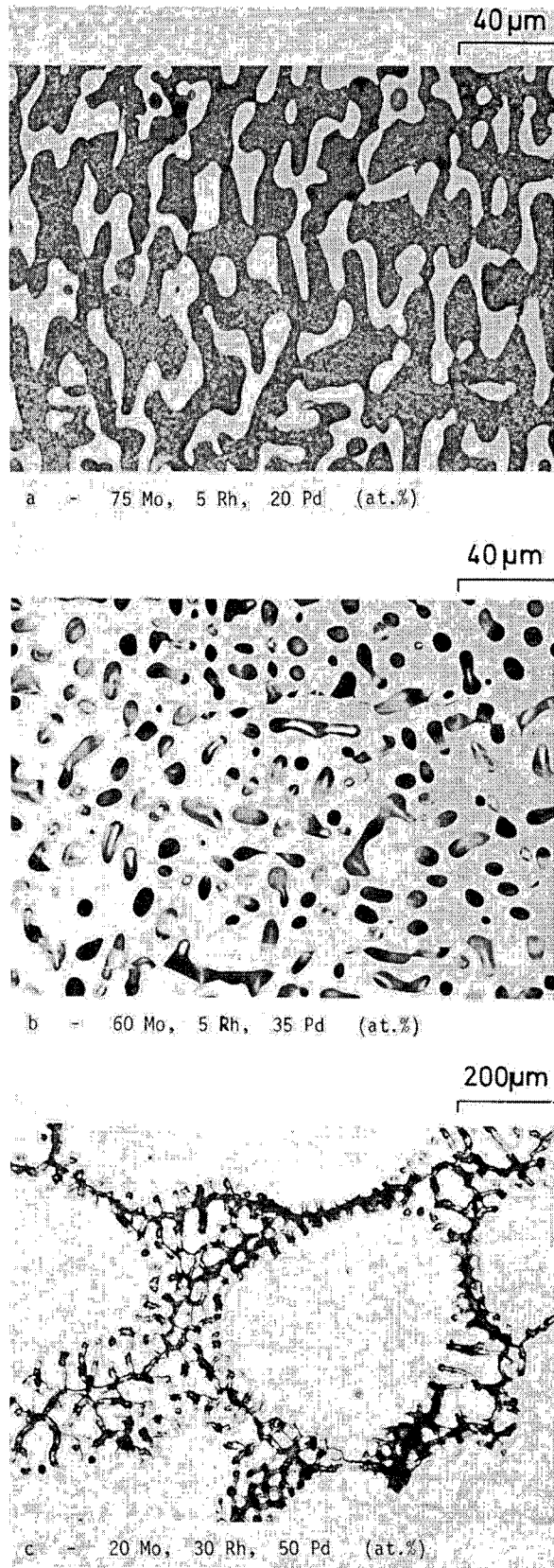


Abb.25: Lichtoptische Gefügebilder im System Mo-Rh-Pd.
Befund: (a) $\beta+\epsilon$, (b) $\epsilon+\beta$ und (c) α +Schmelze.

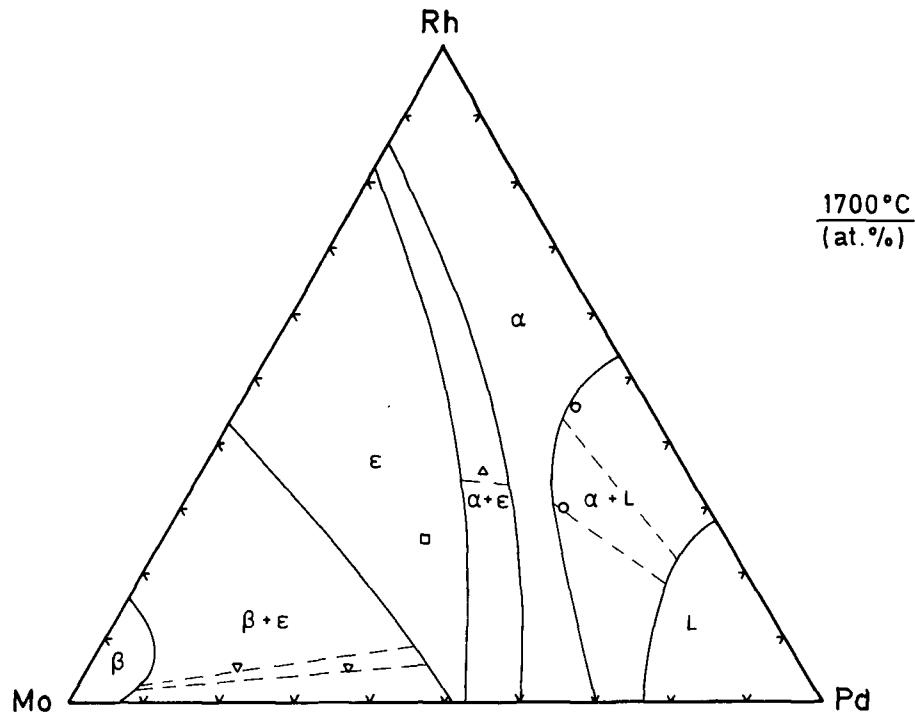


Abb.26: Isothermer Schnitt des Dreistoffsystems Mo-Rh-Pd bei 1700°C.

Symbolen markierten Punkte entsprechen der Ausgangszusammensetzung der vorbereiteten Proben. Die Konoden in den zwei-phasigen Proben sind gestrichelt eingezeichnet. Die im isothermen Schnitt angegebene Ausgangszusammensetzung von zwei Proben liegt wegen der Konzentrationsänderung während der Wärmebehandlung nicht auf den Konoden.

Die hexagonale ϵ -Phase tritt in diesem System nicht als Randphase auf, sondern nur als intermediäre Phase in den binären Randsystemen Mo-Rh zwischen 43 und 82 At.% Rh und Mo-Pd zwischen 51 und 53 At.% Pd. Zwischen den intermediären ϵ -Phasen in den binären Randsystemen Mo-Rh und Mo-Pd besteht vollständige Mischbarkeit (Abb.26). Die Existenz der intermediären hexagonalen ϵ -Phase in einem großen Konzentrationsbereich des ternären Systems ohne Ru-Zusatz zeigt übrigens die starke Stabilität dieser Phase. Zwischen Rh und der α -Phase des binären Randsystems Mo-Pd (etwa 60 bis 70 At.% Pd bei 1700°C) besteht vollständige Mischbarkeit.

4.1.6 Das ternäre System Ruthenium-Rhodium-Palladium

Die Nominal-Zusammensetzung der untersuchten Proben im ternären System Ru-Rh-Pd ist mit den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchungen und der Elektronenstrahl-Mikroanalyse in Tab.20 angegeben. In Abb.27 sind die Gefügebilder aus dem Einphasenfeld ϵ (Abb.27a) sowie aus den Zweiphasenfeldern $\epsilon+\alpha$ (Abb.27b) und $\alpha+L$ (Abb.27c) dargestellt.

Tab.20: Zusammensetzung und Gitterkonstanten der Phasen im System Ru-Rh-Pd.

Nominal-Zusammensetzung in At.%			Phase	Gitterkonstante in pm			Gemessene Zusammensetzung in At.%		
Ru	Rh	Pd		a	c	c/a	Ru	Rh	Pd
70	15	15	ϵ	270.7	429.7	1.587	75.2	13.9	10.9
60	10	30	ϵ	271.0	429.7	1.585	-	-	-
			α	387.9					
55.0	22.5	22.5	ϵ	271.2	430.9	1.589	63.5	23.2	13.3
			α	384.1			38.0	21.9	40.1
55	10	35	ϵ	270.7	429.7	1.587	-	-	-
			α	387.9					
45	15	40	ϵ	271.0	431.1	1.590	67.6	21.3	11.1
			$\alpha_L(x)$	387.9			6.1	7.9	86.0
40	30	30	ϵ	271.2	430.0	1.585	52.1	37.1	10.8
			α	383.1			37.6	29.2	33.2
40	15	45	ϵ	271.2	431.6	1.591	65.5	21.6	12.9
			$\alpha_L(x)$	387.9			7.2	8.5	84.3
30	35	35	α	382.3			28.2	35.6	36.2
25	30	45	α	383.1			29.1	30.8	40.1
			$\alpha_L(x)$	-			7.6	12.0	80.4
20	40	40	α	383.1			22.4	40.4	37.2
			$\alpha_L(x)$	-			5.3	18.9	75.8

Abb.27a wurde unter polarisiertem Licht aufgenommen und zeigt in den Körnern der ϵ -Phase (Ruthenium-Mischkristall) eine zweite, plättchenförmige Phase (α -Phase), die während der Abkühlung der Probe ausgeschieden wurde. Abb.27b zeigt die dunkle, angeätzte α -Phase (Rhodium-Mischkristall) und die

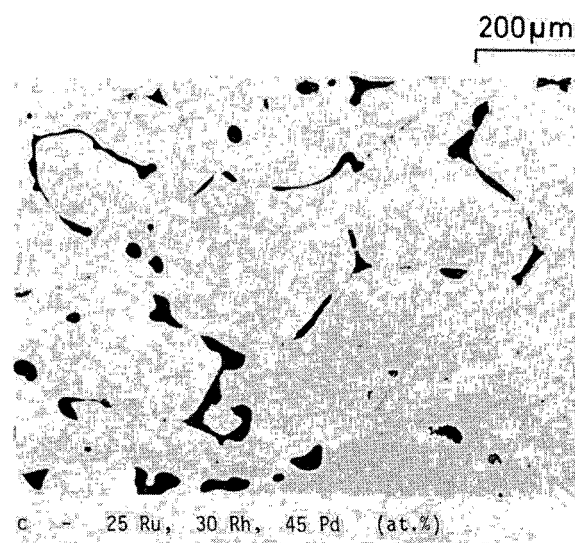
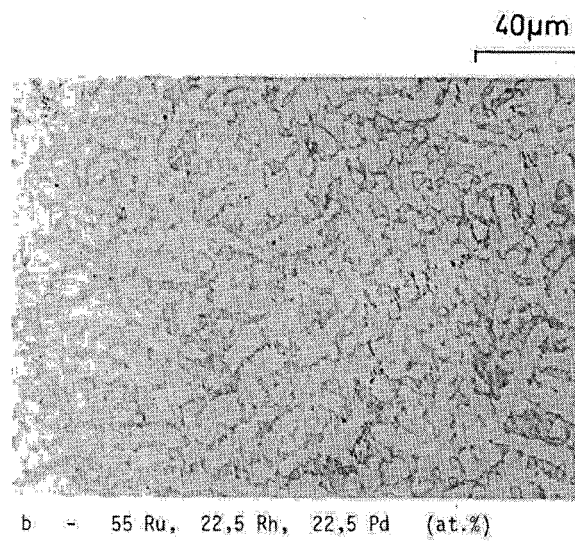
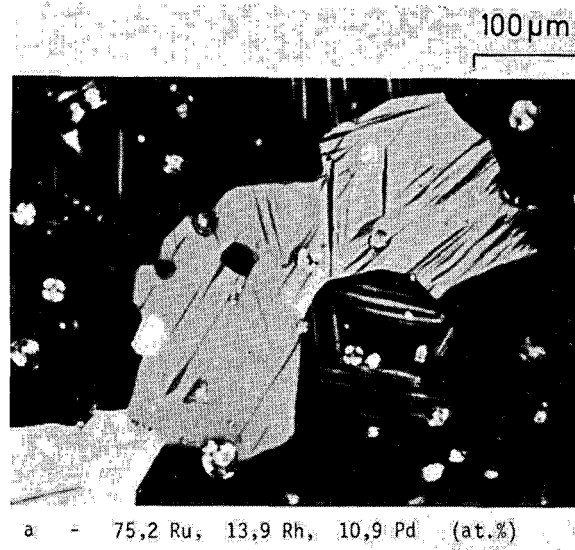


Abb.27: Lichtoptische Gefügebilder im System Ru-Rh-Pd.
Befund: (a) $\epsilon+\alpha$, (b) $\epsilon+\alpha$ und (c) α +Schmelze.

helle ϵ -Phase. Abb.27c zeigt die helle ϵ -Phase und die an den Korngrenzen angeätzte L-Phase, die bei 1700°C flüssig war.

Das Ergebnis des untersuchten isothermen Schnitts bei 1700°C im ternären System ist in Abb.28 dargestellt. Die mit ver-

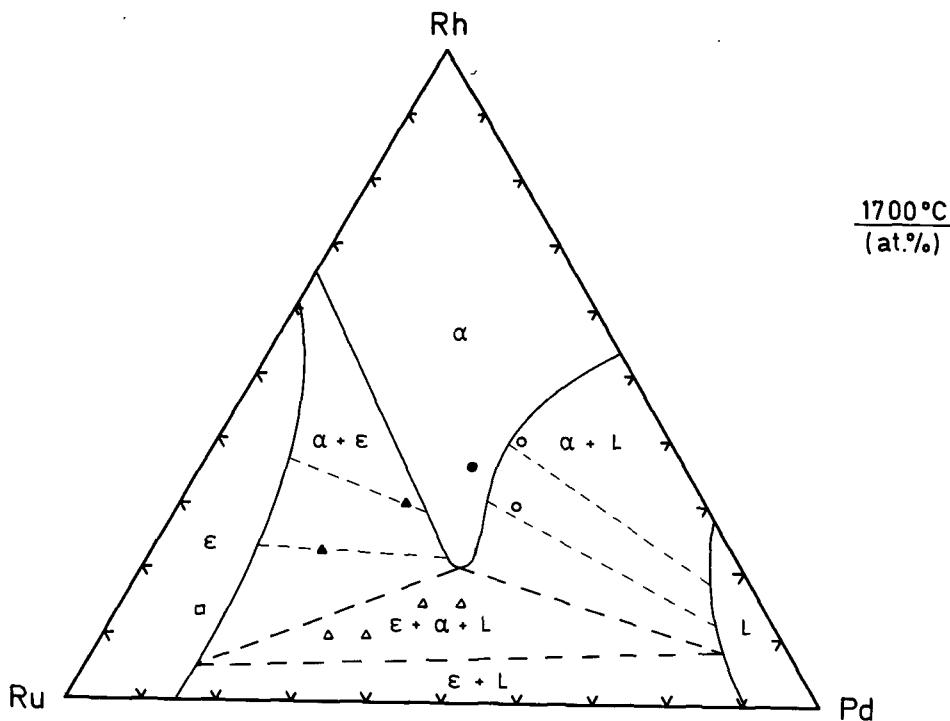


Abb.28: Isothermer Schnitt des Dreistoffsystems Ru-Rh-Pd bei 1700°C .

schiedenen Symbolen markierten Punkte entsprechen der Ausgangszusammensetzung bzw. der mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde gemessenen Zusammensetzung, wenn die Proben in den einphasigen Bereichen liegen. In den Zweiphasenfeldern $\alpha+\epsilon$ und $\alpha+L$ sind die mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde ermittelten Konoden eingezeichnet. Die Ausgangszusammensetzung von zwei Proben aus dem Zweiphasenfeld $\alpha+L$ liegt wegen der Konzentrationsänderung während der Glühung nicht mehr auf den Konoden. Die Zusammensetzung der Eckpunkte des Dreiphasenfeldes $\epsilon+\alpha+L$ konnte wegen der starken Änderung der mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde gemessenen Zusammen-

setzung nicht genau bestimmt werden. Das Phasenfeld ist deshalb nur gestrichelt dargestellt. Der Stabilitätsbereich der α -Phase (Rhodium-Mischkristall) wird durch Zusatz von Ru und Pd vergrößert, α -Rh kann bei 1700°C bis zu 80 At.% $\text{Ru}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ ohne Änderung der kfz. Struktur lösen.

4.1.7 Das quaternäre System Molybdän-Ruthenium-Rhodium-Palladium

Das Ergebnis der vier isothermen Schnitte in den ternären Systemen Mo-Ru-Rh, Mo-Ru-Pd, Mo-Rh-Pd und Ru-Rh-Pd bei 1700°C ist in Abb.29 dargestellt. Sie stellen die Oberfläche eines aufgeklappten Tetraeders dar, durch das ein Vierkomponentensystem repräsentiert werden kann.

In dieser Arbeit wurde zur Beschreibung der Phasenräume im quaternären System zusätzlich ein pseudoternärer Schnitt im quaternären System Mo-Ru-Rh-Pd bei 1700°C untersucht, und zwar die Ebene Mo-Ru-($\text{Rh}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$), wie in Abb.30 dargestellt ist. Alle Proben dieses Systems wurden mit einem konstanten Mol-Verhältnis $\text{Rh/Pd} = 1$ vorbereitet. Die Nominal-Zusammensetzung der untersuchten Proben und das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen sowie der Elektronenstrahl-Mikroanalyse sind in Tab.21 dargestellt. Abb.31 zeigt einige repräsentative Gefügebilder des quaternären Systems. Die Gefügebilder in Abb.31a und 31b entsprechen Proben aus dem Zweiphasenfeld $\beta+\epsilon$; die Gefügebilder in Abb.31c, d, g, h und i entsprechen Proben aus dem Dreiphasenfeld $\beta+\sigma+\epsilon$; die Gefügebilder in Abb.31e und f entsprechen Proben aus dem Zweiphasenfeld $\sigma+\epsilon$ und die Gefügebilder in Abb.31j, k und l entsprechen Proben aus dem Zweiphasenfeld $\alpha+\epsilon$. In der dunklen, angeätzten β -Phase (Molybdän-Mischkristall) werden die fein verteilten, hellen Ausscheidungen der ϵ -Phase beobachtet, die sich während der Abkühlung der Proben ausgeschieden haben (Abb.31a, 31b, 31c, 31d, 31g und 31f). Die helle Phase, die in allen Gefügebildern erscheint, ist die ϵ -Phase. Die σ -Phase läßt sich nach der chemischen Ätzung als dunkle Phase

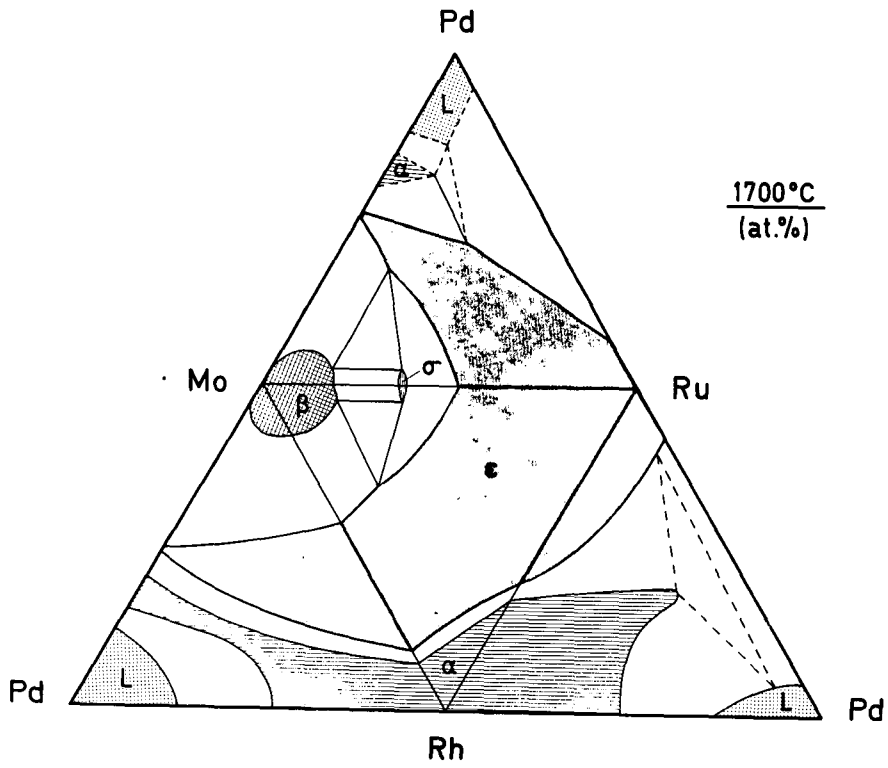


Abb.29: Isotherme Schnitte in den ternären Randsystemen des Vierstoffsystems Mo-Ru-Rh-Pd.

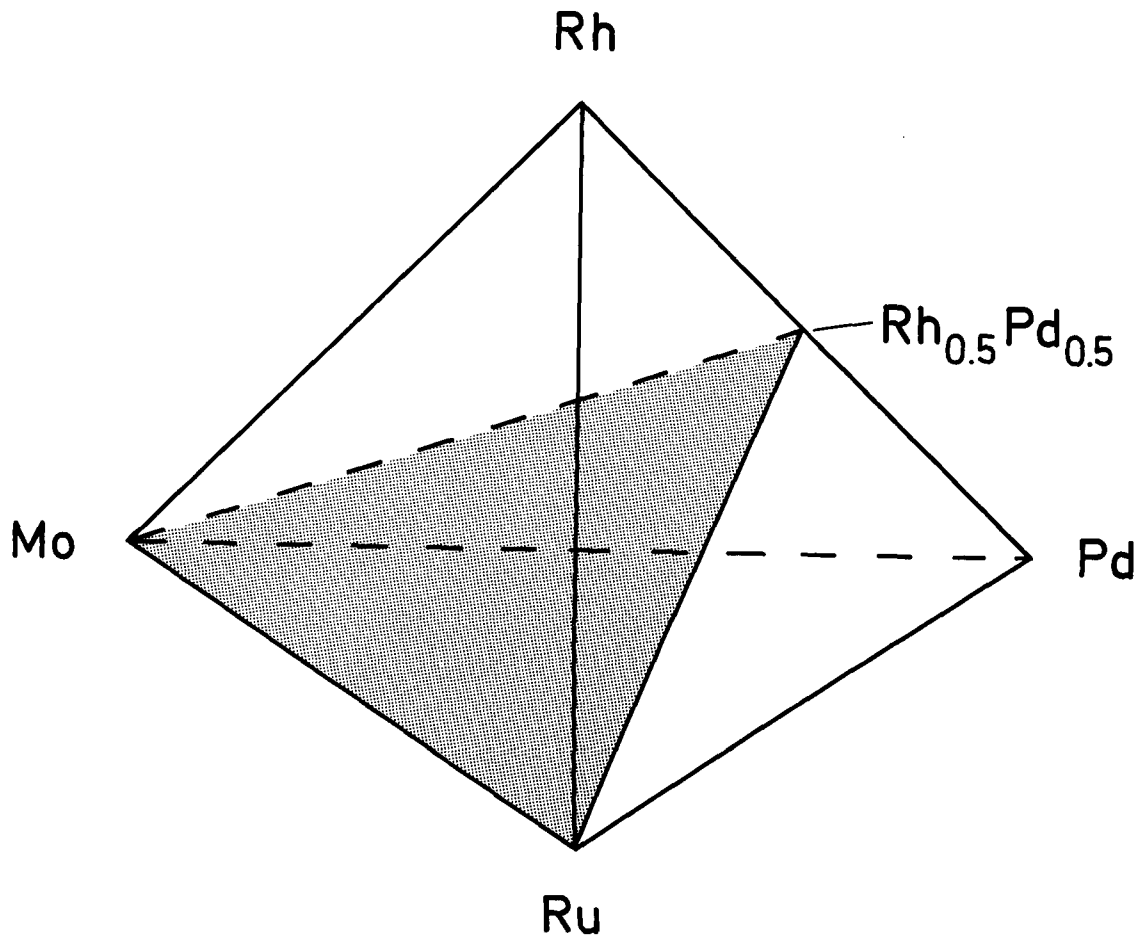


Abb.30: Lage des pseudoternären Schnitts Mo-Ru-Rh_{0,5}Pd_{0,5} im Vierstoffsystem Mo-Ru-Rh-Pd.

Tab.21: Zusammensetzung und Gitterkonstanten im System Mo-Ru-Rh-Pd.

Nominal-Zusammensetzung in At.%				Phase	Gitterkonstanten in pm			Gemessene Zusammensetzung in At.%			
Mo	Ru	Rh	Pd		a	c	c/a	Mo	Ru	Rh	Pd
5	60	17.5	17.5	ε	271.6	432.4	1.592	-	-	-	-
				α	385.7						
10	63	13.5	13.5	ε	272.2	432.6	1.590	9.5	64.1	14.9	11.5
10	70	10	10	ε	272.2	432.2	1.588	-	-	-	-
10	30	30	30	ε	272.3	434.7	1.596	-	-	-	-
10	20	35	35	α	384.8			-	-	-	-
15	40	22.5	22.5	ε	273.3	436.3	1.596	-	-	-	-
				α	385.9			-	-	-	-
15	50	17.5	17.5	ε	273.4	435.9	1.594	-	-	-	-
15	10	37.5	37.5	α	385.5			13.5	9.5	35.1	41.9
20	20	30	30	ε	273.8	438.7	1.602	-	-	-	-
				α	385.4			-	-	-	-
20	50	15	15	ε	273.8	436.0	1.592	-	-	-	-
20	56	12	12	ε	273.0	433.7	1.589	20.6	55.6	13.1	10.7
25	5	35	35	ε	275.1	439.7	1.598	-	-	-	-
				α	385.5			-	-	-	-
25	35	20	20	ε	274.3	437.9	1.596	-	-	-	-
25	25	25	25	ε	274.4	439.1	1.600	-	-	-	-
30	40	15	15	ε	274.8	439.0	1.597	27.9	41.2	15.4	15.5
30	10	30	30	ε	275.5	443.0	1.611	29.0	10.0	29.5	31.5
30	49	10.5	10.5	ε	274.7	435.5	1.593	29.2	49.0	10.4	11.4
35	35	15	15	ε	275.6	442.5	1.606	-	-	-	-
35	5	30	30	ε	275.7	442.5	1.605	-	-	-	-
40	42	9	9	ε	275.3	442.1	1.606	38.0	44.0	9.4	8.6
40	20	20	20	ε	276.0	443.2	1.606	42.3	20.3	19.7	17.7
45	45	5	5	ε	275.5	442.6	1.606	43.1	47.0	5.4	4.5
45	38.5	8.25	8.25	ε	275.6	443.2	1.608	43.6	39.4	9.0	8.0
45	5	25	25	ε	276.7	445.6	1.610	44.6	5.2	24.2	25.7
48.6	36.0	7.7	7.7	ε	276.5	444.9	1.609	-	-	-	-
				σ	957.1	494.2	0.516	-	-	-	-
48.5	31.5	10.0	10.0	ε	276.4	445.2	1.611	-	-	-	-
				σ	956.0	493.9	0.517	-	-	-	-
50	10	20	20	ε	276.4	444.4	1.608	49.9	10.1	19.3	20.7
50	40	5	5	ε	276.3	444.4	1.608	46.6	42.7	6.1	4.6
				σ	956.0	494.7	0.517	-	-	-	-
50	20	15	15	ε	276.4	443.9	1.606	-	-	-	-

Fortsetzung der Tab.21

Nominal-Zusammensetzung in At.%				Phase	Gitterkonstanten in pm			Gemessene Zusammen- setzung in At.%			
Mo	Ru	Rh	Pd		a	c	c/a	Mo	Ru	Rh	Pd
54	21	12.5	12.5	ε	276.7	444.1	1.605	51.6	20.6	13.8	14.0
				β	313.6			75.5	14.2	6.0	4.3
				σ +				-	-	-	-
55	40	2.5	2.5	ε	275.8	443.9	1.609	-	-	-	-
				σ	956.0	494.1	0.517	-	-	-	-
55	31.6	6.7	6.7	ε	276.4	443.0	1.603	52.2	29.8	9.8	8.2
				β	313.0			76.2	18.3	2.7	2.8
				σ	956.6	493.8	0.516	-	-	-	-
55	10	17.5	17.5	ε	277.3	445.1	1.605	-	-	-	-
				β	314.5						
60	35	2.5	2.5	ε	276.4	442.6	1.601	48.0	43.9	4.2	3.9
				σ	956.3	494.3	0.517	61.1	34.5	2.7	1.7
60	28	6	6	ε	276.3	443.8	1.606	-	-	-	-
				β	313.6			-	-	-	-
				σ	957.7	494.6	0.516	-	-	-	-
60	5	17.5	17.5	ε	277.6	445.5	1.605	-	-	-	-
				β	314.1			-	-	-	-
63	32	2.5	2.5	ε	276.0	442.4	1.603	-	-	-	-
				β	313.4			-	-	-	-
				σ	954.7	495.4	0.519	-	-	-	-
65	20	7.5	7.5	ε	276.1	443.2	1.605	51.6	25.8	13.6	9.0
				β	313.4			72.7	18.9	5.9	2.5
				σ	957.3	495.1	0.517	-	-	-	-
65	10	12.5	12.5	ε	276.4	443.5	1.605	52.8	13.9	19.9	12.3
				β	313.7			80.8	8.2	7.2	3.8
70	21	4.5	4.5	ε	276.0	443.1	1.605	-	-	-	-
				β	313.3			-	-	-	-
				σ*	959.3	497.8	0.519	-	-	-	-
70	15	7.5	7.5	ε	276.2	443.2	1.605	-	-	-	-
				β	313.4			-	-	-	-
70	10	10	10	ε	276.9	445.6	1.609	52.5	13.6	16.8	17.1
				β	313.8			80.4	8.8	6.3	4.5
70	5	12.5	12.5	ε	277.0	446.6	1.612	-	-	-	-
				β	313.9			-	-	-	-
73	20	3.5	3.5	ε	275.9	444.0	1.609	-	-	-	-
				β	313.3			-	-	-	-
73	15	6	6	ε	276.4	445.2	1.611	-	-	-	-
				β	313.4			-	-	-	-
73	7	10	10	ε	276.4	445.8	1.613	-	-	-	-
				β	313.8			-	-	-	-

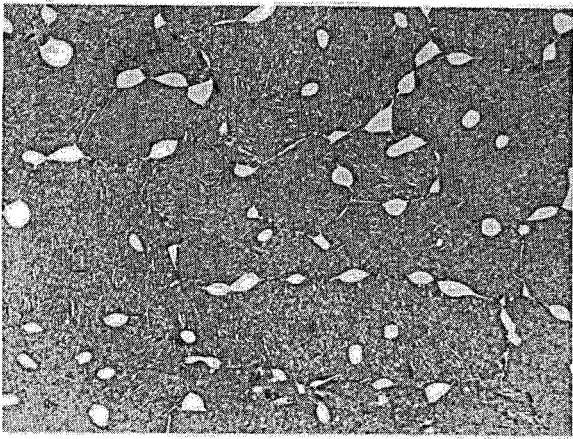
Fortsetzung der Tab.21

Nominal-Zusammensetzung in At.%				Phase	Gitterkonstanten in pm			Gemessene Zusammen- setzung in At.%			
Mo	Ru	Rh	Pd		a	c	c/a	Mo	Ru	Rh	Pd
75	20	2.5	2.5	ε	276.3	444.0	1.607	-	-	-	-
				β	313.8			-	-	-	-
				σ +				-	-	-	-
75	15	5	5	ε	275.9	443.9	1.609	-	-	-	-
				β	313.7			-	-	-	-
75	10	7.5	7.5	ε	276.8	443.8	1.603	-	-	-	-
				β	313.5			-	-	-	-
75	5	10	10	ε	276.3	444.1	1.607	52.1	6.8	18.7	22.4
				β	313.9			80.1	4.7	8.4	6.8
80	10	5	5	ε	276.9	444.6	1.606	-	-	-	-
				β	313.8			-	-	-	-
80	14	3	3	β	313.0			-	-	-	-
85	10	2.5	2.5	β	313.5			-	-	-	-
85	5	5	5	β	313.7			-	-	-	-

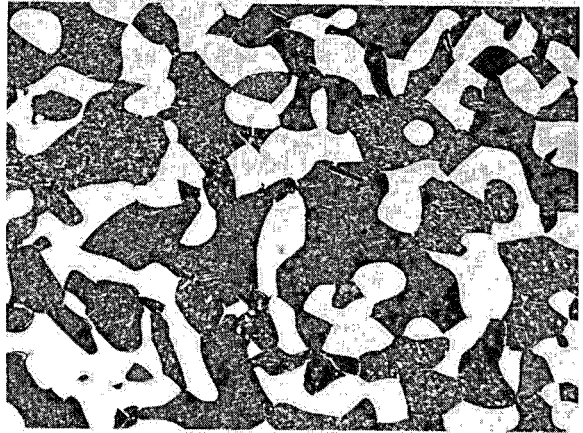
* Werte aus zwei Beugungslinien berechnet

+ nur eine Beugungslinie

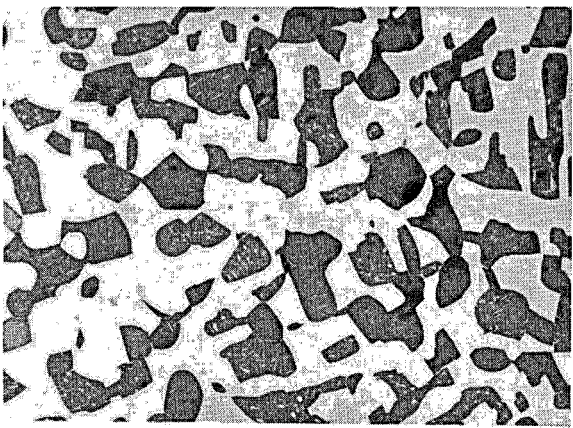
40µm



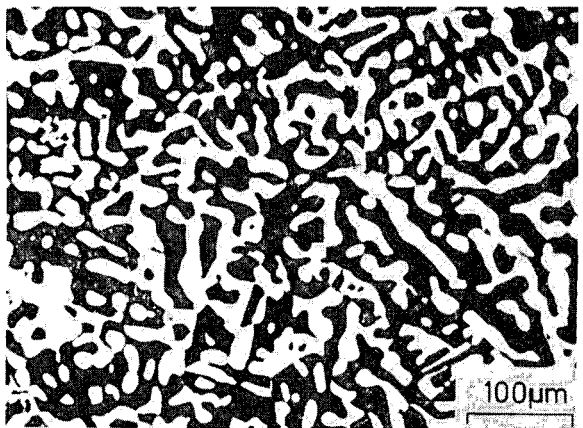
a - 80 Mo, 10 Ru, 5 Rh, 5 Pd (at.%)



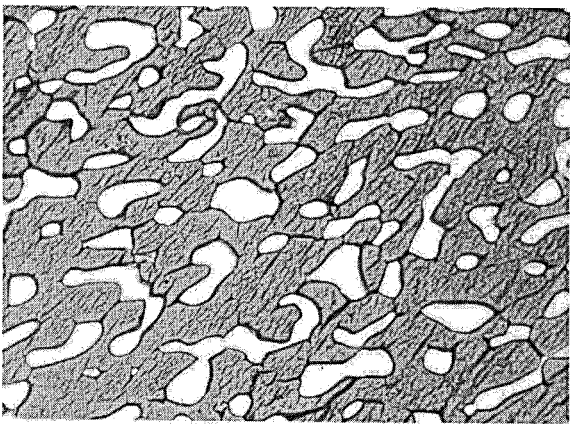
b - 70 Mo, 10 Ru, 10 Rh, 10 Pd (at.%)



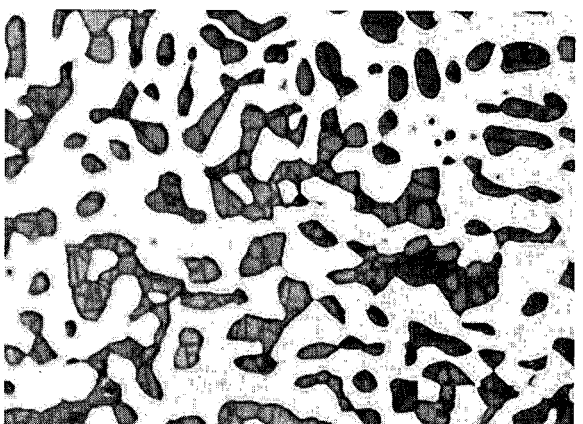
c - 65 Mo, 20 Ru, 7,5 Rh, 7,5 Pd (at.%)



d - 63 Mo, 32 Ru, 2,5 Rh, 2,5 Pd (at.%)



e - 60 Mo, 35 Ru, 2,5 Rh, 2,5 Pd (at.%)

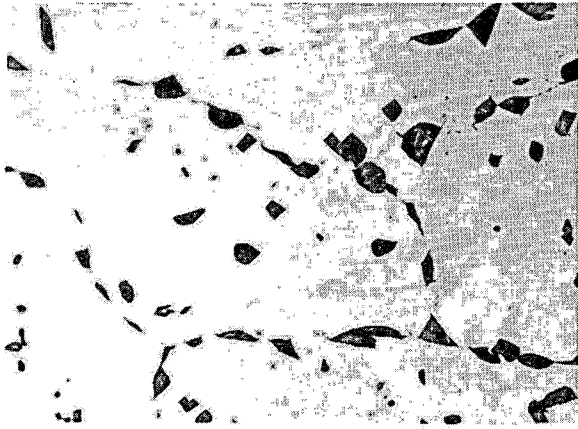


f - 55 Mo, 40 Ru, 2,5 Rh, 2,5 Pd (at.%)

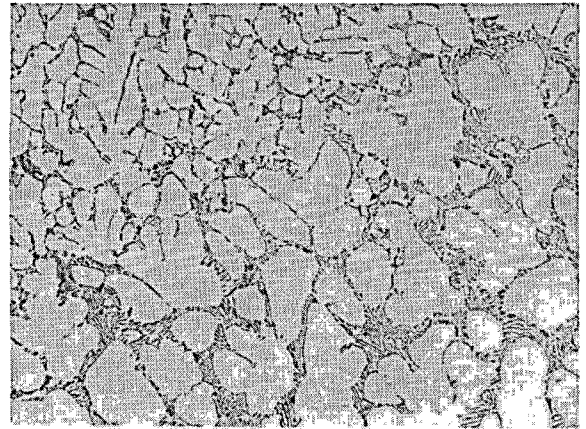
Abb.31: Lichtoptische Gefügebilder im System Mo-Ru-Rh-Pd.

Befund: (a) $\beta+\epsilon$, (b) $\beta+\epsilon$, (c) $\beta+\epsilon$, (d) $\beta+\epsilon$, (e) $\sigma+\epsilon$
und (f) $\epsilon+\sigma$.

40µm



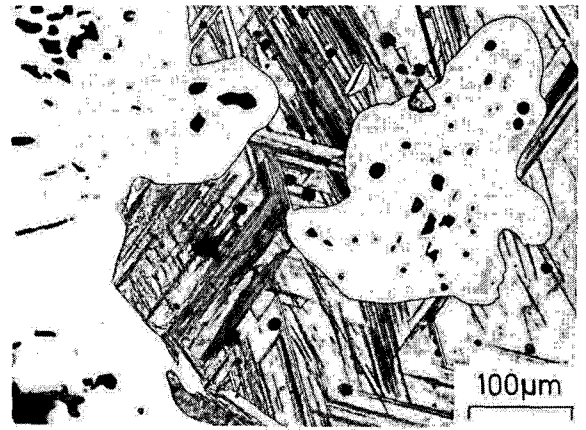
g - 55 Mo, 31,6 Ru, 6,7 Rh, 6,7 Pd (at.%)



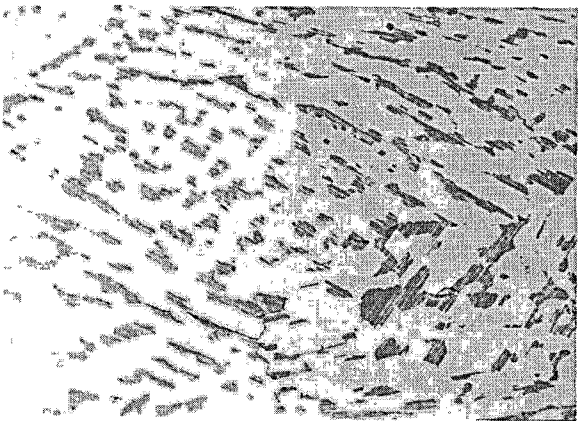
h - 55 Mo, 31,6 Ru, 6,7 Rh, 6,7 Pd (at.%)



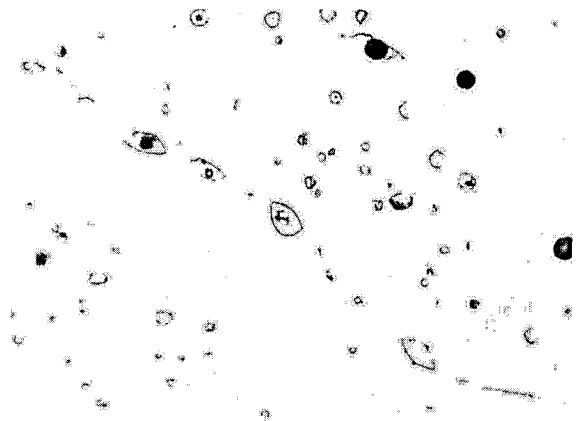
i - 54,0 Mo, 21,0 Ru, 12,5 Rh, 12,5 Pd (at.%)



j - 25,0 Mo, 5,0 Ru, 35,0 Rh, 35,0 Pd (at.%)



k - 15,0 Mo, 40,0 Ru, 22,5 Rh, 22,5 Pd (at.%)



l - 5 Mo, 60 Ru, 17,5 Rh, 17,5 Pd (at.%)

Fortsetzung der Abb.31: Lichtoptische Gefügebilder im System Mo-Ru-Rh-Pd. Befund: (g) $\beta+\epsilon$, (h) $\epsilon+\beta$, (i) $\epsilon+\beta$, (j) $\epsilon+\alpha$, (k) $\epsilon+\alpha$, und (l) $\epsilon+\alpha$.

identifizieren (Abb.31e und 31f). Sie konnte bei der metallographischen Untersuchung der Proben aus dem Dreiphasenfeld $\beta+\sigma+\epsilon$ (Abb.31c, 31d, 31g und 31i) jedoch nicht nachgewiesen werden. Die α -Phase lässt sich als dunkle, angeätzte Phase in Abb.31j und 31k sowie als helle, angeätzte kreisförmige Ausscheidung an den Korngrenzen und innerhalb der Körner identifizieren. In der dunklen, angeätzten α -Phase (Rhodium-Palladium-Mischkristall) tritt Zwillingsbildung auf, die während der Glühung der Probe entstanden ist (Abb.31j und 31k). Einige Proben wurden vor der Glühung als Schmelzproben metallographisch analysiert. Abb.31h zeigt das Gefüge einer Schmelzprobe, das nach der Glühung bei 1700°C in Abb.31g dargestellt ist.

Das Ergebnis des untersuchten Schnitts des quaternären Systems in der Ebene $\text{Mo-Ru-(Rh}_{0,5}\text{Pd}_{0,5})$ bei 1700°C ist in Abb.32 dargestellt. Die mit verschiedenen Symbolen markierten Punkte sind die Ausgangszusammensetzung bzw. die mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde gemessene Zusammensetzung (s. Tab.21). Der

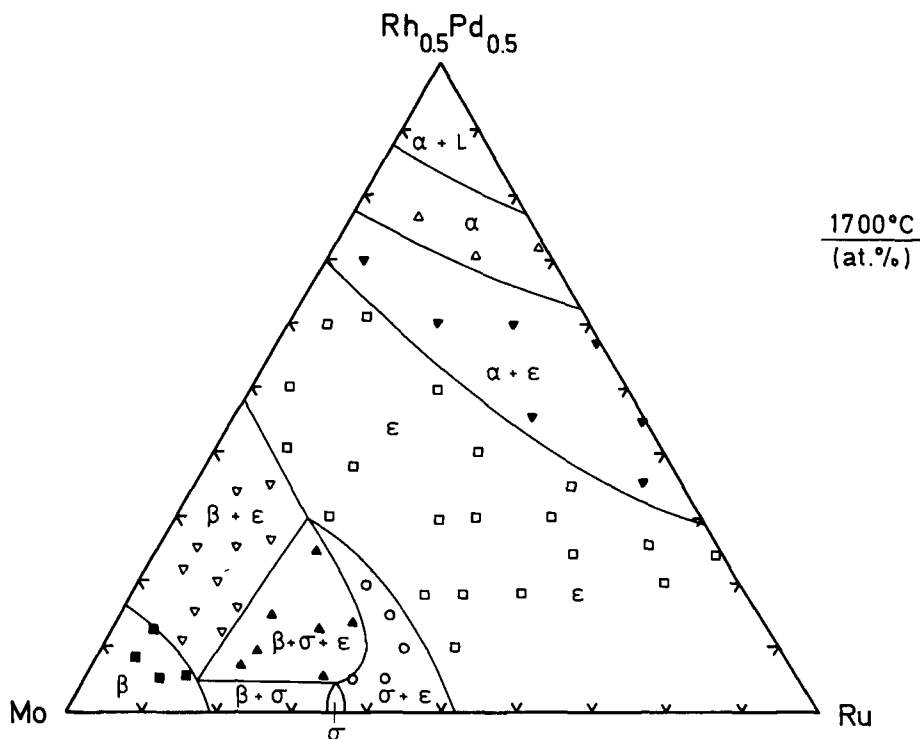


Abb.32: Isothermer Schnitt des pseudoternären Systems Mo-Ru- $\text{Rh}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ im quaternären System Mo-Ru-Rh-Pd.

Schnitt ist durch einen breiten Mischkristall zwischen dem hexagonalen Ru und der nachgewiesenen intermediären ϵ -(Mo-Rh_{0,5}Pd_{0,5})-Phase im ternären System Mo-Rh-Pd gekennzeichnet. Zwischen ϵ -Ru und der intermediären Phase ϵ -(Mo-Rh_{0,5}Pd_{0,5}) besteht vollständige Mischbarkeit. Die Abhängigkeit der Gitterkonstanten a und c der hexagonalen ϵ -Phase von der Zusammensetzung im Einphasenfeld ist in Abb.33 und 34 dargestellt. Die gestrichelten Linien entsprechen den Iso-Linien gleicher Gitterkonstante, die durch Interpolation der experimentellen Ergebnisse ermittelt wurden. Die nicht-lineare Zunahme der Gitterkonstanten a und c wird durch Mo-Zugabe stark beeinflusst. Das kann man besser aus der Tab.22 ersehen, in welcher der Einfluß der Zugabe der Elemente Mo, Rh und Pd zu Ru in den binären Randsystemen sowie der Elemente Rh und Pd zu Mo in den binären Systemen Mo-Rh und Mo-Pd auf die Änderung der Gitterkonstanten der ϵ -Phase dargestellt ist. Während der Einfluß bei Mo-Zugabe auf die Zunahme der Gitterkonstanten der ϵ -Phase sehr ausgeprägt ist, ist er bei Zugabe von Rh und Pd nicht nennenswert. Andererseits wird die Gitterkonstante c der ϵ -Phase bei Rh-Zugabe im Ru (s. Abb.13) sowie bei Zugabe von Rh und Pd im binären System Mo-Rh und Mo-Pd sehr beeinflusst. Das kann wahrscheinlich die nicht-lineare und sehr ausgeprägte Zunahme der Gitterkonstante c im quaternären System Mo-Ru-Rh-Pd (Abb.34) erklären. Die ϵ -Phase wird durch Zusatz von Mo, Rh und Pd dem idealen Verhältnis der hexagonal dicht gepackten Struktur ($c/a = 1,633$) nahekommen (s. Tab.22).

Die gleichzeitige Zugabe von Rh und Pd hat dasselbe Verhalten hinsichtlich der Stabilität der tetragonalen σ -Phase gezeigt, d.h. diese Elemente stabilisieren sowohl einzeln als auch gemeinsam die σ -Phase im System Mo-Ru. Aus Tab.21 ergibt sich die mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde bestimmte Zusammensetzung der σ -Phase in einer Probe, deren Nominal-Zusammensetzung 60 Mo, 35 Ru, 2,5 Rh, 2,5 Pd (At.%) beträgt. Die σ -Phase hat 2,7 At.% Rh und 1,7 At.% Pd gelöst.

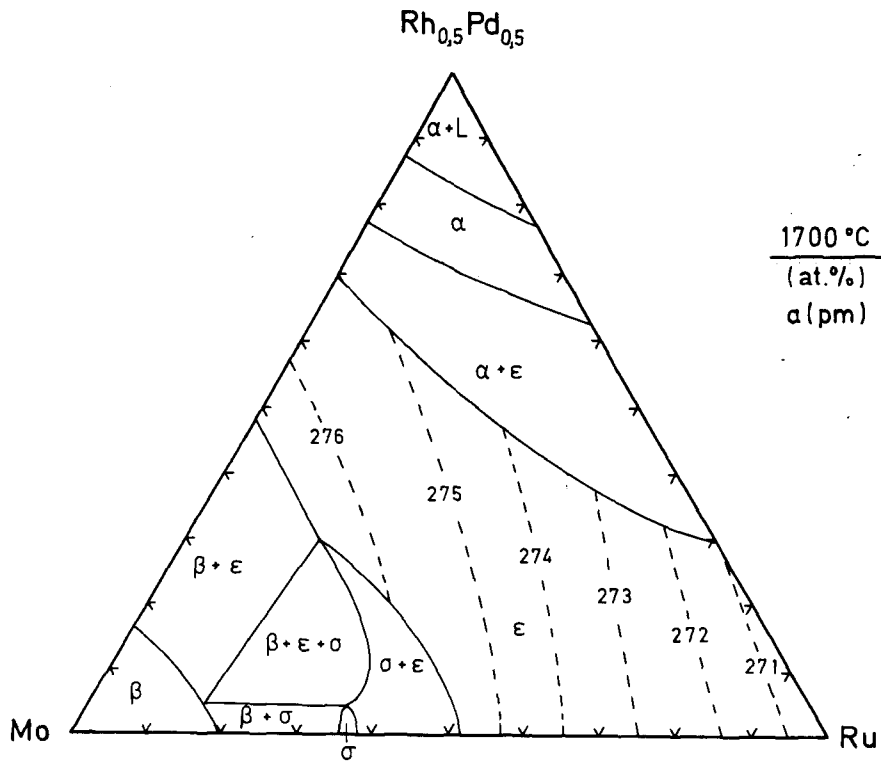


Abb.33: Isothermer Schnitt des pseudoternären Systems Mo-Ru- $Rh_{0,5}Pd_{0,5}$ mit Angabe der Gitterkonstante a im Bereich der hexagonalen ϵ -Phase.

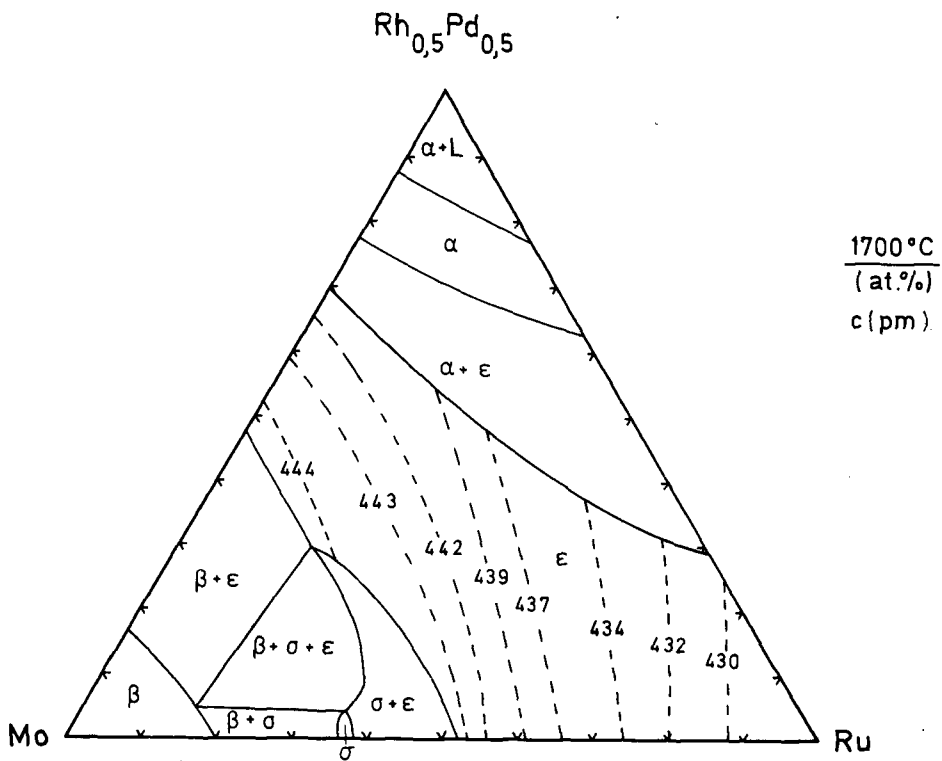


Abb.34: Isothermer Schnitt des pseudoternären Systems Mo-Ru- $Rh_{0,5}Pd_{0,5}$ mit Angabe der Gitterkonstante c im Bereich der hexagonalen ϵ -Phase.

Tab.22: Änderung der Gitterkonstanten a und c der hexagonalen ϵ -Phase in verschiedenen binären Systemen und Konzentrationsbereichen.

System	Konzentrationsbereich in At.%	Gitterkonstante a in pm	Gitterkonstante c in pm	c/a-Verhältnis	Literatur
Ru	100	270	428	1,585	s. Tab. 3
Mo-Ru	0-55 Mo	270-275,6	428-442,5	1,585-1,606	62
Ru-Rh	0-60 Rh	nur gering	428-432	1,585-1,600	s. Tab. 13
Ru-Pd	0-40 Pd	nur gering	nur gering	-	77,78
ϵ -(Mo-Rh)	43-82 Rh	272-276	435-446	1,599-1,616	68
ϵ -(Mo-Pd)	51-53 Pd	276-277	449-450	1,627	72, Tab. 15

Aus dem Phasendiagramm in Abb.32 kann man ersehen, daß das System nicht quasiternär ist, sondern pseudoternär, weil die Phasenregeln für das ternäre System nicht erfüllt sind, z.B. die Krümmung im $\beta+\sigma+\epsilon$ -Feld.

In Abb.35 sind die Ergebnisse der gemessenen Mikrohärtigkeit bei Raumtemperatur (Last 1N) von allen Proben des pseudoternären Systems dargestellt. Die markierten Punkte stellen die Zusammensetzung der untersuchten Proben mit dem dazugehörigen Härtewert dar, der als Mittelwert aus mindestens 20 Messungen

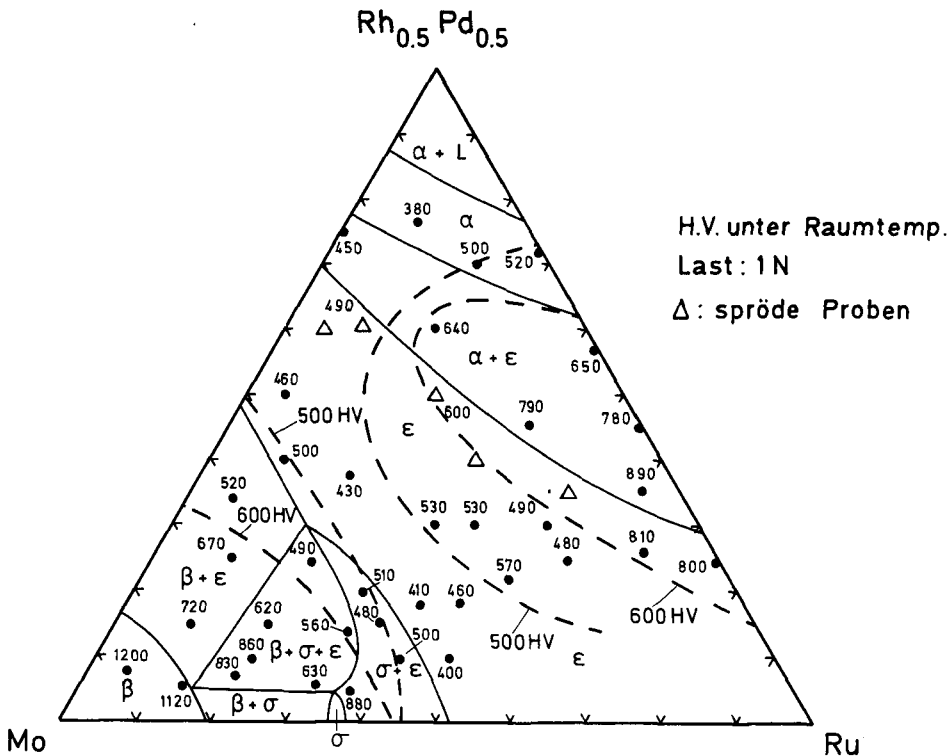


Abb.35: Isothermer Schnitt des pseudoternären Systems Mo-Ru- $Rh_{0,5}Pd_{0,5}$ mit Angabe der mittleren Vickershärte.

gebildet wurde. Die im isothermen Schnitt dargestellten Härteergebnisse wurden in drei Härtebereiche geteilt, also unterhalb 500 HV, zwischen 500 und 600 HV und oberhalb 600 HV (Abb.35). Die gestrichelten Linien entsprechen den Iso-Linien gleicher Härte, die durch Interpolation der experimentellen Ergebnisse der Härtemessung ermittelt wurden. Die Proben, deren Zusammensetzung in der Nähe der Phasengrenze $\epsilon/\epsilon+\alpha$

liegt und die mit kleinen Dreiecken markiert sind, waren spröde.

Mit Hilfe der Ergebnisse der hier untersuchten ternären Systeme Mo-Ru-Rh, Mo-Ru-Pd, Mo-Rh-Pd und Ru-Rh-Pd und des pseudoternären Schnitts Mo-Ru-(Rh_{0,5}Pd_{0,5}) werden zwei weitere pseudoternäre Schnitte des quaternären Systems in der Zusammensetzung Mo-Ru-(Rh_{0,75}Pd_{0,25}) und Mo-Ru-(Rh_{0,25}Pd_{0,75}) ohne experimentelle Untersuchung durch Interpolation vorgeschlagen. Sie sind in Abb.36 und Abb.37 dargestellt. Das quaternäre System Mo-Ru-Rh-Pd läßt sich durch das Auftreten von zwei ausgedehnten Einphasenräumen, den ε-Raum und den α-Raum, kennzeichnen (s. Abb.30, 32, 36 und 37). Das Auftreten der intermetallischen σ-Phase und der bei 1700°C beobach-

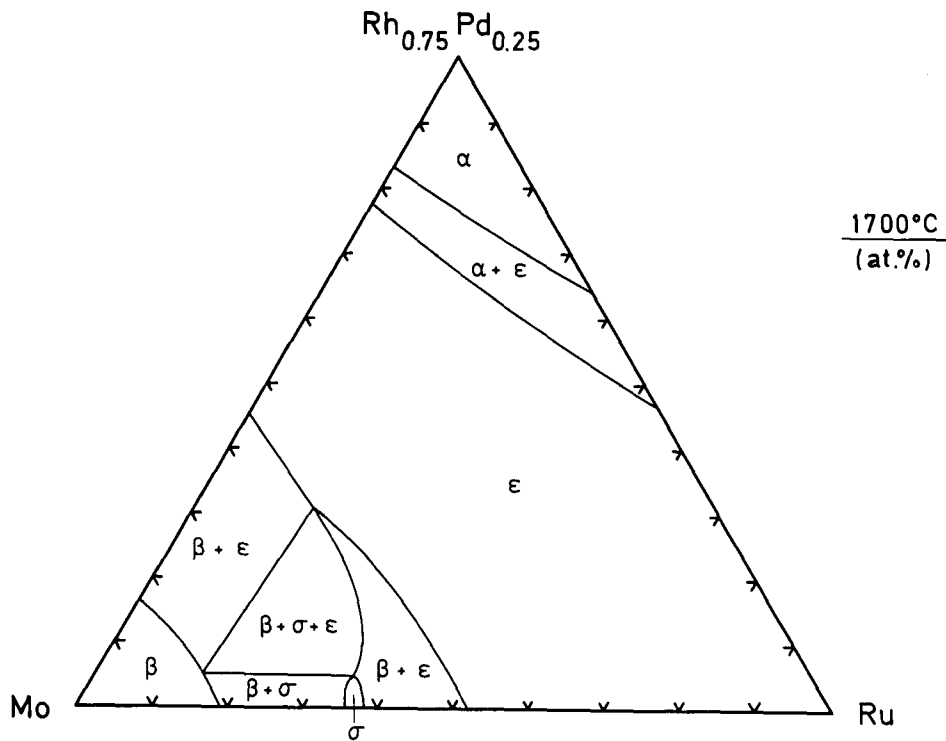


Abb.36: Isothermer Schnitt des pseudoternären Systems Mo-Ru-Rh_{0,75}Pd_{0,25} im quaternären System Mo-Ru-Rh-Pd.

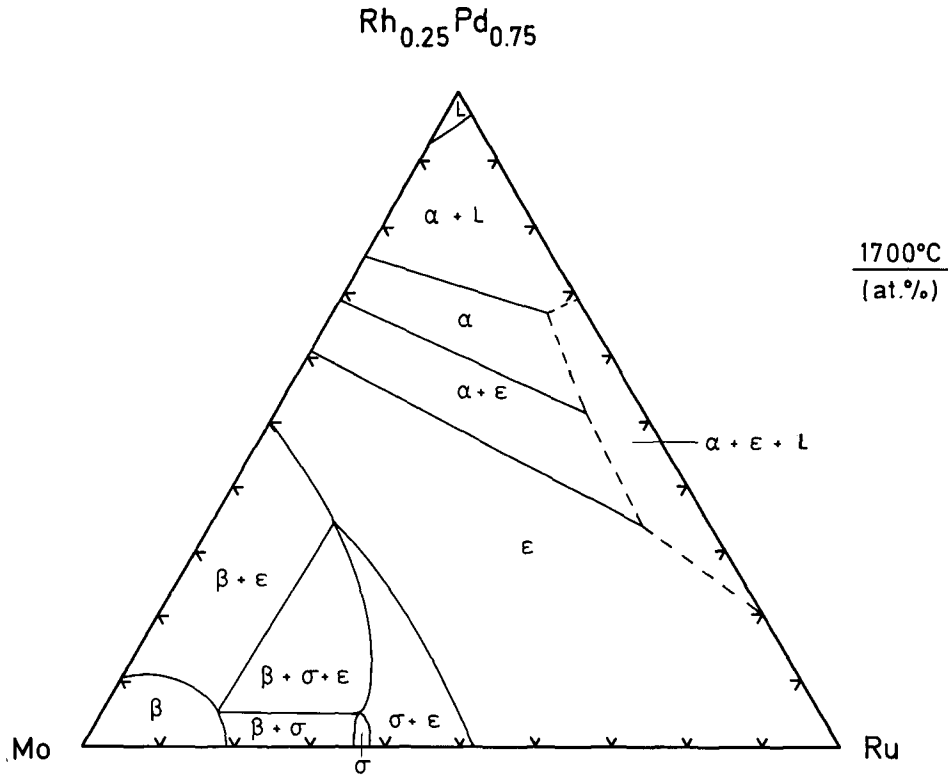


Abb.37: Isothermer Schnitt des pseudoternären Systems Mo-Ru- $Rh_{0,25}Pd_{0,75}$ im quaternären System Mo-Ru-Rh-Pd.

teten Pd-Schmelze führt zur Existenz von zwei prismatischen Dreiphasenräumen $\epsilon+\sigma+\beta$ und $\alpha+\epsilon+L$. Der α -Raum ist wegen der bei $1700^{\circ}C$ vorliegenden Pd-Schmelze abgeschnürt. Der β -Raum hat wegen der begrenzten Löslichkeit von Ru, Rh und Pd in Mo nur eine geringe Ausdehnung. Es existiert im quaternären System bei $1700^{\circ}C$ kein Vierphasenraum.

4.2 Das oxidische System $UO_2-ZrO_2-MoO_2-BaO$

Es wurden drei isotherme Schnitte im System $UO_2-ZrO_2-MoO_2-BaO$ bei $1700^{\circ}C$ untersucht, nämlich die Ebenen UO_2-ZrO_2-BaO , $BaUO_3-BaZrO_3-BaMoO_3$ und $MoO_2-BaUO_3-BaZrO_3$, die die wesentlichen Schnitte für die Analyse der keramischen Ausscheidungen in einem bestrahlten oxidischen Brennstoff sind. Sie sind in Abb.38 als schraffierte Flächen dargestellt.

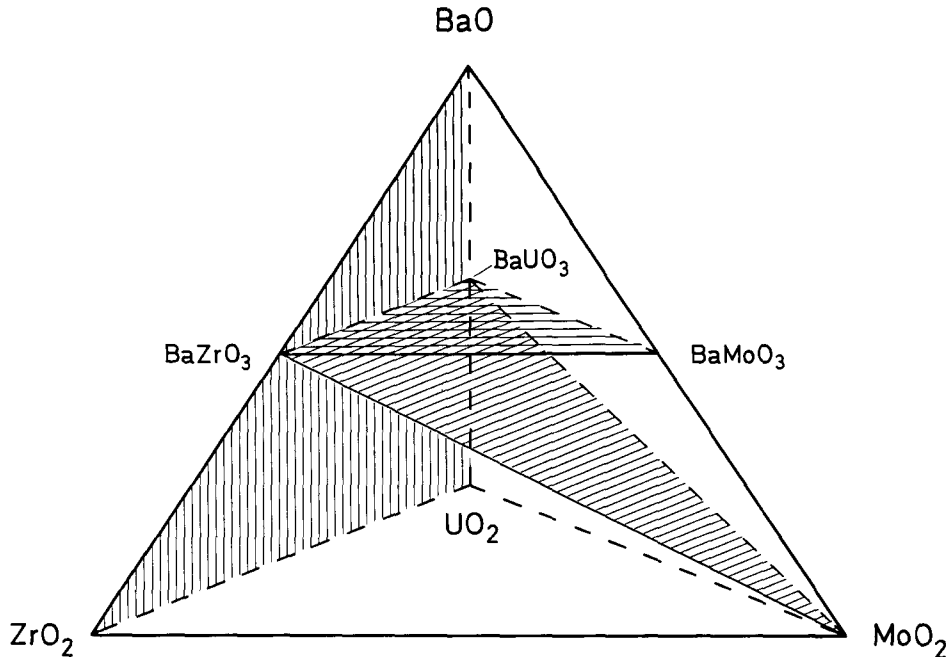


Abb.38: Untersuchte Schnittlagen im pseudo-quaternären System $UO_2-ZrO_2-MoO_2-BaO$.

4.2.1 Das System UO_2-ZrO_2-BaO

Es wurden zunächst einige Proben in den quasibinären Systemen UO_2-ZrO_2 , $BaO-UO_2$ und $BaO-ZrO_2$ bei $1700^{\circ}C$ untersucht. Die Nominal-Zusammensetzung und das Herstellungsverfahren der untersuchten Proben sind in Tab.23 dargestellt. Tab.24 zeigt die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen und der Elektronenstrahl-Mikroanalyse. Die mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde gemessene maximale Löslichkeit von ZrO_2 in UO_2 beträgt 51 Mol% ZrO_2 bei $1700^{\circ}C$; diejenige von UO_2 in ZrO_2 beträgt 21 Mol% UO_2 (s. Tab.24). Die in der Literatur vorliegenden Daten über die gegenseitige Löslichkeit von ZrO_2 und UO_2 /106-111/ wurden unter verschiedenen Bedingungen bestimmt. Die Übereinstimmung zwischen den veröffentlichten Werten ist besonders bei tiefen Temperaturen sehr schlecht. Es gibt in der Literatur keinen Hinweis über die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Sauerstoffpartialdruck, der während der Wärmebehandlung eingestellt wurde. Die Wär-

Tab.23: Probenherstellung für die oxidischen Systeme
U-Zr-O, U-Ba-O und Zr-Ba-O.

Probe	Ausgangsmaterial	Nominal-Zusammensetzung in Mol %	Wärmebehandlung T in °C/t in h/ Tiegel/Atmosphäre	Entstandene Produkte*
UZ 1	UO ₂ , ZrO ₂	66,7-UO ₂ ; 33,3-ZrO ₂	1700/100/Mo/H.V.	(<u>U</u> ,Zr)O ₂
UZ 2	UO ₂ , ZrO ₂	50-UO ₂ ; 50-ZrO ₂	1700/100/Mo/H.V.	(<u>U</u> ,Zr)O ₂ (<u>Zr</u> ,U)O ₂
UZ 3	UO ₂ , ZrO ₂	33,3 UO ₂ ; 66,7-ZrO ₂	1700/100/Mo/H.V.	(<u>Zr</u> ,U)O ₂ (<u>U</u> ,Zr)O ₂
UB 1	UO ₂ , BaCO ₃	50-UO ₂ ; 50-BaO	a.1300/16/Pt/H.V. b.1100/ 5/Pt/H ₂	BaUO ₄ BaUO ₃
UB 2	UO ₂ , BaUO ₃ (UB 1.b)	60-UO ₂ ; 40-BaO	1700/50/Mo/H.V.	BaUO ₃ UO ₂
ZB 1	ZrO ₂ , BaCO ₃	50-ZrO ₂ ; 50-BaO	1300/16/Pt/H.V.	BaZrO ₃
ZB 2	ZrO ₂ , BaZrO ₃ (ZB 1)	60-ZrO ₂ ; 40-BaO	1700/65/Mo/H.V.	BaZrO ₃ ZrO ₂
ZB 3	ZrO ₂ , BaZrO ₃ (ZB 1)	80-ZrO ₂ ; 20-BaO	1700/65/Mo/H.V.	BaZrO ₃ ZrO ₂

* Hauptkomponente unterstrichen

Tab. 24: Nominal-Zusammensetzung der Proben in den Systemen UO_2 - ZrO_2 , UO_2 - BaO und ZrO_2 - BaO und Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung und der Elektronenstrahl-Mikrosonde.

PROBE	NOMINAL-ZUSAMMENSETZUNG in Mol %		IDENTIFIZIERTE VERBINDUNG			
	A	B	Struktur	Intensität	Gitterkonstanten in pm	Zusammensetzung in At. %
UZ 1	66,7 - UO_2	33,3 - ZrO_2	k-Fluorit	-	a = 538,3±0,5	c-($U_{0,67}Zr_{0,33}$) O_2 *
UZ 2	50 - UO_2	50 - ZrO_2	k-Fluorit tetragonal	ss m	a = 534,0±0,8 a = 366,2 oder 517,9 c = 526,8	c-($U_{1-x}Zr_x$) O_2 t-($Zr_{1-x}U_x$) O_2
UZ 3	33,3 - UO_2	66,7 - ZrO_2	k-Fluorit tetragonal	s s	a = 530 ±1 a = 366,2 oder 517,9 c = 526,8	c-($U_{0,49}Zr_{0,51}$) O_2 *
UB 1	50 - UO_2	50 - BaO	k-Perowskit	-	a = 438,9±0,5	$BaUO_3$
UB 2	60 - UO_2	40 - BaO	k-Perowskit k-Fluorit	ss m	a = 439,8±0,4 a = 547,1±0,2	$BaUO_3$ UO_2
ZB 1	50 - ZrO_2	50 - BaO	k-Perowskit	-	a = 419,2±0,1	$BaZrO_3$
ZB 2	60 - ZrO_2	40 - BaO	k-Perowskit monoklines ZrO_2	ss sw	a = 419,6±0,2 a = 515,4±0,2 b = 521,0±0,2 c = 531,3±0,2 β = 99.14°	$BaZrO_3$ m- ZrO_2

mebehandlung der Proben in dieser Arbeit wurde in Mo-Tiegeln durchgeführt, wobei der Sauerstoffpartialdruck über dem Oxid durch die Reaktion des Sauerstoffs mit dem Mo-Tiegel bei Wärmebehandlungstemperatur eingestellt wurde. Die gemessene maximale Löslichkeit von ZrO_2 in UO_2 und von UO_2 in ZrO_2 bei $1700^\circ C$ stimmt relativ gut mit der von /110/ angegebenen Löslichkeit überein, obwohl die Wärmebehandlung in /110/ unter extrem reduzierender Atmosphäre (Wasserstoff) durchgeführt wurde. Das bedeutet, daß die maximale gegenseitige Löslichkeit von ZrO_2 und UO_2 nicht sehr vom Sauerstoffpartialdruck - in bestimmten Bereichen der Temperatur und des Sauerstoffpotentials - abhängig sein kann. Die Änderung der Gitterkonstanten der auftretenden Phasen ist in Abhängigkeit von der ZrO_2 -Konzentration in Abb.39 dargestellt. Während sich die Gitterkonstanten der tetragonalen $(Zr,U)O_2$ -Phase im Zweiphasenfeld nicht geändert haben, hat die Gitterkonstante der kubischen $(U,Zr)O_2$ -Phase mit zunehmender ZrO_2 -Konzentration auch im Zweiphasenfeld kontinuierlich abgenommen; das wurde bereits von /110/ beobachtet.

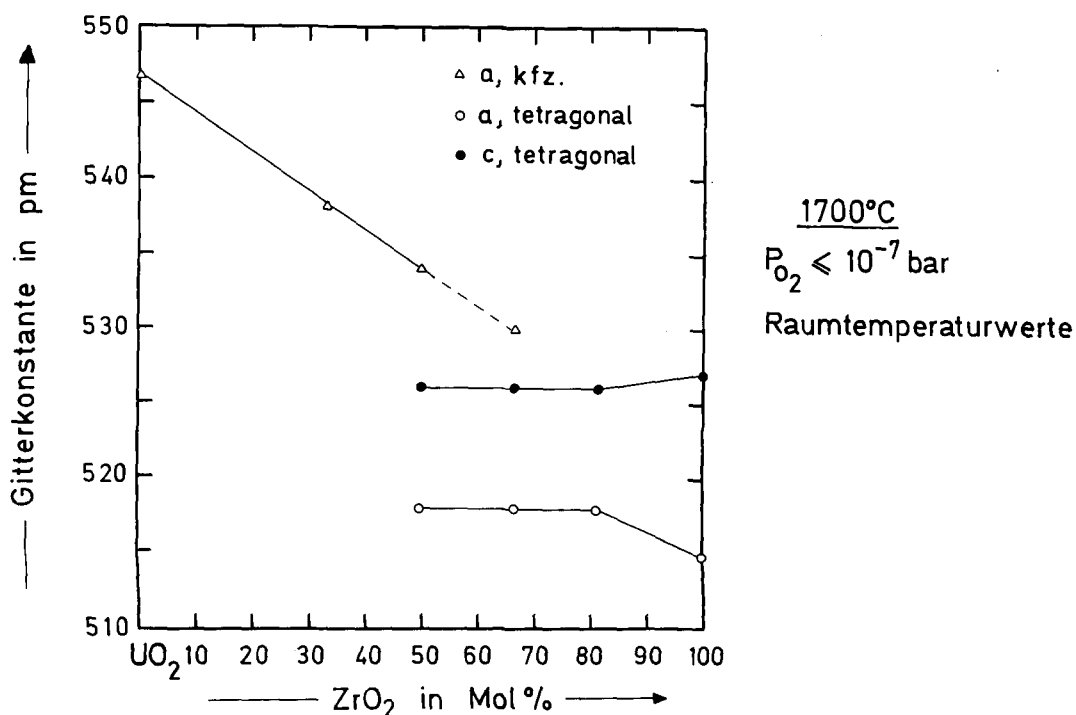


Abb.39: Gitterkonstanten des kfz. $(U,Zr)O_2$ und des tetragonalen $(Zr,U)O_2$ im quasibinären System UO_2-ZrO_2 .

Die Verbindung BaUO_3 wurde durch Kalzination der Mischung zwischen UO_2 und BaCO_3 16 Stunden bei 1300°C und durch Reduktion unter Wasserstoff 5 Stunden bei 1000°C hergestellt (s. Tab.23). Es wurde zusätzlich noch eine Probe im quasibinären System BaO-UO_2 untersucht (s. Tab.23, Probe UB2). Nach der Glühung wurde keine intermediäre Verbindung zwischen UO_2 und BaUO_3 beobachtet. Die Löslichkeit von BaO in UO_2 und von UO_2 in BaUO_3 ist bei 1700°C sehr niedrig, da sich die experimentellen Werte der Gitterkonstante von UO_2 und BaUO_2 nur geringfügig geändert haben.

Die Verbindung BaZrO_3 ist sehr stabil und wurde einfach durch die Kalzination der Mischung zwischen ZrO_2 und BaCO_3 hergestellt. Es wurden noch zwei Proben im System BaO-ZrO_2 untersucht (s. Tab.23, Probe ZB2 und ZB3). Zwischen ZrO_2 und BaZrO_3 wurde keine intermediäre Verbindung beobachtet. Es wurde außerdem festgestellt, daß die BaZrO_3 -Phase die monokline Modifikation des ZrO_2 bei 1700°C stabilisiert. Im binären System Zr-O liegt die Temperatur der Umwandlung monoklin-tetragonal von ZrO_2 bei etwa 1100°C (s. Tab.9, bzw. Tab.5). Es wurde ferner beobachtet, daß die Löslichkeit von ZrO_2 in BaZrO_3 sehr niedrig ist, da sich die experimentellen Werte der Gitterkonstante von BaZrO_3 nur unbedeutend geändert haben. Die mit Hilfe eines Computerprogramms durchgeführte Auswertung der Gitterparameter des monoklinen Wirtsgitters des ZrO_2 ergab keinen schlüssigen Beweis für eine Löslichkeit von BaO in ZrO_2 .

Tab.25 zeigt die Nominal-Zusammensetzung und das Herstellungsverfahren der untersuchten Proben im System $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen und der Elektronenstrahl-Mikroanalyse der Proben sind in Tab.26 dargestellt.

Zwischen BaUO_3 und BaZrO_3 besteht vollständige Mischbarkeit. Aus der Mischung zwischen BaUO_3 und BaZrO_3 mit unterschiedlicher Konzentration ergab sich nur eine einzige Mischphase im Perowskit-Typ, d.h. die Proben waren immer einphasig. Das

Tab.25: Probenherstellung für das oxidische System
 UO_2 - ZrO_2 -BaO.

Probe	Ausgangsmaterial	Nominal-Zusammensetzung in Mol %			Wärmebehandlung T in °C/t in h/ Tiegel/Atmosphäre	Entstandene Produkte
		UO_2	ZrO_2	BaO		
UBZ 9	UZ 2, UBZ 15.b	50	35	15	1700/65/Mo/H.V.	$(U,Zr)O_2$ $BaZrO_2$
UBZ 15	UZ 1, $BaCO_3$	50	25	25	a.1300/15/Pt/H.V. b.1700/65/Mo/H.V.	- UO_2 $BaZrO_3$
UBZ 1	$BaUO_3$, $BaZrO_3$	37,5	12,5	50	1700/65/Mo/H.V.	$Ba(U,Zr)O_3$
UBZ 7	UZ 3, $BaCO_3$	30	60	10	a.1300/15/Pt/H.V. b.1700/65/Mo/H.V.	- $BaZrO_3$ $(U,Zr)O_2$ $(Zr,U)O_2$
UBZ 6	UBZ 8, UZ 2	28,7	28,7	42,6	1700/65/Mo/H.V.	$Ba(Zr,U)O_3$ UO_2
UBZ 5	UBZ 8, UZ 2	26,2	26,2	47,6	1700/65/Mo/H.V.	$Ba(Zr,U)O_3$ UO_2
UBZ 16	1. UZ 3, $BaCO_3$ 2. $BaUO_3$, ZrO_2	25	50	25	a.1300/15/Pt/H.V. b.1700/65/Mo/H.V. 1700/50/Mo/H.V.	- $BaZrO_3$ $(U,Zr)O_2$ $BaZrO_3$ $(U,Zr)O_2$
UBZ 8	UO_2 , ZrO_2 , $BaCO_3$	25	25	50	a.1300/18/Pt/H.V. b.1700/50/Mo/H.V.	$BaUO_3$ $BaZrO_3$ $Ba(U,Zr)O_3$
UBZ 10	ZB 2, ZrO_2 , UZ 2	20	70	10	1700/50/Mo/H.V.	$BaZrO_3$ $(Zr,U)O_2$ $(U,Zr)O_2$
UBZ 2	$BaUO_3$, $BaZrO_3$	12,5	37,5	50	1700/65/Mo/H.V.	$Ba(Zr,U)O_3$

Tab. 26: Nominal-Zusammensetzung der Proben im System UO_2 - ZrO_2 -BaO und Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung und der Elektronenstrahl-Mikroanalyse.

PROBE	NOMINAL-ZUSAMMENSETZUNG in Mol %			IDENTIFIZIERTE VERBINDUNG			
	UO ₂	ZrO ₂	BaO	Struktur	Intensität	Gitterkonstanten in pm	Zusammensetzung in At. %
	UBZ 9	50	35	15	k-Fluorit k-Perowskit	ss s	a = 543,0±0,1 a = 420,1±0,3
UBZ 15	50	25	25	k-Fluorit k-Perowskit	ss s	a = 546,1±0,2 a = 420,4±0,2	UO ₂ BaZrO ₃
UBZ 1	37,5	12,5	50	k-Perowskit	-	a = 435,5±0,4	Ba(U _{0,75} Zr _{0,25})O ₃
UBZ 7	30	60	10	k-Perowskit k-Fluorit t-ZrO ₂	ss ss sw	a = 419,8±0,3 a = 533,9±0,1 a = 366,8 oder 518,8±0,5 c = 524,5±0,6	BaZrO ₃ c-(U _{1-x} Zr _x)O ₂ t-(Zr _{1-x} U _x)O ₂
UBZ 6	28,7	28,7	42,6	k-Perowskit k-Fluorit	ss sw	a = 427,6±0,1 a = 546,8±0,3	Ba(Zr _{0,56} U _{0,44})O ₃ [*] UO ₂
UBZ 5	26,2	26,2	47,6	k-Perowskit	ss sw	a = 429,4±0,1 a = 547,2±0,3	Ba(Zr _{1-x} U _x)O ₃ UO ₂
UBZ 16	25	50	25	k-Perowskit k-Fluorit	ss s	a = 420,2±0,1 a = 535,5±0,1	BaZrO ₃ c-(U _{1-x} Zr _x)O ₂

6 4 4 4

Fortsetzung der Tab.26

PROBE	NOMINAL-ZUSAMMENSETZUNG in Mol %			IDENTIFIZIERTE VERBINDUNG			
	UO ₂	ZrO ₂	BaO	Struktur	Intensität	Gitterkonstanten in pm	Zusammensetzung in At. %
UBZ 8	25	25	50	k-Perowskit	-	a = 430,0±0,1	Ba(U _{0,5} Zr _{0,5})O ₃
UBZ 10	20	70	10	k-Perowskit k-Fluorit t-ZrO ₂	s s s	a = 419,3±0,2 a = 527 ±2 a = 364,7 oder 515,8±0,1 c = 524,9±0,2	BaZrO ₃ * c-(U _{0,49} Zr _{0,51})O ₂ * t-(Zr _{0,79} U _{0,21})O ₂ *
UBZ 2	12,5	37,5	50	k-Perowskit	-	a = 424,4±0,2	Ba(Zr _{0,75} U _{0,25})O ₃

Intensität: ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, sw = schwach

Struktur: c = k = kubisch, t = tetragonal

* gemessener Wert mit der Mikrosonde

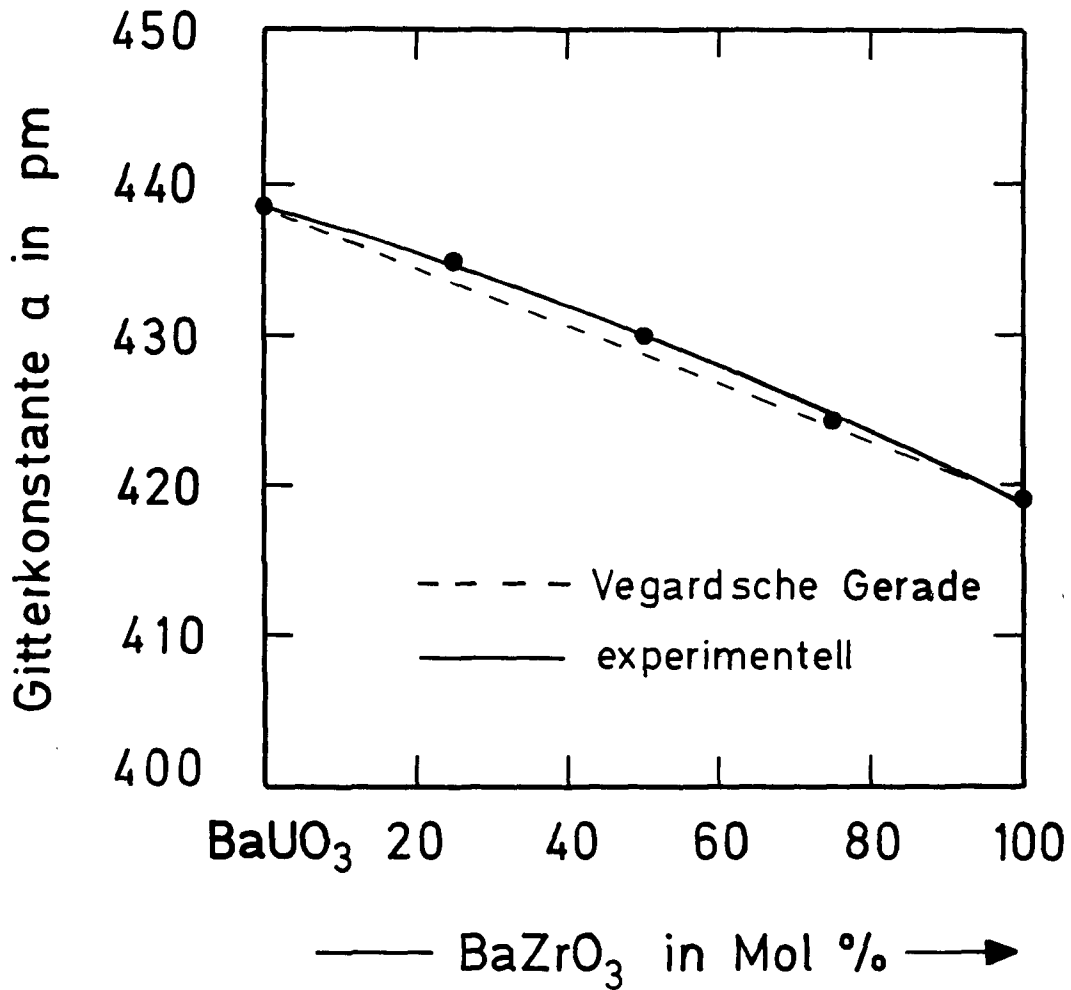


Abb.40: Gitterkonstante des Mischkristalls $\text{Ba}(\text{U}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ im quasibinären System BaUO_3 - BaZrO_3 .

ist aus Abb.40 zu ersehen, in der die Gitterkonstante der Proben UBZ1, UBZ8 und UBZ2 (s. Tab.24) in Abhängigkeit von der BaZrO_3 -Konzentration dargestellt ist. Die durchgezogene Linie ist eine Interpolation zwischen den experimentellen Werten der Gitterkonstante der Mischung zwischen BaUO_3 und BaZrO_3 und die gestrichelte Linie entspricht der Vegardschen Gerade. Aus Abb.40 kann man schließen, daß die Mischung zwischen BaUO_3 und BaZrO_2 nur gering vom idealen Verhältnis in positiver Richtung abweicht.

Das Ergebnis des untersuchten quasiternären Systems UO_2 - ZrO_2 - BaO bei 1700°C ist in Abb.41 dargestellt. Die mit verschie-

denen Symbolen markierten Punkte entsprechen der Nominal-Zusammensetzung der untersuchten Proben. Die durchgezogenen Linien sind die bestimmten Phasengrenzen; die strichpunktier-ten Linien stellen die Konoden und die gestrichelten Linien die unbestimmten Phasengrenzen dar. Das quasiternäre System

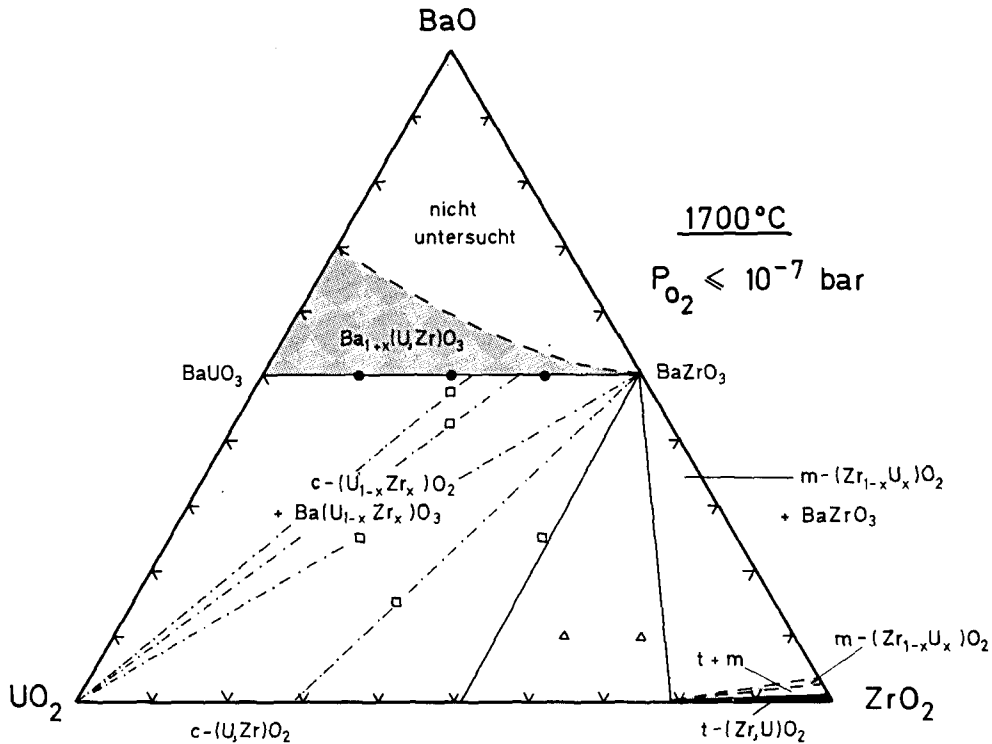
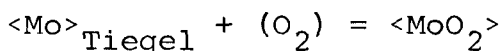


Abb.41: Isothermer Schnitt des quasiternären Systems $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$ bei 1700°C .

ist auf der $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ -reichen Seite durch ein breites Zweiphasenfeld $(\text{U,Zr})\text{O}_2\text{-Ba(U,Zr)O}_3$ charakterisiert. Aufgrund der experimentellen Ergebnisse wurde festgestellt, daß UO_2 bei jeder beliebigen Konzentration innerhalb des Bereiches zwischen UO_2 , BaUO_3 und BaZrO_3 im Gleichgewicht mit der entsprechenden Perowskit-Phase $\text{Ba(U}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ steht. Ferner wurde nachgewiesen, daß BaZrO_3 bei jeder beliebigen Konzentration innerhalb des Bereiches zwischen BaZrO_3 , UO_2 und $\text{c-(U}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$ im Gleichgewicht mit der entsprechenden $\text{c-(U}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$ -Phase steht. Im Dreiphasenfeld ist die BaZrO_3 -Phase im Gleichgewicht mit den Phasen $\text{c-(U}_{0,51}\text{Zr}_{0,49})\text{O}_2$ und

$t-(Zr_{0,79}U_{0,21})O_2$. Die Phasengrenze $Ba_{1+x}(U,Zr)O_3$ auf der BaO-reichen Seite wurde mit Hilfe von Literaturwerten der binären Systeme BaO- UO_2 und BaO- ZrO_2 /159,162,164,186/ abgeschätzt. Das Zweiphasenfeld $BaZrO_3-t-(Zr_{1-x}U_x)O_2$, mit $0 < x < 0,21$ wurde nicht untersucht. Der Existenzbereich des monoklinen $(Zr,U)O_2$ wurde daher mit Hilfe der Ergebnisse der Untersuchungen im quasibinären System BaO- ZrO_2 (s. Tab.24) abgeschätzt und ist in Abb.41 gestrichelt dargestellt.

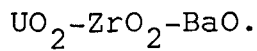
Die bisher kommentierten Ergebnisse im System UO_2-ZrO_2-BaO beruhen auf den Proben, die bei $1700^\circ C$ im Mo-Tiegel homogenisiert wurden. Die Bedeutung für die Nutzung des Mo-Tiegels liegt darin, daß der Sauerstoffpartialdruck dann durch die Reaktion



im Gleichgewicht mit den Proben während der Wärmebehandlung eingestellt wird, wenn er niedriger ist als das Sauerstoffpotential der entsprechenden Reaktion zwischen UO_2 , ZrO_2 und BaO. Der Sauerstoffpartialdruck des Mo/ MoO_2 -Gleichgewichts stellt also eine obere Grenze für den Sauerstoffpartialdruck jener Reaktionen dar. Aus diesem Grunde eignete sich der Mo-Tiegel als Sauerstoffgetter sehr gut, da die Temperatur der Wärmebehandlung relativ hoch war ($1700^\circ C$). Die Kinetik der Oxidation des Molybdäns war so rasch, daß der Gleichgewichtszustand gemäß der oben gegebenen Reaktion erreicht wurde.

Einige Proben wurden nicht im Mo-Tiegel sondern im Al_2O_3 -Tiegel im Hochvakuum wärmebehandelt. Die Nominal-Zusammensetzung und das Herstellungsverfahren der untersuchten Proben sind zusammen mit den entstandenen Produkten in Tab.27 dargestellt. Tab.28 zeigt die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen und der Elektronenstrahl-Mikroanalyse. Die Proben waren nach der Kalzination 12 Stunden bei $1200^\circ C$ unter Argon

Tab.27: Probenherstellung für das oxidische System



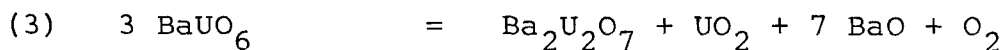
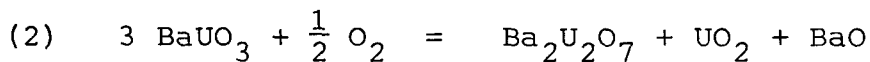
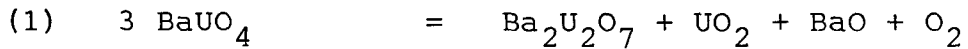
Probe	Ausgangsmaterial	Nominal-Zusammensetzung in Mol %			Wärmebehandlung T in °C/t in h/Tiegel/ Atmosphäre	Entstandene Produkte
		UO_2	ZrO_2	BaO.		
UBZ 3	$\text{UO}_2, \text{ZrO}_2, \text{BaCO}_3$	55	15	30	a. 1200/3,5/Pt/Argon b. 1200/12/Pt/Argon c. 1700/40/ Al_2O_3 /H.V.	BaUO_4 BaZrO_3 + UO_2 + ZrO_2 BaUO_4 BaZrO_3 + UO_2 UO_2 BaZrO_3 $\text{Ba}_2\text{U}_2\text{O}_7$
UBZ 8	$\text{UO}_2, \text{ZrO}_2, \text{BaCO}_3$	25	25	50	a. 1200/3,5/Pt/Argon b. 1200/12/Pt/Argon c. 1700/40/ Al_2O_3 /H.V.	BaUO_3 BaZrO_3 $\beta\text{-Ba}_3\text{UO}_5$ BaUO_3 BaZrO_3 BaZrO_3 UO_2 $\text{Ba}_2\text{U}_2\text{O}_7$
UBZ 13	$\text{UO}_2, \text{ZrO}_2, \text{BaCO}_3$	10	25	60	a. 1200/3,5/Pt/Argon b. 1200/12/Pt/Argon c. 1700/40/ Al_2O_3 /H.V.	BaZrO_3 $\gamma\text{-Ba}_3\text{UO}_6$ + $\beta\text{-Ba}_3\text{UO}_6$ + Ba_2ZrO_4 BaZrO_3 $\gamma\text{-Ba}_3\text{UO}_6$ + Ba_2ZrO_4 BaZrO_3 UO_2 $\text{Ba}_2\text{U}_2\text{O}_7$

+ geringe Menge

Tab.28: Nominal-Zusammensetzung der Proben im System UO_2 - ZrO_2 -BaO und Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung.

Probe	Nominal-Zusammensetzung in Mol %			IDENTIFIZIERTE VERBINDUNG				Zusammensetzung in At. %
	UO_2	ZrO_2	BaO	Struktur	Intensität	Gitterkonstante in pm		
UBZ 3b	55	15	30	k-Perowskit orthorhombisch	s s	a = 419,7±0,1 a = 578,2±0,8 b = 811 ±2 c = 829 ±5	BaZrO ₃ BaUO ₄	
UBZ 3c	55	15	30	k-Fluorit	sw	a = 547,3±0,3	UO ₂	
UBZ 8c	25	25	50	k-Fluorit k-Perowskit tetragonal	ss m m	a = 547,1±0,6 a = 421,3±0,3 a = 1162 ±5 c = 1129 ±5	UO ₂ BaZrO ₃ Ba ₂ U ₂ O ₇	
UBZ 8c	25	25	50	k-Perowskit k-Perowskit	s s	a = 419,1±0,1 a = 438,8±0,3	BaZrO ₃ BaUO ₃	
UBZ 8c	25	25	50	k-Perowskit k-Fluorit tetragonal	ss s m	a = 420,6±0,4 a = 547,5±0,4 a = 1140 ±5 c = 1119 ±8	BaZrO ₃ UO ₂ Ba ₂ U ₂ O ₇	
UBZ 13b	10	25	60	k-Perowskit tetragonal tetragonal	s m sw	a = 419,3±0,2 a = 628,5±0,9 c = 892 ±4 a = 416,3±0,5 c = 1347 ±3	BaZrO ₃ γ-Ba ₃ UO ₆ Ba ₂ ZrO ₄	
UBZ 13c	10	25	60	tetragonal k-Perowskit k-Fluorit	s m sw	a = 1140 ±2 c = 1119 ±2 a = 420,6±0,4 a = 547,5±0,4	Ba ₂ U ₂ O ₇ BaZrO ₃ UO ₂	

im wesentlichen zweiphasig und bestanden aus BaUO_4 und BaZrO_3 (UBZ 3b), BaUO_3 und BaZrO_3 (UBZ 8b) sowie BaZrO_3 und $\gamma\text{-Ba}_3\text{UO}_6$ (UBZ 13b). Nach der Wärmebehandlung der Proben UBZ 3b, UBZ 8b und UBZ 13b 40 Stunden bei 1700°C im Al_2O_3 -Tiegel im Hochvakuum wurden dieselben Phasen in allen drei Proben gefunden, nämlich UO_2 , BaZrO_3 und $\text{Ba}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Die BaZrO_3 -Phase nimmt an der Reaktion während der Wärmebehandlung nicht teil, da sie sowohl vor der Wärmebehandlung (als Reagenz) als auch nach der Homogenisierungsglühung (als Produkt) auftritt. Die Verbindungen BaUO_4 , BaUO_3 und $\gamma\text{-Ba}_3\text{UO}_6$ wurden wegen des eingestellten Sauerstoffpotentials während der Wärmebehandlung im Hochvakuum zu den Verbindungen UO_2 , $\text{Ba}_2\text{U}_2\text{O}_7$ und BaO gemäß den Reaktionen

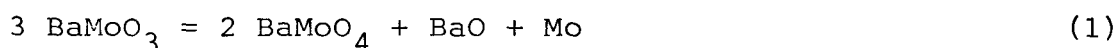


umgewandelt. Das BaO wurde durch röntgenographische Untersuchungen nicht nachgewiesen; es wird daher angenommen, daß BaO wegen seines hohen Dampfdrucks (s. Kap.2.5.5) sublimiert ist. Man kann daraus schließen, daß die Bildung dieser Verbindungen sehr stark vom Sauerstoffpotential abhängig ist. Im Hochvakuum besteht die Gefahr, daß bei der Reaktion U^{5+} und U^{6+} gebildet werden, was durch die obere Grenze des Sauerstoffpotentials im Mo-Tiegel verhindert wird. Die Oxidation von U^{4+} würde dann im quasiternären Schnitt $\text{BaO-UO}_2\text{-ZrO}_2$ nicht mehr darstellbar sein.

4.2.2 Das System BaUO₃-BaZrO₃-BaMoO₃

Die Schnittlage BaUO₃-BaZrO₃-BaMoO₃ im System UO₂-ZrO₂-MoO₂-BaO ist in Abb.38 als schraffierte Fläche dargestellt.

Zunächst wurde die Verbindung BaMoO₃ aus der Mischung zwischen MoO₂ und BaCO₃ durch Kalzination 16 Stunden bei 1300°C im Hochvakuum (s. Tab.29, Probe MB-1A) und durch Reduktion in Argon-8% H₂-Atmosphäre 20 Stunden bei 1000°C hergestellt (s. Tab.29, Probe MB-1Cb). Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung ist in Tab.30 angegeben. Es ergab sich hierbei der Hinweis, daß die Verbindung BaMoO₃ bei hohen Temperaturen nicht stabil ist, sondern wahrscheinlich gemäß der Reaktion



disproportioniert (s. Tab.30, Probe Mb-2). BaMoO₃ wurde daher einer DTA/TGA-Analyse in einem Al₂O₃-Tiegel bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°C/min bis 1550°C unter Argon- oder Helium-Atmosphäre unterworfen. Das Ergebnis ist in Tab.31 dargestellt. Während der Aufheizphase wurde eine geringe Zunahme der Masse bis 1220°C beobachtet, die darüber konstant blieb. Drei bzw. vier endotherme Peaks wurden unter Argon bzw. Helium nachgewiesen, nämlich zwei kleine Peaks bei (1260±5)°C bzw. 1305°C, ein großer Peak bei (1380±10)°C und ein relativ großer Peak bei (1475±5)°C, der dem Schmelzpunkt der Probe entspricht. Bei der nachfolgenden röntgenographischen Untersuchung des aus BaMoO₃ entstandenen Produkts wurden BaMoO₄, metallisches Molybdän und die aus einer sehr schwachen Intensität der Beugungslinien bestimmten Verbindungen Ba₂MoO₅ und BaMoO₃ identifiziert (s. Tab.30, Probe Mb-1D). Man kann daraus schließen, daß die Zersetzungstemperatur des BaMoO₃ bei (1380±10)°C liegt. Die Zersetzung ist durch die oben gegebene Reaktion (1), also durch die Bildung von BaMoO₄, BaO und metallischem Molybdän charakterisiert. BaMoO₄ schmilzt nach /170,171/ bei etwa 1460°C, was in Übereinstimmung mit dem endothermen Peak bei (1475±5)°C steht, der dem Schmelzpunkt der bei der DTA-Analyse untersuchten Proben entspricht.

Tab.29: Probenherstellung im oxidischen System Mo-Ba-O.

Probe	Ausgangsmaterial	Nominal-Zusammensetzung in Mol %	Wärmebehandlung T in °C/t in h/ Tiegel/ Atmosphäre	Entstandene Produkte
MB-1A	MoO ₂ , BaCO ₃	50-MoO ₂ ; 50-BaO	1300/16/Pt/H.V.	*BaMoO ₃ BaMoO ₄
MB-1B	MoO ₂ , BaCO ₃	50-MoO ₂ ; 50-BaO	1300/15/Pt/Argon	*BaMoO ₄ BaMoO ₃
MB-1C	MB-1A	50 MoO ₂ ; 50-BaO	a.1000/ 5/Pt/Argon-8%H ₂ b.1000/20/Pt/Argon-8%H ₂ c.1000/80/Pt/Argon-8%H ₂	BaMoO ₄ BaMoO ₃ BaMoO ₃ BaMoO ₃ metalli- sches Mo
MB-2	MoO ₂ , BaMoO ₃ (MB-1C b)	80-MoO ₂ ; 20-BaO	1700/15/Mo/H.V.	BaMoO ₄ BaMoO ₃ metalli- sches Mo BaO

* > 80 Mol %

Tab.30: Nominal-Zusammensetzung der Proben im System Mo-Ba-O und Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung.

Probe	Nominal-Zusammensetzung in Mol %		IDENTIFIZIERTE VERBINDUNG				Zusammensetzung in At. %
	Mol-% A	Mol-% B	Struktur	Intensität	Gitterkonstanten in pm		
MB-1A	50-MoO ₂	50-BaO	k-Perowskit t-Scheelit	S m	a = 404,6±0,3 a = 559,0±0,4 c = 1286 ±1	BaMoO ₃ * BaMoO ₄	
MB-1B	50-MoO ₂	50-BaO	t-Scheelit	SS	a = 558,0±0,1 c = 1282 ±2	BaMoO ₄ *	
MB-1C	50-MoO ₂	50-BaO	k-Perowskit	m	a = 403,9±0,1	BaMoO ₃	
MB-1D	50-MoO ₂	50-BaO	k-Perowskit	-	a = 404,3±0,2	BaMoO ₃	
MB-2	80-MoO ₂	20-BaO	t-Scheelit	ss	a = 558,9±0,2 c = 1283 ±1	BaMoO ₄	
			krz.-Mo	s	a = 315,0±0,1	metallisches Mo	
			k-Perowskit	sw	a = 404,5±0,1	BaMoO ₃	
			orthorh.-	sw	a = 774 ±1 b = 1144 ±1 c = 576 ±1	Ba ₂ MoO ₅	
MB-2	80-MoO ₂	20-BaO	t-Scheelit	ss	a = 558,5±0,3 c = 1283 ±1	BaMoO ₄	
			k-Perowskit	m	a = 404,3±0,1	BaMoO ₃	
			krz.-Mo	m	a = 314,8±0,1	metallisches Mo	
			kubisch	sw	a = 558,3±0,5	BaO	

* mehr als 80 Mol. %

Tab.31: Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie von BaMoO₃ und der Mischung aus BaMoO₃, BaUO₃ und BaZrO₃.

PROBE	TIEGEL	ATMOSPHERE	DTA-Analyse Peak-Temperatur in °C	TG-Analyse	Röntgenographische Analyse
BaMoO ₃	Al ₂ O ₃	Argon	1 - 1250 endotherm 2 - 1375 endotherm 3 - 1475 endotherm	geringe Massezunahme bis 1220°C, dann konstant geblieben	—
BaMoO ₃	Al ₂ O ₃	Helium	1 - 1268 endotherm 2 - 1305 endotherm 3 - 1385 endotherm 4 - 1480 endotherm	geringe Massezunahme bis 1240°C, dann konstant geblieben	BaMoO ₄ + metallisches Mo + BaMoO ₃ + Ba ₂ MoO ₅
2 BaMoO ₃ + BaUO ₃ + BaZrO ₃	Al ₂ O ₃	Helium	1 - 1265 endotherm 2 - 1375 endotherm 3 - 1460 endotherm	geringe Massezunahme bis 1240°C, dann konstant geblieben	—
2 BaMoO ₃ + BaUO ₃ + BaZrO ₃	Mo	Argon	1 - 1255 endotherm 2 - 1380 endotherm 3 - 1460 endotherm	Massezunahme bis 900°C, dann Masseverlust	Ba(Zr,U)O ₃ + Ba(U,Zr)O ₃ + BaMoO ₄ + metallisches Mo + BaO(?) + BaMoO ₃ (Spuren)

Es gibt keine eindeutige Erklärung für das Auftreten der zwei kleinen Peaks bei $(1260 \pm 5)^\circ\text{C}$ und 1305°C . Das Auftreten von BaMoO_3 in geringer Konzentration kann durch Rückbildung gemäß Reaktion (1) während der Abkühlphase erklärt werden. Ba_2MoO_5 ist wahrscheinlich ebenfalls bei der Abkühlung der Schmelzphase entstanden. Das kann mit Hilfe des Phasendiagramms des Systems $\text{BaO}-\text{MoO}_3$ in Abb.13 (s. Kap. 2.5.8) erklärt werden, da die Zusammensetzung der bei der DTA-Analyse des BaMoO_3 nach Reaktion (1) gebildeten oxidischen Phasen zwischen BaMoO_4 und Ba_2MoO_5 liegt.

Zur Untersuchung des Systems $\text{BaUO}_3-\text{BaZrO}_3-\text{BaMoO}_3$ wurden mehrere Proben vorbereitet. Die Normal-Zusammensetzung und das Herstellungsverfahren sind zusammen mit den entstandenen Reaktionsprodukten in Tab.32 angegeben. Alle Proben dieses Systems wurden bei 1700°C im verschlossenen Mo-Tiegel wärmebehandelt. Tab.33 zeigt das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen und der Elektronenstrahl-Mikroanalyse. In der Probe ZUBM 11, deren Nominal-Zusammensetzung 15 BaMoO_3 , 70 BaUO_3 und 15 BaZrO_3 (Mol%) betrug, wurden nach Wärmebehandlung eine kubische Perowskit-Phase und metallisches Mo identifiziert. In der Ausgangszusammensetzung 20 BaMoO_3 , 40 BaUO_3 und 40 BaZrO_3 (Mol%) wurden mehrere Proben aus verschiedenen Gründen vorbereitet: z.B. wurde die Probe ZUBM 7 aus einer einfachen Mischung zwischen BaUO_3 , BaZrO_3 und BaMoO_3 hergestellt. Die Probe ZUBM 7A wurde aus einer Mischung zwischen BaMoO_3 und der Mischkristallphase $\text{Ba}(\text{U}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_3$ vorbereitet. Zur Herstellung der Probe ZUBM 7B und ZUBM 7C wurde statt des reinen BaMoO_3 eine Mischung zwischen BaMoO_3 und BaMoO_4 (s. Tab.29, Probe MB-1A und Probe MB-1B) verwendet. Es wurde angenommen, daß die Proben MB-1A und MB-1B aus 80 BaMoO_3 und 20 BaMoO_4 (Mol%) bzw. 80 BaMoO_4 und 20 BaMoO_3 (Mol%) bestehen. Aus Tab.33 kann man entnehmen, daß es keinen Unterschied zwischen den Proben ZUBM 7 und ZUBM 7A gibt, d.h. das Vorprodukt $\text{Ba}(\text{U}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_3$ vor der Mischung zwischen BaMoO_3 , BaUO_3 und BaZrO_3 hat die Zahl, Art und Zusammensetzung der auftretenden Phasen nicht beeinflußt. Die Proben ZUBM 7 und ZUBM 7A bestehen nach der Wärmebehandlung aus drei Phasen, nämlich zwei Perowskit-Phasen und metallischem Molybdän. Die Zusammensetzung

Tab.32: Probenherstellung im oxidischen System BaMoO_3 - BaUO_3 - BaZrO_3 .

Probe	Ausgangsmaterial	Nominal-Zusammensetzung in Mol %			Wärmebehandlung T in °C/t in h/ Tiegel/Atmosphäre	Entstandene Produkte*
		BaMoO_3	BaUO_3	BaZrO_3		
ZUBM 11	$\text{BaUO}_3, \text{BaZrO}_3, \text{BaMoO}_3$	15	70	15	1700/65/Mo/H.V.	$\text{Ba}(\text{U}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_3$ metallisches Mo
ZUBM 7	$\text{BaUO}_3, \text{BaZrO}_3, \text{BaMoO}_3$	20	40	40	1700/20/Mo/H.V.	$\text{Ba}(\text{Zr}, \text{U}, \text{Mo})\text{O}_3$ $\text{Ba}(\text{U}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_3$ metallisches Mo
ZUBM 7A	$\text{BaMoO}_3, \text{UBZ 8.b}$	20	40	40	1700/40/Mo/H.V.	$\text{Ba}(\text{Zr}, \text{U}, \text{Mo})\text{O}_3$ $\text{Ba}(\text{U}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_3$ metallisches Mo
ZUBM 7B	MB-1A, $\text{BaUO}_3, \text{BaZrO}_3$	20	40	40	1700/65/Mo/H.V.	$\text{Ba}(\text{Zr}, \text{U}, \text{Mo})\text{O}_3$ $\text{Ba}(\text{U}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_3$ metallisches Mo
ZUBM 7C	MB-1B, $\text{BaUO}_3, \text{BaZrO}_3$	20	40	40	1700/40/Mo/H.V.	$\text{Ba}(\text{Zr}, \text{U}, \text{Mo})\text{O}_3$ $\text{Ba}(\text{U}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_3$ BaMoO_4
BUM 1	$\text{BaUO}_3, \text{BaMoO}_3$	50	50	-	1700/65/Mo/H.V.	BaUO_3 BaMoO_4 BaMoO_3 metallisches Mo
BMZ 1	$\text{BaZrO}_3, \text{BaMoO}_3$	50	-	50	1700/20/Mo/H.V.	BaZrO_3 $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_3$ BaMoO_4 BaMoO_3 metallisches Mo
ZUBM 8	$\text{MoO}_2, \text{UO}_2, \text{ZrO}_2, \text{BaCO}_3$	50	25	25	a. 1300/16/Pt/H.V. b. 1000/18/Pt/Argon c. 1700/20/Mo/H.V.	BaMoO_4 BaUO_3 BaZrO_3 BaMoO_3 BaUO_3 BaZrO_3 $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{U}, \text{Mo})\text{O}_3$ $\text{Ba}(\text{U}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_3$ BaMoO_4 metallisches Mo

Fortsetzung Tab.32

Probe	Ausgangsmaterial	Nominal-Zusammensetzung in Mol %			Wärmebehandlung T in °C/t in h / Tiegel/Atmosphäre	Entstandene Produkte*
		BaMoO ₃	BaUO ₃	BaZrO ₃		
ZUBM 8A	ZUBM 8.b	50	25	25	1700/65/Mo/H.V.	Ba (<u>Zr</u> ,U,Mo)O ₃ Ba (U,Zr,Mo)O ₃ BaMoO ₄ BaMoO ₃ metallisches Mo
ZUBM 8B	ZUBM 8.a	50	25	25	1700/65/Mo/H.V.	Ba (<u>Zr</u> ,U,Mo)O ₃ Ba (U,Zr,Mo)O ₃ BaMoO ₄
ZUBM 8C	MB-1B, BaUO ₃ , BaZrO ₃	50	25	25	1700/40/Mo/H.V.	Ba (<u>Zr</u> ,U,Mo)O ₃ Ba (U,Zr,Mo)O ₃ BaMoO ₄ BaMoO ₃

* Hauptkomponente unterstrichen

zung der Perowskit-Phasen wurde mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde gemessen, sie entspricht den Summenformeln $Ba(Zr_{0,55}U_{0,31}Mo_{0,14})O_3$ und $Ba(U_{0,83}Zr_{0,14}Mo_{0,03})O_3$. Abb.42 zeigt die Elementverteilungsbilder der Probe ZUBM 7A mit den zwei Perowskit-Phasen und dem metallischen Molybdän. Durch röntgenographische Untersuchung der Proben ZUBM 7B und ZUBM 7C nach der Wärmebehandlung bei 1700°C wurden drei Perowskit-Phasen bzw. zwei Perowskit-Phasen und eine Scheelit-Phase BaMoO₄ (s.Tab.33), aber kein metallisches Mo beobachtet. Die Zusammensetzung dieser beiden Proben liegt wegen der höheren Sauerstoffkonzentration jedoch nicht mehr in der Ebene BaMoO₃-BaUO₃-BaZrO₃. Durch Vergleich der Gitterkonstanten sowie der Intensität der Beugungslinien der entstandenen Perowskit-Phasen in den Proben ZUBM 7, ZUBM 7A, ZUBM 7B und ZUBM 7C wird gefolgert, daß die Proben hauptsächlich aus zwei Perowskit-Phasen bestehen; eine

Tab. 33: Zusammensetzung der Proben im System BaUO₃-BaZrO₃-BaMoO₃ und Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung und der Elektronenstrahl-Mikroanalyse.

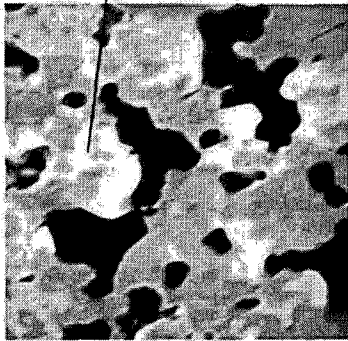
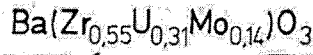
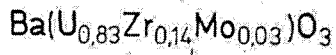
PROBE	NOMINAL-ZUSAMMENSETZUNG in Mol %			IDENTIFIZIERTE VERBINDUNG				
	BaMoO ₃	BaUO ₃	BaZrO ₃	Struktur	Intensität	Gitterkonstanten in pm	Zusammensetzung in At. %	
ZUBM 11	15	70	15	k-Perowskit krz.-Mo	ss sw	a = 437,8±0,4 a = 314,8±0,2	- metallisches Mo	
ZUBM 7	20	40	40	k-Perowskit k-Perowskit krz.-Mo	s m sw	a = 425,3±0,2 a = 438,6±0,3 a = 315,5±0,6	- - metallisches Mo	
ZUBM 7A	20	40	40	k-Perowskit k-Perowskit krz.-Mo	s s sw	a = 424,3±0,3 a = 438,0±0,4 a = 315,1±0,2	Ba(Zr _{0,55} U _{0,31} Mo _{0,14})O ₃ * Ba(U _{0,83} Zr _{0,14} Mo _{0,03})O ₃ * metallisches Mo	
ZUBM 7B	20	40	40	k-Perowskit k-Perowskit k-Perowskit	s m sw	a = 424,7±0,2 a = 435,1±0,3 a = 441,0±0,5	- - -	
ZUBM 7C	20	40	40	k-Perowskit k-Perowskit t-Scheelit	s m sw	a = 424,8±0,2 a = 432,5±0,3 a = 558,7±0,9 c = 1281 ±2	BaMoO ₄	
BUM 1	50	50	-	k-Perowskit k-Perowskit t-Scheelit k-Perowskit krz.-Mo	s m m sw sw	a = 436,3±0,2 a = 442,8±0,4 a = 559,0±0,3 c = 1283 a = 404,5±0,2 a = 315,0±0,2	Ba(U _{0,96} Mo _{0,04})O ₃ * Ba(Mo _{0,97} U _{0,03})O ₄ * BaMoO ₃ metallisches Mo*	

Fortsetzung Tab. 33

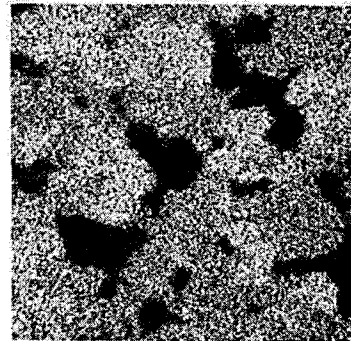
PROBE	NOMINAL-ZUSAMMENSETZUNG in Mol %			IDENTIFIZIERTE VERBINDUNG			
	BaMoO ₃	BaUO ₃	BaZrO ₃	Struktur	Intensität	Gitterkonstanten in pm	Zusammensetzung in At. %
BMZ 1	50	-	50	k-Perowskit k-Perowskit t-Scheelit k-Perowskit krz.-Mo	ss m m sw sw	a = 418,0±0,1 a = 411,7±0,1 a = 563,4±0,9 c = 1285,5±0,9 a = 404,7±0,1 a = 315,1±0,1	BaZrO ₃ * Ba(Zr _{0,54} Mo _{0,46})O ₃ * BaMoO ₄ BaMoO ₃ metallisches Mo
ZUBM 8	50	25	25	k-Perowskit k-Perowskit k-Perowskit t-Scheelit krz.-Mo	s sw sw sw sw	a = 423,3±0,2 a = 441,2±0,4 a = 437,4±0,2 a = 557,0±1 c = 1288 ±2 a = 314,7±0,8	Ba(Zr _{0,56} U _{0,29} Mo _{0,15})O ₃ * Ba(U _{0,83} Zr _{0,12} Mo _{0,05})O ₃ * Ba(Mo _{0,97} U _{0,03})O ₄ * metallisches Mo*
ZUBM 8A	50	25	25	k-Perowskit k-Perowskit k-Perowskit krz.-Mo t-Scheelit	s m sw sw sw	a = 422,6±0,1 a = 439,3±0,8 a = 404,5±0,1 a = 314,8±0,3 a = 558,1±0,3 c = 1289 ±1	- - BaMoO ₃ metallisches Mo BaMoO ₄
ZUBM 8B	50	25	25	k-Perowskit k-Perowskit t-Scheelit	ss sm sw	a = 427,2±0,3 a = 432,7±0,3 a = 558,1±0,5 c = 1289 ±0,5	Ba(Zr _{0,74} U _{0,16} Mo _{0,10})O ₃ * Ba(U _{0,52} Zr _{0,44} Mo _{0,04})O ₃ * BaMoO ₄
ZUBM 8C	50	25	25	k-Perowskit k-Perowskit k-Perowskit	s m sw	a = 424,1±0,3 a = 432,7±0,1 a = 404,1±0,3 a = 557,5±0,6 c = 1289,4±0,2	- - BaMoO ₃ BaMoO ₄

Struktur: k = kubisch; krz. = kubisch raumzentriert; t = tetragonal
 Intensität: ss = sehr stark; s = stark; m = mittel; sw = schwach
 * = gemessener Wert mit der Mikrosonde

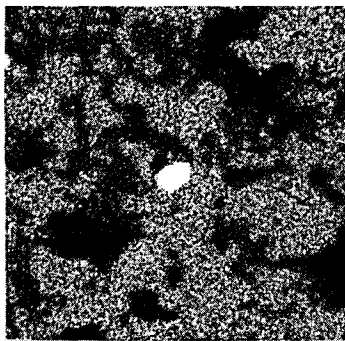
ZUBM 7A : 20 BaMoO₃ , 40 BaUO₃ , 40 BaZrO₃ (Mol%)



Probenstrom

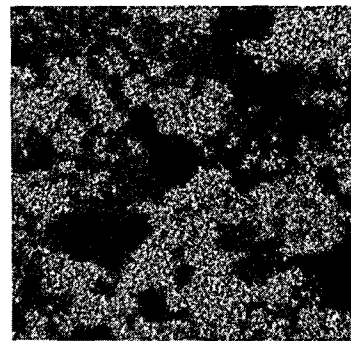


U

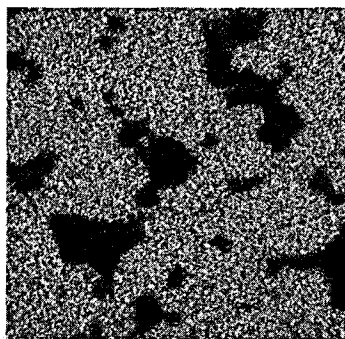


Mo

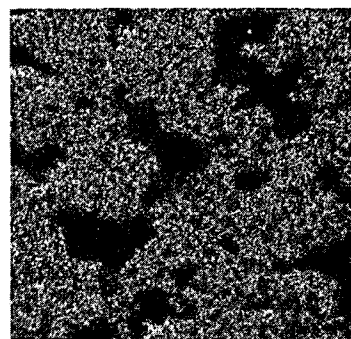
30µm



Zr



Ba



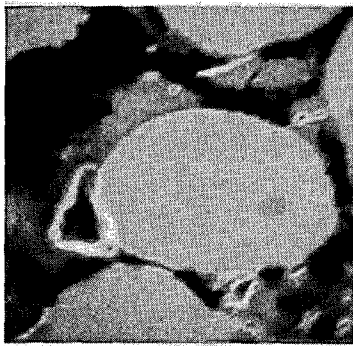
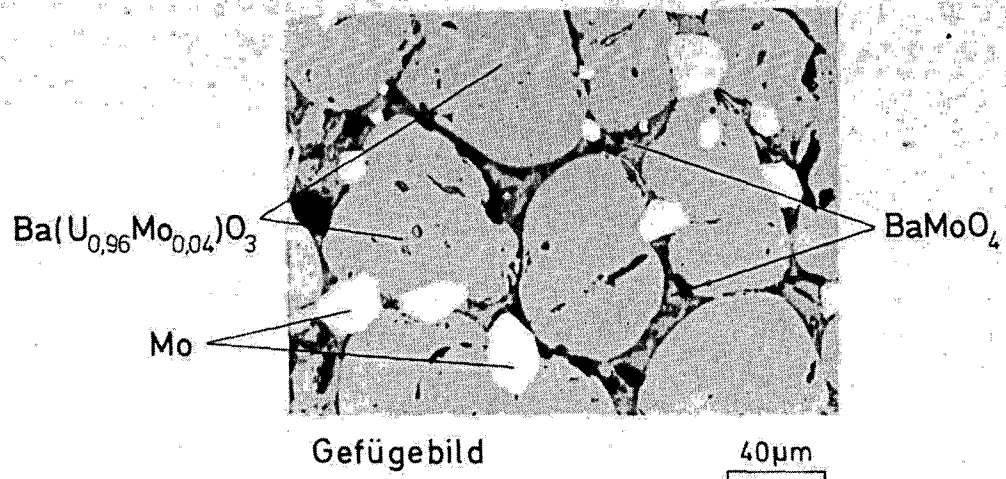
O

Abb.42: Gefügebild und Elementverteilungsbilder der Probe ZUBM 7A mit zwei Perowskit-Phasen und metallischem Molybdän nach der Wärmebehandlung 40 Stunden bei 1700°C.

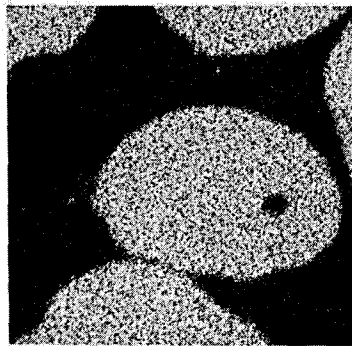
mit hohem Zr-Anteil, die mehr Mo^{4+} lösen kann, und eine zweite mit hohem U-Anteil. Eine dritte Phase mit schwacher Intensität der Beugungslinien wurde in allen Proben nachgewiesen; z.B. wurde metallisches Mo beobachtet, wenn reines BaMoO_3 verwendet wurde; oder eine dritte Perowskit-Phase sowie die Scheelit-Phase BaMoO_4 , wenn eine Mischung aus BaMoO_3 und BaMoO_4 statt des reinen BaMoO_3 verwendet wurde, was bedeutet, daß der Sauerstoff-Partialdruck durch Anwesenheit von BaMoO_4 im Ausgangsmaterial auch in geringer Menge einen Einfluß auf die Phasenbildung bei hoher Temperatur hat.

Bei der Elektronenstrahl-Mikroanalyse und der keramographischen Untersuchung der Probe BUM 1 (Nominal-Zusammensetzung 50 BaMoO_3 und 50 BaUO_3 , Mol%) wurden drei Phasen beobachtet, die in Abb.43 dargestellt sind, nämlich die Perowskit-Phase $\text{Ba}(\text{U}_{0,96}\text{Mo}_{0,04})\text{O}_3$ (Matrix), die Scheelit-Phase BaMoO_4 an den Korngrenzen und metallisches Molybdän (weiße Ausscheidungen an den Korngrenzen). Man kann daraus schließen, daß nur ein geringer Teil der BaMoO_3 -Phase (maximal 4 Mol% Mo auf die M^{4+} -Ionen bezogen) im BaUO_3 gelöst werden kann. Der ungelöste Teil des BaMoO_3 wird gemäß der oben diskutierten Reaktion zu BaMoO_4 , BaO und Mo zersetzt. Da die Verbindung BaMoO_4 bei etwa 1460°C schmilzt, verbleibt sie an den Korngrenzen; das metallische Molybdän ist ebenfalls überwiegend an den Korngrenzen zu finden. Das BaO konnte nicht identifiziert werden. Durch röntgenographische Untersuchung der Probe BUM 1 wurde zusätzlich noch eine Perowskit-Phase beobachtet, die wahrscheinlich eine Ungleichgewichtsphase ist. Mehrere Phasen wurden durch röntgenographische Untersuchung der Probe BMZ 1 (Nominal-Zusammensetzung 50 BaMoO_3 und 50 BaZrO_3 , Mol%) identifiziert, nämlich BaMoO_4 , metallisches Mo und eine durch Elektronenstrahl-Mikroanalyse nachgewiesene Mischkristallphase zwischen BaZrO_3 und BaMoO_3 , die der Zusammensetzung $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,54}\text{Mo}_{0,46})\text{O}_3$ entspricht, sowie die praktisch reinen Verbindungen BaZrO_3 und BaMoO_3 , die sich wahrscheinlich nicht im Gleichgewicht befinden.

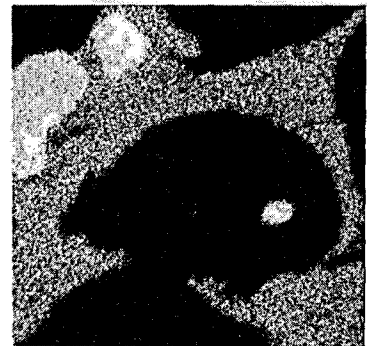
BUM 1 : 50 BaUO₃ , 50 BaMoO₃ (Mol %)



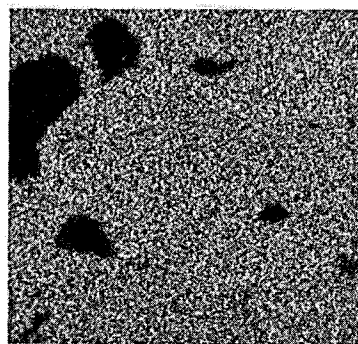
Probenstrom



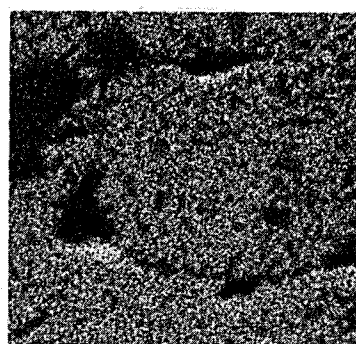
U



Mo



Ba



O

30µm

Abb. 43: Gefügebilder und Elementverteilungsbilder der Probe BUM 1 mit einer Perowskit-Phase (Matrix), einer Scheelit-Phase BaMoO₄ an den Korngrenzen und metallischem Mo (weiße Ausscheidungen an den Korngrenzen).

In der Ausgangszusammensetzung 50 BaMoO₃, 25 BaUO₃, 25 BaZrO₃ (Mol%) wurden, wie bei den Proben ZUBM 7, mehrere Proben untersucht (Probe ZUBM 8, s. Tab.32). Die Proben ZUBM 8 und ZUBM 8A wurden aus BaUO₃, BaZrO₃ und reinem BaMoO₃ hergestellt und 20 bzw. 65 Stunden bei 1700°C wärmebehandelt. Durch röntgenographische Untersuchungen und Elektronenstrahl-Mikroanalyse wurden vier oder fünf Phasen gefunden. Abb.44 zeigt die Gefügebilder und die Elementverteilungsbilder der Probe ZUBM 8. Das Gefüge besteht aus grobkörnigem Ba(Zr_{0,56}U_{0,29}Mo_{0,15})O₃ (Matrix) und feinkörnigem Ba(U_{0,83}Zr_{0,12}Mo_{0,05})O₃ sowie aus Ba(Mo_{0,97}U_{0,03})O₄ und metallischem Molybdän; diese Phasen sind in der Matrix eingelagert. Zur Herstellung der Probe ZUBM 8B wurde reines BaMoO₄ statt BaMoO₃ verwendet; nach der Wärmebehandlung wurden zwei Perowskit-Phasen und die Scheelit-Phase BaMoO₄ nachgewiesen. Durch Elektronenstrahl-Mikroanalyse wurde die Zusammensetzung der Perowskit-Phasen gemessen; sie entspricht den Phasen Ba(Zr_{0,74}U_{0,16}Mo_{0,10})O₃ und Ba(U_{0,52}Zr_{0,44}Mo_{0,04})O₃, was bedeutet, daß die Verbindung BaMoO₄ bei dem eingestellten Sauerstoffpartialdruck im Mo-Tiegel teilweise zu BaMoO₃ reduziert und in den beiden Perowskit-Mischphasen gelöst wurde. Zur Vorbereitung der Probe ZUBM 8C wurde statt des reinen BaMoO₃ bzw. BaMoO₄ eine Mischung zwischen beiden Verbindungen verwendet, bei der röntgenographischen Untersuchung wurden hauptsächlich die beiden Perowskit-Mischphasen, BaMoO₄ und reines, nicht als Gleichgewichtsphase auftretendes BaMoO₃ identifiziert. Die Anwesenheit des BaMoO₄ als Ausgangsmaterial hat die Bildung von metallischem Mo verhindert.

Zur Überprüfung der isothermen Versuche zum Phasenaufbau im System BaUO₃-BaZrO₃-BaMoO₃ wurde eine Mischung aus 50 BaMoO₃, 25 BaUO₃ und 25 BaZrO₃ (Mol%) einer DTA/TGA-Analyse bis 1550°C unterworfen. Die DTA/TGA-Untersuchungen wurden im Al₂O₃- bzw. Mo-Tiegel unter Helium- bzw. Argon-Atmosphäre durchgeführt. Aus der DTA/TGA-Untersuchung der Mischung ergaben sich (s. Tab.31) dieselben endothermen Peaks wie bei reinem BaMoO₃. Die Massezunahme war bis 1240°C gering; die Masse änderte sich oberhalb dieser Temperatur nicht mehr, wenn die Mischung im

ZUBM 8 : 50 BaMoO₃ , 25 BaUO₃ , 25 BaZrO₃ (Mol %)

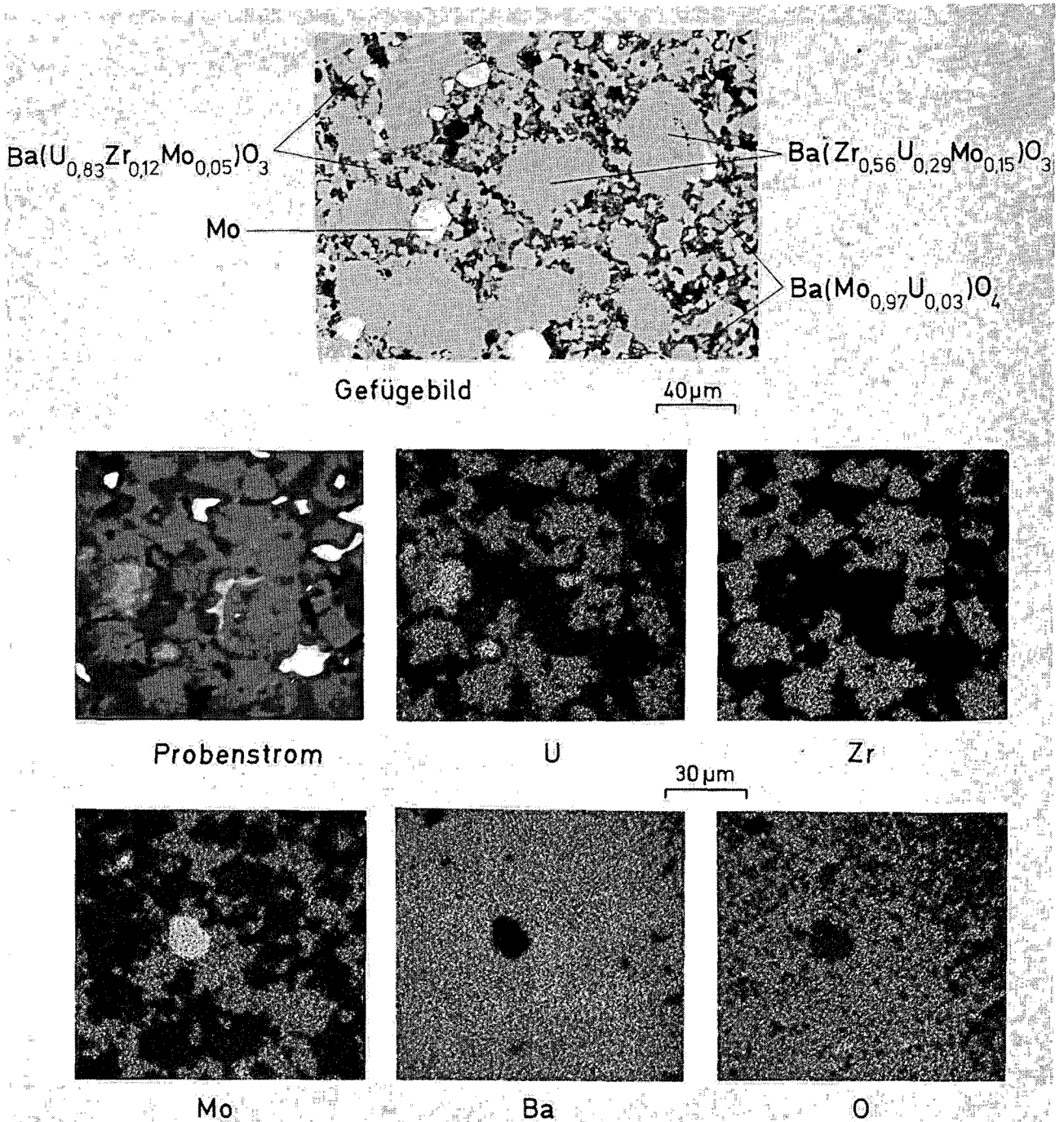


Abb.44: Gefügebilder und Elementverteilungsbilder der Probe ZUBM 8 mit zwei Perowskit-Mischphasen, einer Scheelolith-Phase und metallischem Molybdän.

Al_2O_3 -Tiegel unter Helium untersucht wurde. Andererseits stieg die Masse der Mischung bis 900°C an und sank oberhalb 900°C ab, wenn diese im Mo-Tiegel unter Argon-Atmosphäre untersucht wurde. Das während der DTA-Analyse der Mischung im Mo-Tiegel entstandene Produkt wurde röntgenographisch untersucht; das Ergebnis ist in Tab.31 dargestellt. Neben zwei Mischkristallphasen $\text{Ba}(\underline{\text{Zr}},\text{U})\text{O}_3$ und $\text{Ba}(\underline{\text{U}},\text{Zr})\text{O}_3$ wurden BaMoO_4 , metallisches Mo, eine sehr geringe Menge BaMoO_3 , das sich nicht im Gleichgewicht befindet, und wahrscheinlich auch BaO gefunden. Das Ergebnis stützt den Gedanken, daß die Zersetzung des BaMoO_3 zu BaMoO_4 , BaO und metallischem Mo führt.

Das Phasendiagramm des untersuchten Systems BaUO_3 - BaZrO_3 - BaMoO_3 bei 1700°C ist in Abb.45 dargestellt. Das pseudoternäre System ist auf der BaUO_3 - BaZrO_3 -reichen Seite durch ein Einphasenfeld $\text{Ba}(\text{U},\text{Zr},\text{Mo})\text{O}_3$ charakterisiert. Die maximale Löslichkeit von BaMoO_3 in BaUO_3 beträgt 4 Mol% BaMoO_3 bei 1700°C . BaZrO_3 kann bei 1700°C bis zu 46 Mol% BaMoO_3 lösen. Die maximale Löslichkeit von BaMoO_3 im Mischkristall $\text{Ba}(\text{U},\text{Zr})\text{O}_3$ hängt von der

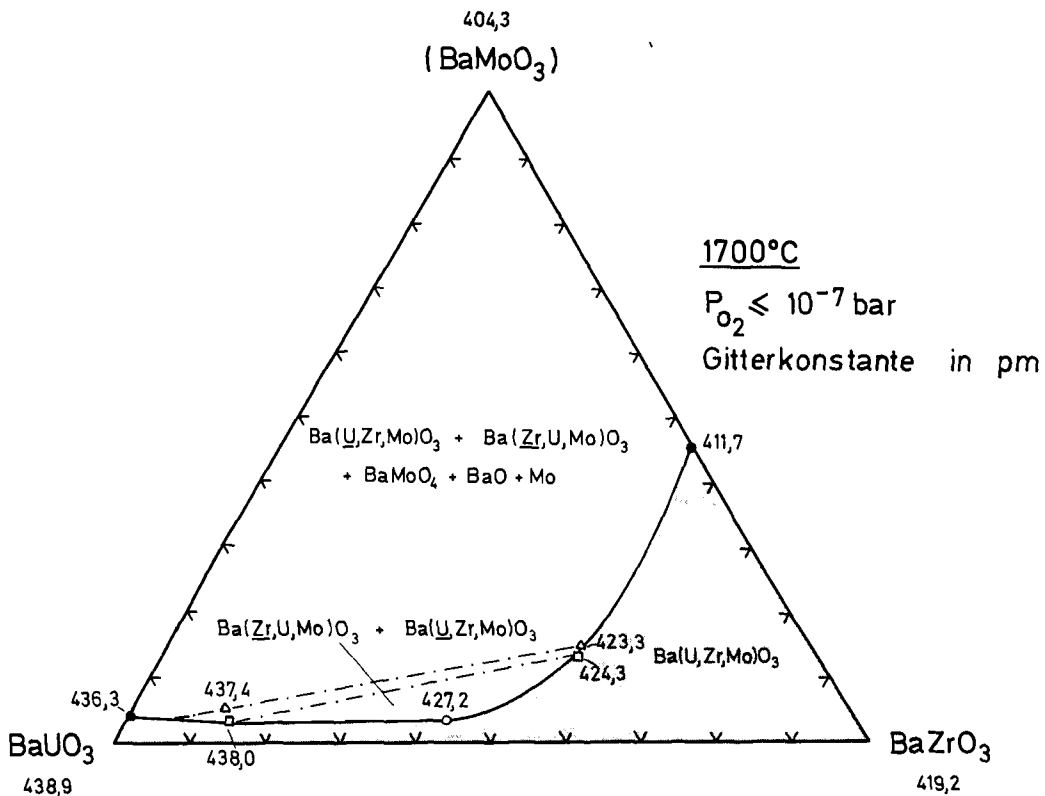


Abb.45: Isothermer Schnitt des pseudoternären Systems BaUO_3 - BaZrO_3 - BaMoO_3 .

BaZrO₃-Konzentration ab. Sie ist mit etwa 4 Mol% BaMoO₃ im Konzentrationsbereich zwischen 0 und 45 Mol% BaZrO₃ praktisch konstant, dann steigt sie mit zunehmender BaZrO₃-Konzentration stark an. Bei Überschreitung der Löslichkeitsgrenze von Ba(U,Zr,Mo)O₃ werden zwei Perowskit-Phasen gebildet. Zwei Konoden sind durch die strichpunktierten Linien in Abb.45 dargestellt; sie kennzeichnen die Zusammensetzung der beiden Perowskit-Mischphasen, die in den Proben ZUBM 7 (s. Abb.42) und ZUBM 8 (s. Abb.44) auftreten. Obwohl sich die Nominal-Zusammensetzung in diesen beiden Proben unterscheidet (s. Tab.32 und 33), ist die Zusammensetzung der zwei Perowskit-Mischphasen in den beiden Proben ZUBM 7 und ZUBM 8 identisch. Die Ausgangszusammensetzung der Proben ZUBM 7 und ZUBM 8 liegt nicht auf den Konoden, obwohl die Massenänderung der beiden Proben während der Glühung sehr gering (< 5 Gew.%) war. Stattdessen treten zusätzlich in der Probe ZUBM 7 metallisches Molybdän sowie in der Probe ZUBM 8 metallisches Molybdän und die Scheelit-Phase BaMoO₄ auf. Man kann daraus folgern, daß nur ein Teil des BaMoO₃ zur Bildung der zwei Perowskit-Mischphasen verbraucht wurde; der übrige Teil disproportioniert wahrscheinlich nach der oben angegebenen Reaktion (1), also durch die Bildung von BaMoO₄, BaO und Mo. Die entstehende Verbindung BaMoO₄ schmilzt bei etwa 1460°C, dadurch bildet sich BaMoO₄ als Schmelzphase an den Korngrenzen; das metallische Molybdän ist zusammen mit BaMoO₄ ebenfalls überwiegend an den Korngrenzen zu finden. Das BaO konnte nicht eindeutig identifiziert werden; wahrscheinlich ist es bei 1700°C im Hochvakuum sublimiert.

Es gibt daher grundsätzlich zwei mögliche Reaktionen, und zwar

- die Bildung einer bzw. von zwei Mischkristallphasen
$$\text{BaUO}_3 + \text{BaZrO}_3 + \text{BaMoO}_3 \rightarrow \text{Ba(U,Zr,Mo)O}_3 \text{ und,}$$
- bei höherer BaMoO₃-Konzentration die Disproportionierung des BaMoO₃ in BaMoO₄, BaO und Mo.

Man kann aus den Ergebnissen der Proben ZUBM 7, ZUBM 7A, ZUBM 8 und ZUBM 8A feststellen, daß die BaMoO_3 -Konzentration in den Perowskit-Mischphasen unabhängig vom Mischungszustand der Reaktanden ist. Die Existenz des Vorprodukts Ba(U,Zr)O_3 vor der Mischung zwischen BaUO_3 , BaZrO_3 und BaMoO_3 spielt für die Zusammensetzung der Perowskit-Mischphasen praktisch keine Rolle. Sie ist auch unabhängig von der anfänglichen BaMoO_3 -Konzentration, da die BaMoO_3 -Ausgangskonzentration in den Proben ZUBM 7 (20 Mol%) und ZUBM 8 (50 Mol%) die Zusammensetzung der Perowskit-Mischphasen nicht beeinflußt hat (s. Abb.42 und 44). Auch die Glühzeit scheint nur einen geringen Einfluß auf die Zusammensetzung der beiden Perowskit-Mischphasen zu haben (s. Tab.32). Nach diesen Beobachtungen kann man annehmen, daß die Mo-Konzentration in den Perowskit-Mischphasen unabhängig von kinetischen Parametern ist, d.h. die Phasen befinden sich nach der Wärmebehandlung bei 1700°C im Gleichgewicht. Die mögliche Konkurrenz zwischen der Kinetik der Bildung der Ba(U,Zr,Mo)O_3 -mischkristalls und der Disproportionierung des BaMoO_3 hat daher kaum einen Einfluß auf das Ergebnis des untersuchten Systems BaUO_3 - BaZrO_3 - BaMoO_3 . Im Gegensatz dazu spielen die Temperatur und der Sauerstoffpartialdruck jedoch eine entscheidende Rolle. Man kann daher schließen, daß die gesamte Reaktion in diesem System durch die Temperatur und das Sauerstoffpotential kontrolliert wird; beide Größen bestimmen nicht nur das Disproportionierungsverhalten des BaMoO_3 , sondern auch die maximale Löslichkeit von BaMoO_3 in Ba(U,Zr,Mo)O_3 .

4.2.3 Das System MoO_2 - BaUO_3 - BaZrO_3

Die Schnittlage MoO_2 - BaUO_3 - BaZrO_3 im System UO_2 - ZrO_2 - MoO_2 - BaO ist in Abb.38 als schraffierte Fläche dargestellt.

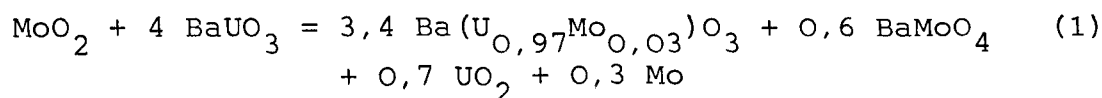
Tab.34 zeigt die Nominal-Zusammensetzung und das Herstellungsverfahren der untersuchten Proben sowie die entstandenen Produkte, die nach der Wärmebehandlung identifiziert wurden.

Tab.34: Probenherstellung im oxidischen System MoO_2 - BaUO_2 - BaZrO_3 .

Probe	Ausgangsmaterial	Nominal-Zusammensetzung in Mol %			Wärmebehandlung T in °C/t in h/ Tiegel/Atmosphäre	Entstandene Produkte *
		MoO_2	BaUO_3	BaZrO_3		
ZUBM 1	$\text{MoO}_2, \text{BaUO}_3, \text{BaZrO}_3$	5	47,5	47,5	1700/45/Mo/H.V.	$\text{Ba}(\text{U}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_3$
ZUBM 2	$\text{MoO}_2, \text{BaUO}_3, \text{BaZrO}_3$	20	40	40	1700/40/Mo/H.V.	$\text{Ba}(\text{U}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_3$ UO_2 metallisches Mo
ZUBM 2A	$\text{MoO}_2, \text{UBZ 8}$	20	40	40	1700/40/Mo/H.V.	$\text{Ba}(\text{U}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_3$ UO_2 metallisches Mo
BUM 2	$\text{MoO}_2, \text{BaUO}_3$	20	80	-	1700/30/Mo/H.V.	BaUO_3 UO_2 BaMoO_4 metallisches Mo
BMZ 2	$\text{MoO}_2, \text{BaZrO}_3$	20	-	80	1700/30/Mo/H.V.	BaZrO_3 ZrO_2 metallisches Mo
ZUBM 3	$\text{MoO}_2, \text{BaUO}_3, \text{BaZrO}_3$	30	35	35	1700/65/Mo/H.V.	$\text{Ba}(\text{Zr}, \text{U}, \text{Mo})\text{O}_3$ $\text{Ba}(\text{U}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_3$ UO_2 metallisches Mo
BUM 3	$\text{MoO}_2, \text{BaUO}_3$	50	50	-	1700/30/Mo/H.V.	BaUO_3 UO_2 BaMoO_4 metallisches Mo
BMZ 3	$\text{MoO}_2, \text{BaZrO}_3$	50	-	50	1700/30/Mo/H.V.	BaZrO_3 BaMoO_4 metallisches Mo ZrO_2
ZUBM 4	$\text{MoO}_2, \text{BaUO}_3, \text{BaZrO}_3$	60	20	20	1700/65/Mo/H.V.	UO_2 BaZrO_3 metallisches Mo
MUZ 1	$\text{MoO}_2, \text{UO}_2, \text{ZrO}_2$	30- MoO_2 ; 35- UO_2 ; 35- ZrO_2			1700/16/Mo/H.V.	$(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ $(\text{Zr}, \text{U}, \text{Mo})\text{O}_2$ UO_2 metallisches Mo

Alle Proben dieses Systems wurden bei 1700°C im Mo-Tiegel wärmebehandelt. Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen und der Elektronenstrahl-Mikroanalyse ist in Tab.35 angegeben. Die Probe, deren Nominal-Zusammensetzung 5 MoO₂, 47,5 BaUO₃ und 47,5 BaZrO₃ (Mol%, Probe ZUBM 1) betrug, war nach der Wärmebehandlung einphasig. In der Ausgangszusammensetzung 20 MoO₂, 40 BaUO₃ und 40 BaZrO₃ (Mol%) wurden zwei Proben vorbereitet; die Probe ZUBM 2 wurde aus einer Mischung zwischen MoO₂, BaUO₃ und BaZrO₃, die Probe ZUBM 2A aus einer Mischung zwischen MoO₂ und der Mischkristallphase Ba(U_{0,5}Zr_{0,5})O₃ hergestellt. Es wurde durch röntgenographische Untersuchung und Elektronenstrahl-Mikroanalyse nachgewiesen, daß die beiden Proben nach der Wärmebehandlung bei 1700°C aus drei Phasen bestehen, nämlich einer Perowskit-Phase, reinem UO₂ und metallischem Molybdän (s. Tab.35). Abb.46 zeigt die Elementverteilungsbilder der Probe ZUBM 2 mit der Perowskit-Phase Ba(Zr_{0,51}U_{0,40}Mo_{0,09})O₃, reinem UO₂ und metallischem Molybdän. Man kann daraus ersehen, daß Uran in der Perowskit-Phase teilweise durch Mo⁴⁺ ersetzt wird. Ferner wurde nachgewiesen, daß die Bildung des Mischkristalls Ba(U_{0,5}Zr_{0,5})O₃ vor der Mischung mit MoO₂ keinen Einfluß auf die Phasenbeziehung zwischen MoO₂, BaUO₃ und BaZrO₃ besitzt.

Die Probe BUM 2 (Nominal-Zusammensetzung 20 MoO₂ und 80 BaUO₃, Mol%) besteht nach der Wärmebehandlung aus vier Phasen, einer Perowskit-Phase, einer Scheelit-Phase, BaMoO₄, reinem UO₂ und metallischem Molybdän (s. Tab.35). Es wurde mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde nachgewiesen (s. Tab.35, Probe BUM 3), daß die maximale Löslichkeit von Molybdän (Mo⁴⁺) in der Perowskit-Phase BaUO₃ 3 Mol% Mo (auf die M⁴⁺-Ionen bezogen) beträgt. Die Gesamtreaktion zwischen MoO₂ und BaUO₃ in der Probe BUM 2 läßt sich durch die Beziehung



beschreiben.

Tab. 35: Nominal-Zusammensetzung der Proben im System U-Zr-Mo-Ba-O und das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen und der Elektronenstrahl-Mikroanalyse.

PROBE	NOMINAL-ZUSAMMENSETZUNG in Mol %			IDENTIFIZIERTE VERBINDUNG				
	MoO ₂	BaUO ₃	BaZrO ₃	Struktur	Intensität	Gitterkonstanten in pm	Zusammensetzung in At. %	
ZUBM 1	5	47,5	47,5	k-Perowskit	-	a = 427,8±0,1	-	
ZUBM 2	20	40	40	k-Perowskit k-Fluorit krz.-Mo	ss sw sw	a = 426,8±0,2 a = 547,4±0,3 a = 315,2±0,4	Ba(Zr _{0,51} U _{0,40} Mo _{0,09})O ₃ * UO ₂ metallisches Mo*	
ZUBM 2A	20	40	40	k-Perowskit k-Fluorit krz.-Mo	ss sw sw	a = 427,5±0,3 a = 547,4±0,2 a = 314,9±0,4	- UO ₂ metallisches Mo	
BUM 2	20	80	-	k-Perowskit t-Scheelit k-Fluorit krz.-Mo	ss m sw sw	a = 436,8±0,2 a = 558,1±0,2 c = 1283 ±1 a = 547,6±0,3 a = 314,8±0,3	- BaMoO ₄ UO ₂ metallisches Mo	

Fortsetzung Tab.35

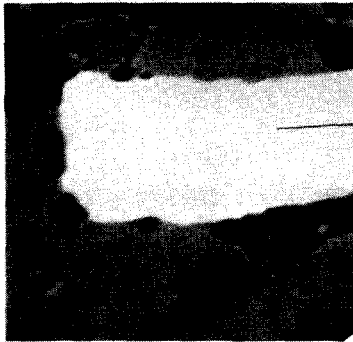
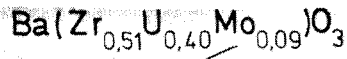
PROBE	NOMINAL-ZUSAMMENSETZUNG in Mol %			IDENTIFIZIERTE VERBINDUNG			
	MoO ₂	BaUO ₃	BaZrO ₃	Struktur	Intensität	Gitterkonstanten in pm	Zusammensetzung in At. %
	BMZ 3	50	-	50	k-Perowskit t-Scheelit krz.-Mo monoklin	s m m sw	a = 418,8±0,3 a = 558,1±0,5 c = 1282 ±1 a = 314,6±0,1 a = 508 ±5 b = 523 ±5 c = 531 ±5 β = 99,45°
ZUBM 4	60	20	20	k-Perowskit k-Fluorit krz.-Mo	s m m	a = 419,5±0,1 a = 546,5±0,3 a = 314,6±0,1	BaZrO ₃ UO ₂ metallisches Mo
MUZ 1	30	35	35	k-Fluorit t-ZrO ₂ krz.-Mo k-Fluorit	ss m m sw	a = 536,1±0,3 a = 365,9/517,5±0,1 c = 526,8±0,5 a = 314,8±0,1 a = 548,1±0,5	k-(U _{0,64} Zr _{0,36})O ₂ * t-(Zr _{0,76} U _{0,23} Mo _{0,01})O ₂ * metallisches Mo UO ₂

Struktur: k = kubisch; krz. = kubisch raumzentriert; t = tetragonal

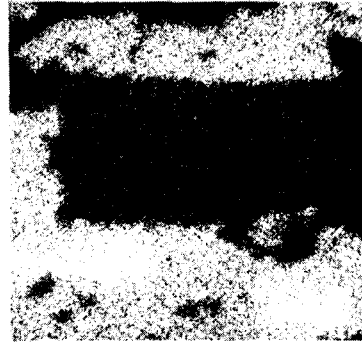
Intensität: ss = sehr stark; s = stark; m = mittel; sw = schwach

* gemessener Wert mit der Mikrosonde

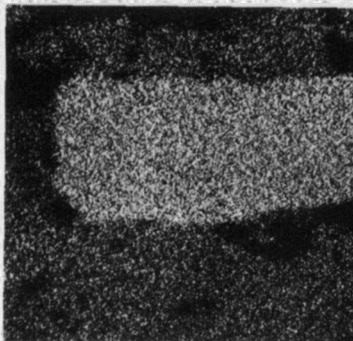
ZUBM 2 : 20 MoO₂ , 40 BaUO₃ , 40 BaZrO₃ (Mol %)



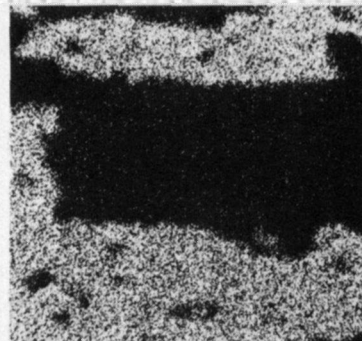
Probenstrom



Ba

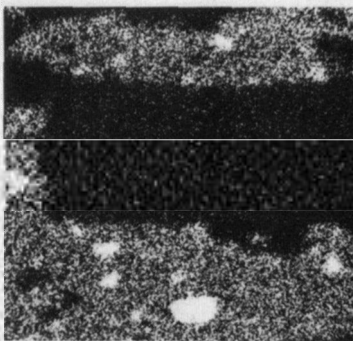


U

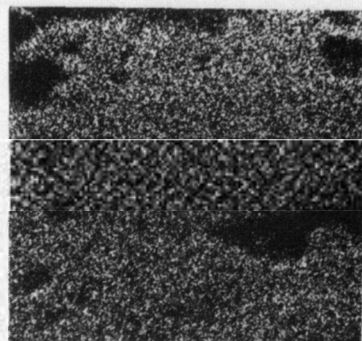


Zr

30µm



Mo



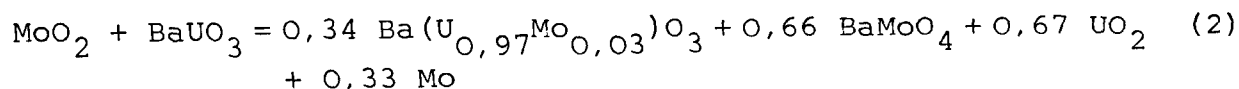
O

Abb.46: Gefügebild und Elementverteilungsbilder der Probe ZUBM 2 mit einer Perowskit-Phase, reinem UO₂ und metallischem Molybdän.

Die Probe BMZ 2 in der Ausgangszusammensetzung 20 MoO₂ und 80 BaZrO₃ (Mol%) war nach Wärmebehandlung dreiphasig. Es wurde durch röntgenographische Untersuchung eine Perowskit-Phase, metallisches Molybdän und reines, monoklines ZrO₂ beobachtet; Zirkon wird in der Perowskit-Phase teilweise durch Mo⁴⁺ ersetzt (s. Tab.35). Das durch die Reaktion zwischen MoO₂ und BaZrO₃ gebildete ZrO₂ besitzt eine monokline Struktur; die Stabilisierung der monoklinen Modifikation des ZrO₂ bei Anwesenheit der Perowskit-Phase BaZrO₃ wurde bereits im binären System BaO-ZrO₂ (s. Kap. 4.2.1) nachgewiesen.

In der Ausgangszusammensetzung 30 MoO₂, 35 BaUO₃ und 35 BaZrO₃ (Mol%) wurden durch röntgenographische Untersuchung vier Phasen identifiziert, zwei Perowskit-Phasen Ba(Zr,U,Mo)O₃ und Ba(U,Zr,Mo)O₃, reines UO₂ und metallisches Molybdän (s. Tab. 35, Probe ZUBM 3). Als wesentliches Ergebnis der Untersuchung der Proben ZUBM 2 und ZUBM 3 ist zu entnehmen, daß Molybdän im wesentlichen das Uran in der Perowskit-Phase Ba(U_{1-x}Zr_x)O₃ ersetzt, d.h. Mo reagiert vorzugsweise mit Uran im Gegensatz zum Zirkon in der Perowskit-Phase.

Es wurde durch röntgenographische Untersuchung und Elektronenstrahl-Mikroanalyse nachgewiesen, daß die Probe BUM 3 in der Nominal-Zusammensetzung 50 MoO₂ und 50 BaUO₃ (Mol%) nach der Wärmebehandlung aus vier Phasen besteht, nämlich einer Perowskit-Phase, einer Scheelit-Phase BaMoO₄, reinem UO₂ und metallischem Mo (s. Tab.35). Abb.47 zeigt die Gefügebilder sowie die Elementverteilungsbilder der Probe BUM 3 mit der Perowskit-Phase Ba(U_{0,97}Mo_{0,03})O₃ (Matrix), der Scheelit-Phase BaMoO₄ als Schmelzphase an den Korngrenzen, dem reinen UO₂ innerhalb der Körner und dem metallischen Molybdän (weiße Ausscheidungen überwiegend an den Korngrenzen). Die Gesamtreaktion zwischen MoO₂ und BaUO₃ in der Probe BUM 3 läßt sich durch die Beziehung



BUM 3 : 50 MoO₂ , 50 BaUO₃ (Mol %)

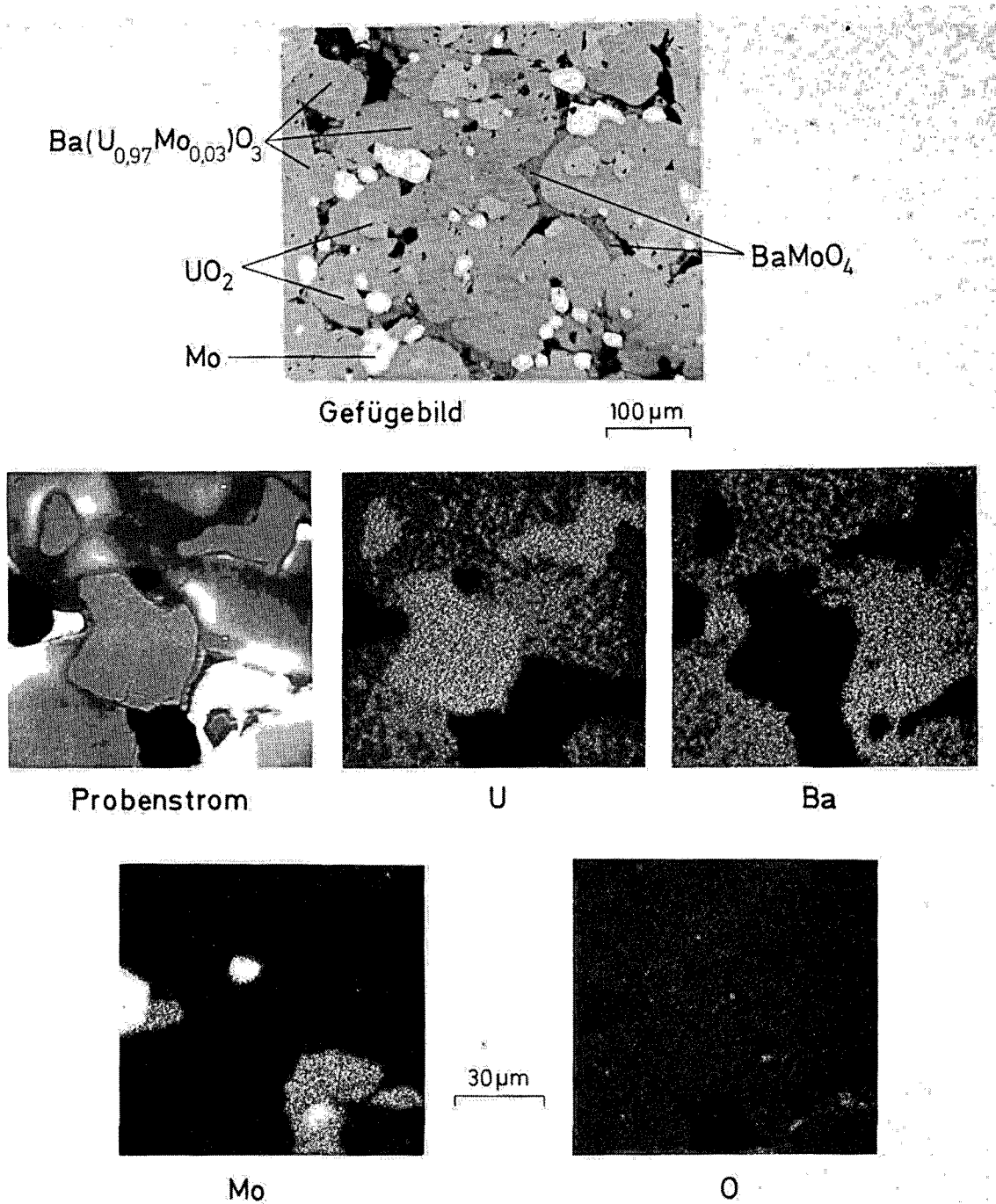
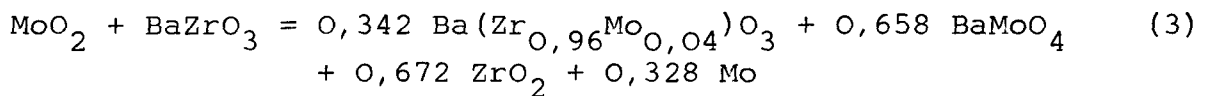


Abb.47: Gefügebilder und Elementverteilungsbilder der Probe BUM 3 mit einer Perowskit-Phase, reinem UO₂, BaMoO₄ und metallischem Molvbdän.

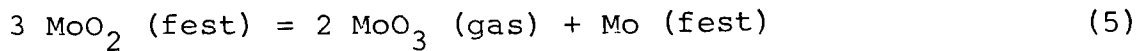
beschreiben. Eine ähnliche Reaktion wurde durch röntgenographische Untersuchung und Elektronenstrahl-Mikroanalyse an der Probe BMZ 3 (s. Tab.35) beobachtet. Die Probe BMZ 3 in der Ausgangszusammensetzung 50 MoO₂ und 50 BaZrO₃ (Mol%) war nach der Wärmebehandlung vierphasig und bestand aus einer Perowskit-Phase Ba(Zr_{0,96}Mo_{0,04})O₃, einer Scheelit-Phase BaMoO₄, metallischem Molybdän und monoklinem ZrO₂. Die Reaktion zwischen MoO₂ und BaZrO₃ kann wie folgt beschrieben werden:



Wenn die MoO₂-Ausgangskonzentration oberhalb 50 Mol% MoO₂ lag, war die Abnahme der Masse der untersuchten Probe während der Wärmebehandlung sehr stark. Tab.35 zeigt das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung der Probe ZUBM 4, deren Nominal-Zusammensetzung 60 MoO₂, 20 BaUO₃ und 20 BaZrO₃ (Mol%) betrug und die einen großen Masseverlust (> 20%) aufwies. Die Probe war nach der Wärmebehandlung dreiphasig; es wurden eine Perowskit-Phase, deren Gitterkonstante der reinen BaZrO₃-Phase entspricht (s. Tab.24), reines UO₂ und metallisches Molybdän gefunden.

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf die Untersuchung im System MoO₂-BaUO₃-BaZrO₃. Es wurde zusätzlich eine Probe im System MoO₂-UO₂-ZrO₂ in der Ausgangszusammensetzung 30 MoO₂ - 35 UO₂ und 35 ZrO₂ (Mol%) 16 Stunden bei 1700°C im Mo-Tiegel wärmebehandelt (s. Tab.34, Probe MUZ 1). Durch röntgenographische Untersuchung und Elektronenstrahl-Mikroanalyse wurden hauptsächlich drei Phasen beobachtet (s. Tab.35), nämlich eine kubische Fluorit-Phase (U_{0,64}Zr_{0,36})O₂, eine tetragonale Phase (Zr_{0,76}U_{0,23}Mo_{0,01})O₂ und metallisches Molybdän. Eine vierte Phase konnte mit Hilfe von drei sehr schwachen Beugungslinien als UO₂ mit der Gitterkonstante 548,1 pm identifiziert werden. Als wesentliches Ergebnis der Untersuchung der Probe MUZ 1 ist festzuhalten, daß das MoO₂ im Gleichgewicht mit UO₂ und ZrO₂ bei 1700°C im Mo-Tiegel

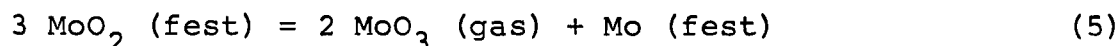
und im Hochvakuum zersetzt. Nach /147/ erfolgt für MoO_2 bei hohen Temperaturen teils Verdampfung und teils Disproportionierung gemäß den Reaktionen



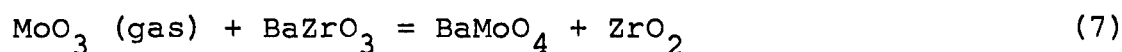
Nach /148/ werden in der Gasphase über festem MoO_2 außer den monomeren Species MoO_2 und MoO_3 noch die polymeren Mo_2O_6 und Mo_3O_9 sowie in geringer Menge Mo_2O_5 , Mo_2O_4 und Mo_3O_8 identifiziert (s. Kap. 2.5.4). Die in dieser Arbeit beobachtete Zersetzung des MoO_2 wird überwiegend gemäß der Reaktion (5), also durch die Disproportionierung erfolgen, da erstens metallisches Molybdän nach der Wärmebehandlung auftritt und zweitens der gesamte Masseverlust der Probe etwa 18 Gew.% (auf die anfängliche Masse bezogen) beträgt; die MoO_2 -Ausgangskonzentration der Probe MUZ 1 entspricht 21,8 Gew.% MoO_2 . Es wurde kein Molybdän in der Fluorit-Phase beobachtet (s. Tab.35, Probe MUZ 1), aber es tritt eine geringe Menge Molybdän (1 Mol% Mo bezogen auf die M^{4+} -Ionen) in der tetragonalen Phase auf; dadurch ist die maximale Löslichkeit von U in dieser Zr-reichen Phase geringfügig höher als im System UO_2 - ZrO_2 .

Während die Disproportionierungsreaktion des MoO_2 im System MoO_2 - UO_2 - ZrO_2 eindeutig ist, ist die Zersetzung des MoO_2 noch unklar, wenn eine Perowskit-Phase (BaUO_3 oder BaZrO_3) zusammen mit MoO_2 im Ausgangsmaterial existiert. Tab.35 zeigt, daß die entstandenen Produkte der Reaktion zwischen MoO_2 und BaUO_3 (oder BaZrO_3) aus einer Mischung zwischen der Perowskit-Phase Ba(U,Zr,Mo)O_3 , der Scheelit-Phase BaMoO_4 , metallischem Molybdän und der UO_2 -Phase (oder der ZrO_2 -Phase) bestanden. Es gibt in der Literatur keinen Hinweis weder über die Stufenfolge noch über die Bildung des BaMoO_4 , des UO_2 (oder des ZrO_2) und des metallischen Molybdäns aus der Reaktion zwischen MoO_2 und BaUO_3 (oder BaZrO_3). Es wurde bereits in dieser Arbeit nachgewiesen (s. Tab.35, Probe MUZ 1), daß die

Zersetzung des MoO_2 im System MoO_2 - UO_2 - ZrO_2 überwiegend durch die Bildung von MoO_2 (gas) und metallischem Molybdän (Reaktion (5)) unter den herrschenden Versuchsbedingungen erfolgt. Die Annahme scheint vernünftig zu sein, daß das während der Disproportionierung des MoO_2 entstehende MoO_3 (gas) mit BaUO_3 (oder BaZrO_3) aus einer Mischung zwischen diesen Verbindungen reagieren kann. Die Reaktionen können dann wie folgt ablaufen:



oder



Es ist zu erwarten, wie bereits in Kap. 4.2.2 nachgewiesen wurde, daß das BaMoO_4 wegen des im Mo-Tiegel eingestellten Sauerstoffpotentials teilweise zu BaMoO_3 reduziert wird, indem es einen Mischkristall mit dem unreaktierten Teil von BaUO_3 (oder BaZrO_3) bildet. Durch die oben vorgeschlagenen Reaktionen kann die Bildung des BaMoO_4 , des UO_2 (oder des ZrO_2) und des metallischen Molybdäns neben der vorliegenden Mischkristallphase Ba(U,Zr,Mo)O_3 während der Wärmebehandlung der Mischung zwischen MoO_2 und BaUO_3 (oder BaZrO_3) erklärt werden. Aus den Ergebnissen der Proben ZUBM 2 und ZUBM 3 (s. Tab.35) kann man ersehen, daß Reaktion (6) stabiler ist als Reaktion (7), weil nur die UO_2 -Phase im Gegensatz zur ZrO_2 -Phase gebildet wurde, wenn die Mischung aus MoO_2 , BaUO_3 und BaZrO_3 eingesetzt wurde.

Das Ergebnis der Untersuchung im System MoO_2 - BaUO_3 - BaZrO_3 bei 1700°C ist in Abb.48 dargestellt. Die schraffierte Fläche entspricht dem Einphasenfeld der Perowskit-Phase Ba(U,Zr,Mo)O_3 , deren Phasengrenze auf der MoO_2 -reichen Seite wegen der wenigen Meßpunkte gestrichelt ist. Die mit einem kreisfö-

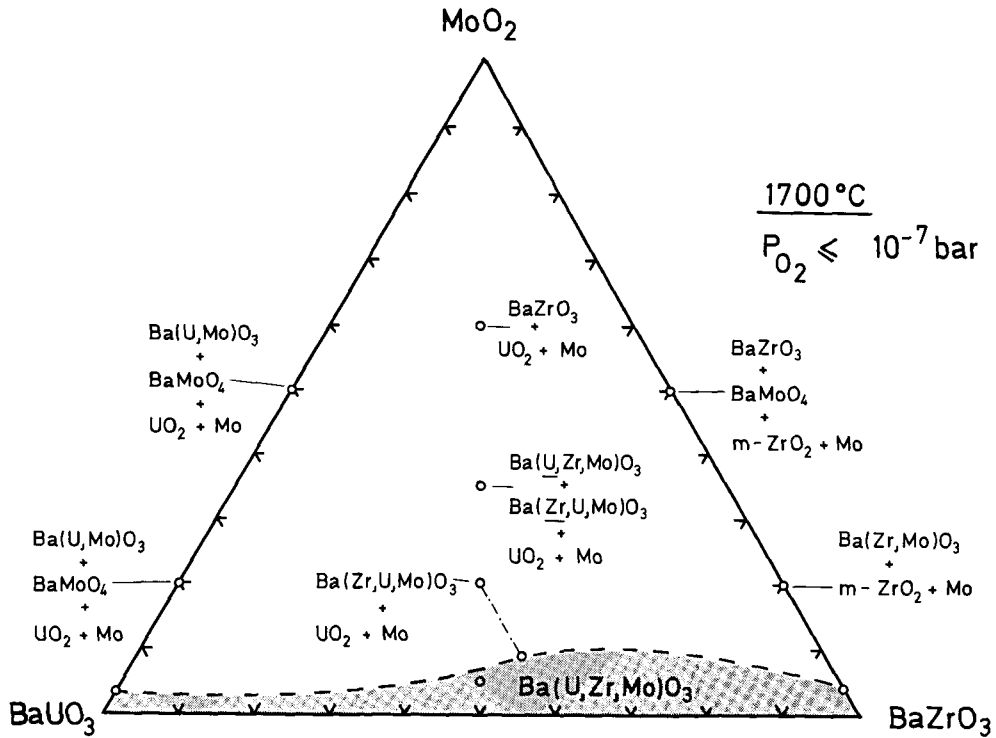


Abb.48: Isothermer Schnitt des pseudoternären Systems MoO_2 - BaUO_3 - BaZrO_3 .

migen Symbol markierten Punkte entsprechen der Ausgangszusammensetzung der untersuchten Proben; die experimentell bestimmten Phasen in jeder Probe sind in Abb.48 neben der dazugehörigen Nominal-Zusammensetzung angegeben.

Der in dieser Arbeit untersuchte Bereich des pseudo-quaternären Systems UO_2 - ZrO_2 - MoO_2 - BaO bei 1700°C ist in Abb.49 dargestellt. Er wird durch das Auftreten eines Einphasenraumes, des Perowskit-Raumes $\text{Ba}(\text{U,Zr,Mo})\text{O}_3$, der in Abb.49 schraffiert ist, charakterisiert.

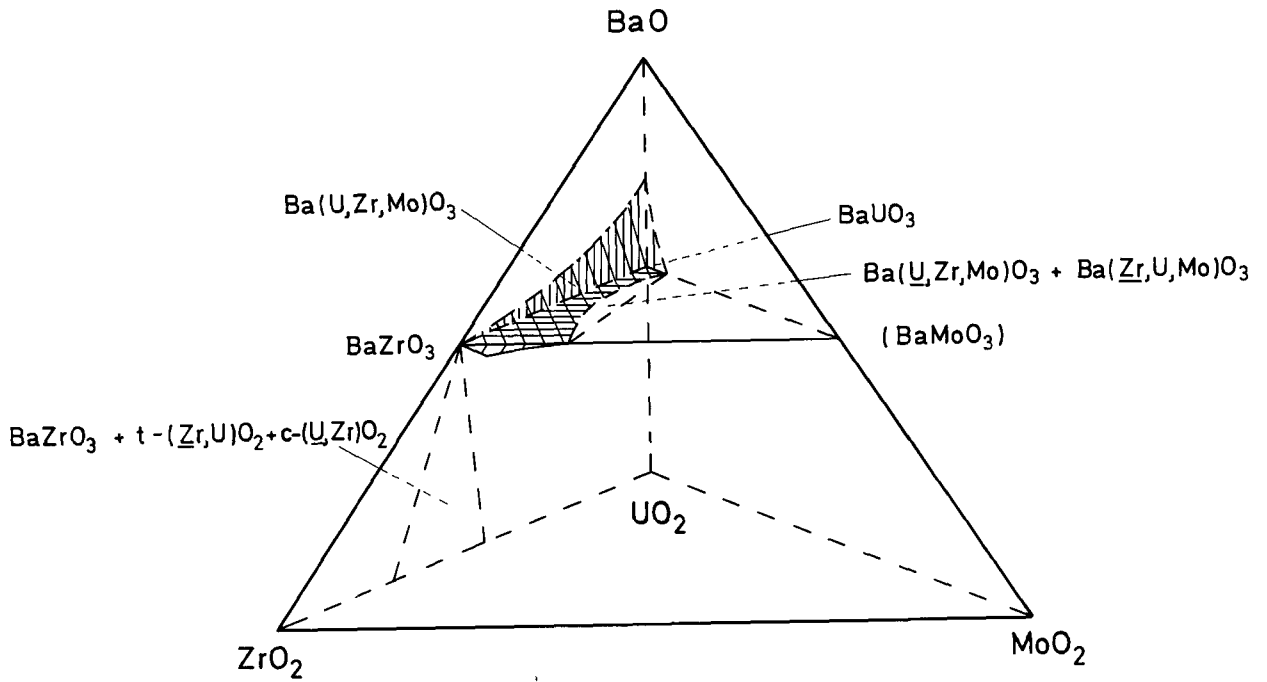


Abb.49: Teil des Phasenraumes im pseudoquaternären System BaO-UO₂-ZrO₂-MoO₂ bei 1700°C.

4.3 Metallische und oxidische Spaltproduktphasen in bestrahlten Oxidbrennstoffen

Im dritten Teil dieser Arbeit wird ein Zusammenhang zwischen den Phasenbeziehungen der out-of-pile untersuchten metallischen (s. Kap.4.1) und oxidischen (s. Kap.4.2) Systeme Mo-Ru-Rh-Pd und $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MoO}_2\text{-BaO}$ und den in bestrahlten Brennstoffen beobachteten metallischen und oxidischen Spaltproduktphasen aufgestellt. Dazu wurden die Nachuntersuchungen an einigen Bestrahlungsexperimenten, die im Rahmen des Projekts Schneller Brüter (PSB) des Kernforschungszentrums Karlsruhe (KfK) durchgeführt wurden, ausgewertet. Es wurden insgesamt elf Bestrahlungsexperimente /7,12,14,186-191/ ausgewählt (s. Tab.36); von denen sind zwei im thermischen Reaktor FR 2 (Karlsruhe) bestrahlt worden; zwei im epithermischen Fluß des Reaktors BR 2 (Mol), vier im schnellen natriumgekühlten Reaktor DFR (Dounreay) und drei im schnellen natriumgekühlten Reaktor Rapsodie (Cadarache). Die Zusammensetzung der untersuchten Brennstoffe war sehr unterschiedlich; das betrifft nicht nur die Pu-Konzentration ($\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$), sondern auch die Anreicherung ($\text{U-235}/\text{U-gesamt}$) und das $\text{O}/(\text{U}+\text{Pu})$ -Ausgangsverhältnis. Die Zusammensetzung, die Tablettendichte (ρ_B), die maximale Stableistung (χ_{max}), die maximale Hüllinnentemperatur ($T_{\text{Hi}}^{\text{max}}$) und der maximale Abbrand der Bestrahlungsexperimente sind in Tab.36 angegeben. Tab.36 zeigt die Bestrahlungsexperimente, in denen die metallischen Ausscheidungen mit Hilfe der abgeschirmten Elektronenstrahl-Mikrosonden MS 46 der Firma Cameca und JRXA-50 der Firma Jeol analysiert wurden. Die metallischen Ausscheidungen im Brennstoff, also die sogenannten "white inclusions", enthalten die Elemente Mo, Tc, Ru, Rh und Pd, deren Konzentration nicht konstant ist, sondern vom $\text{O}/(\text{U}+\text{Pu})$ -Ausgangsverhältnis des Brennstoffs, vom Temperaturgradienten im Brennstab und vom Abbrand und Radius abhängt. Abb.50 zeigt das Gefügebild in einer radialen Schnittebene eines Stabs aus dem Bestrahlungsexperiment Rapsodie (BMO6-6, oben) mit den weißen, kreisförmigen, metallischen Ausscheidungen, die in der Matrix $(\text{U,Pu,M})\text{O}_2$ (M = lösliche Spaltprodukte) eingelagert sind, sowie (unten) die mit der Elektronenstrahl-

Tab.36: Bestrahlungsexperimente, in denen metallische Ausscheidungen analysiert wurden.

BESTR.-EXPERIMENT	ZUSAMMENSETZUNG	ρ_B in %	χ_{MAX} in W/cm	T_{Hi}^{MAX} in °C	MAX. ABBR. in %	REAKTOR
FR2-4a	$^{238}U_{0,85}Pu_{0,15}O_{1,98}$	84/92	600-700	520-630	9	FR2 thermisch (Karlsruhe)
FR2-4b	$^{238}U_{0,80}Pu_{0,20}O_{1,99}$	90	545	650	13	
MOL-7A	$^{238}U_{0,17}^{235}U_{0,63}Pu_{0,2}O_{1,99}$	88	620	620	5	BR2 thermisch (MOL)
MOL-7B	$^{238}U_{0,21}^{235}U_{0,49}Pu_{0,3}O_{1,97}$	87	590	710	13	
DFR 304	$^{238}U_{0,06}^{235}U_{0,74}Pu_{0,2}O_{1,995}$	89	510	690	6	DFR schnell (Dounreay)
DFR 350	$^{238}U_{0,11}^{235}U_{0,69}Pu_{0,2}O_{1,995}$	89	450	660	6	
DFR 435	$^{238}U_{0,11}^{235}U_{0,69}Pu_{0,2}O_{1,995}$	89	450	660	10	
DFR 455-A	$^{238}U_{0,05}^{235}U_{0,65}Pu_{0,3}O_{1,985}$	85-86	490	660	5	
DFR 455-B	$^{238}U_{0,05}^{235}U_{0,65}Pu_{0,3}O_{1,97}$	90	490	660	5	
RAPSODIE AU-31	$^{238}U_{0,12}^{235}U_{0,58}Pu_{0,3}O_{1,99}$	85	450	620	7	RAPSODIE schnell (Cadarache)
RAPSODIE AU-34	$^{238}U_{0,12}^{235}U_{0,58}Pu_{0,3}O_{1,98}$	85	450	620	7	
RAPSODIE BU-18	$^{238}U_{0,12}^{235}U_{0,58}Pu_{0,3}O_{1,96}$	85	450	620	7	
RAPSODIE AU-24	$^{238}U_{0,12}^{235}U_{0,58}Pu_{0,3}O_{1,98}$	85	450	620	10	
RAPSODIE BU-16	$^{238}U_{0,12}^{235}U_{0,58}Pu_{0,3}O_{1,974}$	85	450	620	10	
RAPSODIE EM-06	$^{238}U_{0,12}^{235}U_{0,58}Pu_{0,3}O_{1,96}$	85	450	620	10	
SILOE S3-9	$^{238}U_{0,12}^{235}U_{0,58}Pu_{0,3}O_{1,98}$	85	450	620	10	
					10+0,4	

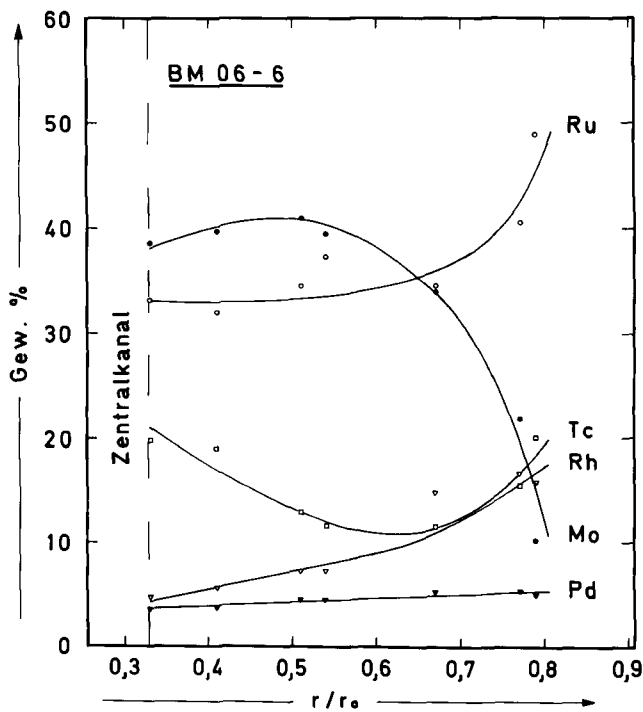
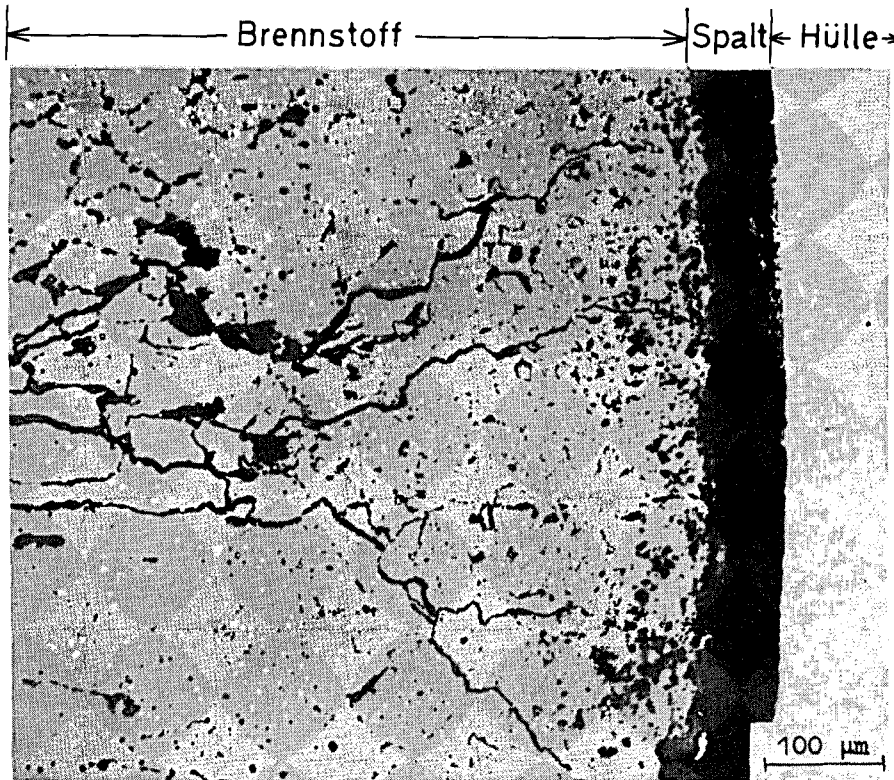


Abb.50: Gefügebild im Brennstoffaußenbereich eines Stabes des Bestrahlungsexperiments Rapsodie (Probe BMO6-6) (oben) und die Abhängigkeit (unten) der Mo-, Tc-, Ru-, Rh- und Pd-Konzentration in den metallischen Ausscheidungen vom relativen Brennstoffradius r/r_0 .

Mikrosonde bestimmte Abhängigkeit der Mo-, Tc-, Ru-, Rh- und Pd-Konzentration in den metallischen Ausscheidungen vom relativen Brennstoffradius r/r_0 . Während die Mo-Konzentration von innen nach außen abnimmt, steigt die Tc-, Ru-, Rh- und Pd-Konzentration in derselben Richtung an; das ist ein typisches Verhalten im bestrahlten Brennstoff, der geringfügig unterstöchiometrisch ist [O/(U+Pu)-Ausgangsverhältnis < 2]. Die Zunahme der Pd-Konzentration mit abnehmender Temperatur ist normalerweise stärker ausgeprägt als in Abb.50 dargestellt ist.

Die bei den in Tab.36 angegebenen Nachbestrahlungsuntersuchungen gemessene Zusammensetzung der metallischen Ausscheidungen wurde in zwei Temperaturbereiche geteilt; sie entsprechen der Zusammensetzung der metallischen Ausscheidungen, die sich in den Bereichen $r/r_0 > 0,5$ bzw. $r/r_0 < 0,5$ der untersuchten Schnittebenen im Brennstoff befinden. Die Zusammensetzung der metallischen Ausscheidungen aus den elf Bestrahlungsexperimenten ist in Abb.51a ($r/r_0 > 0,5$) bzw. Abb.51b ($r/r_0 < 0,5$) als markierte Punkte mit unterschiedlichen Symbolen angegeben. Das in Abb.51 zugrunde liegende Phasendiagramm entspricht dem isothermen Schnitt des pseudoternären Systems Mo-Ru-(Rh_{0,5}Pd_{0,5}) im quaternären System Mo-Ru-Rh-Pd (s. Kap.4.1.7, Abb.32). Die im bestrahlten Brennstoff gemessene Tc-Konzentration wird in Abb.51a und 51b der Ru-Konzentration hinzugerechnet. Während im untersuchten pseudoternären System Mo-Ru-(Rh_{0,5}Pd_{0,5}) das Mol-Verhältnis Rh/Pd konstant war (Rh/Pd = 1), hat die im bestrahlten Brennstoff gemessene Rh- und Pd-Konzentration ein radiusabhängiges Rh/Pd-Verhältnis gezeigt. In einer vereinfachten Darstellung der Zusammensetzung der metallischen Ausscheidungen in einem ternären System wurden Rh_{0,5}Pd_{0,5} durch (Rh + Pd) sowie Ru durch (Ru + Tc) ersetzt. Aus Abb.51a und 51b kann man entnehmen, daß die Zusammensetzung der metallischen Ausscheidungen im Brennstoff überwiegend innerhalb des hexagonalen Einphasenfeldes ϵ liegt. Die Konzentration der Ausscheidungen liegt bei hohen Temperaturen ($r/r_0 < 0,5$) mit kleiner Streuung auf dem pseudobinären Schnitt Mo-[0,75(Ru + Tc) + 0,25(Rh + Pd)] (s. Abb.51b). Bei tiefen Temperaturen ($r/r_0 > 0,5$) streuen die

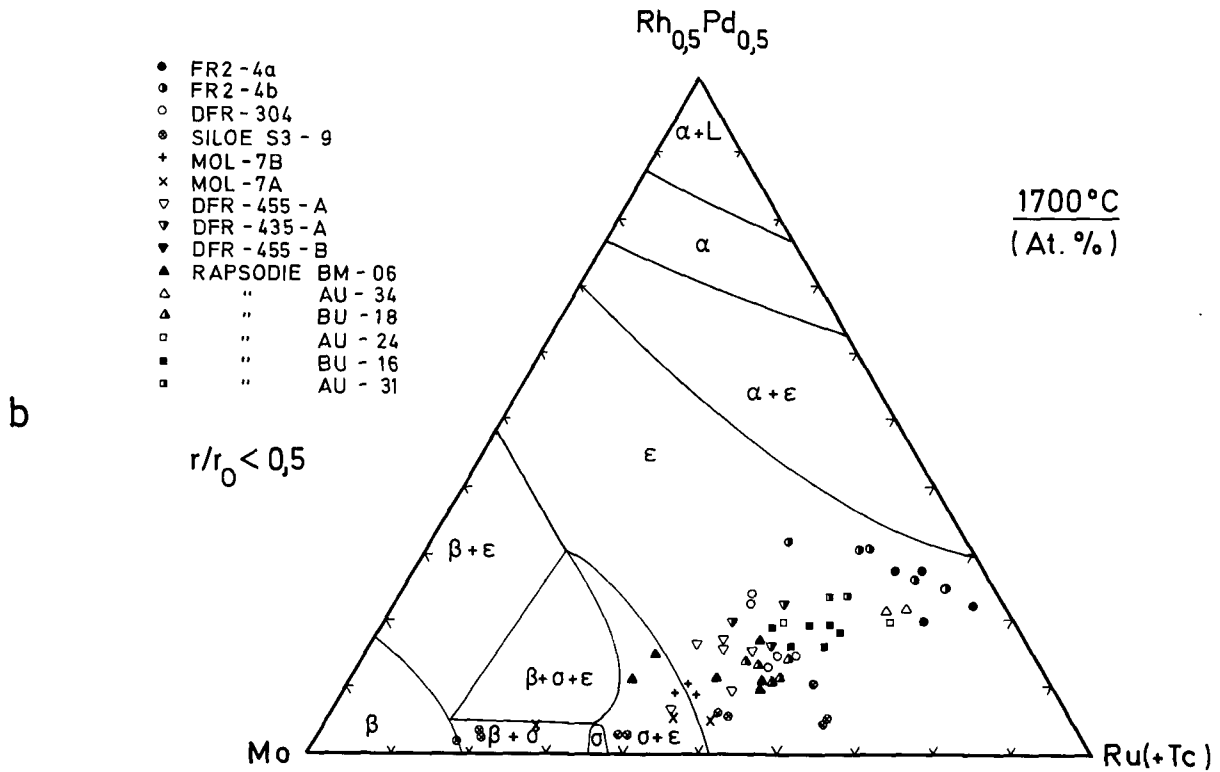
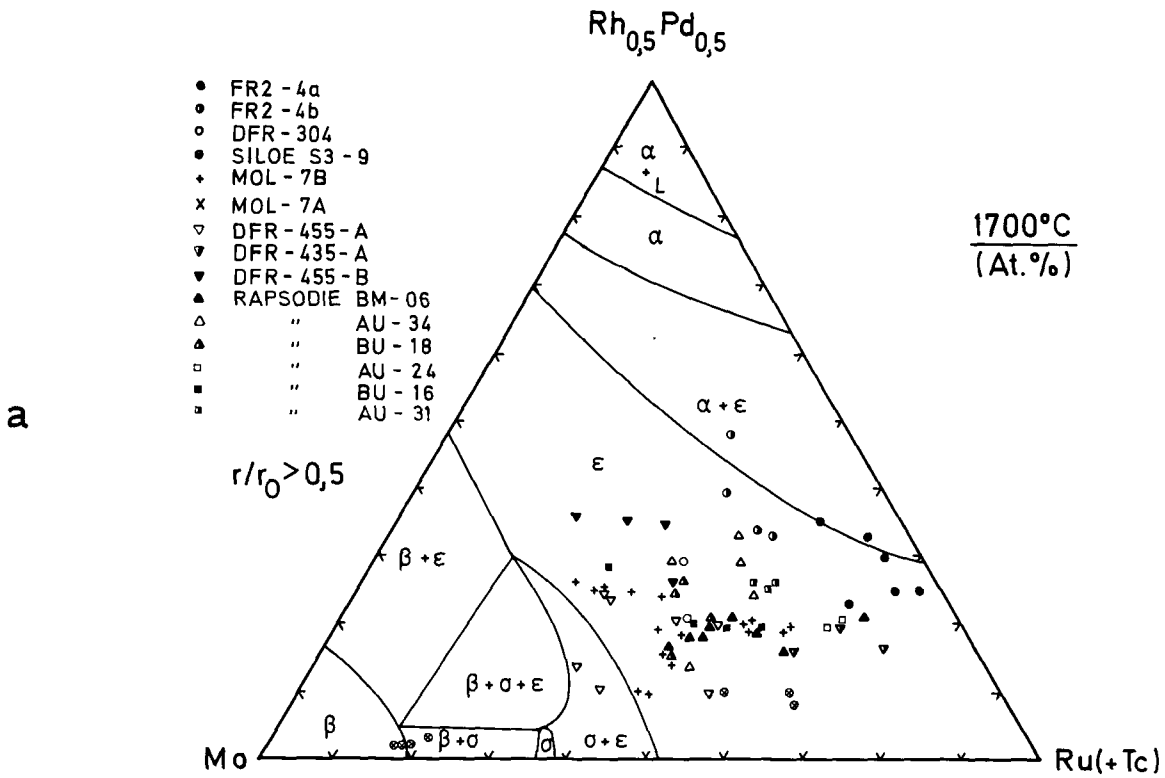


Abb.51: Isothermer Schnitt des pseudoternären Systems Mo-Ru-Rh_{0,5}Pd_{0,5} bei 1700°C und Lage der metallischen Mo-(Tc+Ru)-(Rh+Pd)-Ausscheidungen in der Brennstoffaußenzone für $r/r_0 > 0,5$ (a) und in der Brennstoffinnenzone für $r/r_0 < 0,5$ (b). Ergebnisse entnommen aus /198/.

Werte der Zusammensetzung der metallischen Phase, weil die Pd-Konzentration bei tiefen Temperaturen stark zunimmt (s. Abb.51a). Die Mo-Konzentration der metallischen Ausscheidungen im bestrahlten Brennstoff ist sehr von dem O/M-Ausgangs-verhältnis und dem Abbrand abhängig; das läßt sich in Abb.52 mit Hilfe der Ergebnisse der in Abb.51 angegebenen Zusammen- setzung der metallischen Ausscheidungen aus nicht defekten Brennstäben darstellen. Je höher der Abbrand und das anfäng- liche O/(U+Pu)-Verhältnis des Brennstoffs sind, um so kleiner ist die Mo-Konzentration in den metallischen Ausscheidungen; die Zusammensetzung ist daher besonders bei hohem O/M-Verhält- nis des Brennstoffs in der Nähe der (Ru+Tc)-(Rh+Pd)-reichen Seite in Abb.51 zu finden. Das ist nicht der Fall bei defektier- ten Mischoxidbrennstäben, wie z.B. im Bestrahlungsexperiment Siloe S3 (s. Tab.36), in dem die Mo-Konzentration in den me- tallischen Ausscheidungen trotz des hohen Abbrands (10,4%) und des anfänglich relativ hohen O/(U+Pu)-Verhältnisses (O/M = 1,98) Werte bis 80 At.% Mo erreicht hat, weil durch die Re-

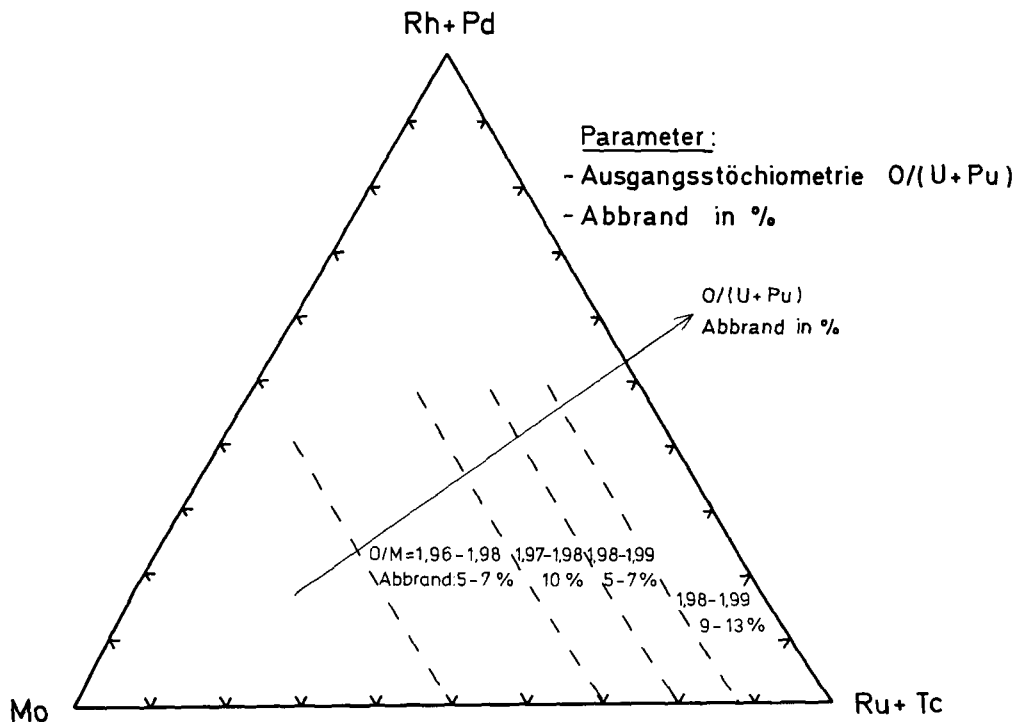
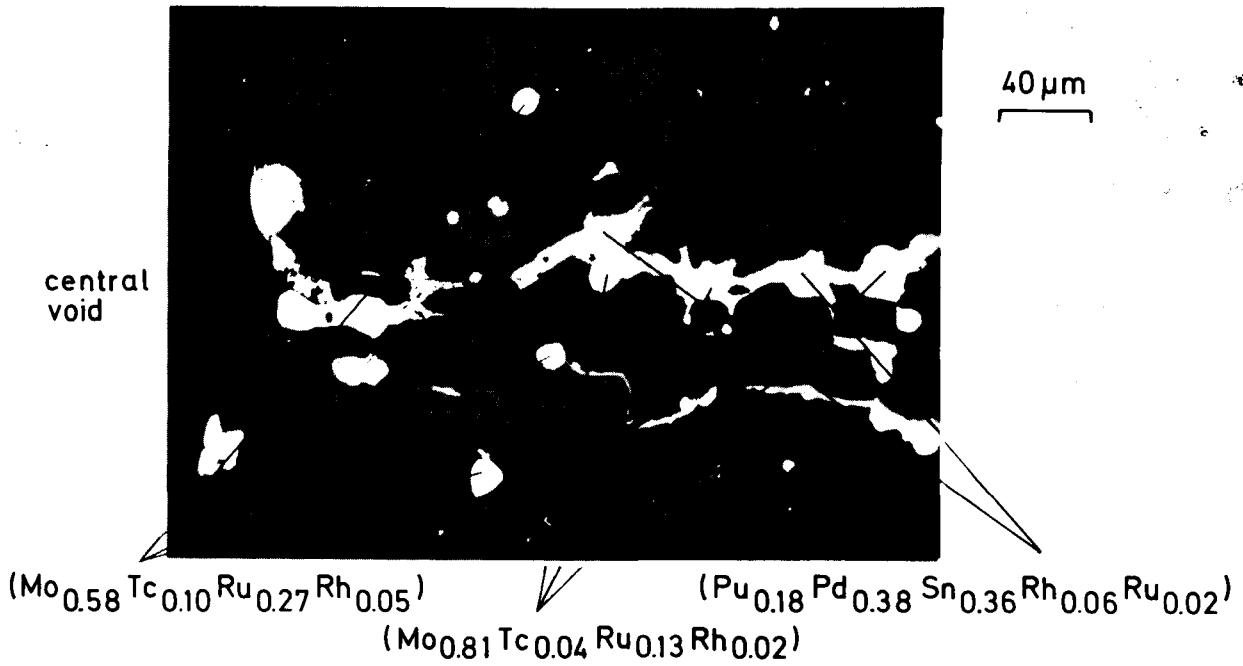


Abb.52: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Mo-Kon- zentration in den metallischen Ausscheidungen vom O/(U+Pu)-Ausgangsverhältnis und Abbrand.

aktion des Brennstoffs mit dem Kühlmittel Natrium das Sauerstoffpotential und somit das O/M-Verhältnis stark absinken. Die Zusammensetzung der metallischen Ausscheidungen mit hohem Mo-Anteil liegt entweder genau auf der Phasengrenze $\beta/\beta+\sigma$ oder in der Nähe (s. Abb.51a und 51b). Es wurde im defektierten Brennstab neben den metallischen Mo-haltigen Phasen eine weitere, Mo-reichere Ausscheidung beobachtet, deren Mo-Konzentration sehr stark vom relativen Brennstoffradius abhängig ist. Abb.53 zeigt das Gefügebild der Probe Siloe S3-9 in der Nähe des Zentralkanals mit den zwei metallischen Phasen, die die Komponenten Mo, Tc, Ru, Rh und Pd enthalten, und einer dritten metallischen Phase, die überwiegend aus Pd, Sn und Pu besteht (oben). Abb.53 zeigt (unten) die Abhängigkeit der Mo-, Tc-, Ru- und Rh-Konzentration in den zwei Phasen vom relativen Brennstoffradius (r/r_0). Während die Komponentenkonzentration in der metallischen Mo-reichen Phase vom relativen Brennstoffradius (d.h. von der Temperatur) verhältnismäßig unabhängig ist, ist die Änderung der Konzentration der Komponenten in der zweiten metallischen Phase (Mo-ärmere Phase) unter dem im Betrieb vorliegenden Temperaturgradienten sehr ausgeprägt. Palladium und Rhodium sind kaum in den metallischen Ausscheidungen mit Mo, Tc und Ru in defektierten Brennstäben zu finden. Stattdessen bilden sie hauptsächlich mit U, Pu und Sn andere Legierungen; Abb.54 zeigt das Gefügebild und die Elementverteilungsbilder mehrphasiger metallischer Ausscheidungen im Zentralkanal der Probe Siloe S3-2. Die Ursachen der Änderung der Mo-Konzentration während der Bestrahlung unbeschädigter und defekter Brennstäbe und die Folge daraus werden in Kap.5 näher diskutiert.

Bei der Nachuntersuchung bestrahlter oxidischer Kernbrennstoffe werden neben den metallischen Phasen oxidische Ausscheidungen beobachtet, die überwiegend die Elemente Ba, Zr, Mo, U, Pu und Seltene Erden (S.E.) enthalten. Sie treten neben BaO im Mischoxid als ABO_3 -Phase im Perowskit-Typ auf, wobei A aus den Elementen Ba, Sr und Cs sowie B aus den Elementen Zr, U, Pu, Mo und S.E. bestehen. In Tab.37 sind Angaben aus einigen Bestrahlungsexperimenten /15,16,189,192/ zusammenge-

Siloe S3-9



Siloe S3-9

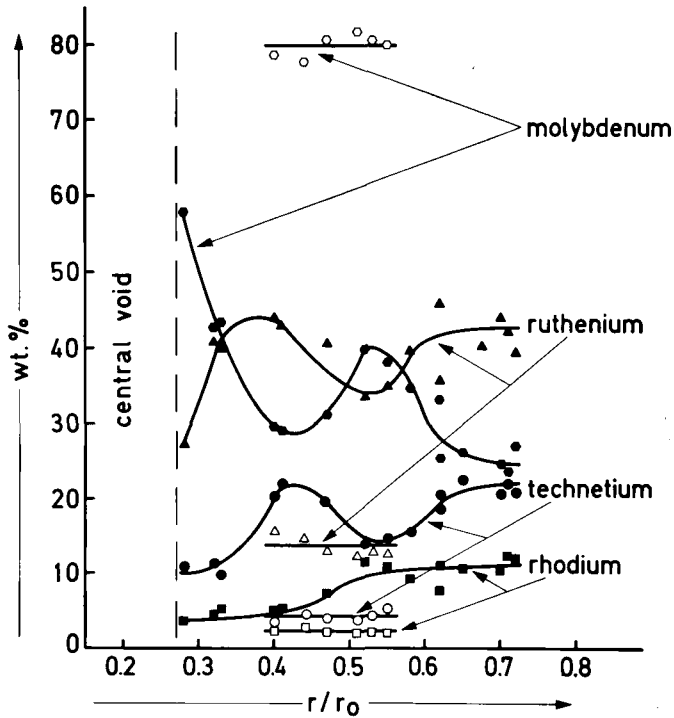


Abb.53: Gefügebild (oben) im Brennstoffinnenbereich eines Stabes des Bestrahlungsexperiments Siloe (Probe S3-9) und die Abhängigkeit der Mo-, Tc-, Ru- und Rh-Konzentration in den metallischen Ausscheidungen vom relativen Brennstoffradius r/r_0 (unten).

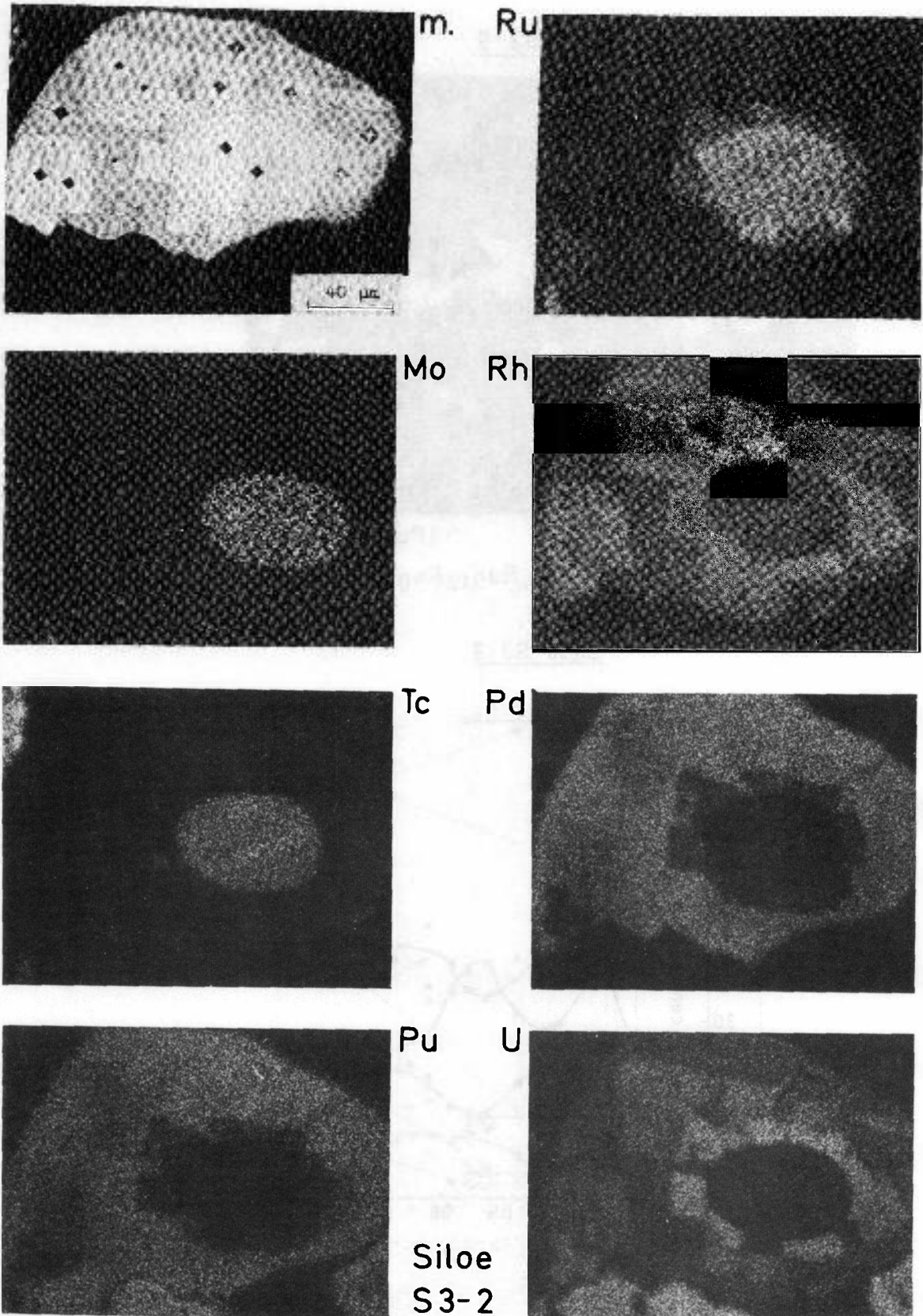


Abb.54: Gefügebild und Elementverteilungsbilder der Probe Siloe S3-2 im Zentralkanal mit mehrphasigen metallischen Ausscheidungen.

stellt, in denen die keramischen Ausscheidungen im Perowskit-Typ beobachtet wurden. Abb.55 zeigt das Gefügebild der Probe RS1TP-12 mit einer Perowskit-Phase $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,76}\text{Mo}_{0,04}\text{U}_{0,17}\text{Pu}_{0,03})\text{O}_3$, BaO und metallischen Ausscheidungen in der Kornwachstumszone. Abb.56 zeigt das Gefüge der Probe RS1-4 mit einer Perowskit-Phase $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,54}\text{U}_{0,43}\text{Pu}_{0,03})\text{O}_3$ und metallischen Ausscheidungen im Zentralkanal. Die Perowskit-Phase ist im bestrahlten Brennstoff auch als Schmelzphase im Zentralkanal zu finden, wie in Abb.57 dargestellt ist. Tab.38 zeigt die Zusammensetzung und die Lage der keramischen Phasen im Brennstoff für verschiedene bestrahlte Proben. Die mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde gemessene Zusammensetzung der keramischen Perowskit-Phasen im bestrahlten Brennstoff ist in Abb.58 angegeben. Das unterlegte Phasendiagramm entspricht dem isothermen pseudoternären Schnitt $\text{BaUO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-BaMoO}_3$ im System $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MoO}_2\text{-BaO}$ bei 1700°C (s. Kap.4.2.2, Abb.45). Die mit unterschiedlichen Symbolen markierten Punkte in Abb.58 entsprechen der Zusammensetzung der Perowskit-Phasen in den bestrahlten Proben. Es handelt sich um eine vereinfachte Darstellung der in Tab.38 angegebenen Zusammensetzung der Perowskit-Phase $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Cs}) \cdot (\text{Zr}, \text{U}, \text{Pu}, \text{Mo}, \text{S.E.})\text{O}_3$. Dabei wurden die Elemente Ba, Sr und Cs als Ba sowie die Elemente U, Pu und S.E. als U zusammengefaßt. Diese Annahme erscheint aufgrund der Ionenradien und Gitterkonstanten (s. Tab.8) verschiedener Perowskit-Phasen sehr vernünftig. Aus Abb.58 ergibt sich, daß die Zusammensetzung der in bestrahltem Brennstoff beobachteten Perowskit-Phasen innerhalb des Einphasenfelds $\text{Ba}(\text{U}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_3$ im isothermen Schnitt des pseudoternären Systems $\text{BaUO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-BaMoO}_3$ liegt. Ferner kann man feststellen, daß die Zusammensetzung von zwei Perowskit-Phasen genau auf der Phasengrenze liegt; sie stimmt sehr gut mit der Zusammensetzung der Perowskit-Phasen mit hohem Zr-Anteil, die in Abb.42 und 44 angegeben sind (s. Kap.4.2.2), überein. Es liegt daher die Annahme nahe, daß die Mo-Konzentration der im bestrahlten Brennstoff ausgeschiedenen Perowskit-Phasen während der Bestrahlung bis zur Phasengrenze des Einphasenfelds ansteigt; nimmt die Mo-Konzentration weiter zu, dann zerfällt die Perowskit-Phase in zwei Perowskit-Phasen, wie in Kap. 4.2.2 diskutiert wurde.

Tab.37: Bestrahlungsexperimente, in denen keramische Ausscheidungen analysiert wurden.

Bestrahlungs- experiment	Pu/U+Pu	O/U+Pu	ρ in %	χ in W/cm	T_{Hi} in °C	Max. Abbr. in %	Reaktor
RAPSODIE BM-06	0,30	1,96	85	450	620	10	Rapsodie- Cadarache
RAPSODIE AU-24	0,30	1,98	85	450	620	7	Rapsodie- Cadarache
Ref. /16/ RS1TP	0,30 0,184	1,98-2,00 -	- -	340 400	- -	6 11	- Rapsodie- Cadarache
SILOE-RS1	0,184	-	-	400	-	11	Rapsodie- Cadarache
HTR-triso	0	2,00	-	-	1300 *	50	Dido- Jülich

* max. Brennstofftemperatur

4 0 0 0 0 0

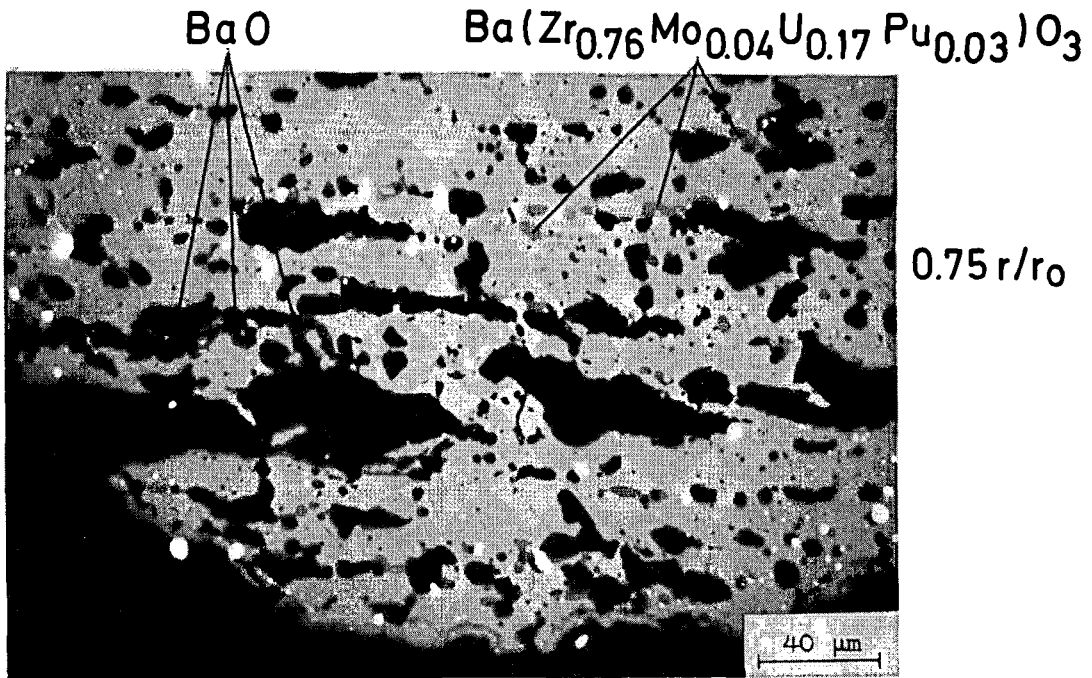


Abb.55: Gefügebild in der Kornwachstumszone der Probe RS1TP-12 mit den Perowskit-, BaO- und metallischen Ausscheidungen.

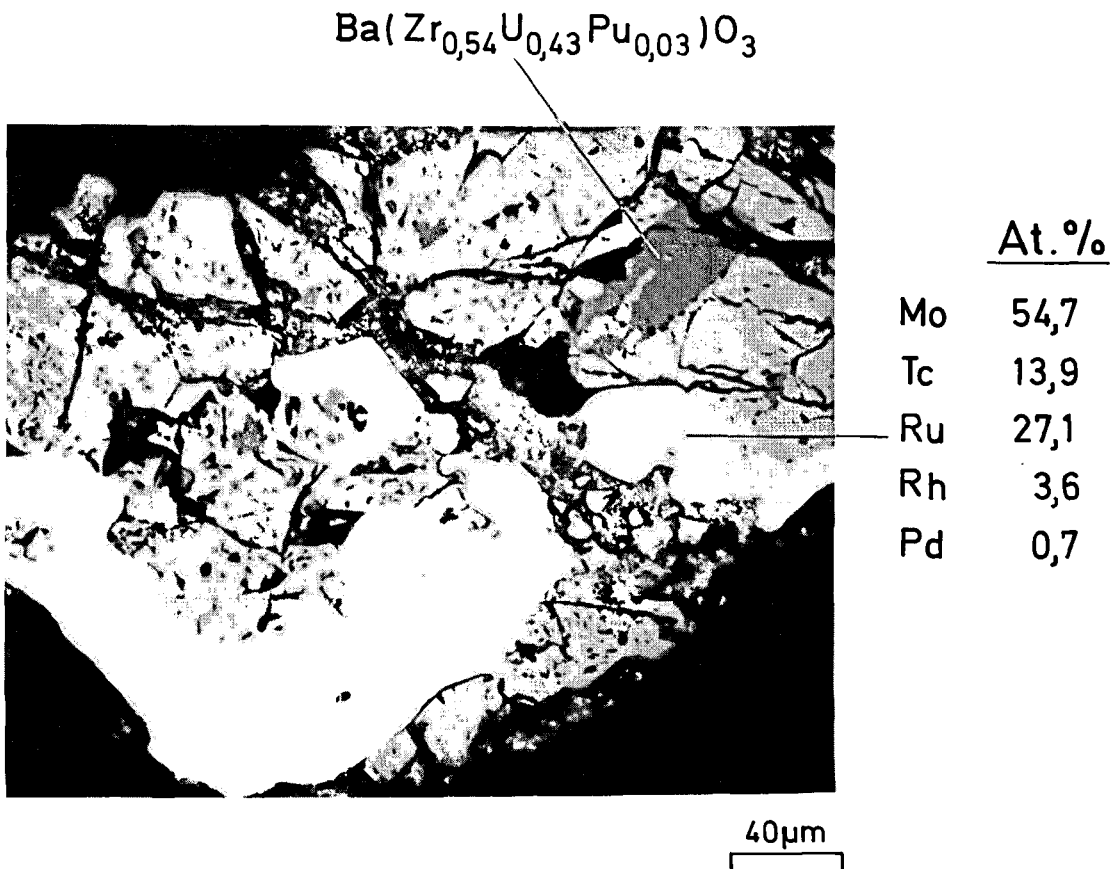


Abb.56: Gefügebild im Zentralkanal der Probe RS1-4 mit einer Perowskit-Mischphase und metallischen Ausscheidungen.

RAPSODIE - BM - 06 - 5

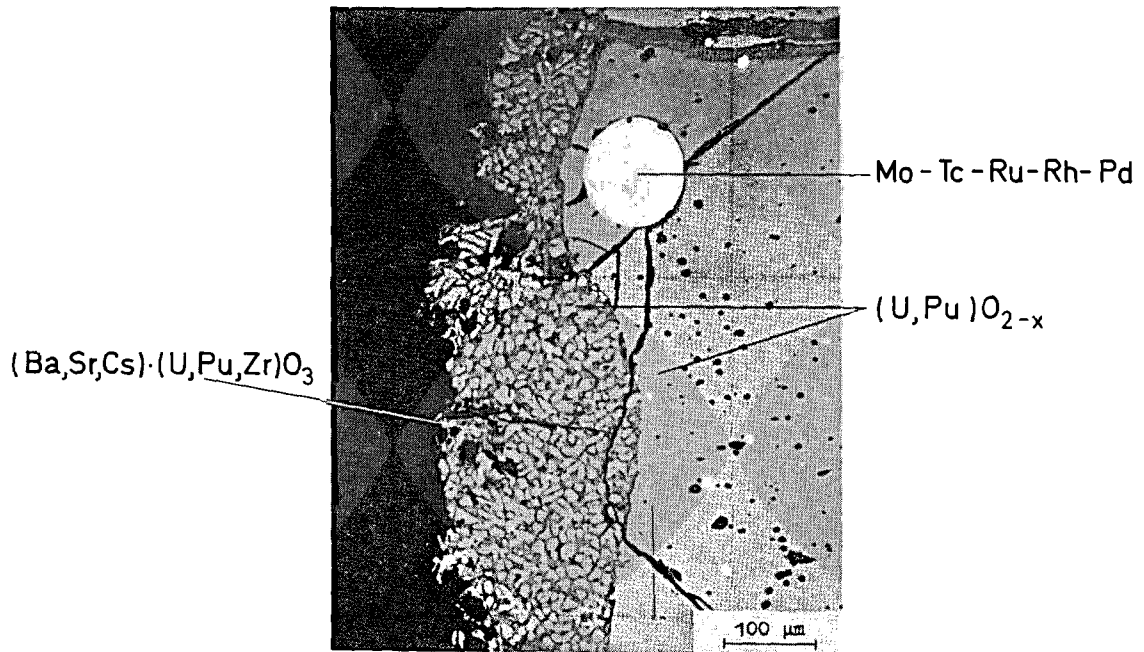
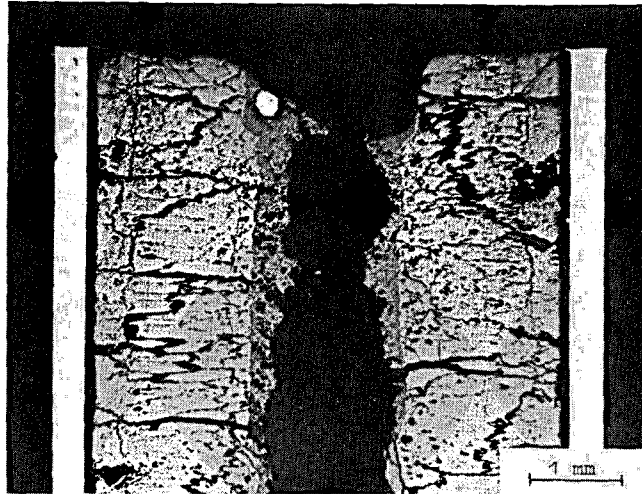


Abb.57: Gefügeübersicht (oben) und Gefügedetail (unten) im Zentralkanal eines Stabes aus dem Bestrahlungsexperiment Rapsodie (Probe BMO6-5) mit Perowskitoxid- und metallischen Ausscheidungen.

Tab. 38: Zusammensetzung und Bereich des Auftretens der Perowskit-Ausscheidungen in bestrahlten Proben.

Bestrahlungsexperiment und Probe	Zusammensetzung der oxidischen Phase	Lage der Phase im Brennstoff	Literatur
RAPSODIE BM-06-5	$(\text{Ba}_{0,88}\text{Sr}_{0,09}\text{Cs}_{0,03}) \cdot (\text{U}_{0,51}\text{Pu}_{0,23}\text{Zr}_{0,26}\text{Mo}_x)\text{O}_3$	Zentralkanal	189
RAPSODIE BM-06-5	$\text{Ba}(\text{Zr}_{0,84}\text{U}_{0,13}\text{Mo}_{0,03})\text{O}_3$	Brennstoffaußenzone	189
RAPSODIE BM-06-6	$(\text{Ba}_{0,86}\text{Sr}_{0,14}) \cdot (\text{Zr}_{0,76}\text{U}_{0,13}\text{Pu}_{0,08}\text{Mo}_{0,03})\text{O}_3$	Brennstoffaußenzone	189
RAPSODIE AU-34	$(\text{Ba}_{0,96}\text{Sr}_{0,04}) \cdot (\text{Zr}_{0,67}\text{U}_{0,16}\text{Pu}_{0,07}\text{Mo}_{0,11})\text{O}_3$	Säulenkristallzone	189
Ref. /16/	$(\text{Ba}_{0,90}\text{Sr}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}) \cdot (\text{Zr}_{0,54}\text{Mo}_{0,14}\text{U}_{0,18}\text{Pu}_{0,14})\text{O}_3$	Säulenkristallzone	16
SILOE-RS1TP-12	$\text{Ba}(\text{Zr}_{0,76}\text{Mo}_{0,04}\text{U}_{0,17}\text{Pu}_{0,03})\text{O}_3$	Kornwachstumszone	192
SILOE-RS1-4	$\text{Ba}(\text{Zr}_{0,54}\text{U}_{0,43}\text{Pu}_{0,03})\text{O}_3$	Zentralkanal	192
HTR-triso	$(\text{Ba}_{0,64}\text{Sr}_{0,30}\text{Cs}_{0,06}) \cdot (\text{Zr}_{0,57}\text{U}_{0,16}\text{Mo}_{0,13}\text{Nd}_{0,10}\text{Ce}_{0,04})\text{O}_3$	im Kern	15

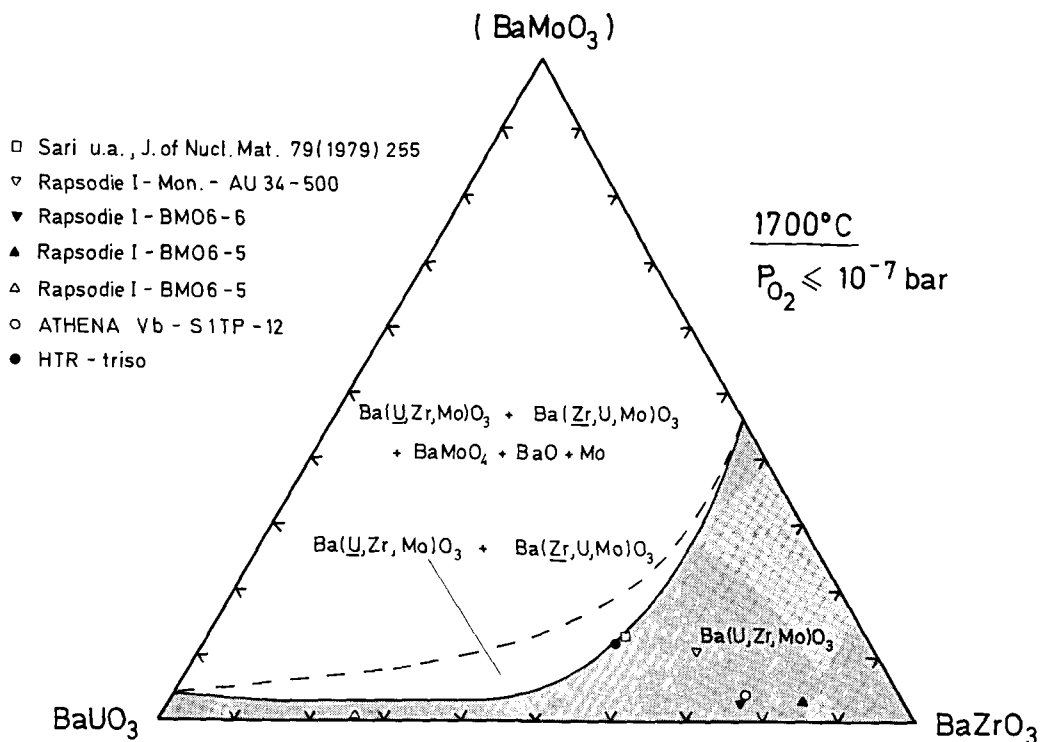


Abb.58: Isothermer Schnitt des pseudoternären Systems BaUO_3 - BaZrO_3 - BaMoO_3 bei 1700°C und Lage der Perowskitoxid-Phasen $(\text{Ba, Sr, Cs}) \cdot (\text{Zr, Mo, U, Pu, S.E.})\text{O}_3$ in verschiedenen Bereichen bestrahlter Brennstoffe.

Mit Hilfe eines für γ -Strahlung abgeschirmten Röntgendiffraktometers /193/ wurden sowohl die bestrahlten Brennstoffe als auch die Rückstände, die nach der Auflösung der Brennstoffe in Salpetersäure im Rahmen der Wiederaufarbeitung im festen Zustand beobachtet wurden, röntgenographisch untersucht. Es wurden aus verschiedenen Schnittebenen bestrahlter Brennstäbe Mikroproben herausgebohrt, in ein Kunstharz eingebettet und angeschliffen. Abb.59 zeigt das Gefüge einer eingebetteten Probe (oben) aus der mehrphasigen Schmelzzone der Probe Rapsodie BM 06-5 (s. Abb.57) und in höherer Vergrößerung (unten) die metallischen Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Ausscheidungen, die oxidischen $(\text{Ba, Sr, Cs}) \cdot (\text{U, Pu, Zr})\text{O}_3$ - und $(\text{Ba, Sr, Cs})\text{O}$ -Phasen und die Matrix $(\text{U, Pu, M})\text{O}_2$, ($\text{M} = \text{Am} + \text{gelöste Spaltprodukte}$). Abb.60 zeigt das Gefüge eines Sekundärpartikels aus dem festen Rückstand nach der Auflösung des bestrahlten DFR 455-Brennstoffs

RAPSODIE - BM - 06 - 5

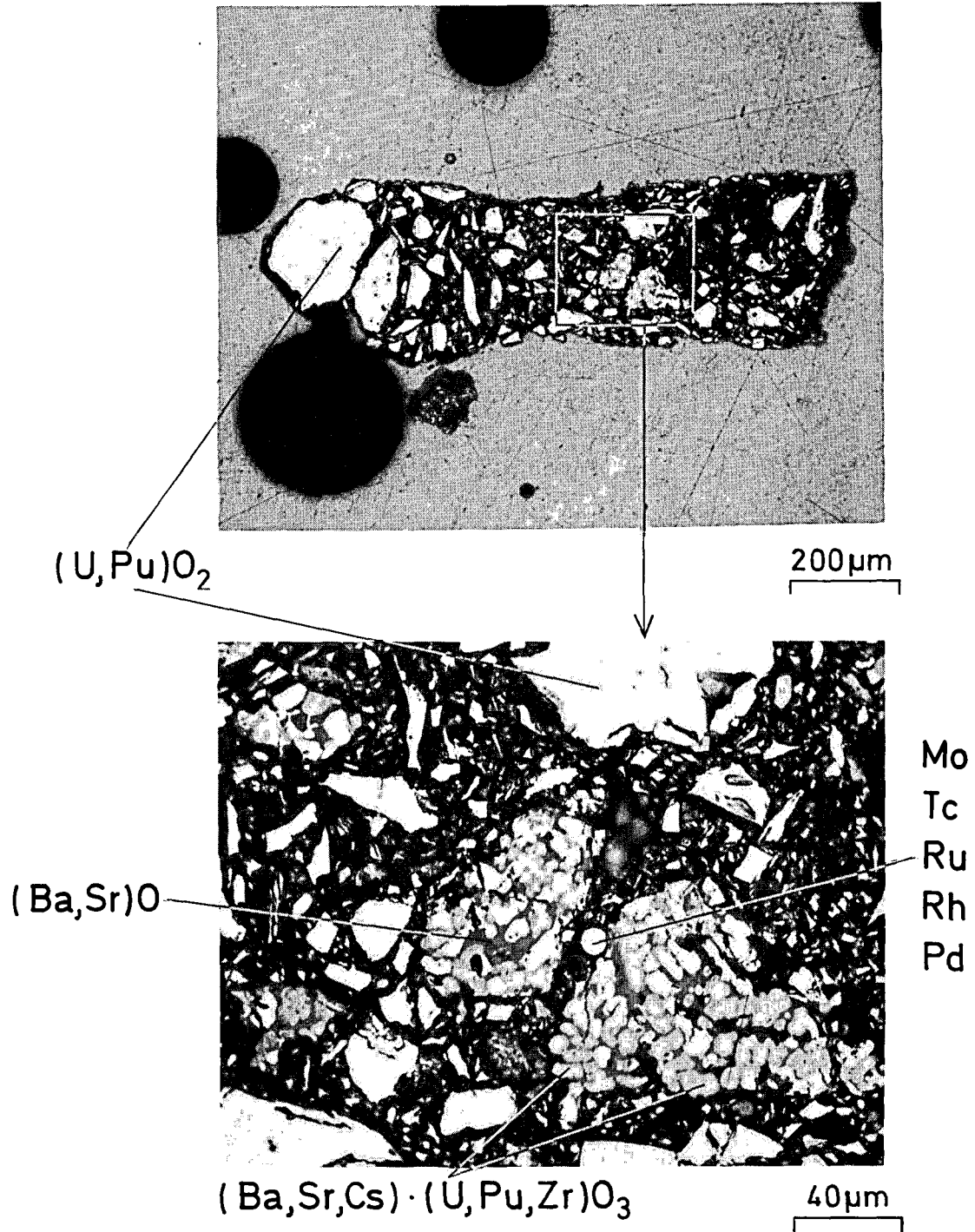


Abb.59: Gefügebilder einer Mikroprobe aus der mehrphasigen Schmelzzone der Probe Rapsodie BM 06-5 mit Perowskitoxid-, $(Ba,Sr)O$ - und metallischen Ausscheidungen.

in Salpetersäure mit drei Phasen, nämlich $(U, Pu, M)O_2$ ($M = Am + \text{Spaltprodukte}$), kleine runde metallische Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Phasen und aus der salpetersauren Lösung ausgefallene oxidische (Mo, Ru, Cr)-Ausscheidungen. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen und der Elektronenstrahl-Mikroanalyse an bestrahltem Brennstoff sowie an den Rückständen aus verschiedenen Auflösungsversuchen sind in Tab.39 angegeben. Die Struktur der metallischen Rückstände ist ausnahmslos hexagonal und entspricht der ϵ -Phase im System Mo-Ru-Rh-Pd. Abb.61 zeigt einen Vergleich zwischen den Ergebnissen der Zusammensetzung und der Gitterkonstante der metallischen Phasen, die in bestrahltem Brennstoff sowie im Rückstand aus dem Auflösungsprozeß auftreten, mit dem unterlegten isothermen Schnitt des pseudoternären Systems Mo-Ru- $(Rh_{0,5}Pd_{0,5})$ (s. Abb.33, Kap. 4.1.7). Während die Übereinstimmung der Gitterkonstante a der hexagonalen Phase aus den Proben Rapsodie BMO6-5, DFR 455-1A61-6/7 sowie DFR 455-8A5-3 im Vergleich zum isothermen Schnitt des pseudoternären Systems Mo-Ru- $(Rh_{0,5}Pd_{0,5})$ sehr gut ist, ist die Abweichung der Gitterkonstante aus den Proben KWO 7-365.67 und DFR 330/1-D2 in Relation zum isothermen Schnitt des pseudoternären Systems Mo-Ru- $(Rh_{0,5}Pd_{0,5})$ relativ groß. Es gibt einige Argumente für die Abweichung: Erstens ist der Tc-Anteil in den Ausscheidungen im Phasendiagramm nicht berücksichtigt, jedoch ist nach /194 und 195/ die Zunahme der Gitterkonstante der ϵ -Phase im binären System Tc-Ru mit 8 At.% Tc nicht nennenswert; zweitens ist das Rh/Pd-Verhältnis in den Ausscheidungen der bestrahlten Proben nicht gleich eins; trotzdem ist die Gitterkonstante der ϵ -Phase der Probe KWO 7-365.67 mit zwei unterschiedlichen Rh/Pd-Verhältnissen (s. Tab.39) identisch; drittens entspricht die gemessene Zusammensetzung nur einer Ausscheidung, während die Gitterkonstante einem Mittelwert von mehreren Ausscheidungen entspricht. Abb.62 zeigt einen Vergleich zwischen dem Ergebnis der Gitterkonstante und der Zusammensetzung der keramischen Perowskit-Phase aus den bestrahlten Proben Rapsodie BMO6-5 mit dem Ergebnis der Untersuchung im quasibinären System $BaUO_3$ - $BaZrO_3$; die Übereinstimmung ist wiederum relativ gut.

Tab.39: Zusammensetzung und Gitterkonstanten verschiedener Phasen in bestrahlten Brennstoffen und in Rückständen nach deren Auflösung in Salpetersäure /204,205,206/.

I D E N T I F I Z I E R T E P H A S E			
PROBE	ZUSAMMENSETZUNG in At.% bzw. Mol %	PHASE	GITTERKONSTANTE in pm
RAPSODIE- BM 06-5 Brennstoff	31 PuO ₂ , 37 Mo, 21 Tc, 35 Ru, 4 Rh, 3 Pd 9,8 U, 4,4 Pu, 5,0 Zr, 17,1 Ba, 1,7 Sr, 0,6 Cs, 61 O	(U,Pu)O ₂ ε-Phase (Ba,Sr,Cs) • (U,Pu,Zr)O ₃	a = (546,7 ± 0,3) a = 274,6 c = 441,5 c/a = 1,608 a = (433,3 ± 0,2)
DFR 455- 1A61-6/7 Rückstände	55 PuO ₂ , 40 UO ₂ , 5 MO ₂ (M = AmO ₂ + Spaltproduktoxide) 39-42 Mo, 10-12 Tc, 27-30 Ru, 7-10 Rh, 6-15 Pd	(U,Pu,M)O ₂ ε-Phase	a = (544,6 ± 0,5) a = (275,6 ± 0,3) c = (442,0 ± 0,3) c/a = 1,604
DFR 455- 8A5-3 Rückstände	55 PuO ₂ , 40 UO ₂ , 5 MO ₂ (M = AmO ₂ + Spaltproduktoxide) 33-43 Mo, 12-16 Tc, 30-39 Ru, 7-10 Rh, 5-10 Pd	(U,Pu,M)O ₂ ε-Phase	a = (544,9 ± 0,1) a = (276,1 ± 0,2) c = (443,1 ± 0,2) c/a = 1,605

a f e e e e

Fortsetzung der Tab.39

IDENTIFIZIERTE PHASE			
PROBE	ZUSAMMENSETZUNG in At.% bzw. Mol %	PHASE	GITTERKONSTANTE in pm
KWO 7-365.67 Rückstände	25 Mo, 8 Tc, 52 Ru 7 Rh, 8 Pd (Filter 4)	ϵ -Phase	a = (275,2 \pm 0,2) c = (441,1 \pm 0,3) c/a = 1,603
	24 Mo, 8 Tc, 44 Ru, 8 Rh, 16 Pd (Filter 7)	ϵ -Phase	a = (275,2 \pm 0,2) c = (441,5 \pm 0,3) c/a = 1,604
DFR 330/1-D2 Rückstände	Hauptsächlich Ru Hauptkomponenten sind U und Pd	ϵ -Phase (U, Pu) • (Ru, Rh, Pd) ₃ C _x	a = (273 \pm 1) c = (430 \pm 1) c/a = 1,572 a = (405 \pm 2)

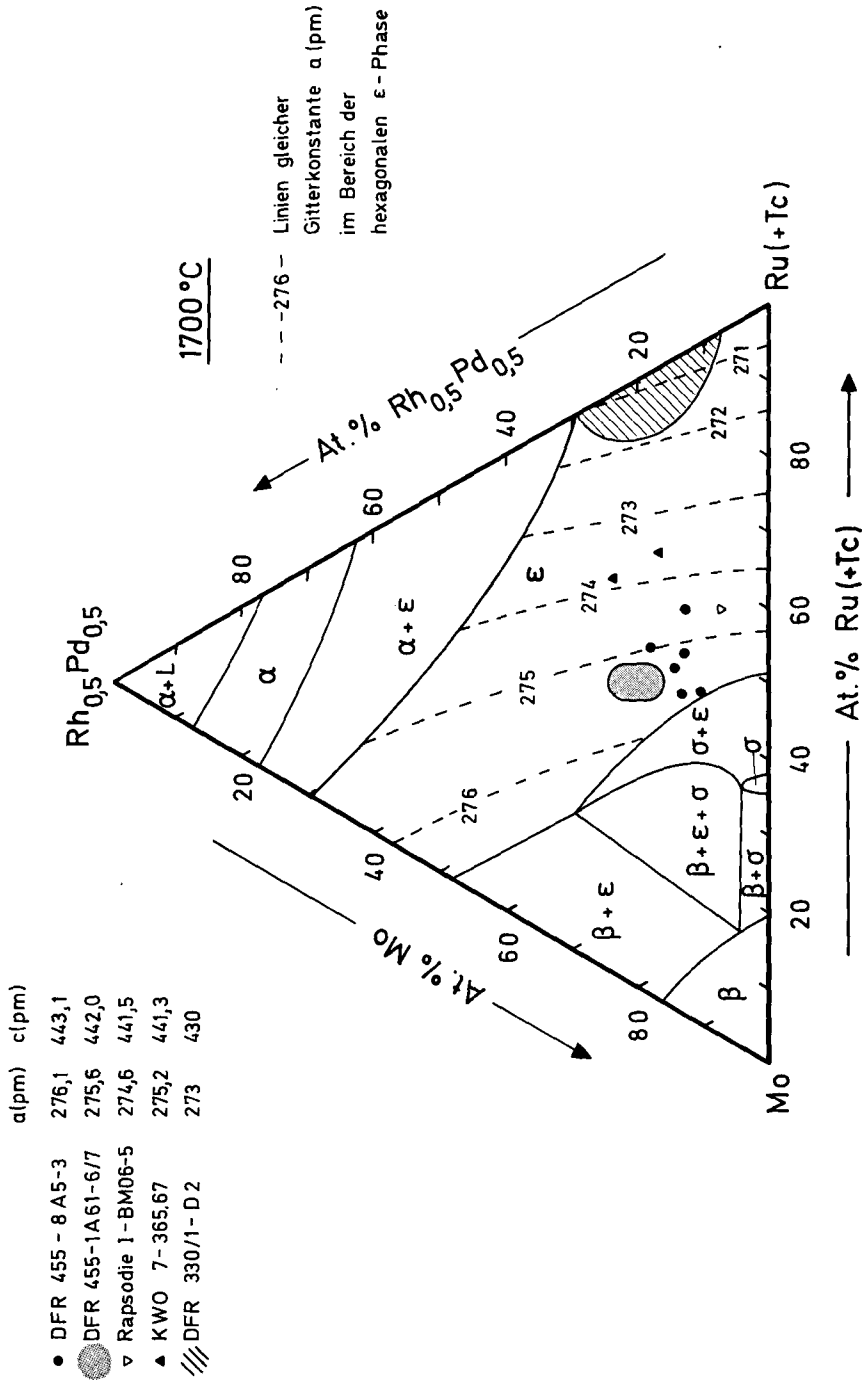


Abb. 61: Zusammensetzung und Gitterkonstanten der in bestrahlten Brennstoffen beobachteten Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Ausscheidungen in Relation zum isothermen Schnitt des pseudoternären Systems Mo-Ru-(Rh_{0,5}Pd_{0,5}).

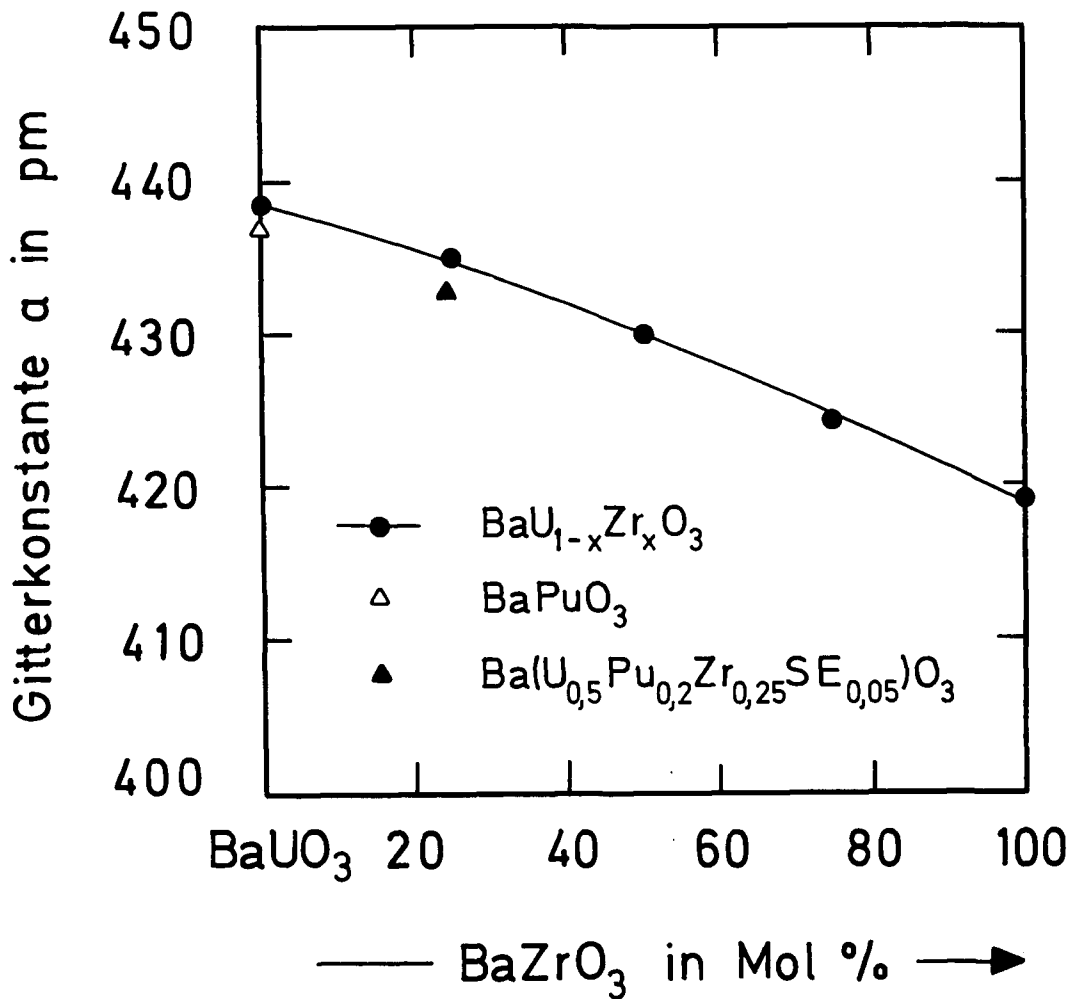


Abb.62: Gitterkonstante des Mischkristalls $Ba(U_{1-x}Zr_x)O_3$ sowie von $BaPuO_3$ und der im bestrahlten Brennstoff beobachteten Ausscheidung $Ba(U_{0,5}Pu_{0,2}Zr_{0,25}S.E._{0,05})O_3$.

5. ALLGEMEINE DISKUSSION

Molybdän ist eines der wichtigsten im Uran-Plutonium-Oxid entstehenden Spaltprodukte während der Bestrahlung; erstens wird dieses Element in einer hohen Ausbeute (s. Kap.2.1, Tab.1 und Abb.1) gebildet, zweitens liegt die freie Bildungsenthalpie des Molybdändioxids in der Nähe der relativen partiellen freien Enthalpie des Sauerstoffs im Mischoxid (s. Kap.2.2, Abb.2). Während des Abbrands des Mischoxids steigt die relative partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs im Mischoxid (also das Sauerstoffpotential) an, da die Spaltprodukte eine geringere mittlere Wertigkeit als Uran bzw. Plutonium besitzen. Der überschüssige Sauerstoff reagiert mit dem Mischoxidbrennstoff bis zu dem Zustand, in dem die freie Bildungsenthalpie des Molybdändioxids und die relative partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs im Mischoxid gleich werden (s. Kap.2.2). Steigt das Sauerstoffpotential noch weiter an, so werden zunächst das metallische Molybdän und im weiteren Abbrandverlauf das Technetium und andere edlere Spaltprodukte oxidiert (s. Abb.2). Das Spaltprodukt Molybdän dient daher als ein Puffer für die Zunahme des abbrandabhängigen Sauerstoffpotentials im Mischoxidbrennstoff; dadurch können Molybdän sowie Technetium und andere edlere Spaltprodukte entweder in oxidischer Form oder in nicht-oxidischer Form oder gleichzeitig in beiden Zuständen vorliegen, was vom Sauerstoffpotential und der Temperatur im Mischoxid abhängt.

Es wurde von /8/ eine Zusammenstellung der im Mischoxid ausgeschiedenen Phasen, die bei der Nachuntersuchung bestrahlter Brennstoffe beobachtet worden sind, angegeben. Die wesentlichen Phasen bestehen nach /8,15,16,189-194/ aus einer metallischen Ausscheidung, die Mo, Tc, Ru, Rh und Pd enthält, und einer keramischen Ausscheidung, die überwiegend Ba, Zr, U, Pu, Mo, Seltene Erden und O enthält. Diese Phasen treten in verschiedener Größe im ganzen Gefüge des bestrahlten Mischoxids auf und sind die Hauptphasen, in denen sich

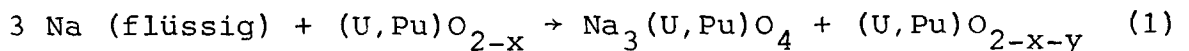
die Molybdänatome sowohl in oxidischer Form als auch in nicht-oxidischer Form befinden, da die Mo-Löslichkeit in Uranoxid bzw. in Mischoxid nach /10,11/ sehr gering ist ($< 0,02\%$). Molybdän liegt in oxidischer Form ferner im Spalt zwischen dem Brennstoff und dem Hüllmaterial als eine Cs- oder Ba-Molybdatphase vor /8/, wahrscheinlich als Cs_2MoO_4 oder BaMoO_4 . Da die Zusammensetzung der metallischen und oxidischen Ausscheidungen einen wichtigen Hinweis über die im Brennstoff herrschenden Bedingungen für das Sauerstoffpotential gibt, wurde in der vorliegenden Arbeit der Aufbau des Phasendiagramms der metallischen und oxidischen Phasen untersucht. Deshalb wurden Laborversuche in den Systemen Mo-Ru-Rh-Pd und U-Zr-Mo-Ba-O durchgeführt. Die wesentlichen Ergebnisse im metallischen System sind in Abb.29 und Abb.32 dargestellt. Es wurden die isothermen Schnitte bei 1700°C in den vier ternären Randsystemen des Vierstoffsystems Mo-Ru-Rh-Pd (s. Abb.29), also die Oberfläche eines aufgeklappten Tetraeders, sowie der isotherme pseudoternäre Schnitt Mo-Ru-($\text{Rh}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$) (s. Abb.32) im quaternären System Mo-Ru-Rh-Pd dargestellt. Die Ergebnisse aus Abb.29 und Abb.32 haben gezeigt, daß sich die hexagonale ϵ -Phase des Ru-Wirtsgitters in den Mo-Ru-Rh-Pd-Legierungen sehr stabil verhält, z.B. beträgt das ϵ -Einphasenfeld ca. 50% des isothermen pseudoternären Schnitts Mo-Ru-($\text{Rh}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$) bei 1700°C (s. Abb. 32). Zwischen der ϵ -(Mo-Rh)-, ϵ -(Mo-Pd)- und ϵ -($\text{Mo-Rh}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$)-Phase, die in den ternären Systemen Mo-Ru-Rh und Mo-Ru-Pd sowie im quaternären System Mo-Ru-Rh-Pd auftritt und Ru besteht vollständige Mischbarkeit.

Es wurden von /196,197/ isotherme Schnitte im ternären System Mo-Ru-Pd bei 1800,2000 K /197/ und zusätzlich bei 2200 K /196/ mit Hilfe eines Computerprogramms berechnet. Während die Übereinstimmung zwischen dem experimentellen isothermen Schnitt im ternären System Mo-Ru-Pd (s. Abb.24, Kap.4.1.4) bei 1700°C (1973 K) und dem von /196/ berechneten isothermen Schnitt bei 2000 K gut ist, ist die Abweichung zwischen dem experimentellen und dem von /197/ berechneten isothermen Schnitt bei 2000 K besonders bei hohem Pd-Anteil verhältnismäßig groß. Das Auf-

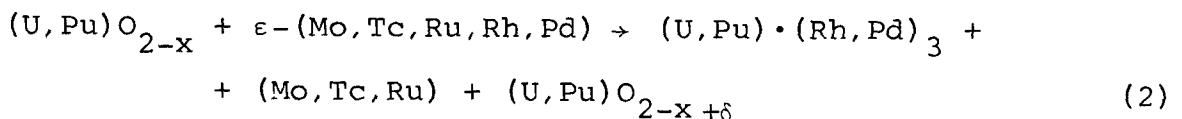
treten der Schmelzphase in einem breiten Bereich des berechneten isothermen Schnitts im ternären System Mo-Ru-Pd bei 2000 K in /197/ wurde in der vorliegenden Arbeit nicht beobachtet. Stattdessen zeigen die Gefügebilder in Abb.23 und die Ergebnisse der Elektronenstrahl-Mikroanalyse (s. Tab.18) ganz eindeutig die Existenz des Phasenfeldes $\epsilon+\alpha$ (Abb.23 f), $\epsilon+\alpha$ +Schmelze (Abb.23 g) und ϵ +Schmelze (Abb.23 h), was bedeutet, daß die erste Darstellung des berechneten isothermen Schnitts von /196/ zufriedenstellend ist. Das Auftreten der stabilen σ -Phase wurde für den Aufbau des Phasendiagramms weder von /196/ noch von /197/ berücksichtigt, dadurch ist der Bereich des ϵ -Einphasenfeldes in /196/ erweitert.

Es wurde in /3/ nachgewiesen, daß die metallischen Phasen im bestrahlten Brennstoff eine hexagonale Struktur besitzen, deren Schmelzpunkt zwischen 1800 und 1900°C liegt. Ferner wurde in /198/ gezeigt, daß diese metallischen Ausscheidungen zweiphasig werden, wenn die Mo-Konzentration über 50% Mo ansteigt. Abb.51 zeigt den in dieser Arbeit bestimmten isothermen Schnitt des pseudoternären Systems Mo-Ru-(Rh_{0,5}Pd_{0,5}) bei 1700°C und die Lage der Zusammensetzung der im bestrahlten Brennstoff ausgeschiedenen metallischen Phasen. Zwecks einer vereinfachten Darstellung der Zusammensetzung der in-pile beobachteten metallischen Ausscheidungen in einem ternären System wurden Rh_{0,5}Pd_{0,5} durch (Rh+Pd) sowie Ru durch (Ru+Tc) ersetzt. Obwohl die Zusammensetzung der metallischen Ausscheidung von der Temperatur (s. Abb.51a und 51b), vom Abbrand und vom O/M-Ausgangsverhältnis (s. Abb.52) stark abhängt, liegt sie jedoch trotzdem überwiegend innerhalb des breiten Einphasenfeldes der ϵ -Phase. Die Übereinstimmung der Zusammensetzung und Gitterkonstante der ϵ -Phase zwischen simulierten und bestrahlten Proben ist sehr gut (s. Tab.39 und Abb.61, Kap.4.3). Es wurde im Kap.2.2 diskutiert, daß die Mo-Konzentration der metallischen Ausscheidungen von den im Brennstoff herrschenden Bedingungen sehr stark abhängig ist (s. Abb.52). Ist das abbrandabhängige Sauerstoffpotential im Mischoxid niedrig, dann befindet sich das Molybdän vorwiegend in nicht oxidiert Form in den metallischen Ausscheidungen. Während des Abbrands des Mischoxids steigt das Sauerstoffpotential an (s. Kap.2.2), so daß das Molybdän aus den metallischen Ausschei-

dungen kontinuierlich herausoxidiert wird. In besonderen Fällen kann das Sauerstoffpotential auch abnehmen, z.B. sinkt es durch die Reaktion des Brennstoffs mit dem Kühlmittel Natrium bei defekten Brennstäben stark ab. Die Reaktion läuft folgendermaßen ab:

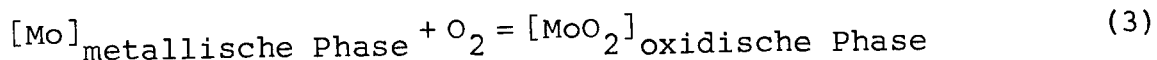


Dadurch wird die Löslichkeitsgrenze für Molybdän in der ϵ -Phase überschritten und es entsteht die σ -Phase oder die β -Phase oberhalb etwa 1900°C . Abb.53 zeigt das Gefügebild aus der Zentralkanalzone des Brennstoffs eines defektierten Brennstabs, in dem sich das Molybdän in zwei mit unterschiedlicher Mo-Konzentration ausgeschiedenen Phasen befindet. Die Übereinstimmung zwischen der Zusammensetzung der metallischen Phase mit hohem Mo-Anteil und der in Abb.51 dargestellten Phasengrenze $\beta/\beta+\sigma$ ist sehr gut. Andererseits liegt die Zusammensetzung der Phase mit niedrigem Mo-Anteil (s. Abb.53) innerhalb des Zweiphasenfelds ($\sigma+\epsilon$). Da die σ -Phase bei hoher Temperatur (oberhalb 1920°C im binären System Mo-Ru) nicht stabil ist (s. Kap.2.4.1), stellt die Zusammensetzung der zweiten metallischen Phase wahrscheinlich die Phasengrenze zwischen $\epsilon/\epsilon+\beta$ bei hoher Temperatur oberhalb etwa 1900°C dar. Die metallischen Phasen können nach /8,9,198/ bei sehr niedrigem Sauerstoffpotential und hoher Temperatur mit dem Mischoxidbrennstoff reagieren. Die Reaktion läßt sich in vereinfachter Form durch die Beziehung



beschreiben (s. Abb.54). Die intermetallischen Phasen im AuCu_3 -Typ sind thermodynamisch sehr stabil /199-201/; sie bleiben bei der Wiederaufarbeitung bestrahlter Schnellbrüterbrennstoffe ungelöst /204/, was auf einen Pu-Verlust innerhalb des Brennstoffkreislaufs hinausläuft.

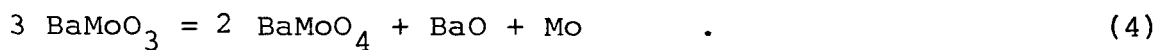
In unbeschädigten Schnellbrüterbrennstäben wird das Molybdän im Verlauf des Abbrands aus der metallischen Ausscheidung gemäß der folgenden Reaktion



oxidiert. Die wichtige Frage lautet dann: In welchem chemischen Zustand befindet sich das oxidierte Molybdän im bestrahlten Brennstoff? Nach /17/ soll das oxidierte Molybdän in der Matrix $(\text{U,Pu,M})\text{O}_2$ (M = gelöste Spaltprodukte) gelöst sein. Es wurde in dieser Arbeit (s. Kap.4.2.3) sowie in /10,11/ nachgewiesen, daß die Löslichkeit von Mo in UO_2 bzw. $(\text{U,Pu})\text{O}_{2+x}$ sehr gering ist ($<0,02$ At.% Mo). Stattdessen tritt das während der Bestrahlung des Brennstoffs oxidierte Molybdän nach /7,8,10,11,15,16,189,192/ in einer keramischen Ausscheidung auf, die überwiegend aus Ba, U, Zr, Pu, Mo und O besteht. Daher wurde das System Ba-U-Zr-Mo-O in der vorliegenden Arbeit experimentell untersucht. Die wesentlichen Schnitte des Systems Ba-U-Zr-Mo-O, das für die Analyse der im bestrahlten Brennstoff auftretenden keramischen Phase von Bedeutung ist, sind in Abb.38 als schraffierte Flächen dargestellt, d.h. die Systeme $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$, $\text{BaUO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-BaMoO}_3$ und $\text{MoO}_2\text{-BaUO}_3\text{-BaZrO}_3$. Abb.41 zeigt den isothermen Schnitt des Systems $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$ bei 1700°C . Es wurde aufgrund der experimentellen Ergebnisse nachgewiesen, daß zwischen BaUO_3 und BaZrO_3 vollständige Mischbarkeit bei 1700°C besteht. Der Mischkristall $\text{Ba}(\text{U}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_3$ wurde zusätzlich 20 und 100 Stunden bei 1300°C im Mo-Tiegel wärmebehandelt; das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung hat gezeigt, daß weder ein vollständiger Zerfall des Mischkristalls noch die Verbindung Ba_2UZrO_6 auftritt. Von /202/ wurde kein Mischkristall zwischen BaUO_3 und BaZrO_3 bei 1500°C festgestellt; d.h. die Glühzeit /202/ für die Bildung des Mischkristalls war zu gering. Ferner wurde von /206/ beobachtet, daß die Verbindungen BaUO_3 und BaZrO_3 bei 1800°C zersetzen. Das ist ein fragliches Ergebnis, da der Schmelzpunkt von BaUO_3 und BaZrO_3 (s. Tab.8)

bei etwa 2190 bzw. 2700°C liegt. Trotzdem wurde in dieser Arbeit sowohl die reine Verbindung BaZrO₃ als auch der Mischkristall Ba(U_{0,5}Zr_{0,5})O₃ 5 Stunden bei 1800°C im Mo-Tiegel wärmebehandelt; die Phasen wurden aufgrund der röntgenographischen Untersuchungen nicht zersetzt. Abb.56 zeigt das Gefügebild eines bestrahlten Mischoxidbrennstoffs am Zentralkanal, wo die Temperatur mit Sicherheit oberhalb 2000°C lag, mit einer nicht geschmolzenen Perowskit-Mischphase Ba(Zr_{0,54}U_{0,43}Pu_{0,03})O₃. Das stützt noch einmal den Gedanken der Stabilität der Mischphase Ba(U,Zr)O₃ bei hohen Temperaturen. Nach /203/ bildet sich die Verbindung Ba₂UZrO₆ bei 1300°C; aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit ist Ba₂UZrO₆ zwischen 1300 und 1800°C nicht stabil. Die Ergebnisse der Untersuchungen im System UO₂-ZrO₂-BaO haben weiterhin gezeigt, das reines UO₂ im Gleichgewicht mit der Perowskit-Phase Ba(U_{1-x}Zr_x)O₃ steht, wenn die Konzentration der Probe innerhalb des Bereiches zwischen UO₂, BaUO₃ und BaZrO₃ liegt. Ebenfalls steht BaZrO₃ bei jeder beliebigen Konzentration innerhalb des Bereiches zwischen BaZrO₃, UO₂ und c-(U_{1-x}Zr_x)O₂ im Gleichgewicht mit der Fluorit-Phase c-(U_{1-x}Zr_x)O₂.

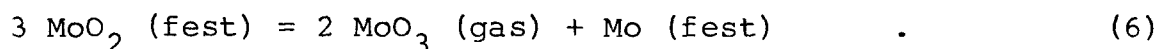
Die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchungen im System BaUO₃-BaZrO₃-BaMoO₃ sind in Abb.45 dargestellt. Die Verbindung BaMoO₃ ist bei hohen Temperaturen nicht stabil; sie disproportioniert bei (1380±10)°C wahrscheinlich gemäß der nach /165/ vorgeschlagenen Reaktion



Die Ergebnisse haben gezeigt, daß BaMoO₃ einen Partner braucht, um bei hohen Temperaturen stabilisiert zu werden, z.B. kann die Zersetzung des BaMoO₃ teilweise durch die Reaktion und Bildung des Mischkristalls mit BaUO₃ und BaZrO₃ verhindert werden. Die maximale BaMoO₃-Löslichkeit im Mischkristall Ba(U,Zr)O₃ ist bei 1700°C durch die Phasengrenze des Einphasenfelds Ba(U,Zr,Mo)O₃ in Abb.45 dargestellt. Bei weiterer

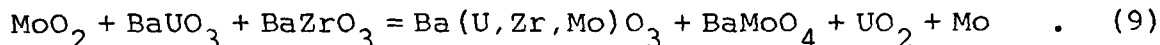
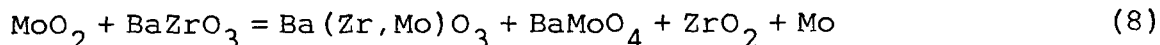
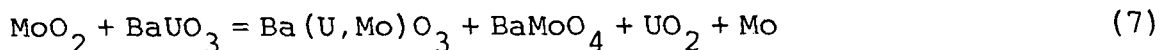
Zugabe von BaMoO_3 zersetzt die Perowskitoxid-Mischphase $\text{Ba}(\text{U}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_3$ in zwei Mischphasen, eine mit hohem Zr-Anteil als $\text{Ba}(\underline{\text{Zr}}, \text{U}, \text{Mo})\text{O}_3$ und eine mit hohem U-Anteil als $\text{Ba}(\underline{\text{U}}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_3$. Bei noch weiterer Zugabe von BaMoO_3 wird die Löslichkeit von BaMoO_3 in den Mischphasen überschritten, und es tritt bei einer nicht näher untersuchten Schwelle Disproportionierung des nicht mehr löslichen BaMoO_3 in BaMoO_4 , BaO und Mo auf.

Die Ergebnisse der Untersuchung im System MoO_2 - BaUO_3 - BaZrO_3 sind in Abb.48 angegeben. MoO_2 war bei den in dieser Arbeit herrschenden experimentellen Bedingungen thermisch instabil. Es wurde von /147/ festgestellt, das MoO_2 bei hohen Temperaturen teils sublimiert und teils disproportioniert. Die Reaktionen lassen sich durch die folgenden Gleichungen beschreiben:

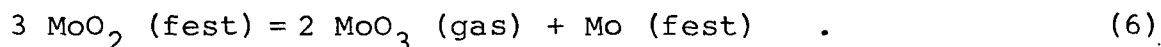


Es konnte nachgewiesen werden, daß die Disproportionierung des MoO_2 unter den in dieser Arbeit herrschenden experimentellen Bedingungen die dominierende Reaktion ist, d.h. die Zersetzung des MoO_2 wird überwiegend gemäß Reaktion (6) erfolgen. Das aus MoO_2 entstehende MoO_3 ist so flüchtig, daß es die Probe während der Wärmebehandlung rasch verläßt. Die Proben aus der Mischung zwischen MoO_2 , BaUO_3 und BaZrO_3 haben einen unvermeidlichen Massenverlust während der Glühung aufgewiesen; die entstandenen Produkte waren das nicht frei vorliegende BaMoO_3 , das in einer Perowskit-Mischphase - $\text{Ba}(\text{U}, \text{Mo})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_3$ oder $\text{Ba}(\text{U}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_3$ - gelöst wurde, sowie BaMoO_4 und metallisches Mo . Zusätzlich bildete sich reines UO_2 aus den Proben im pseudobinären System MoO_2 - BaUO_3 und im pseudoternären System MoO_2 - BaUO_3 - BaZrO_3 , sowie reines monoklines ZrO_2 aus den Proben im pseudobinären System MoO_2 - BaZrO_3 . Diese Ergebnisse sind neben der

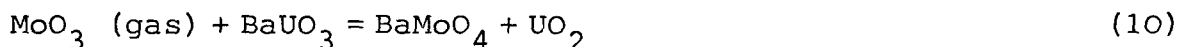
dazugehörigen Ausgangszusammensetzung in Abb.48 zusammengestellt. Die gesamten Reaktionen könnten dann folgendermaßen ablaufen:



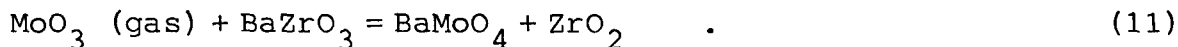
Es wurde in Kap.4.2.2 nachgewiesen, daß aus einer Mischung zwischen reinem BaMoO_4 , BaUO_3 und BaZrO_3 wegen des im Mo-Tiegel eingestellten Sauerstoffpotentials zwei Perowskit-Mischphasen gebildet werden, d.h. die Verbindung BaMoO_4 wird teilweise zu BaMoO_3 reduziert und in den beiden Mischphasen gelöst. Die gesamten Reaktionen (7), (8) und (9) können daher als das Resultat der in mehreren Stufen erfolgenden Reaktionen angesehen werden. Zuerst wird MoO_2 durch Reaktion (6) zersetzt, also



Dann reagiert MoO_3 (gas) entweder mit BaUO_3 oder mit BaZrO_3 gemäß der Reaktionen



oder



BaMoO_4 wird wegen des eingestellten Sauerstoffpotentials zu BaMoO_3 reduziert und in den Perowskit-Mischphasen gelöst. Es liegt nach diesen Bemerkungen der Schluß nahe, daß Reaktion (10) stabiler ist als Reaktion (11), da nur reines UO_2 und nicht ZrO_2 aus der Mischung zwischen MoO_2 , BaUO_3 und BaZrO_3 gebildet wird. Der unvermeidliche MoO_3 -Verlust während der Wärmebehandlung hat die Aufstellung des Phasendiagramms

im System MoO_2 - BaUO_3 - BaZrO_3 sehr erschwert, dadurch wurde in dieser Arbeit nur ein vorläufiger isothermer Schnitt dieses Systems abgeschätzt (s. Abb.48).

Abb.58 zeigt den isothermen Schnitt des pseudoternären Systems BaUO_3 - BaZrO_3 - BaMoO_3 bei 1700°C und die Lage der Zusammensetzung der im bestrahlten Brennstoff ausgeschiedenen Perowskit-Mischphasen $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Cs}) \cdot (\text{Zr}, \text{U}, \text{Pu}, \text{Mo}, \text{S.E.})\text{O}_3$ in diesem isothermen Schnitt. Dabei wurden die Elemente Ba, Sr und Cs als Ba sowie die Elemente U, Pu und die S.E. als U zusammengefaßt. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Zusammensetzung der im bestrahlten Brennstoff auftretenden Perowskit-Mischphase innerhalb des Einphasenfelds $\text{Ba}(\text{U}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_3$ liegt. Die Zusammensetzung von zwei Mischphasen, die im hoch abgebrannten Brennstoff auftraten, liegt genau auf der in Abb.58 dargestellten Phasengrenze des Einphasenfelds $\text{Ba}(\text{U}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_3$. Man kann daraus schließen, daß die Konzentration des oxidischen Molybdäns in den Perowskit-Ausscheidungen während der Bestrahlung des Mischoxidbrennstoffs bis zur Phasengrenze des Einphasenfelds ansteigt; bei Überschreitung der Löslichkeitsgrenze zerfällt die Mischphase in zwei Perowskit-Mischphasen; dieser Gedanke ist in Abb.63 durch die mit kleinen Sternen punktierte Linie schematisch dargestellt: Die entstehenden Spaltprodukte Ba und Zr bilden mit den spaltbaren Atomen U und Pu eine Perowskit-Mischphase $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{U}, \text{Pu})\text{O}_3$ bei niedrigem Sauerstoffpotential. Steigt das abbrandabhängige Sauerstoffpotential an, dann wird das Spaltprodukt Molybdän in zunehmendem Maße aus den metallischen Ausscheidungen allmählich oxidiert und als BaMoO_3 in der Perowskit-Mischphase $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{U}, \text{Pu}, \text{Mo})\text{O}_3$ gelöst. Wird die Mo-Konzentration bis zu dem Zustand, in dem die Phasengrenze der Mischphase überschritten wird, erhöht, dann zerfällt diese in zwei Perowskit-Mischphasen. Falls noch weiteres oxidisches Molybdän gebildet wird, das nicht mehr in den beiden Mischphasen gelöst werden kann, so wird der ungelöste BaMoO_3 -Anteil in BaMoO_4 , BaO und metallisches

Molybdän zersetzt. Die Mo-Konzentration der im bestrahlten Brennstoff beobachteten Perowskit-Phase lag jedoch unterhalb der Löslichkeitsgrenze, so daß diese mögliche Reaktion in-pile nicht auftreten wird.

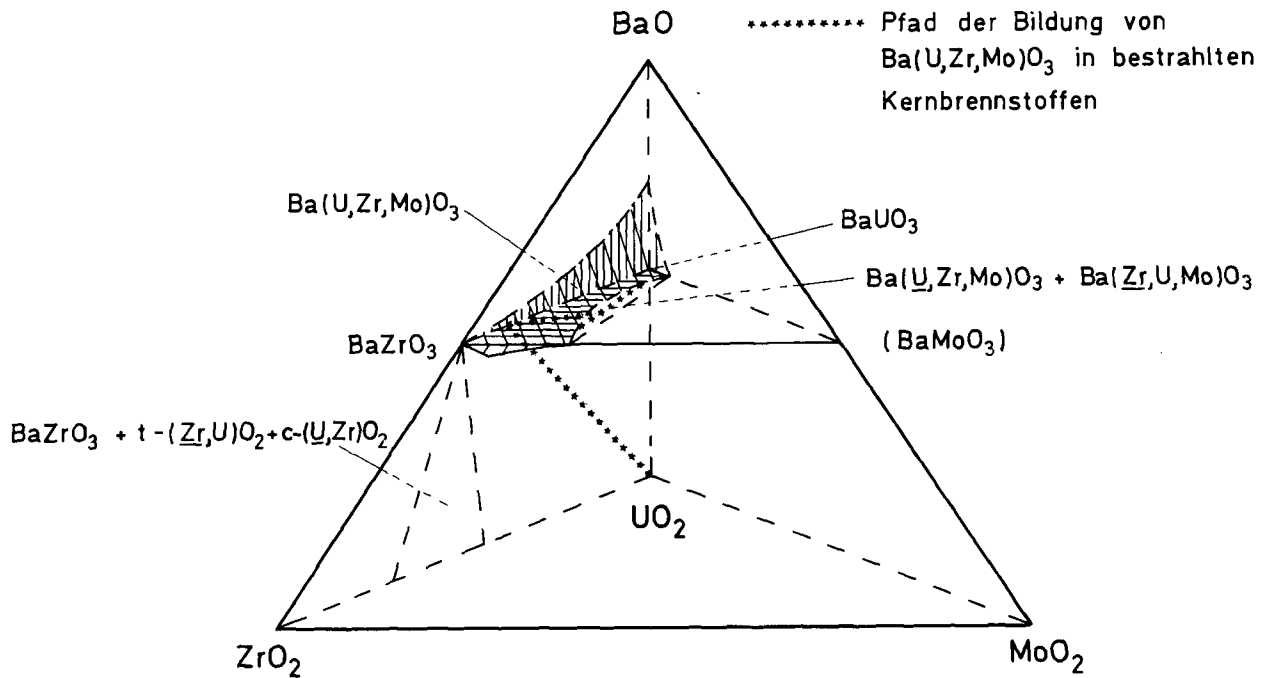


Abb. 63: Der Phasenraum des pseudoquaternären Systems BaO-UO₂-ZrO₂-MoO₂ bei 1700°C mit den Pfad (mit kleinen Sternen punktierte Linie) der Bildung von Ba(U,Zr,Mo)O₃ in bestrahlten Kernbrennstoffen.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden experimentelle Untersuchungen zum Aufbau des metallischen Systems Mo-Ru-Rh-Pd sowie des oxidischen Systems $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MoO}_2\text{-BaO}$ durchgeführt. Isotherme Schnitte wurden in den ternären Systemen Mo-Ru-Rh, Mo-Ru-Pd, Mo-Rh-Pd und Ru-Rh-Pd und im pseudoternären System $\text{Mo-Ru-Rh}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ sowie Schnitte in den quasibinären Systemen $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{UO}_2\text{-BaO}$, $\text{ZrO}_2\text{-BaO}$ und $\text{MoO}_2\text{-BaO}$ und in den pseudoternären Systemen $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$, $\text{BaUO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-BaMoO}_3$ und $\text{MoO}_2\text{-BaUO}_3\text{-BaZrO}_3$ bei 1700°C aufgestellt. Zusätzlich wurde das Phasendiagramm der binären Systeme Ru-Rh zwischen 900 und 2340°C und Mo-Pd zwischen 850 und 1550°C aufgestellt.

Für die Untersuchungen in den metallischen Systemen wurden pulverförmige Elemente verwendet, die im Lichtbogenofen unter Argon-Atmosphäre erschmolzen und anschließend homogenisiert wurden. Die Wärmebehandlung der metallischen Legierungen mit hohem Pd-Anteil erfolgte in verschweißten Ta-Tiegeln. Zum Aufbau der oxidischen Systeme gelangten $\text{UO}_{2,005}$, ZrO_2 , MoO_2 und BaCO_3 als Ausgangsmaterial zum Einsatz; die Pulvermischungen wurden im Pt-Tiegel bei unterschiedlicher Zeit und Atmosphäre kalziniert und in reiner Wasserstoff- oder Argon-8% H_2 -Atmosphäre reduziert. Die oxidischen Proben wurden wegen der hohen Sauerstoffempfindlichkeit in verschlossenen Mo-Tiegeln wärmebehandelt. Als Untersuchungsmethoden wurden die Metallographie bzw. Keramographie, Röntgenbeugung, Elektronenstrahl-Mikroanalyse, Differentialthermoanalyse, Thermogravimetrie und Mikrohärt-Meßverfahren eingesetzt.

Die Untersuchungen in den metallischen Systemen ergeben, daß der Aufbau durch die ϵ -Phase des hexagonalen Ru bestimmt wird, das in den entsprechenden binären Randsystem bis zu 48 At.% Mo, 60 At.% Rh bzw. 15 At.% Pd bei 1700°C lösen kann. In den binären Randsystemen Mo-Rh und Mo-Pd wird die intermediäre hexagonale ϵ -Phase mit 43 bis 82 At.% Rh bzw. mit 51 bis 53 At.% Pd stabilisiert. In den ternären Systemen Mo-Ru-Rh

und Mo-Ru-Pd besteht zwischen ϵ -Ru und der intermediären ϵ -(Mo-Rh)- bzw. ϵ -(Mo-Pd)-Phase vollständige Mischbarkeit bei 1700°C . Die ϵ -Phase bildet im quaternären System einen zusammenhängenden Phasenraum. Die im System Mo-Ru beobachtete σ -Phase Mo_5Ru_3 kann etwa 5 At.% Rh bzw. Pd lösen. Rh kann in den entsprechenden binären Systemen 14 At.% Mo, 35 At.% Ru bzw. 47 At.% Pd bei 1700°C lösen. Zwischen Rh und der kfz. α -Phase im binären Randsystem Mo-Pd (etwa 60 bis 70 At.% Pd bei 1700°C) besteht vollständige Mischbarkeit, während bis zu 80 At.% $\text{Ru}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ in Rh gelöst werden können.

Das System UO_2 - ZrO_2 - MoO_2 -BaO ist durch das Auftreten eines Einphasenraumes $\text{Ba}_{1+x}(\text{U,Zr,Mo})\text{O}_3$ gekennzeichnet. Lückenlose Mischbarkeit zwischen BaUO_3 und BaZrO_3 wird zwischen 1300 und 1800°C nachgewiesen. Reines BaMoO_3 disproportioniert bei $(1380\pm 10)^{\circ}\text{C}$ in BaMoO_4 , BaO und Mo. BaMoO_3 kann in BaUO_3 und BaZrO_3 bis zu 4 Mol% bzw. 46 Mol% bei 1700°C gelöst werden. Die maximale BaMoO_3 -Löslichkeit im Mischkristall $\text{Ba}(\text{U,Zr})\text{O}_3$ hängt von der BaZrO_3 -Konzentration ab; sie ist mit etwa 4 Mol% BaMoO_3 im Konzentrationsbereich zwischen 0 und 45 Mol% BaZrO_3 praktisch konstant und steigt mit zunehmender BaZrO_3 -Konzentration stark an. Bei Überschreitung der maximalen BaMoO_3 -Löslichkeit in der Perowskit-Mischphase $\text{Ba}(\text{U,Zr,Mo})\text{O}_3$ werden zwei Perowskit-Mischphasen gebildet. Bei weiterer Zugabe von BaMoO_3 tritt Disproportionierung des nicht mehr löslichen BaMoO_3 in BaMoO_4 , BaO und Mo ein. Die gegenseitige Randlöslichkeit von ZrO_2 und UO_2 beträgt 51 Mol% ZrO_2 bzw. 21 Mol% UO_2 bei 1700°C . Die Löslichkeit von BaO in UO_2 und von UO_2 in BaUO_3 sowie von ZrO_2 in BaZrO_3 ist bei 1700°C sehr niedrig. Die monokline Modifikation des ZrO_2 wird im Gleichgewicht mit BaZrO_3 bei 1700°C stabilisiert.

Die Ergebnisse zum Phasenaufbau des Systems Mo-Ru-Rh-Pd und des oxidischen Systems UO_2 - ZrO_2 - MoO_2 -BaO wurden an Phasen, die in bestrahltem oxidischen Kernbrennstoff als

metallische Ausscheidungen mit den Komponenten Mo, Tc, Ru, Rh und Pd und als oxidische Ausscheidungen mit den Komponenten Ba, Sr, Cs, U, Pu, Zr, Mo, S.E. und O beobachtet werden, überprüft. Die Zusammensetzung dieser Phasen wurde in verschiedenen Brennstabquerschnitten mit einer abgeschirmten Elektronenstrahl-Mikrosonde analysiert; die Kristallstruktur wurde durch Röntgenbeugung mit einem abgeschirmten Diffraktometer bestimmt. Zur Analyse der Struktur der metallischen Ausscheidungen wurde der Brennstoff in Salpetersäure aufgelöst und der Rückstand isoliert. Ferner wurden metallische und keramische Ausscheidungen aus dem Brennstoff durch Mikrobohrung entnommen. Die metallischen Ausscheidungen kristallisieren als dichtest gepackte hexagonale ϵ -Phase mit den Komponenten Mo, Tc, Ru, Rh und Pd; die keramischen Ausscheidungen kristallisieren kubisch im Perowskit-Typ mit der Zusammensetzung $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Cs}) \cdot (\text{U}, \text{Zr}, \text{Mo}, \text{Pu}, \text{S.E.}) \text{O}_3$. Die Übereinstimmung von Gitterkonstanten und Zusammensetzung dieser Phasen mit den Ergebnissen aus den Laborversuchen ist ausgezeichnet.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ B.T. Bradbury, J.T. Demand, P.M. Martin und D.M. Poole,
J. Nucl. Mat. 17 (1965) 227
- /2/ B.M. Jeffery, J. Nucl. Mat. 22 (1967) 33
- /3/ J.I. Bramman, R.M. Sharpe, D. Thom und G. Yates,
J. Nucl. Mat. 25 (1968) 201
- /4/ D.R. O'Boyle, F.L. Brown und J.E. Sanecki,
J. Nucl. Mat. 29 (1969) 27
- /5/ D.R. O'Boyle, F.L. Brown und A.E. Dwight,
J. Nucl. Mat. 35 (1970) 257
- /6/ J.H. Davies und F.T. Ewart, J. Nucl. Mat. 41 (1971) 143
- /7/ H. Huber und H. Kleykamp, KfK-1324 (1972)
- /8/ H. Kleykamp, Behaviour and Chemical State of Irradi-
ated Ceramic Fuels, Proc. IAEA Panel 463, Wien 1972, S.157
- /9/ H. Holleck und H. Kleykamp, KfK-1181 (1970)
- /10/ H. Kleykamp, J. Nucl. Mat. 66 (1977) 292
- /11/ G. Giacchetti und C. Sari, Nuclear Technology 31 (1976) 62
- /12/ W. Dienst, O. Götzmann, H. Kleykamp, G. Ondracek,
B. Schulz und H. Zimmermann, KfK-1727 (1973), S.81
- /13/ W. Dienst, K. Ehrlich, O. Götzmann, H. Hoffmann,
H. Kleykamp, L. Schäfer, B. Schulz und H. Zimmermann,
KfK-1736 (1973), S.72
- /14/ K. Ehrlich, O. Götzmann, H. Hoffmann, H. Kleykamp,
H. Zimmermann und W. Dienst, KfK-1864 (1974), S.51
- /15/ H. Kleykamp, KfK-2213 (1975)
- /16/ C. Sari, C.T. Walker und G. Schumacher,
J. Nucl. Mat. 79 (1979) 255
- /17/ I. Johnson, C.E. Johnson, C.E. Crouthamel und C.A. Seils,
J. Nucl. Mat. 48 (1973) 21
- /18/ P. Hofmann, Ext. KfK-Bericht, IMF 6/70-2 (1970)
- /19/ P. Hofmann, KfK-1831 (1974)
- /20/ E.A. Aitken, H.C. Brassfield und R.E. Fryxell,
Thermodyn., Proc. Symp., Wien 1965, Bd. II, S.435

- /21/ A. Pattoret, J. Drowart und S. Smoes,
Thermodyn. Nucl. Mat., Proc. Symp., Wien 1967, S.613
- /22/ L.E.J. Roberts und T.L. Markin, Thermodyn. Ceram.
Systems, Proc. British Ceramic Soc. 8 (1967) 201
- /23/ P.O. Perron, AECL-3072 (1968)
- /24/ R. Szwarc und R.E. Latta, J. Am. Ceram. Soc. 51
(1968) 264
- /25/ T.L. Markin, V.J. Wheeler und R.J. Bones,
J. Inorg. Nucl. Chem. 30 (1968) 807
- /26/ P.E. Blackburn, J. Nucl. Mat. 46 (1973) 244
- /27/ M.H. Rand, R.J. Ackermann, F. Gronvold, F.L. Oetting
und A. Pattoret, Int. Rev. Hautes Temp. et Refract.
15 (1978) 355
- /28/ P. Browning, J. Nucl. Mat. 98 (1981) 345
- /29/ J.K. Fink, M.G. Chasanov und L. Leibowitz,
ANL-CEN-RSD-81-2 (1981)
- /30/ T.L. Markin und E.J. Mc Iver, Plutonium 1965,
Proc. Symp., London 1965, S.845
- /31/ L.M. Atlas und G.J. Schlehman, Thermodyn., Proc. Symp.,
Wien 1965, Bd. II, S.407
- /32/ R.E. Woodley, J. Nucl. Mat. 96 (1981) 5
- /33/ N.A. Javed, J. Nucl. Mat. 47 (1973) 336
- /34/ R.E. Woodley, J. Am. Ceram. Soc. 56 (1973) 116
- /35/ M. Tetenbaum, Thermodyn. Nucl. Mat., Proc. Symp.,
Wien 1974, Bd. II, S. 305
- /36/ M.G. Adamson und R.F.A. Carney, J. Nucl. Mat. 54 (1974) 121
- /37/ W. Breitung, KfK-2363 (1976)
- /38/ R.E. Woodley, J. Nucl. Mat. 74 (1978) 290
- /39/ G.R. Chilton und J. Edwards, Thermodyn. Nucl. Mat.,
Proc. Symp., Jülich 1979, Bd. I, S. 357
- /40/ R.E. Woodley und M.G. Adamson, J. Nucl. Mat. 82 (1979) 65
- /41/ H. Kleykamp, private Mitteilung (1982)
- /42/ M.H. Rand und T.L. Markin, Thermodyn. Nucl. Mat.,
Proc. Symp., Wien 1967, S.637

- /43/ S.K. Evans, E.A. Aitken und C.N. Craig,
J. Nucl. Mat. 30 (1969) 57
- /44/ R.R. Fryxell und E.A. Aitken,
J. Nucl. Mat. 30 (1969) 50
- /45/ E.A. Aitken, J. Nucl. Mat. 30 (1969) 62
- /46/ E.A. Aitken, S.K. Evans, M.G. Adamson und T.E. Ludlow,
GEAP-12254 (1971)
- /47/ M. Bober und G. Schumacher, Advances in Nuclear Science
and Technology 7 (1973) 121, Academic Press, N.Y. 1973
- /48/ M.G. Adamson, E.A. Aitken, S.K. Evans und J.H. Davies,
Thermodyn. Nucl. Mat., Proc. Symp. Wien 1974, Bd. I, S.59
- /49/ F.T. Ewart, R.G. Taylor, J.M. Horspool und G. James,
J. Nucl. Mat. 61 (1976) 254
- /50/ C. Sari und G. Schumacher,
J. Nucl. Mat. 61 (1976) 192
- /51/ D.I.R. Norris, J. Nucl. Mat. 79 (1979) 118
- /52/ F.A. Nichols, J. Nucl. Mat. 84 (1979) 1
- /53/ E.A. Aitken und S.K. Evans, Plutonium 1965,
Proc. Symp., London 1965, S.772
- /54/ M. Bober, C. Sari und G. Schumacher,
J. Nucl. Mat. 39 (1971) 265
- /55/ J.K. Bahl und M.D. Freshley,
Nucl. Technology 15 (1972) 114
- /56/ M. Bober, H. Kleykamp und G. Schumacher,
Nucl. Technology 26 (1975) 172
- /57/ J.I. Bramman und H.J. Powell, J. Brit. Nucl. Energy
Soc. 14 (1975) 63
- /58/ Landolt-Börnstein NS, Gruppe III, Bd. 6,
Springer-Verlag, 1971
- /59/ C.J. Smithells, "Metals Reference Book",
Butterworths, 5. Auflage, 1976
- /60/ "Powder Diffraction File", Joint International Centre
for Diffraction Data, Swarthmore, Pennsylvania, 1980
- /61/ E. Raub, Z. Metallkunde 45 (1954) 23
- /62/ E. Anderson und W. Hume-Rothery, J. Less-Common
Metals 2 (1960) 443
- /63/ D.S. Bloom, J. Metals 7 (1955) 420

- /64/ P. Greenfield und P.A. Beck,
J. Metals 8 (1956) 265
- /65/ B.F. Kieffer und K. Sedlatschek, Symp. on
High Temp. Refr. Metals, New York 1965, Met.Soc.Conf.34,1
(1969) 441
- /66/ H.Kleykamp, private Mitteilung (1980)
- /67/ C.W. Haworth und W. Hume-Rothery,
J. Inst. Met. 87 (1958-59) 265
- /68/ E. Anderson und W. Hume-Rothery,
J. Less-Common Metals 2 (1960) 19
- /69/ B.C. Giessen, U. Jachnigen und N.J. Grant,
J. Less-Common Metals 10 (1965) 147
- /70/ L. Brewer und R.H. Lamoreaux, "Molybdenum: Physico-
Chemical Properties of its Compounds and Alloys",
Atomic Energy Review, Special Issue 7 (1980) 309
- /71/ E.M. Savitskii, M.A. Tylkina und O.K. Khamidov,
Russian J. Inorg. Chem. 9 (1964) 1475
- /72/ E. Anderson, J. Less-Common Metals 6 (1964) 81
- /73/ H. Kleykamp und J.O.A. Paschoal, Calphad X,
Symp., Wien 1981, Calphad 5 (1981) 148
- /74/ A. Maldonado und K. Schubert,
Z. Metallkde. 55 (1964) 619
- /75/ A. Hellawell und W. Hume-Rothery,
Phil. Mag. 45 (1954) 797
- /76/ L. Kaufman und H. Bernstein, "Computer Calculation
of Phase Diagrams", Refractory Materials - A Series
of Monographs, Bd.4, S.131, Ed. J.L. Margrave,
Academic Press 1970
- /77/ A.A. Rudnitskii und R.S. Polyakova,
Russian J. Inorg. Chem. 4 (1959) 631
- /78/ A.S. Darling und J.M. Yorke,
Platinum Metals Review 4 (1960) 104
- /79/ W. Obrowski und G. Zwingmann,
Z. Metallkde. 53 (1962) 453
- /80/ E. Raub, H. Beeskow und D. Menzel,
Z. Metallkde. 50 (1959) 428
- /81/ E. Raub, J. Less-Common Metals 1 (1959) 3
- /82/ R.P. Elliott, "Constitution of Binary Alloys,
First Supplement, Mc Graw-Hill Co., 1965, S.729

- /83/ W. Hume-Rothery und G.V. Raynon, "The Structure of Metals and Alloys", The Institute of Metals, 1962, 4. Auflage
- /84/ M.V. Nevitt, "Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements", Ed. P.A. Beck, Interscience Publishers, New York 1963, S.101
- /85/ J.H. Westbrook, "Intermetallic Compounds", J. Wiley and Sons Inc., 1967
- /86/ W.B. Pearson, "A Handbook of Lattice Spacings of Metals and Alloys", Vol.2, Pergamon Press, 1967
- /87/ C.S. Barrett und T.B. Massalski, "Structure of Metals", Pergamon Press 1980, 3. Auflage
- /88/ R.E. Latta und R.E. Fryxell, J. Nucl. Mat. 35 (1970) 195
- /89/ A. Pattoret, J. Drowart und S. Smoes, Thermodyn. Nucl. Mat., Proc. Symp., Wien 1967, S.613
- /90/ R.E. Fryxell, D.E. Joyce und R. Szwarc, J. Nucl. Mat. 25 (1968) 97
- /91/ R.K. Edwards und A.E. Martin, Thermodyn., Proc. Symp., Wien 1966, Bd.2, S.423
- /92/ Landolt-Börnstein, N.S., Gruppe III, Bd. 7b1, Springer Verlag, 1975, S.167
- /93/ W. Van Lierde, J. Pelsmaekers und A. Lecocq-Robert, J. Nucl. Mat. 37 (1970) 276
- /94/ P.O. Perron, AECL 3072 (1968)
- /95/ C.A. Colmenares, Progr. Solid State Chem. 9 (1975) 139
- /96/ R.F. Domagala und D.J. Mc Pherson, Trans. Met. Soc. AIME 200 (1954) 238
- /97/ E. Gebhardt, H.D. Seghezzi und W. Duerr, J. Nucl. Mat. 5 (1961) 255
- /98/ R. Ruh und H.J. Garrett, J. Am. Cer. Soc. 50 (1967) 257
- /99/ C. Politis, KfK-2167 (1975)
- /100/ Landolt-Börnstein, N.S., Gruppe III, Bd. 7b1, Springer-Verlag, 1975, S.323
- /101/ J.D. Mc Culhough und K.N. Trueblood, Acta Cryst. 12 (1959) 507

- /102/ D.K. Smith und H.W. Newkirk, Acta Cryst.
18 (1965) 938
- /103/ F.A. Mumpton und R. Roy, J. Am. Ceram. Soc.
43 (1960) 234
- /104/ G. Teufer, Acta Cryst. 15 (1962) 1187
- /105/ D.K. Smith und C.F. Cline, J. Am. Ceram. Soc.
45 (1962) 249
- /106/ W.A. Lambertson und M.H. Mueller, J. Am. Ceram. Soc.
36 (1953) 365
- /107/ G.M. Wolten, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 4772
- /108/ N.M. Voronov, E.A. Voitekhova und A.S. Danilin,
Peaceful Uses At. Energy, Proc. 2nd U.N. Int. Conf.,
Geneva 1958, S. 221
- /109/ P.E. Evans, J. Am. Ceram. Soc. 43 (1960) 443
- /110/ I. Cohen und B.E. Schaner, J. Nucl. Mat.
9 (1963) 18
- /111/ K.A. Romberger, C.F. Baes Jr. und H.H. Stone,
J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 1619
- /112/ B. Phillips und L.L.Y. Chang, Trans. Met Soc.
AIME 233 (1965) 1433
- /113/ L.L.Y. Chang und B. Phillips, J. Am. Ceram. Soc.
52 (1969) 527
- /114/ L. Brewer und R.H. Lamoreaux, "Molybdenum: Physico-
Chemical Properties of its Compounds and Alloys",
Atomic Energy Review, Special Issue 7 (1980) 285
- /115/ W.E. Few und G.K. Manning, J. Metals 4 (1952) 271
- /116/ E. Fromm und H. Jehn, Met. Trans. 3 (1972) 1685
- /117/ S.C. Srivastava und L.L. Seigle, Met. Trans.
5 (1974) 49
- /118/ L. Kihlborg, Arkiv Kemi 21 (1963) 471
- /119/ S. Zador und C.B. Alcock, J. Chem. Thermodyn.
2 (1970) 9
- /120/ A. Magnéli, Arkiv Kemi, Mineral. Geol.
24A, Nr. 2 (1946) 1

- /121/ A. Magnéli, G. Anderson, B. Blomberg und L. Kihlborg,
Anal. Chem. 24 (1952) 1998
- /122/ L. Kihlborg, Adv. Chem. Ser. 39 (1963) 357
- /123/ L. Kihlborg, Acta Chem. Scand. 13 (1959) 954
- /124/ L. Kihlborg, Arkiv Kemi 21 (1963) 365
- /125/ L. Kihlborg, Acta Chem. Scand. 14 (1960) 1612
- /126/ A. Magnéli, Acta Chem. Scand. 2 (1948) 501
- /127/ L. Kihlborg, Acta Chem. Scand. 17 (1963) 1485
- /128/ L. Kihlborg, Arkiv Kemi 21 (1963) 427
- /129/ T. Ekström und M. Nygren, Acta Chem. Scand.
26 (1972) 1827
- /130/ L. Kihlborg, Arkiv Kemi 21 (1963) 461
- /131/ A. Magnéli, B. Blomber-Hansson, L. Kihlborg und
G. Sundkrist, Acta Chem. Scand. 9 (1955) 1382
- /132/ L. Kihlborg, Arkiv Kemi, 21 (1963) 357
- /133/ H.E. Swanson, R.K. Fuyat und G.M. Ugrinic,
Natl. Bur. Std. [U.S.] Circ. Nr. 539, Bd. 3
(1954) 1
- /134/ A.D. Mah, J. Phys. Chem. 61 (1957) 1572
- /135/ E.G. King, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 1799
- /136/ E.G. King, W.W. Weller und A.U. Christensen,
BMRI-5664 (1960)
- /137/ R. Rapp, Trans. Met. Soc. AIME 227 (1963) 371
- /138/ E.J. McIven und S.S. Teale, U.K. At. Energy
Res. Establ. Rep., AERE-R-4949 (1965)
- /139/ W.A. Fischer und G. Pateisky, Arch. Eisen-
hüttenwes. 41 (1070) 661
- /140/ C.B. Alcock und J.C. Chan, Can. Met. Quarterly
11 (1972) 559
- /141/ M. Iwase, M. Yasuda und T. Mori,
Electrochim. Acta 24 (1979) 261

- /142/ H. Kleykamp und A. Supawan, J. Less-Common Metals 63 (1979) 237
- /143/ O. Kubaschewski und C.B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", 5. Auflage, Pergamon Press, Oxford 1979, S. 381
- /144/ JANAF-Thermochemical Tables, Nat. Stand. Ref. Data Series, Nat. Bur. Stand (U.S.), 1971 S. 37
- /145/ L. Brewer und R.H. Lamoreaux, "Molybdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys", Atomic Energy Review, Special Issue, 7 (1980) 32
- /146/ Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, "Molybdän", Teil B1 Springer-Verlag, 1975, S. 57
- /147/ P. Blackburn, M. Hoch und H.L. Johnston, J. Phys. Chem. 62 (1958) 769
- /148/ R.P. Burns, G. DeMaria, J. Drowart und R.T. Grimley, J. Chem. Phys. 32 (1960) 1363
- /149/ G.M. Neumann und U. Müller, Metall 26 (1972) 806
- /150/ R.J. Zollweg, Phys. Rev. 100 (1955) 671
- /151/ F.A. Shunk, "Constitution of Binary Alloys, Second Supplement", McGraw-Hill Book Co, 1969, S. 106
- /152/ S.C. Abrahams und Kalnays, Acta Cryst. 7 (1954) 838
- /153/ Landolt-Börnstein, N.S., Gruppe III, Band 7b, Springer-Verlag, 1975, S. 34
- /154/ M.G. Inghram, W.A. Chupka und R.F. Porter, J. Chem. Phys. 24 (1955) 2159
- /155/ R.J. Ackermann und R.J. Thorn, "Progress in Ceramic Science", Bd. 1, Ed. J.E. Burke, Pergamon Press, 1961, S. 52
- /156/ R.S. Newbury, G.W. Barton Jr. und A.W. Searcy, J. Chem. Phys. 48 (1968) 793
- /157/ K. Hilpert und H. Gerads, High Temp. Sci. 7 (1975) 11

- /158/ S.M. Lang, F.P. Knudsen, C.L. Fillmore und
R.S. Roth, N.B.S. Circular 568 (1956)
U.S. Dept. Commerce
- /159/ W. Trzebiatowski und A. Jablonski,
Nukleonika 5 (1960) 587
- /160/ Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie,
Uran-Ergänzungsband Teil C 3,
Springer-Verlag 1975, S. 120
- /161/ R.W. Caputi und M.G. Adamson,
General Electric Co., XL-895-00454 (1980)
- /162/ F.E. Giffort und R.F. Hill, J. Appl. Phys.
38 (1967) 2261
- /163/ J.P. Charvillat, G. Band und J.P. Besse,
Mater. Res. Bull. 5 (1970) 933
- /164/ V.A. Levitskii, J. Solid State Chem.
25 (1978) 9
- /165/ R. Scholder und L. Brixner, Z. Naturforschung
10b (1955) 178
- /166/ L.H. Brixner, J. Inorg. Nucl. Chem.
14 (1960) 225
- /167/ K. Kamata, T. Nakamura und T. Sata,
Mat. Res. Bull. 10 (1975) 373
- /168/ O.A. Ustinov, G.P. Novoselov, M.A. Andrianov
und N.T. Chebotarev, Russ. J. Inorg. Chem.
15 (1970) 1320
- /169/ V.M. Zhukovskii, E.V. Tkachenko und T.A. Rakova,
Russ. J. Inorg. Chem. 15 (1970) 1734
- /170/ T.M. Yanushkevich und V.M. Zhukovskii,
Inorg. Mat. [USSR] 8 (1972) 1794
- /171/ V.M. Zhukovskii, E.V. Tkachenko und Yu. G. Petrosyan,
Russ. J. Inorg. Chem. 19 (1974) 891
- /172/ F.S. Galasso, "Structure, Properties and Preparation
of Perovskite-Type Compounds", Pergamon Press, 1969
- /173/ R.S. Roth, J. Res. Natl. Bur. Stand.,
58 (1957) 75
- /174/ R. Scholder, D. Råde und H. Schwarz,
Z. anorg. allg. Chem. 362 (1968) 149

- /175/ L.E. Russell, J.D.L. Harrison und N.H. Brett,
J. Nucl. Mat. 2 (1960) 310
- /176/ A.J. Smith und J.E. Welch, Acta Cryst.
13 (1960) 653
- /177/ A.W. Sleight, Acta Cryst. 28 B (1972) 2899
- /178/ S.C. Furman, USAEC Report
KAPL-1664 (1957)
- /179/ US Dept. of Commerce, Stand. X-ray Diffr. Powder Patterns
NBS Monograph 25 (1974) Sect. 12
- /180/ P.A.G. O'Hare, J. Chem. Thermodyn.
6 (1974) 425
- /181/ T.N. Rezukhina und V.A. Levitskii, Russian
Inorg. Met. 3 (1967) 112
- /182/ Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie,
"Ruthenium", 8. Auflage, Verlag Chemie
1970, S. 40
- /183/ Bulletin of Alloy Phase Diagrams,
2 (1981) 146
- /184/ E.M. Sokolovskaya, S.V. Kabanov, M.V. Rayevskaya
und I.G. Solokova, Russian Metallurgy
5 (1978) 178
- /185/ G.H. Jonker und W. Knestrov, J. Am. Ceram.
Soc. 41 (1958) 390
- /186/ H. Kleykamp, Reaktortagung, Berlin 1974, Tagungsber.,
S. 253
- /187/ K. Ehrlich, O. Götzmann, H. Kleykamp, L. Schäfer,
B. Schulz, H. Zimmermann und W. Dienst,
KfK-Bericht 1960 (1974)
- /188/ W. Dienst, O. Götzmann, H. Kleykamp und H. Zimmermann,
KfK-Bericht 2218 (1976)
- /189/ H. Kleykamp, R. Fritzen, H.D. Gottschalg, W. Laumer
und H. Späte, unveröffentlichte Berichte, 1977
- /190/ H. Kleykamp, H.D. Gottschalg und H. Späte,
unveröffentlichter Bericht, 1979
- /191/ H. Kleykamp, R. Fritzen und H.D. Gottschalg,
unveröffentlichter Bericht, 1980

- /192/ H. Kleykamp, R. Fritzen, H.D. Gottschalg und
W. Laumer, unveröffentlicher Bericht 1982
- /193/ H. Kleykamp und R. Pejisa, J. Nucl. Mat.,
im Druck
- /194/ J.B. Darby Jr., D.L. Lam, L.J. Norton und
J.W. Downey, J. Less-Common Metals 4 (1962) 558
- /195/ J.B. Darby Jr., L.J. Norton und J.W. Downey,
J. Less-Common Metals 5 (1963) 397
- /196/ H.R. Haines, P.E. Potter und M.H. Rand,
Thermodyn. Nucl. Mat., Jülich 1979, Proc. Symp., Bd. I, S.471
- /197/ M.H. Rand und P.E. Potter, Physica 103 B (1981) 21
- /198/ H. Kleykamp, Fast Breeder Reactor Fuel Performance,
Proc. Symp., Monterey 1979, S. 393
- /199/ H. Holleck und H. Kleykamp, J. Nucl. Mat.
35 (1970) 158
- /200/ H. Holleck und H. Kleykamp, J. Nucl. Mat.
45 (1972-1973) 47
- /201/ H. Holleck, H. Kleykamp und J.I. Franco, Z. Metallkde.
66 (1975) 298
- /202/ M. Kozumi, M. Satoh und K. Noro,
J. Nucl. Mat. 51 (1974) 90
- /203/ S.K. Awasthi, D.M. Chachraburttty und
V.K. Tondon, J. Inorg. Nucl. Chem.
29 (1967) 1225
- /204/ H. Kleykamp, KfK-3278 (1982) S.100
- /205/ H. Kleykamp, Jahrestagung Kerntechnik 81, Düsseldorf
1981, Tagungsbericht, S.327
- /206/ H. Kleykamp, Jahrestagung Kerntechnik 80, Berlin 1980,
Tagungsbericht, S.429

Danksagung

Die vorgestellte Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als brasilianischer Stipendiat am Institut für Material- und Festkörperforschung I des Kernforschungszentrums Karlsruhe.

Herrn Prof. Dr. Fritz Thümmler danke ich für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit in seinem Institut sowie für die wohlwollende Förderung und die Übernahme des Hauptreferats.

Allen Mitarbeitern des Instituts, die mir durch Rat und Tat behilflich waren, sei an dieser Stelle gedankt. Besonders danke ich Herrn Dr. Heiko Kleykamp für die Anregung und die stetige, effiziente und wohlwollende Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Dr. phil.habil. Helmut Holleck, Leiter der Abteilung Konstitution und Thermodynamik des IMF I, danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit in seiner Abteilung und für die Übernahme des Korreferats.

Ferner möchte ich die an der experimentellen Durchführung dieser Arbeit beteiligten Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter nicht unerwähnt lassen, namentlich Frau Karin Biemüller, Herr Dr. René Pejisa, Herr Werner Laumer und Herr Horst Späte.

Für interessante und fruchtbare Diskussionen danke ich Herrn Dr. Silvestre Nazaré, Herrn Aloisio Klein und Herrn Dr. Ingo Müller-Lyda.

Viel Geduld und Arbeit wendeten Frau Ulrike Frick, Frau Gabriele Braun und Frau Karin Triplett bei der Ausführung und Durchsicht des Manuskripts auf. Ihnen spreche ich ganz besonders meinen persönlichen Dank aus.

Mein Dank gilt ferner dem Comissao Nacional de Energia Nuclear (CNEN), Rio de Janeiro und der Kernforschungsanlage Jülich, die im Rahmen der deutsch-brasilianischen Zusammenarbeit ein Stipendium zur Verfügung gestellt haben.

Dem Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares (IPEN),
Sao Paulo und Herrn Dr. Clauer de Freitas danke ich für
die Beurlaubung zur Anfertigung dieser Arbeit in Karlsruhe.

Lebenslauf

Name: Jose Octavio Armani Paschoal

Geburtstag, -ort: 19.10.1951, Florida Paulista - SP -
Brasilien

Eltern: Wilson Paschoal, Beruf: Rechtsanwalt
Adalgisa A. Paschoal, Beruf: Lehrerin

Schulbildung: 1959 - 1962 Grundschule in Sao Paulo
- Brasilien
1963 - 1969 Gymnasium in Sao Paulo
- Brasilien
Abschluß: "Cientifico" (Abitur)

Studium: 1970 - 1974 am Institut für Werkstoff-
wissenschaften der Bundesuniversität
Sao Carlos - Brasilien
Abschluß: "Engenheiro de Materiais"
(Werkstoffingenieur)

Weitere Ausbildung: 1975 - 1978 an der Escola Politecnica
der Universität Sao Paulo, Fachbereich
metallurgische Ingenieurwissenschaften
Abschluß: "Mestre em Engenharia
Metalurgica" (Master degree)
Seit April 1979 Doktorarbeit am
Institut für Material- und Festkörper-
forschung des Kernforschungszentrums
Karlsruhe und an der Fakultät für
Maschinenbau der Universität (TH) Karlsruhe

Berufstätigkeit: Januar 1974 - November 1974 "Estagio
Industrial" (Industriepraktikum) in der
Firma Equipamentos Clark, Abteilung
Wärmebehandlung in Valinhos - Brasilien
Seit 1975 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
am Instituto de Pesquisas Energeticas e
Nucleares (früher Instituto de Energia
Atomica) - Sao Paulo - Brasilien
Seit 1979 nach Karlsruhe delegiert zur
Erstellung einer Doktorarbeit