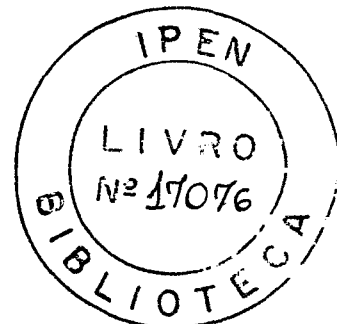


Untersuchungen zur Herstellung von sphärischen carbidhaltigen Urandioxidteilchen nach dem Hydrolyseverfahren

Von der Fakultät für Maschinenwesen
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
genehmigte Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Magister der Chemie
Claudio Roberto Puschel
aus Sao Paulo - Brasilien

Referent: Professor Dr. rer. nat. H. Nickel
Korreferent: Professor Dr. rer. nat. A. Köster-Pflugmacher
Tag der mündlichen Prüfung: 9. August 1979



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

621.039.542.34

Jül. P987M

Meiner Frau

Sonia Maria

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>	
1.	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Zielsetzung	8
2.	Literaturübersicht	9
2.1	Kernherstellungsverfahren	9
2.1.1	Das Hydrolyseverfahren zur Herstellung sphärischer Kernbrennstoffteilchen	9
2.1.2	Das Gel-Fällungsverfahren zur Herstellung sphärischer Kernbrennstoffteilchen	10
2.1.3	Das EGU-Verfahren zur Herstellung sphärischer Kernbrennstoffteilchen	13
2.1.4	WAR-Verfahren	15
2.2	Das U-C-O-System und die carbother- mische Reduktion	15
3.	Experimenteller Teil	25
3.1	Kernherstellung	25
3.2	Wärmebehandlung	27
3.2.1	Vorsinterung	27
3.2.2	Carbothermische Reduktion	29
3.3	Analysenmethoden	31
3.3.1	Chemische Analyse	31
3.3.1.1	Kohlenstoffbestimmung	31
3.3.1.2	Sauerstoffbestimmung	31
3.3.1.3	Uranbestimmung	31
3.3.1.4	Coulometrische CO- bzw. CO ₂ -Bestimmung	31
3.3.2	Röntgenografische Bestimmung der Phasenanteile	33
3.3.3	Keramografische Gefügeanalyse	36
3.3.4	Dichtebestimmung	36
3.3.5	Probenbezeichnung	37

	<u>Seite</u>	
4.	Durchführung der Versuche und Ergebnisse	38
4.1	Arbeiten zur naßchemischen Herstellung kohlenstoffhaltiger Uranoxidkerne	38
4.1.1	Auswahl einer geeigneten Rußsorte	38
4.1.2	Einfluß von Ruß auf die Kinetik der Verfestigungsreaktion	43
4.2	Die Wärmebehandlung kohlenstoffhaltiger Uranoxidkerne	50
4.2.1	Temperatur/Zeit-Programme für die Entgasung, Vorsinterung und für die carbothermische Reaktion	51
4.2.2	Die carbothermische Reduktion	54
4.2.2.1	Reaktionsablauf und Kernzusammensetzung	54
4.2.2.2	Untersuchungen zur Kinetik der carbo- thermischen Reduktion	57
4.2.2.3	Phasenanteile in den gesinterten Kernen	66
4.2.2.4	Verteilung der Carbidgephase in den gesinterten Kernen	81
4.3	Einfluß des Herstellungsverfahrens auf die Eigenschaften carbidgehaltiger Uranoxid- kerne nach der Wärmebehandlung	93
5.	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	100
6.	Literaturverzeichnis	103

1. Einleitung und Zielsetzung

=====

1.1 Einleitung

Die Entwicklung des gasgekühlten Hochtemperaturreaktors zielt heute nicht nur auf die Gewinnung elektrischer Energie, sondern auch auf die Nutzung seines Potentials für die Erzeugung nuklearer Prozeßwärme. Der Auswahl und Erprobung von geeigneten Materialien für diesen Reaktortyp kommt dabei besondere Bedeutung zu¹⁾.

Brennelemente gasgekühlter Hochtemperaturreaktoren unterscheiden sich von denen anderer Reaktortypen grundsätzlich durch die Verwendung von Graphit als Strukturmaterial, in dem der Brennstoff in Form von beschichteten Brennstoffteilchen verteilt ist. Die Brennstoffteilchen haben Durchmesser in der Größenordnung von 1 mm und bestehen aus einem sphärischen Brennstoffkern und mehreren Hüllschichten aus Pyrokohlenstoff (PyC) und zuweilen auch Siliziumcarbid (SiC). Der Brennstoffkern kann aus Oxiden oder Carbiden der Elemente Uran, Thorium, Plutonium bestehen. Seine Zusammensetzung und der Kerndurchmesser richten sich nach der Art des verwendeten Brennstoffkreislaufs. Bei Anwendung des hochangereicherten U-Th-Brennstoffzyklus enthalten die Brennstoffkerne Uran mit etwa 90% U-235 als Spaltstoff und Thorium als Brutstoff. Beide können entweder gemeinsam in einem Kern eingesetzt werden (Mischoxidkern) oder getrennt in Abbrand- und Brutpartikeln, wobei die Kerne der Abbrandpartikeln hoch angereichertes Uran enthalten, während die Brutkerne aus reinem ThO₂ bestehen.

Der Abbrand-Brut-Zyklus wird neuerdings auch für einen mittelangereicherten Brennstoffkreislauf (20% U-235) diskutiert, weil bei einer mechanischen Trennung der beiden Partikeltypen vor der Wiederaufarbeitung möglicherweise eine aufwendige U/Pu/Th-Trennung vermieden werden kann.

Die Beschichtung ist die erste und entscheidende Barriere für die Rückhaltung der bei der Kernspaltung gebildeten Spaltprodukte im Brennelement. Nach dem Aufbau der Beschichtung unterscheidet man BISO- und TRISO-Partikeln. BISO-Partikeln haben im allgemeinen zwei Pyrokohlenstoffschichten: eine poröse Schicht (Pufferschicht) und eine dichte Schicht. Die Pufferschicht soll das abbrandbedingte Schwellen des Brennstoffkerns und die bei der Kernspaltung gebildeten gasförmigen Spaltprodukte aufnehmen. Die dichte Schicht ist die eigentliche Spaltproduktbarriere. Wenn die Außenschicht bei niedrigen Temperaturen (Pyrolyse von C_3H_6 bei $T = 1500^\circ C$) abgeschieden wird, spricht man von LTI-BISO-Partikeln (Low Temperature Isotropic), wird sie bei hohen Temperaturen abgeschieden (Pyrolyse von CH_4 bei $2000^\circ C$), erhält man HTI-BISO-Partikeln (High Temperature Isotropic). TRISO-Partikeln haben zusätzlich eine SiC-Schicht, die zwischen eine innere und eine äußere dichte Pyrokohlenstoffschicht eingebaut wird und eine besonders wirksame Barriere gegen die Diffusion fester Spaltprodukte (z.B. Sr-90, Cs-134/137, Ag-110m) darstellt.

Bei den bisher erprobten HTR-Brennstoffkreisläufen gibt es für die in Tabelle 1 zusammengestellten Partikeltypen bereits umfangreiche Erfahrungen hinsichtlich industrieller Herstellung und Bestrahlungsverhalten in HTR-Brennelementen. Solche Brennelemente werden in die folgenden, in der letzten Spalte der Tabelle 1 genannten Hochtemperaturreaktoren eingesetzt:

- der Versuchsreaktor AVR (Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor) mit einer Leistung von 15 MWe (Jülich),
- der Thorium-Hochtemperaturreaktor THTR mit einer Leistung von 300 MWe (im Bau bei Schmehausen),
- der FSV-Reaktor (Fort St. Vrain) mit einer Leistung von 300 MWe (USA),
- der DRAGON-Versuchsreaktor mit einer Leistung von 20 MWth (Großbritannien, 1976 stillgelegt).

Brennstoff-Kreislauf	Partikeltyp Kernzusammensetzung Kerndurchmesser Th/U-235-Verhältnis	Beschichtung	Reaktor
Hoch angereichert U-Th (getrennt)	Abbrand UO_2 200 / μm - Abbrand UO_2/UC_2 200-300 / μm - Brut ThO_2 500 / μm -	LTI-TRISO LTI-TRISO { LTI-BISO LTI-TRISO	Große HTR Neuladung FSV Testladung AVR Testladung AVR
Hoch angereichert U-Th (gemeinsam)	Mischoxid $(Th,U)O_2$ 400 / μm 5:1 Mischoxid $(Th,U)O_2$ 400 / μm 10:1 Mischcarbid $(Th,U)C_2$ 400 / μm 5:1	HTI-BISO HTI-BISO LTI-TRISO	AVR THTR FSV
Niedrig angereichert U-U (gemeinsam)	UO_2 800 / μm UO_2 600 / μm	LTI-TRISO LTI-BISO	DRAGON Testladung AVR

Tabelle 1: In Hochtemperaturreaktoren eingesetzte Brennstoffpartikeln

Die Leistungsfähigkeit beschichteter Brennstoffteilchen wurde in umfangreichen Testprogrammen erprobt, wobei die Partikeln den gleichen oder sogar höheren Anforderungen als denen eines normalen HTR-Leistungsbetriebs ausgesetzt waren. Dabei wurden drei Mechanismen gefunden, die zum Versagen der Hüllschichten führen können und die Einsatzfähigkeit beschichteter Teilchen begrenzen können:

- mechanisches Versagen der Außenschichten durch zu hohen bestrahlungsbedingten Innendruck (Druckkesselversagen), oder durch bestrahlungsinduzierte Spannungen in der Beschichtung,
- Kernwanderung in einem Temperaturgradienten (Amöben-effekt),
- Korrosion der Siliziumcarbidschicht (nur bei TRISO-Partikeln).

Der erste Schadensmechanismus kann weitgehend durch geeignete Auslegung der Partikeln vermieden werden. Trotzdem besteht eine geringe statistische Wahrscheinlichkeit, daß durch ungünstige Kombination von zu großen Kerndurchmessern und zu geringen Schichtdicken ein Teil der Partikeln einen so hohen Innendruck erreicht, daß ihre Beschichtung versagt.

Der Einfluß der Parameter Bestrahlungstemperatur, Abbrand, Fluenz schneller Neutronen, Kerndurchmesser, Dicke der Schichten, Dichte und Anisotropie der Schichten auf die in der Beschichtung erzeugten mechanischen Spannungen können berechnet werden. Bei TRISO-Partikeln werden die bestrahlungsbedingten Spannungen vorwiegend vom Kerndurchmesser und der Pufferschichtdicke bestimmt²⁾. Solche Berechnungen führen zur Festlegung der Partikelgeometrie und der bei der Herstellung einzuhaltenden Toleranzen für Kerndurchmesser und Schichtdicken.

Der zweite Schadensmechanismus besteht in einer Wanderung des Kerns in einem Temperaturgradienten vom Partikelzentrum zur heißeren Seite des Partikels (Amöbeneffekt). Dieser

Effekt wird sowohl bei oxidischen als auch bei carbidi-
schen Brennstoffkernen beobachtet und kann schließlich
zum Versagen der Beschichtung führen. Für Partikeln mit
Carbidkernen kann die Kernwanderung quantitativ mit einer
Festkörperdiffusion von Kohlenstoff im Carbid beschrieben
werden^{3,4)}, die vom Abbrand des Brennstoffkerns unabhängig
ist. Bei Partikeln mit oxidischen Brennstoffkernen ist
dagegen der abbrandabhängige Anstieg des Sauerstoffpoten-
tials für die Kernwanderung verantwortlich. Er bewirkt
einen erhöhten CO-Partialdruck im Partikel, der über das
temperaturabhängige Gleichgewicht $2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ (Boudouard-
Reaktion) zu einem Kohlenstofftransport von der heißeren zur
kälteren Seite des Partikels und damit einer Kernwanderung
zur heißeren Seite führt^{5,6)}.

In den USA wurde für den hochangereicherten Abbrand-Brut-
Zyklus ein Partikelsystem festgelegt, das aus TRISO-Par-
tikeln mit UC_2 -Kern (Durchmesser 200 μm) und BISO-Par-
tikeln mit ThO_2 -Kern (Durchmesser 500 μm) besteht⁷⁾.
Wesentliches Kriterium für diese Entscheidung war die
geringere und abbrandunabhängige Wanderungsgeschwindig-
keit der UC_2 -Kerne in einem Temperaturgradienten im Ver-
gleich zu UO_2 -Kernen. Der Amöbeneffekt wird üblicherweise
mit dem "Kernel Migration Coefficient" (KMC) beschrieben:

$$\text{KMC} = \frac{\Delta x}{\Delta t} T^2 \left(\frac{\Delta T}{\Delta x} \right)^{-1} \quad (1)$$

wobei $\Delta x / \Delta t$ die Kernwanderungsgeschwindigkeit, T die ab-
solute Temperatur und $\Delta T / \Delta x$ der Temperaturgradient ist.
Die Arrheniusdarstellung amerikanischer KMC-Daten⁷⁾ zeigt
(Abb. 1), daß nur Partikeln mit UC_2 -Kernen und ThO_2 -Kernen
Werte unterhalb der zulässigen Bandbreite für die block-
förmigen Brennelemente amerikanischer Hochtemperaturreak-
toren liefern, nicht jedoch Partikeln mit UO_2 -Kernen.

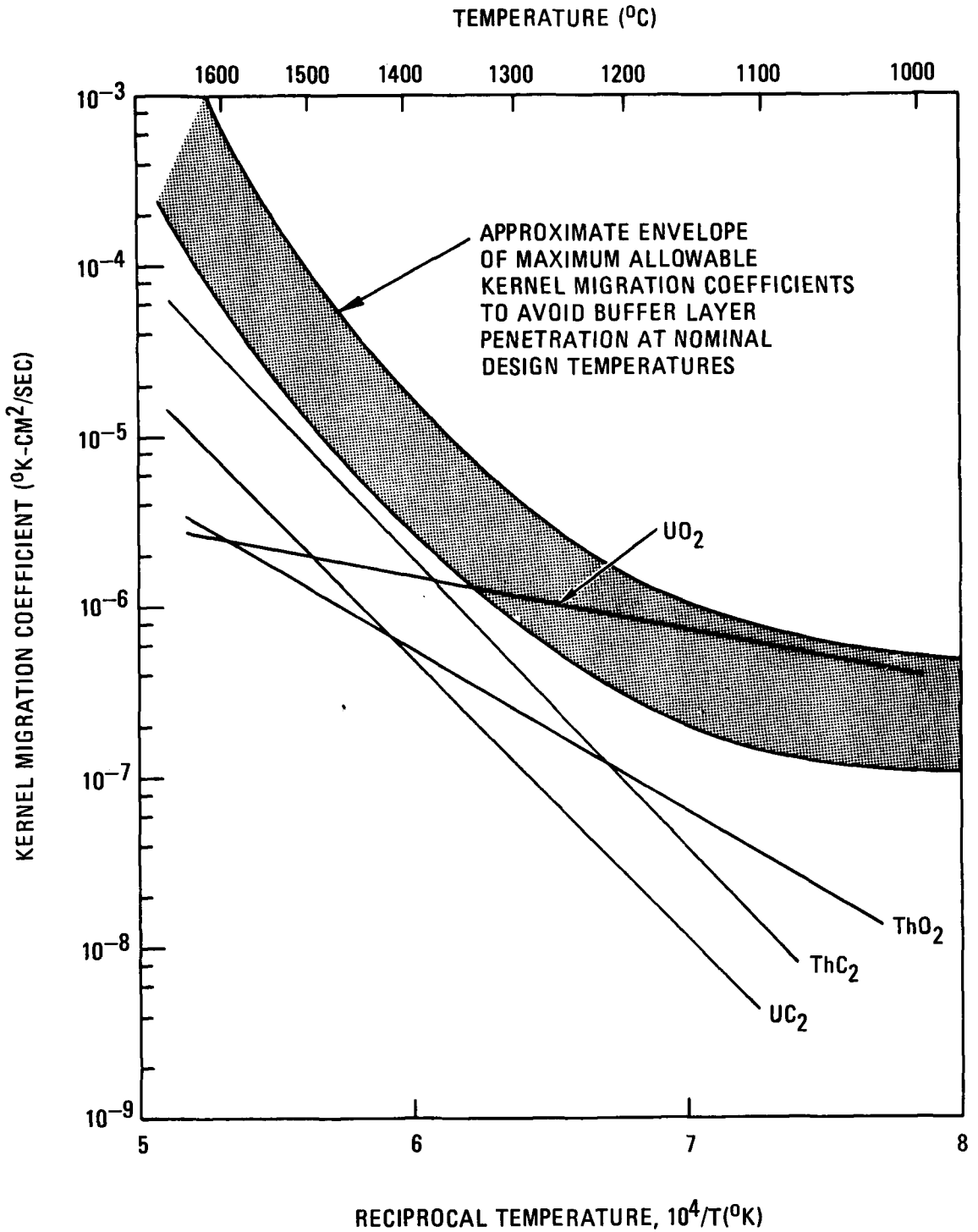
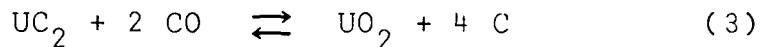
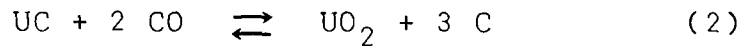


Abb. 1: KMC-Werte als Funktion der Bestrahlungstemperatur (USA-Daten)

Untersuchungen von Naoumidis⁸⁾ und Homan et al.⁹⁾ haben gezeigt, daß durch Zusatz von Urancarbid zum UO_2 -Kern das Sauerstoffpotential stabilisiert und so der Amöbenefekt vollständig unterdrückt werden kann. Das Urancarbid reduziert den CO-Partialdruck, wie auch CO-Messungen an

bestrahlten Partikeln gezeigt haben:



Diese bis zu Abbränden von mehr als 70% FIMA bereits erfolgreich erprobte Methode eröffnet eine aussichtsreiche Möglichkeit, die Belastungsgrenzen oxidischer Abbrandpartikeln ganz wesentlich zu erweitern.

Der dritte Schadensmechanismus wird ausschließlich an TRISO-Partikeln beobachtet und soll hier nur kurz erwähnt werden. Es handelt sich um einen chemischen Angriff der SiC-Schicht durch feste Spaltprodukte, die aus dem Kern durch die Pufferschicht und die innere dichte Pyrokohlenstoffschicht diffundieren und dann mit der SiC-Schicht chemisch reagieren. Es konnte nachgewiesen werden, daß Spuren Chlor, die während der Abscheidung der SiC-Schicht durch Pyrolyse von CH_3SiCl_3 in das Partikel gelangen können, den Transport der Spaltprodukte zur SiC-Schicht und damit die SiC-Korrosion beschleunigen¹⁰⁾. Diese Chloraufnahme könnte grundsätzlich durch eine geeignete Führung des Beschichtungsvorgangs verhindert werden.

Aufgrund der beschriebenen Schadensmechanismen können für die Herstellung beschichteter Brennstoffteilchen die folgenden Forderungen genannt werden:

- A - Einhaltung enger Toleranzen bei Kerndurchmesser und Schichtdicken
- B - Verwendung von oxidischen Abbrandpartikeln, die carbidhaltige UO_2 -Kerne enthalten
- C - Optimierung des Beschichtungsprozesses bei der Herstellung von TRISO-Partikeln, um eine Aufnahme von Chlor bei der SiC-Abscheidung zu vermeiden.

In dieser Arbeit wird ausschließlich über Arbeiten berichtet, die mit der unter (B) genannten Forderung zusammenhängen, wobei der Schwerpunkt bei der Herstellung carbidhaltiger UO_2 -Kerne und den Bedingungen der Hochtemperaturbehandlung solcher Kerne liegt.

1.2 Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Anpassung eines gegebenen Kernherstellungsverfahrens an die Erfordernisse einer Herstellung von carbidhaltigen UO_2 -Kernen. Auf der Grundlage des bereits vorhandenen Kenntnisstands wurde diese Aufgabe in die folgenden Einzelaufgaben unterteilt:

- Auswahl einer geeigneten Rußsorte bei der naßchemischen Kernherstellung,
- Untersuchung des Einflusses von Ruß auf die Kinetik der Verfestigungsreaktion bei der naßchemischen Kernherstellung,
- Festlegung geeigneter Temperatur/Zeit-Programme für die Wärmebehandlung der rußhaltigen Brennstoffteilchen,
- Erprobung von Kontrollverfahren der carbothermischen Reduktion für die Carbiderzeugung in den Brennstoffkernen,
- Untersuchung der Phasenanteile und Phasenverteilung in den carbidhaltigen UO_2 -Kernen mit chemischen und röntgenografischen Methoden,
- vergleichende Charakterisierung von carbidhaltigen UO_2 -Kernen, die nach anderen naßchemischen Kernherstellungsverfahren hergestellt wurden.

2. Literaturübersicht =====

2.1 Kernherstellungsverfahren

Carbidhaltige UO_2 -Kerne können nach allen bekannten naß-chemischen Kernherstellungsverfahren produziert werden, wenn der Ausgangslösung ein bestimmter Anteil Ruß zuge-mischt wird, der bei der Wärmebehandlung der Teilchen Urancarbid bildet.

In der Literatur werden zahlreiche naßchemische Verfahren zur Herstellung von Brennstoffkernen beschrieben, die sich in die folgenden Gruppen unterteilen lassen:

- Hydrolyseverfahren
- Gel-Fällungsverfahren
- Sol-Gel-Verfahren
- Harzkernverfahren (weak acid resin process).

Von diesen Verfahren haben die beiden ersten in der Bundes-republik Deutschland praktische Bedeutung erlangt. Sie sollen deshalb ausführlich beschrieben werden.

2.1.1 Das Hydrolyseverfahren zur Herstellung sphärischer Kern-brennstoffteilchen

Das Hydrolyseverfahren (H-Verfahren) wurde ursprünglich entwickelt, um aus konzentrierten Uranyl-nitratlösungen direkt sphärische Teilchen herstellen zu können, die dann in reduzierender Atmosphäre zu hochdichten kugelförmigen UO_2 -Teilchen gesintert werden¹¹⁾.

In eine mit Harnstoff komplexstabilisierte konzentrierte Uranyl-nitratlösung (500 g U/l, $(NH_2)_2CO/U = 2$) wird bei einer zwischen 5 und 10°C liegenden Temperatur festes Hexa-methylentetramin (HMTA) eingerührt, bis der pH-Wert auf 5,0 bis 5,5 gestiegen ist. Diese Lösung, deren Urangehalt

bei 300 g U/l liegt, wird in heißes Siliconöl (90-95°C) eingetropft, wobei die Tropfen nach kurzer Verweilzeit (wenige Sekunden) zu kugelförmigen Teilchen verfestigt werden. Die Verfestigungsreaktion ist eine stark temperaturabhängig verlaufende Polymerisation von Kationen des Typs $[(UO_2(OH)_2)_n UO_2]^{2+}$ mit $n \geq 2$, wobei schließlich kolloidales $UO_2(OH)_2$ entsteht. Die frisch hergestellten sphärischen Teilchen werden zunächst mit einem flüchtigen organischen Lösungsmittel (wie Petroläther oder CCl_4) ölfrei gewaschen. Das Lösungsmittel wird destilliert und kann erneut verwendet werden. Anschließend werden die Teilchen zur Entfernung von Harnstoff, HMTA und Nitrationen mit heißem Wasser und verdünnter Ammoniaklösung behandelt. Schließlich werden sie bei 60-70°C an Luft getrocknet. Das Fließschema des Hydrolyseverfahrens ist in Abb. 2 dargestellt.

2.1.2 Das Gel-Fällungsverfahren zur Herstellung sphärischer Kernbrennstoffteilchen

Das Gel-Fällungsverfahren zur Herstellung sphärischer Kernbrennstoffteilchen wurde von der Fa. HOBEG - Hochtemperaturreaktor Brennelement GmbH - Hanau, bis zur Produktionsreife entwickelt¹²⁾.

Dieses Verfahren für oxidische- sowie carbidische Kerne ist als Fließbild in Abb. 3 dargestellt.

Ausgehend von einer Uranyl-nitratlösung kann man sowohl rein oxidische als auch carbidische Kerne mit verschiedenen Kohlenstoffgehalten in derselben Anlage herstellen. Die erforderlichen Kohlenstoffanteile für die Carbidbildung werden durch entsprechenden Rußzusatz zur Uranyl-nitratlösung eingestellt und mit anderen Hilfsstoffen (z.B. Polyvinylalkohol) zu einer homogenen Mischung verarbeitet. Die hergestellte Gießlösung wird durch Düsen gedrückt, wobei an Luft Flüssigkeitsstrahlen entstehen, die unter der Einwirkung eines elektromagnetischen Schwingungssystems gleichmäßige Tropfen bilden. Die Tropfen werden

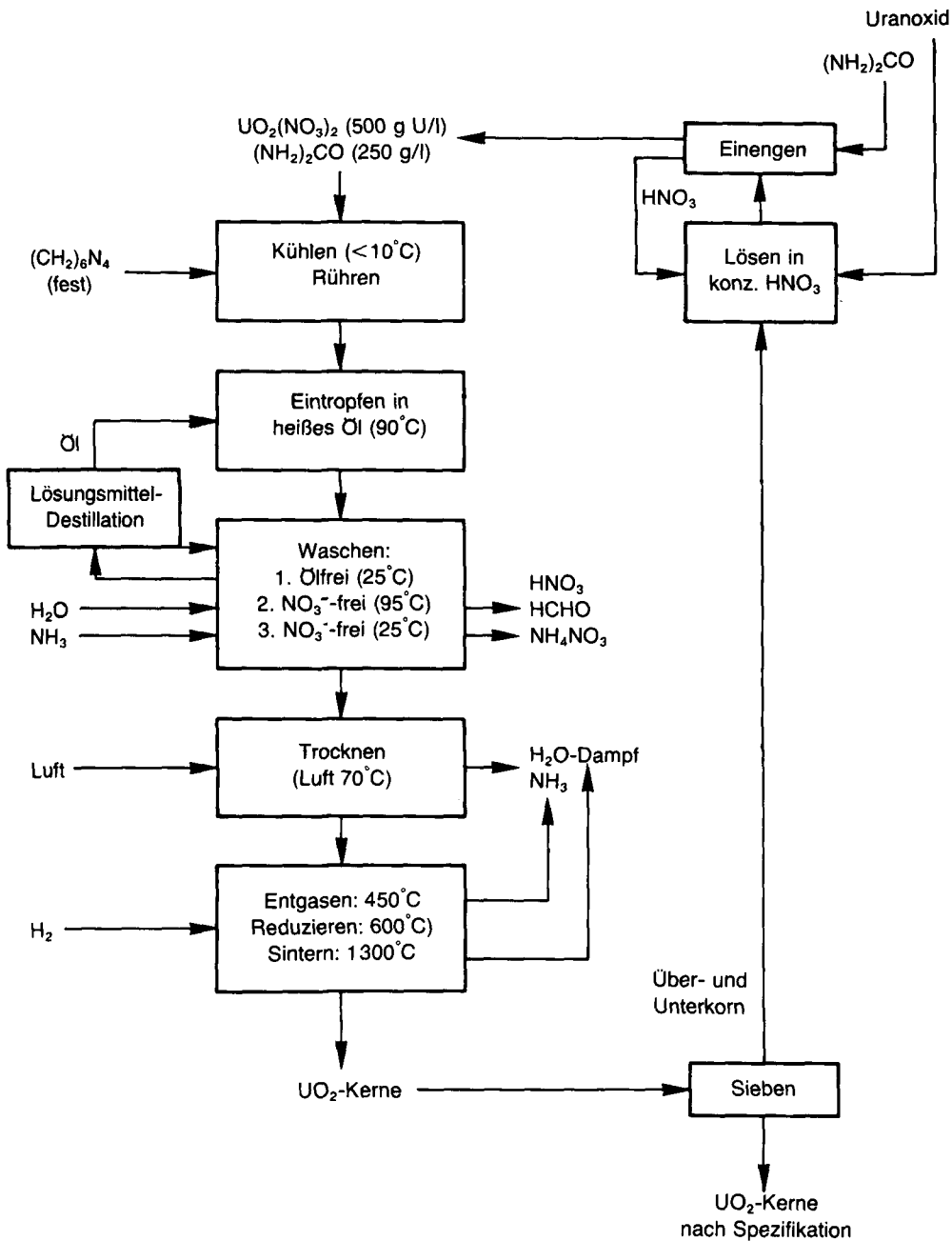


Abb. 2: Fließschema des H-Verfahrens (KFA)

durch Reaktion mit NH_3 -Gas vorgehärtet und in NH_4OH -Lösung aufgefangen. Die Qualität der Kugelform hängt von Art und Menge der Hilfsstoffe ab, wie z.B. Polyvinylalkohol (PVA), Dioxan, Acetamid, Harnstoff oder Glycin, die die spontane Härtung und Formerhaltung bewirken. Anschließend werden die Teilchen mit Ammoniakwasser nitratfrei gewaschen, mit Isopropanol entwässert und bei 80°C bei

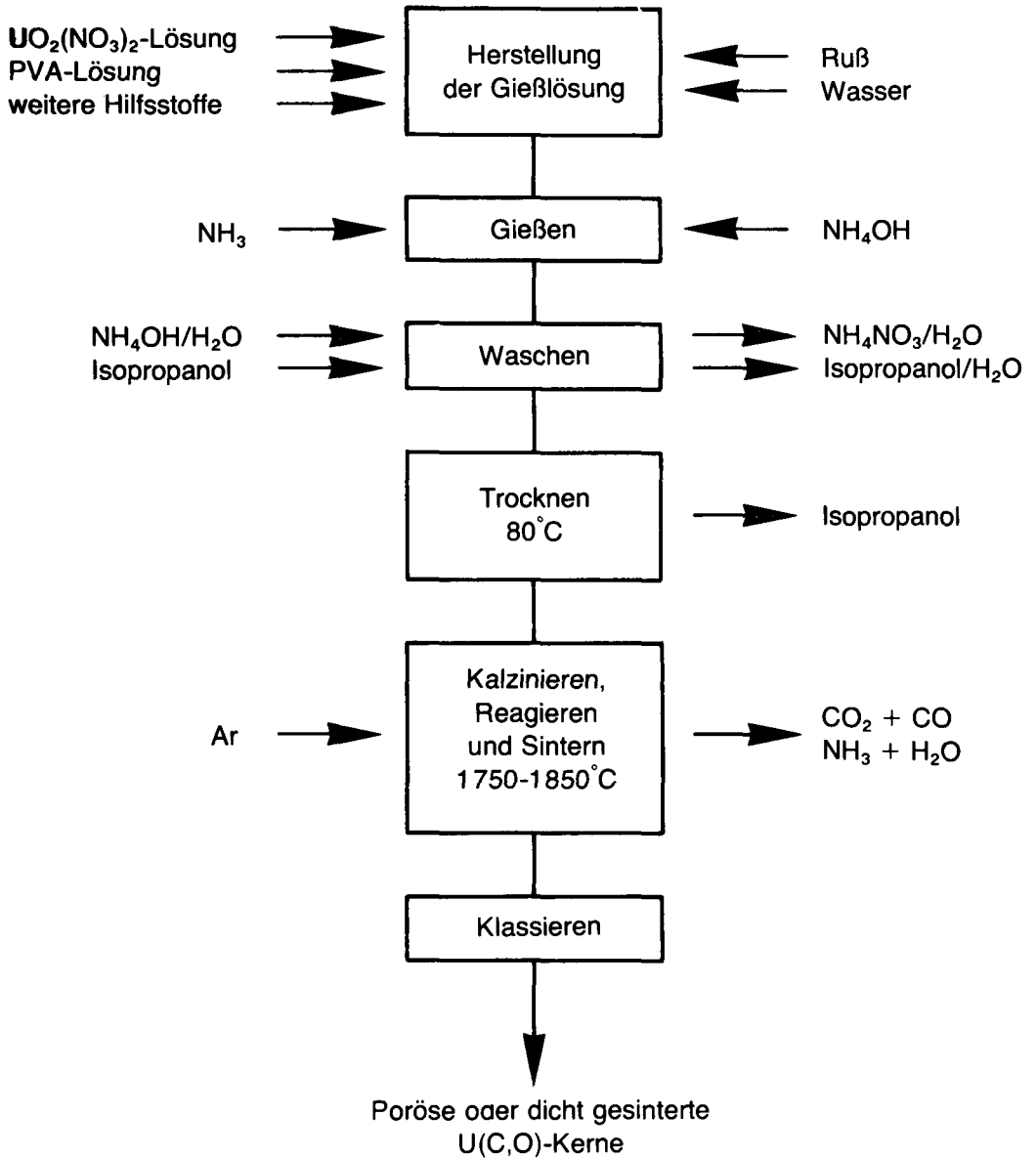


Abb. 3: Fließbild für das Gel-Fällungsverfahren zur Herstellung carbidischer Abbrandkerne (HOBEG-Verfahren)

Unterdruck und unter Rückgewinnung des Isopropanols getrocknet. Die so hergestellten Kerne werden in einem Sinterofen unter Argon nacheinander kalziniert, vollständig reagiert und bei 1750 bis 1850^oC gesintert. Dabei wird der Kohlenstoff nahezu restlos in Urancarbid umgewandelt.

2.1.3 Das EGU-Verfahren zur Herstellung sphärischer Kernbrennstoffteilchen

Das von der Fa. HOBEG entwickelte Gel-Fällungsverfahren zur Herstellung carbidischer Abbrandkerne wurde später im Institut für Chemische Technologie der Kernforschungsanlage Jülich weiterentwickelt, und zwar unter dem Gesichtspunkt des Einsatzes bei der Refabrikation von Abbrandpartikeln mit U-233. Die dort erzielten Erfolge lassen den Schluß zu, daß das Verfahren für den Einsatz in einer heißen Zelle geeignet ist.

Dieses Verfahren ist neuerlich auch als EGU-Verfahren*) bekannt geworden¹³⁾ und wird durch das in Abb. 4 gezeigte Blockfließbild erläutert. Der wesentliche Unterschied zwischen dem Gel-Fällungsverfahren und dem EGU-Verfahren besteht in der Zusammensetzung der Gießlösung. Die Gießlösung wird durch einfaches Mischen von Uranylнитrat-, Harnstoff- und Ammoniumnitratlösungen hergestellt. Die fertige Lösung enthält 1,4 Mol/l Uranylнитrat und die weiteren Bestandteile stehen in folgenden Verhältnissen: $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{U}=2,5$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{U}=4$.

Besonders bemerkenswert ist, daß beim EGU-Verfahren keine Zugabe von polymeren organischen Verbindungen wie z.B. PVA nötig ist. Die zur Carbidherstellung nötige Kohlenstoffmenge kann einfach als Ruß der oben beschriebenen Lösung zugegeben werden.

Beim Gel-Fällungsverfahren (vgl. Abschnitt 2.1.2) wurde die Gießlösung senkrecht in die Geliensäule eingespritzt und die Tropfen in einer 150 bis 200 mm langen Ammoniakgasstrecke vorgehärtet, bevor sie die wäßrige Ammoniaklösung erreichten.

Beim EGU-Verfahren wird die Verweilzeit der Kerne in der Ammoniakgasstrecke durch horizontales Einspritzen verlängert.

*) EGU = External Gelation of Uranium

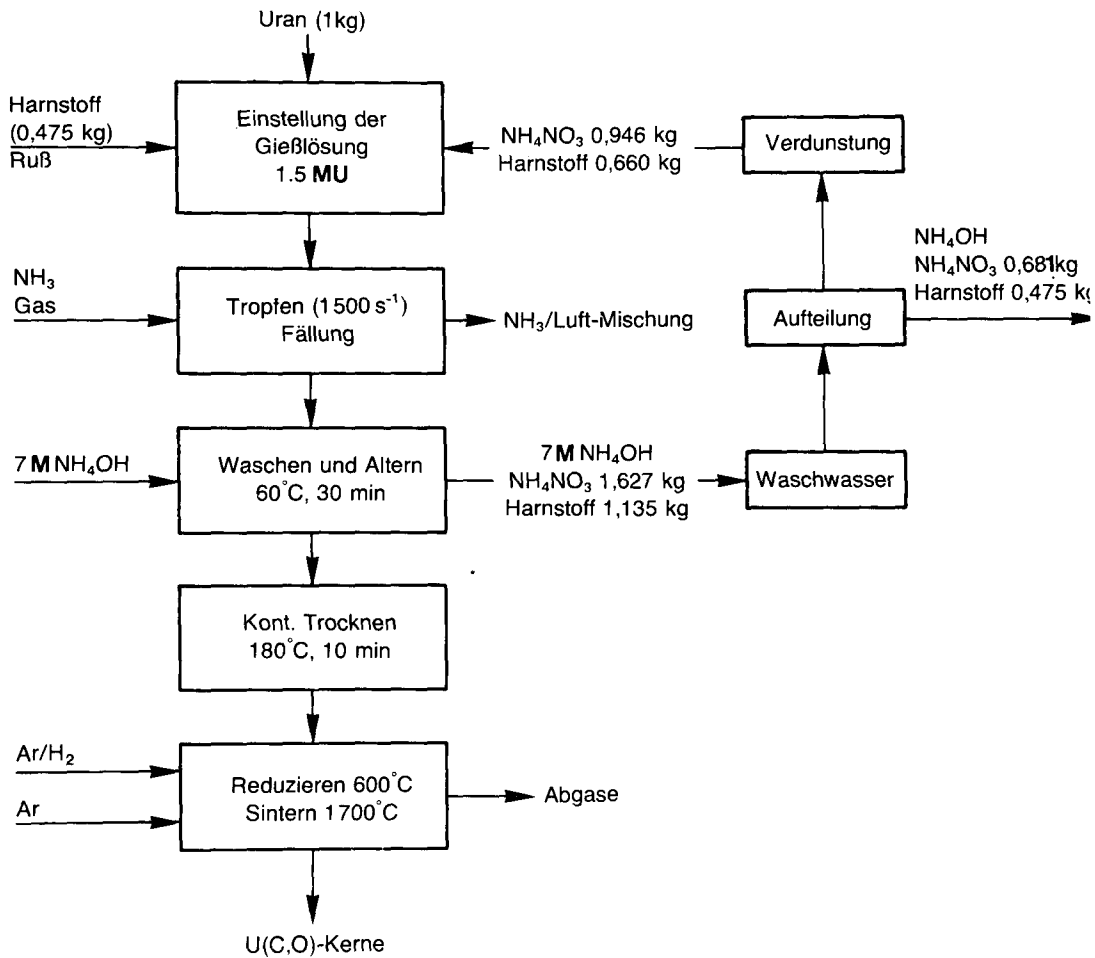


Abb. 4: Blockfließbild für das KFA-EGU-Verfahren zur Herstellung von U(C,O)-Abbrandkernen

Obwohl die Höhe der Vorhärtungssäule nur 20 mm beträgt, durchfliegen die eingespritzten Tropfen eine 110 mm lange Strecke in Luft und in Ammoniakgas, bevor sie die wäßrige Ammoniaklösung erreichen. Mit dieser Art der Einspritzung wird die Endgeschwindigkeit der Kerne begrenzt, so daß Hilfsstoffe wie PVA zur Formerhaltung der Tropfen nicht mehr nötig sind.

Unmittelbar nach der Fällung werden die Gelkerne mit einer wäßrigen Ammoniaklösung gewaschen, um Ammoniumnitrat und Harnstoff zu entfernen. Danach müssen die gewaschenen Kerne in einer 5M Ammoniaklösung bei max. 60°C gealtert werden, wobei die Kerne eine Schrumpfung von 15% zeigen.

Schließlich werden die Kerne bei max. 150°C an Luft getrocknet.

1.4 WAR-Verfahren

An dieser Stelle soll auch das in den USA entwickelte WAR-Verfahren (WAR = Weak Acid Resin) erwähnt werden. Bei diesem Verfahren werden Kügelchen aus schwach sauren Ionen-Austauscherharzen (Amberlite IRC-72, Duolite C-464) mit Uranyl-nitratlösungen beladen. Anschließend werden die beladenen Harzkerne thermisch behandelt, wobei der von der organischen Matrix stammende Kohlenstoff mit dem Brennstoff reagiert und zur Carbidbildung führt. Die so hergestellten Kerne wurden in den USA als Referenz-Brennstoffkerne für die Rezyklisierung von HTR-Brennstoffteilchen vorgeschlagen¹⁴⁾.

2 Das U-C-O-System und die carbothermische Reduktion

Die Kenntnis der Phasenverhältnisse im U-C-O-System ist für die Durchführung der carbothermischen Reduktion von Uranoxid bei der Herstellung von carbidhaltigen UO_2 -Kernen von besonderer Bedeutung. Eine Reihe von Arbeiten über das Phasendiagramm sowie Messungen von Gasgleichgewichtsdrücken und anderen thermodynamischen Größen im System U-C-O, die bis etwa 1969 erschienen, wurden von Potter¹⁵⁾ zusammengefaßt.

Zahlreiche Arbeiten befaßten sich mit der Sauerstofflöslichkeit im UC-Gitter. Der gebildete Mischkristall kann als eine feste Lösung zwischen der hypothetischen Verbindung UO und UC angesehen werden. Obwohl das UO nie als eine reine Phase hergestellt werden konnte, wird eine UO-Bildung als Zwischenreaktion angenommen. Die in der Literatur angegebenen Sauerstofflöslichkeiten in Uranmonocarbid sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Autor	Temperatur °C	U(C,O)- Zusammensetzung Mol % UO	Litera- turstelle
Anselin et al.	1200	35	(16)
Magnier et al.	1800	37	(17)
Brett et al.	1110-1600	35	(18)
Sano et al.	1600	80	(19)
Stoops u. Hamme	1800	25	(20)
Henry et al.	1700	34	(21)
Besson et al.	1900-2200	35	(22) (23)
Alcock et al.	1300	32	(24)
Chiotti et al.	750	88	(25)
Boncoeur u. Accary	1600	37	(26)

Tabelle 2: Sauerstofflöslichkeit in Uranmonocarbide

Die folgende Diskussion der in der Tabelle 2 aufgetragenen Werte beruht auf Überlegungen von Potter¹⁵⁾.

Nach der heute allgemein anerkannten Auffassung liegt die Sauerstofflöslichkeit in UC in der Nähe von 35 Mol% UO und die Gitterkonstante für die Phase $UC_{0,65}O_{0,35}$ beträgt 0,4948-9 nm für einen Temperaturbereich 1100 - 2200°C.

Die Ergebnisse von Sano et al.¹⁹⁾ sind kaum zu erklären, da in diesem Fall die gemessenen Gitterparameter (0,4950 nm) sich von denen für die Zusammensetzung mit 35 % UO praktisch nicht unterscheiden, so daß vermutlich die Zusammensetzung dieser Phase falsch beurteilt wurde.

Die niedrigen Werte von Stoops und Hamme²⁰⁾ können dadurch erklärt werden, daß bei ihnen wahrscheinlich der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht wurde.

Den hohen Werten von Chiotti et al.²⁵⁾ liegen Messungen zugrunde, die zu falschen Ergebnissen führten, weil die Temperatur für eine Gleichgewichtseinstellung zu niedrig war.

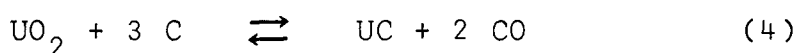
Vlasov und Larin²⁷⁾ untersuchten die Stabilität der Uran-oxycarbide und stellten fest, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit mit der Temperatur zunimmt und schließlich zur Bildung von freiem Uran und CO führt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit hängt von der CO-Gaszufuhr ab. Nach diesen Autoren haben sauerstoffärmere Oxycarbide eine höhere Stabilität, die auf eine bessere Ordnung der Atome in der festen U-C-O-Lösung zurückgeführt wird.

Die Phasenverhältnisse im U-C-O-System wurden von mehreren Autoren untersucht. Zur Zeit wird das in Abb. 5 wiedergegebene Phasendiagramm für Temperaturen zwischen 1300 und 1700°C, das auf Arbeiten von Henry et al.²¹⁾ beruht, allgemein anerkannt. In diesem Diagramm sind auch die Reaktionslinien zur Carbidbildung bei der carbothermischen Reduktion eingezeichnet.

Während der Reduktion von Urandioxid durch Graphit unter bekanntem CO-Druck wurden die Gitterkonstanten der vorhandenen Phasen mittels einer Hochtemperatur-Röntgen-Apparatur²⁸⁾ gemessen, wobei das oben zitierte Phasendiagramm vervollständigt werden konnte.²⁹⁾

Wegen des begrenzten U(C,O)-Phasengebietes für Sauerstoffgehalte oberhalb 10 At% ist es sehr schwierig, einphasige Proben herzustellen. Schon bei sehr geringen Abweichungen der Zusammensetzung erhält man Proben im Uran- oder im Urandioxidphasengebiet und nur mit geringer Wahrscheinlichkeit in dem sehr engen U(C,O)-Gebiet. Diese Schwierigkeit kann ein Grund für die in Tabelle 2 wiedergegebenen unterschiedlichen Sauerstofflöslichkeitswerte sein.

Als carbothermische Reduktion bezeichnet man die Reaktion zwischen UO_2 und Kohlenstoff, die bei UO_2 -Überschuß ($C/U \leq 3$), nach folgender allgemeiner Gleichung abläuft:



Diese Reaktion erfordert bei niedrigen CO-Gleichgewichtsdrücken, daß das gebildete CO abgeführt wird, indem man die Probe z.B. im Vakuum oder unter strömenden Argon glüht. Der Verlauf der carbothermischen Reduktion wird in Abb. 5 durch die eingezeichneten Reaktionslinien erläutert.

Diese Reaktion wurde von mehreren Autoren untersucht. Gorle et al.³⁰⁾ untersuchten die Reaktionsbedingungen bis etwa 1800°C. Aufgrund ihrer Ergebnisse wird ein diffusionsgesteuerter Prozeß für die carbothermische Reduktion vorgeschlagen. Kotel'nikov et al.³¹⁾ haben anhand einer thermodynamischen Analyse des U-C-O-Systems die für die carbothermische Reduktion nötigen Mindesttemperaturen bestimmt. Dabei wurden auch alle möglichen Mechanismen untersucht, die bei der carbothermischen Reduktion für den Massentransport verantwortlich sind.

Nach den Ergebnissen dieser Autoren ist die Diffusion der reagierenden Stoffe durch die Reaktionszone entscheidend für den Massentransport im UO_2 -C-System bei 1800°C.

Larin et al.³²⁾ untersuchten die Reaktionsbedingungen, die zur Carbidbildung führen, und fanden dabei eine Abhängigkeit der Carbidzusammensetzung von der Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Verlauf der carbothermischen Reduktion des Urandioxids ist ganz wesentlich von dem ursprünglich vorhandenen Verhältnis C/UO_2 abhängig. Für eine Betrachtung dieser Abhängigkeit unter Benutzung des Phasendiagramms U-C-O (Abb. 5) ist eine Unterteilung in zwei Zusammensetzungsbereiche zweckmäßig: $n \geq 4$ und $n < 4$, wobei $n = C/UO_2$ bedeutet.

Alle Mischungen bilden unabhängig von ihrer Zusammensetzung während der Reduktionsglühung zunächst ein unterstöchiometrisches UO_{2-y} , das dann weiter zu UC_2 reagiert, wobei der y-Wert temperaturabhängig ist. Im Phasenbereich 12 (Abb. 5) besteht ein Gleichgewicht zwischen dem überschüssigen Kohlenstoff, dem restlichen UO_{2-y} und der gebildeten sauerstoffgesättigten UC_2 -Phase. Nach dem

Gibb'schen Phasengesetz hat dieser Phasenbereich den Freiheitsgrad 1. Die Anwendung dieses Gesetzes soll genauer erläutert werden.

Das Gibb'sche Phasengesetz wird durch folgende Gleichung gegeben:

$$V = C - P + 2 \quad (5)$$

wobei:

V = Freiheitsgrade des Systems

C = Anzahl von chemisch unabhängigen Komponenten

P = Anzahl der Phasen.

Im Phasenbereich 12 der Abb. 5 ist die Anzahl der Komponenten $C=3$ (U_2O_5 , UO_2 und C). In diesem Bereich existieren vier Phasen, d.h. $P=4$ ($UO_{1,95}$, $UC_{1,83}O_{0,075}$, C und CO).

Durch Anwendung des Gibb'schen Phasengesetzes ergibt sich:

$$V = C - P + 2$$

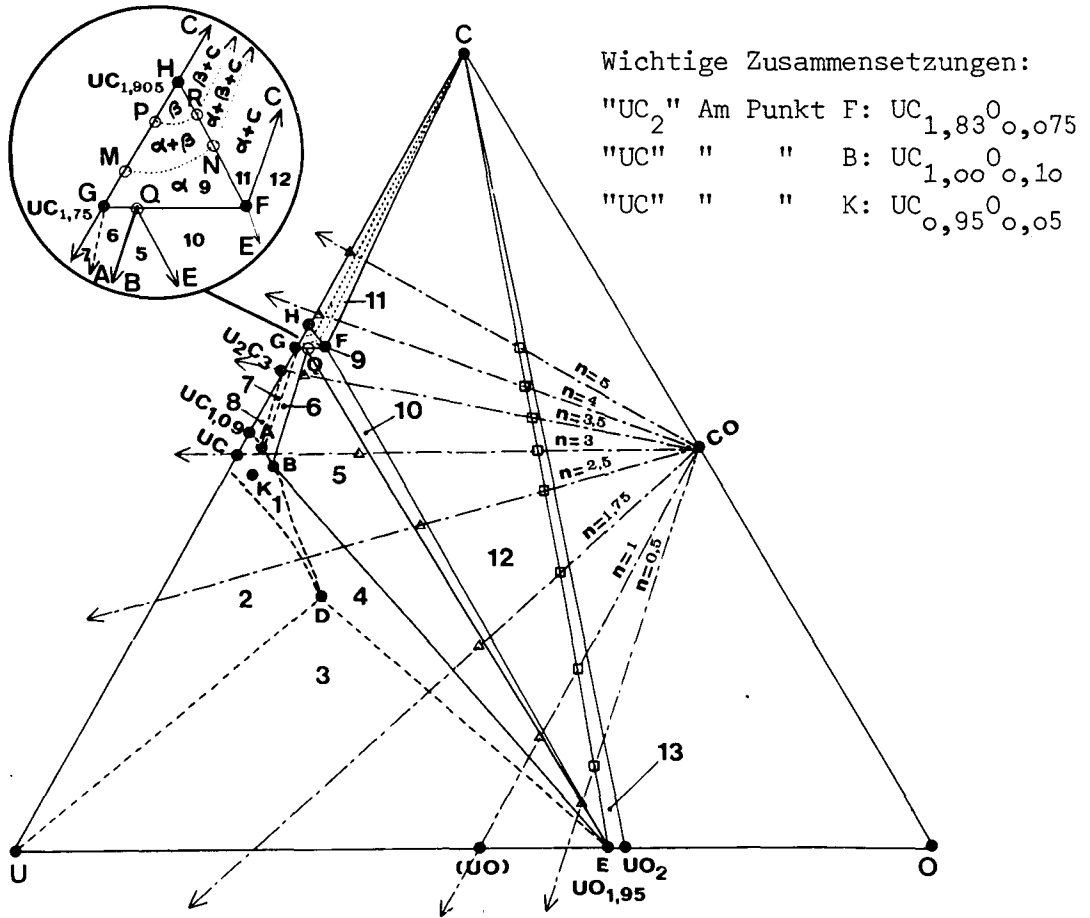
$$V = 3 - 4 + 2$$

$$V = 1$$

Das System besitzt also einen Freiheitsgrad: $V=1$. Das bedeutet, daß bei gegebener Temperatur der Gleichgewichtsdruck von CO konstant und unabhängig von den Anteilen der drei festen Phasen ist.

Bei der weiteren Reduktion verschwindet im Gemisch mit $n \geq 4$ schließlich die UO_{2-y} -Phase und es bleibt ein Gemisch übrig, das aus UC_2 und C besteht. Je nachdem, bei welchem CO -Druck diese letzte Reaktionsstufe unterbrochen wird, bleibt eine entsprechende Sauerstoffrestmenge in der UC_2 -Phase gelöst.

Bei Gemischen mit $n < 4$ erreicht man den Phasenbereich 5, bei dem wieder drei feste Phasen im Gleichgewicht mit CO stehen: UO_2 , $UC_{2-x}O_x$ und $UC_{1,00}O_{0,10}$. Da auch dieser Phasenbereich den Freiheitsgrad 1 besitzt, ist erneut der CO -Gleichgewichtsdruck durch die Temperatur gegeben.



Wichtige Zusammensetzungen:
 "UC₂" Am Punkt F: UC_{1,83}⁰_{0,075}
 "UC" " " B: UC_{1,00}⁰_{0,10}
 "UC" " " K: UC_{0,95}⁰_{0,05}

- In den verschiedenen Gebieten vorhandene feste Phasen
- 1: UC_xO_y (nach Henry(21), bei 1700°C) - 2: UC_xO_y + U₁ -
 - 3: UC_{0,86}⁰_{0,34} + UO_{1,95} + U₁ - 4: UC_xO_y + UO_{1,95} - 5: UC_{1,00}⁰_{0,10}
 - + UO_{1,95} + "UC₂"(Q) - 6: UC_xO_y + "UC₂" - 7: UC_{1,04}⁰_{0,06}
 - + UC_{1,75} + U₂C₃ - 8: UC_xO_y + U₂C₃ - 9: "UC₂" - 10: "UC₂"
 - + UO_{1,95} - 11: "UC₂" + C - 12: UC_{1,83}⁰_{0,075} + UO_{1,95} + C -
 - 13: "UO₂" + C.

Abb. 5: Das U-C-O-Phasendiagramm bei 1770°C nach Pialoux und Dodé (29)

Das Endprodukt des CO-Abbaus ist hier entweder ein Gemisch von UC + UC_{2-x}O_x, wenn das C/UO₂-Verhältnis der Ausgangsmischung zwischen 3 und 4 liegt, oder UO₂ und Uranoxycarbid U(C,0), wenn das Verhältnis n < 3 ist. Im letzten Fall erreicht man den Bereich 4 im Phasendiagramm, der 2 Freiheitsgrade besitzt.

Beim Gemisch mit $n \approx 3$ wird der Phasenbereich 1 erreicht, in dem reines $U(C,O)$ im Gleichgewicht mit CO steht. Aus den drei Ausgangsmischungen $n \geq 4$, $3 < n < 4$ und $n < 3$ kann man ein Reaktionsprodukt mit einem höheren Sauerstoffgehalt nur für den letzten Fall erreichen (Endprodukt $UO_2 + U(C,O)$), während das Endprodukt von Ausgangsgemischen mit $C:UO_2$ -Verhältnissen > 3 aus Urancarbid mit einem $O:U$ -Verhältnis von maximal $0,1$ besteht.

Der CO -Gleichgewichtsdruck ist nur in univarianten Phasenbereichen (Freiheitsgrad 1) für jede Temperatur gegeben. In Bereichen mit 2 Freiheitsgraden ist der CO -Gleichgewichtsdruck (p_{CO}) auch von der Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen Phase abhängig. Im Bereich 13 ($UO_{2-y} - C$) z.B. ändert sich der CO -Partialdruck über mehrere Größenordnungen, wenn y von $+ 0,05$ auf $- 0,05$ geändert wird.³³⁾

Anhand des Phasendiagramms von Pialoux und Dodé (Abb. 5) ist der qualitative Verlauf des CO -Druckes bei der carbothermischen Reduktion verschiedener Ausgangsprodukte mit drei typischen n -Werten

$$n \geq 4$$

$$n = 3$$

$$n = 1$$

in Abb. 6 dargestellt.

In diesem Bild sind die verschiedenen Phasenbereiche mit den Zahlen der Abb. 5 bezeichnet. Der schraffierte Druckbereich entspricht dem zwischen 1500 und $1700^\circ C$ im Sinterofen im strömenden Argon bzw. unter vermindertem Druck herrschenden CO -Partialdruck ($\approx 1,3 \cdot 10^{-4} Pa$).

Der quantitative Verlauf dieser Kurven wurde von Pialoux und Dodé³⁴⁾ mit Hilfe einer Hochtemperaturröntgenkammer gemessen. Es ist besonders zu bemerken, daß der CO -Druck unabhängig von der Ausgangszusammensetzung zunächst ein Plateau erreicht (Phasenbereich Nr. 12), dann aber der Verlauf der Kurve und die Zusammensetzung des Produktes (O/U -Verhältnis) für verschiedene Ausgangsmischungen unter-

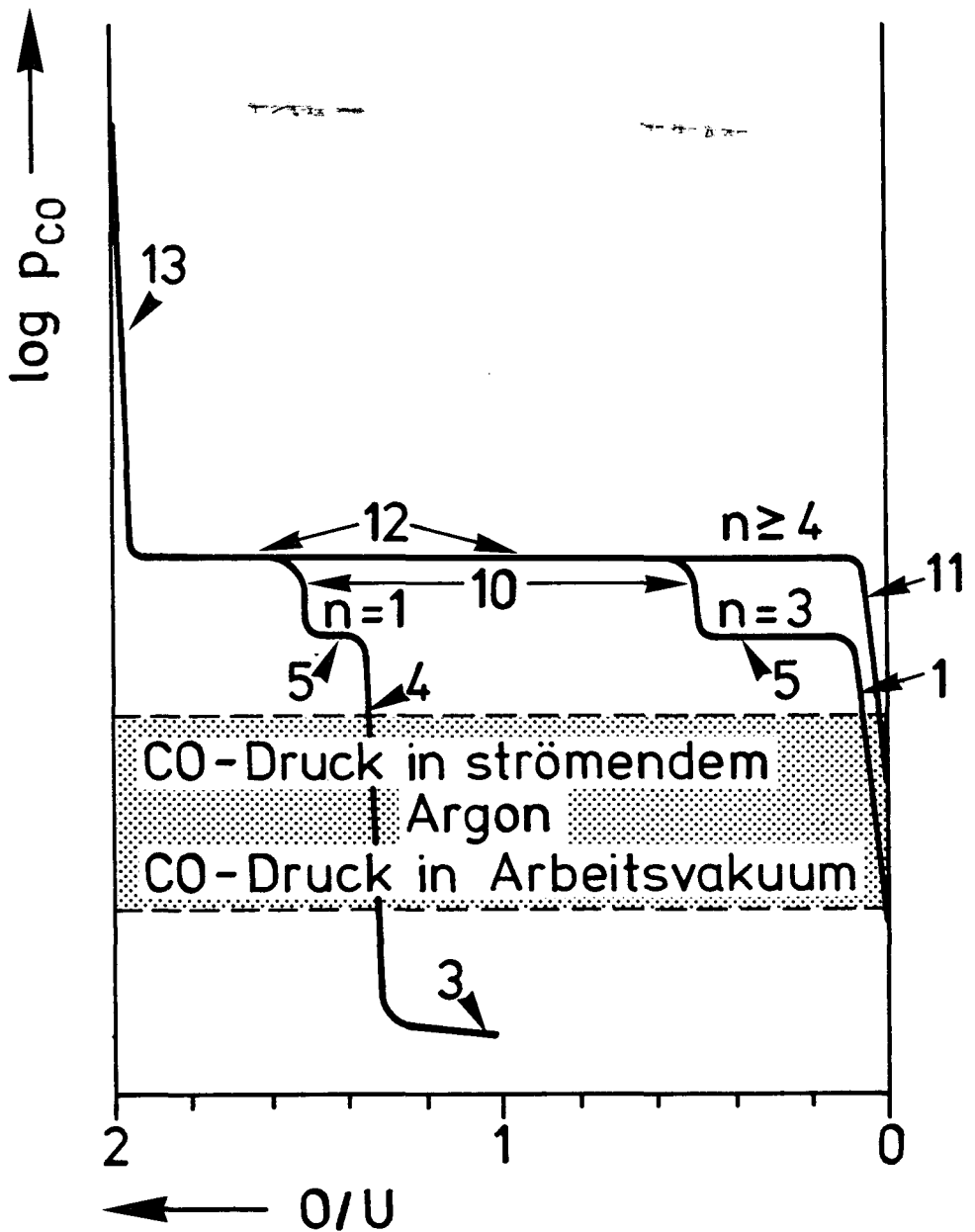


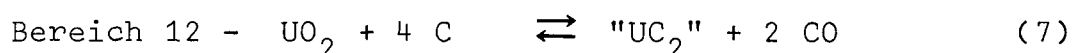
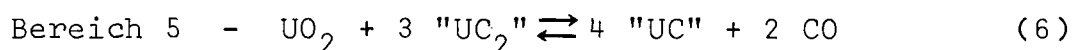
Abb. 6: Die qualitative Abhängigkeit der Zusammensetzung eines $C:UO_2$ -Gemisches vom CO -Gleichgewichtsdruck für drei verschiedene n -Werte ($n=C:UO_2$) bei konstanter Temperatur

schiedlich ist. Bei Kohlenstoffgehalten im Bereich $C/U \leq 3$ wird nach einer steilen CO -Gleichgewichtsdruckabnahme ein zweites Plateau (Phasenbereich No. 5) erreicht.

Der weitere CO-Abbau führt dann zu einer sehr starken CO-Gleichgewichtsdruckabnahme. Die beobachteten Plateaus entsprechen den Phasengebieten mit 1 Freiheitsgrad, d.h. das System hat bei konstanter Temperatur einen konstanten CO-Partialdruck. Andererseits entsprechen die steilen CO-Druckabfälle den Phasengebieten mit 2-Freiheitsgraden, d.h. der CO-Partialdruck ist von der Temperatur und auch von der Zusammensetzung der Probe abhängig.

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben liegen in dem schraffierten Gebiet der Abb. 6 und der CO-Abbau entspricht etwa dem der Kurve mit $n=1$.

Die Temperaturabhängigkeit des CO-Gleichgewichtsdruckes in den Phasenbereichen 12 und 5 des U-C-O-Phasendiagramms kann anhand folgender Reaktionen errechnet werden:



wobei "UC" und "UC₂" sauerstoffhaltige Carbide bedeuten.

Piazza und Sinot³⁵⁾ geben für beide Reaktionen folgende Temperaturabhängigkeit an:

$$\text{Bereich 5} - \log p_{\text{CO}} = -16000/T + 7,26 \quad (p_{\text{CO}} \text{ in atm}) \quad (8)$$

$$\text{Bereich 12} - \log p_{\text{CO}} = -18000/T + 8,23 \quad (p_{\text{CO}} \text{ in atm}) \quad (9)$$

In der Abb. 7 wird die Abhängigkeit des CO-Druckes von der Temperatur, nach Angaben von Piazza und Sinot³⁵⁾ wiedergegeben.

Daraus erkennt man, daß der CO-Druck bei Temperaturen um 1700°C (≈ 2000 K) in beiden Bereichen annähernd gleich ist, und etwa 100 mm Hg beträgt, das entspricht einem Druck von 13 kPa.

In den letzten beiden Abschnitten wurde deutlich, daß man einen definierten Sauerstoffgehalt in einem carbidischen Brennstoff nur dann erzielen kann, wenn der Kohlenstoffgehalt vor der Reaktion genau eingestellt wird.

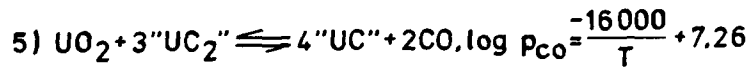
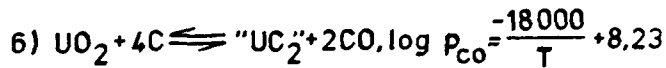
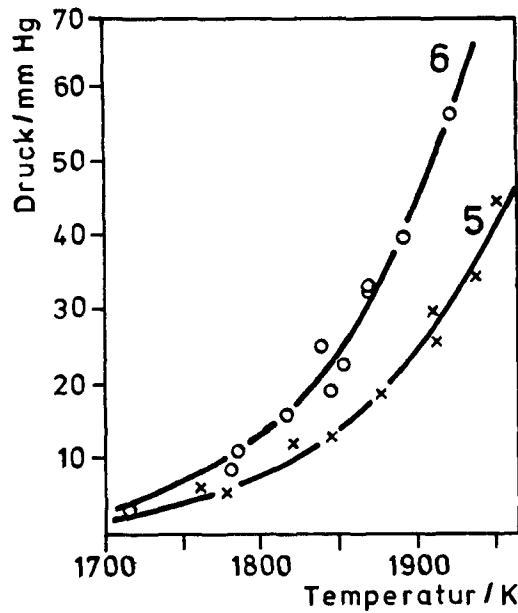


Abb. 7: Abhängigkeit des CO-Druckes von der Temperatur nach Piazza und Sinot (35)

Mit einem Kohlenstoffüberschuß ($C/U \geq 4$) erhält man oberhalb 1600°C schon nach relativ kurzer Zeit Urandicarbide (UC_2) mit einem O/U-Verhältnis von etwa 0,1 oder weniger. Höhere Sauerstoffanteile in einem Brennstoff mit einem derartigen Kohlenstoff-Überschuß kann man nur dann erzielen, wenn die carbothermische Reduktion vorzeitig abgebrochen wird.

Bei der Anwendung einer solchen Methode zur Herstellung von carbidhaltigen UO_2 -Kernen ist jedoch zu erwarten, daß einige Kerne nur wenig, andere sehr viel weiter reagiert sind, abhängig von den Unterschieden der Reaktionsbedingungen von Teilchen zu Teilchen (z.B. Temperatur). Damit ist die Reproduzierbarkeit des Produktes bei einem solchen Prozeß sehr fraglich. WAR-Kerne haben einen großen Kohlen-

stoff-Überschuß¹⁴⁾, so daß bei der Konversion zum Carbid derartige Probleme auftreten können. Im Oak Ridge National Laboratory (ORNL) wurde die Glühbehandlung in einen Wirbelbettoven so sorgfältig durchgeführt, daß trotzdem akzeptable Ergebnisse erzielt wurden.

Ganz anders ist es bei der Einstellung der Endzusammensetzung durch die zugemischten Mengen Kohlenstoff bei Atomverhältnissen von $C/U < 3$. In diesem Fall braucht man die Reaktionsbedingungen des Prozesses nicht so eng zu spezifizieren, weil sich das Produkt in einer steil abfallenden Kurve des CO-Gleichgewichtsdruckes bildet (siehe Abb. 6) und die Kernzusammensetzung daher nur wenig von dem im Ofen herrschenden CO-Partialdruck abhängig ist.

Experimenteller Teil
=====

Kernherstellung

Für die naßchemische Herstellung von Brennstoffkernen stand eine Apparatur zur Verfügung, die in Abb. 8 schematisch dargestellt ist. Sie besteht aus einem Vorratsgefäß für die Gießlösung, einer Düse und einer Geliensäule. Um eine vorzeitige Verfestigungsreaktion im Vorratsgefäß zu vermeiden, wird die Temperatur der Lösung durch einen getrennten Kühlkreis auf maximal $+10^{\circ}\text{C}$ eingestellt. Die so gekühlte Lösung wird mit leichtem Stickstoffüberdruck (-20kPa) durch eine Schwingdüse gedrückt. Die Schwingdüse besteht aus einem elektromagnetischen Schwingsystem mit einstellbarer Schwingfrequenz und einer konischen Düse. Zur Herstellung von Kernen mit einem Enddurchmesser von etwa $200\text{ }\mu\text{m}$ wurden Düsen mit $0,4\text{ mm}$ Durchmesser-Bohrung verwendet. Die Verarbeitung von etwa 400 g Uranylinitrat erfordert insgesamt 2 Stunden bei einer Frequenz von 400 bis 500 Hz .

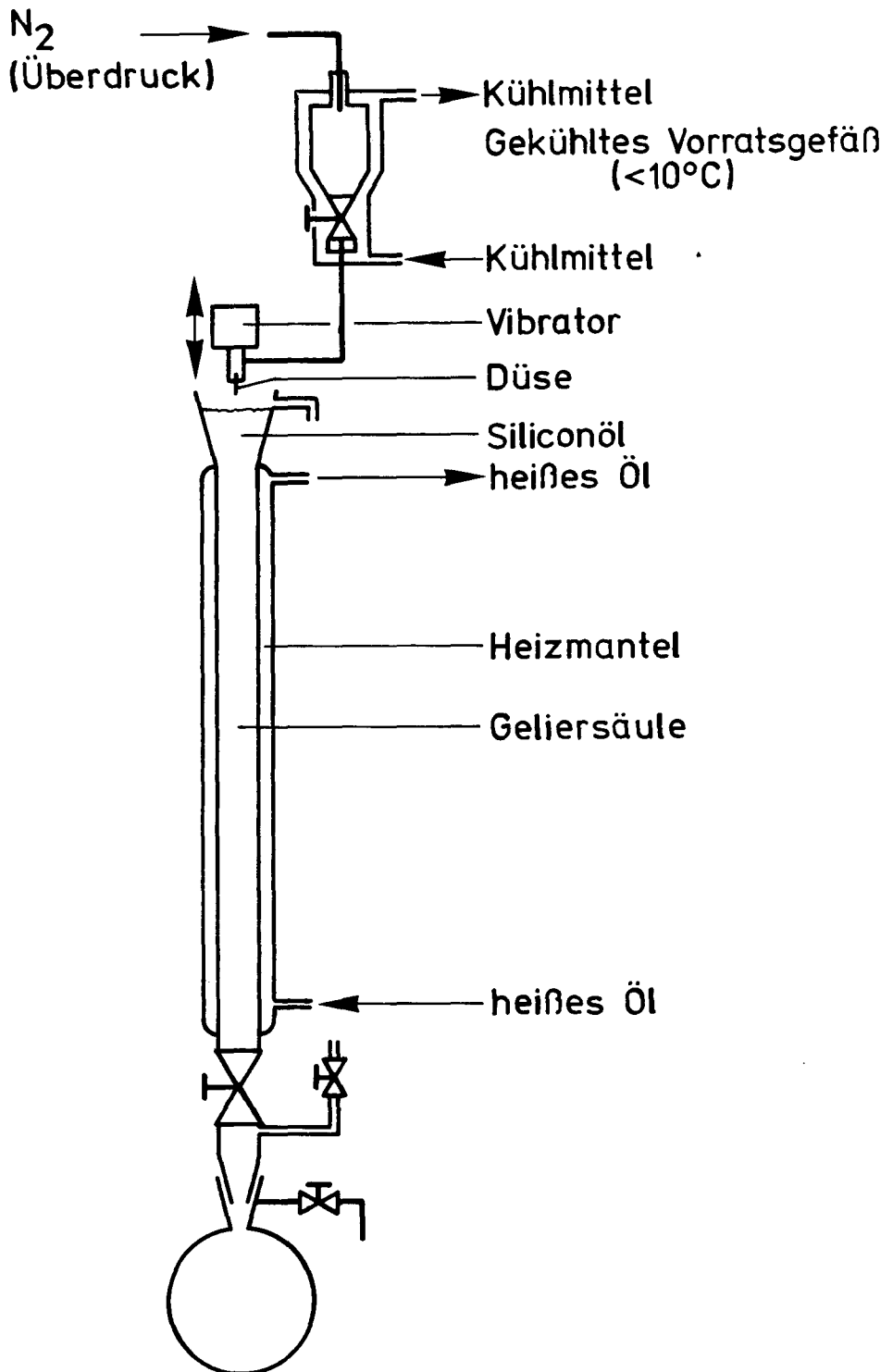


Abb. 8: Apparatur zur Herstellung kugelförmiger Teilchen nach dem H-Verfahren

Die so entstandenen Tropfen werden in einer Geliensäule verfestigt. Diese Säule besteht aus einer doppelwandigen Glassäule (Länge 110 cm; Innendurchmesser 4 cm), in der die Gelierung der Tropfen in heißem Siliconöl erfolgt. Damit die Verfestigungsreaktion in möglichst kurzer Zeit abläuft (wenige Sekunden) und so eine Verformung der Kerne vermieden wird, wird die Temperatur des Siliconöls durch einen getrennten Heizkreislauf zwischen 90 und 95°C konstant gehalten. Die ausreagierten Kerne werden am unteren Ende der Säule in einem Kolben gesammelt.

Die Apparatur arbeitet diskontinuierlich, da sich eine kontinuierlich arbeitende Anlage erst bei sehr viel größeren Durchsätzen (einige kg/h) lohnen würde.

Die frisch gelierten sphärischen Teilchen werden nach Absaugen des Öls zunächst mit einem flüchtigen Lösungsmittel (z.B. Petroläther) ölfrei gewaschen. Anschließend werden sie zur Entfernung von Harnstoff, Hexamethylentetramin und Nitrat-Ionen mit heißem Wasser und verdünnter Ammoniaklösung behandelt. Schließlich werden sie bei 60 bis 70°C an Luft getrocknet.

Wärmebehandlung

Zur Wärmebehandlung wurden die in den folgenden beiden Abschnitten beschriebenen Apparaturen benutzt.

2.1 Vorsinterung

Für diese Vorbehandlung diente ein Rohrofen der Fa. Heraeus, der in Abb. 9 dargestellt ist.

Der Rohrofen ist für horizontalen Betrieb vorgesehen. Der Nutzraum ist aus Spezialsteinen gemauert und die Heizelemente sind horizontal angeordnet. Das Außengehäuse besteht aus einem Profilstahlrahmen, das mit Stahlblech verkleidet ist. Im Betrieb nimmt der Widerstand der einzelnen

Heizelemente langsam zu. Bei gleichbleibender Stabspannung würde diese Widerstanzzunahme, auch Stabalterung genannt, zu einer Verringerung der Strom- und damit der Leistungsaufnahme führen. Zur Aufrechterhaltung der Anschlußleistung muß deshalb die Spannung an den Heizstäben in dem Maß der Widerstandszunahme gesteigert werden. Durch eine besondere Schaltung wird die Widerstandsänderung des Heizelementes automatisch kompensiert, so daß die aufgenommene Energie konstant bleibt. Die Trafospannung wurde so hoch gewählt, daß auch die Alterung des Heizelementes ausgeglichen werden kann.

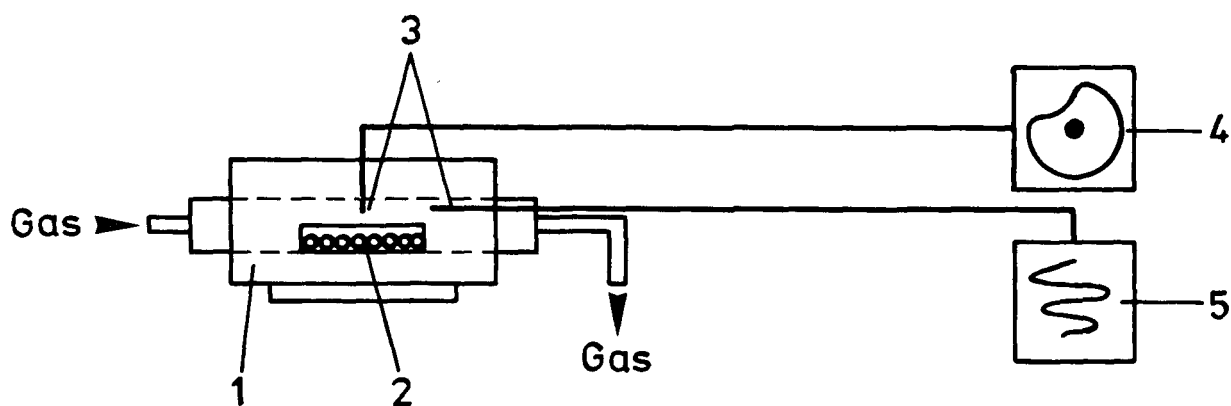


Abb. 9: Schematische Darstellung des Rohrofens
1-Rohrofen, 2-Probe, 3-Thermoelemente
(Pt/Pt-10% Rh), 4-Steuer- und Regeleinrichtung,
5-Schreiber zur Temperaturkontrolle

Der Ofen ist mit einer Steuer- und Regel-Einrichtung verbunden, wobei die Heizprogramme mittels Programmscheiben beliebig eingestellt werden können.

Die Temperaturmessung erfolgt durch ein eingebautes Thermoelement (Pt/Pt-10% Rh), dessen Signale von einem Schreiber aufgenommen werden.

Zur Vorsinterung wurden die Proben in einen halbzylin-
drischen Al_2O_3 -Tiegel (Durchmesser 42 mm; Länge 90 mm)
geglüht.

Um während der Vorsinterung einen Kohlenstoff-Verlust zu
vermeiden, wurde der Tiegel mit einer durchlöcherten
Graphit-Folie bedeckt.

Nach der Vorsinterung haben die Kerne das chemisch gebun-
dene Wasser sowie Ammoniak abgegeben und bestehen dann aus ge-
sintertem UO_2 und Kohlenstoff, der erst bei der anschlies-
senden carbothermischen Reduktion zu Carbid reagiert.

2.2 Carbothermische Reduktion

Für diese Untersuchungen diente ein Vakuum-Graphitkurz-
schlußofen (Typ VSL 6,5/18, Fa. Degussa), wie er in Abb. 10
dargestellt ist. Der kühlbare, doppelwandige Rezipient
besteht aus einem vertikalen Zylinder mit abnehmbarer
Haube. Den Heizeinsatz bildet ein Graphit-Heizkörper. Die
Wärmeisolierung des Heizkörpers besteht aus einem Graphit-
Zylinder und Graphitscheiben.

Zwischen Heizelement und dem Wärmeschild befindet sich
Graphitfilz als Isoliermaterial. Die Temperaturmessung
erfolgt pyrometrisch durch eine Bohrung im abnehmbaren
Deckel. Die Vakuum-Meß-Einrichtung enthält folgende Ge-
räte: Combitron (Meßbereich: 66,6 bis $0,133 \times 10^{-2}$ Pa),
Thermotron-Meßröhren aus Metall, Penning-Meßröhre aus Glas
mit Kernschliff, Federmanometer, Überdruckmanometer
(0-400 mm Ws) und Alpatron ($13,3$ bis $0,133 \times 10^{-5}$ Pa).

Der Ofen ermöglicht Glühungen bis zu Temperaturen von
über 2000°C bei einem minimalen Druck von etwa $0,133 \times 10^{-2}$
Pa, oder auch mit beliebigen strömenden Gasatmosphären.
Bei der verwendeten Einrichtung wurde das Gas durch zwei
am Ofenboden angelegte Ventile in den Ofen geleitet, so
daß die Probe von der Seite oder von unten nach oben ge-
spült werden konnte. Als Probenträger wurden lose abgedeckte
Tantaltiegel (Höhe 54 mm; Innendurchmesser 9 mm) ver-
wendet. Diese Tantaltiegel wurden zunächst bei 1700°C in

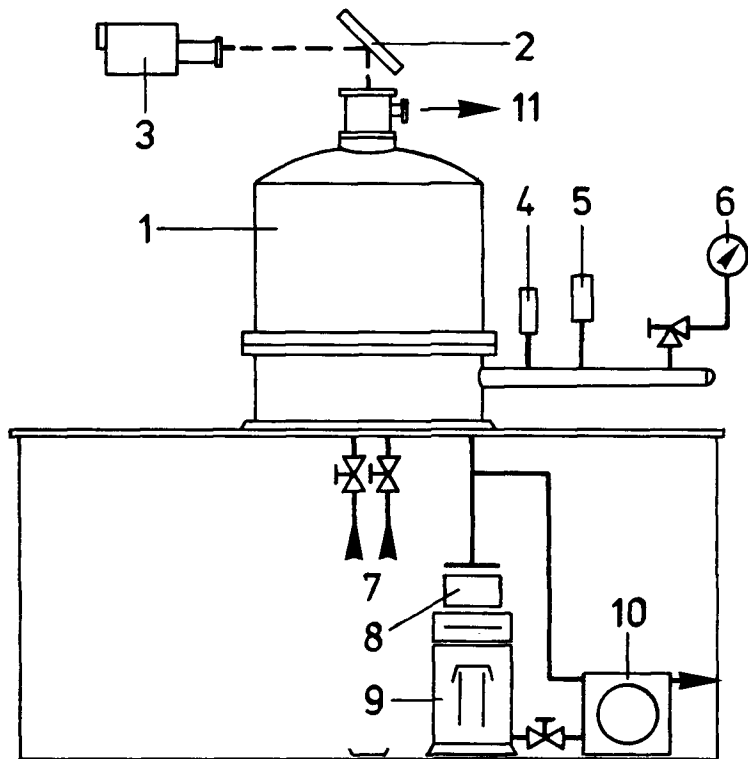


Abb. 10: Schematische Darstellung des Vakuum-Graphit-Kurzschlußofens
1-Rezipient, 2-Spiegel, 3-Pyrometer, 4-Zeiger-
vakuummeter, 5-Anschluß für Combitron, Alphatron
und Penning-Manometer, 6-Überdruckmanometer,
7-Gaseinführungen, 8-Zwischenflansch, 9-Diffu-
sionspumpe, 10-Vorpumpe, 11-Abgasventil

Graphitpulver carburiert. Da der Kohlenstoff im TaC sehr langsam diffundiert und außerdem dieses Carbid passiv gegen UC, UC₂ und CO ist, kann eine Reaktion zwischen Proben und Tiegelmaterial ausgeschlossen werden.³⁶⁾

.3 Analysenmethoden

.3.1 Chemische Analyse*

.3.1.1 Kohlenstoffbestimmung

Zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes wurden die Kerne im Sauerstoffstrom bei 1300°C zu Kohlendioxid verbrannt. Die entstehende CO_2 -Menge wurde coulometrisch bestimmt (Coulometrischer Titrierautomat CTA 6C der Fa. R. Schoeps, Duisburg) (siehe auch Abschnitt 3.3.1.4).

.3.1.2 Sauerstoffbestimmung

Die Sauerstoffbestimmung wurde nach einem Trägergasschmelzverfahren im Kobaltbad bei 2000°C durchgeführt.^{37,38)} Dabei reagiert der Sauerstoff mit dem im Bad gelösten Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid. Dieses wird mit Schütze-reagenz (J_2O_5) zu Kohlendioxid oxidiert und ebenfalls coulometrisch bestimmt (siehe Abschnitt 3.3.1.4).

.3.1.3 Uranbestimmung

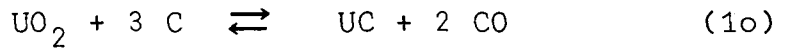
Uran wird gravimetrisch als U_3O_8 bestimmt: etwa 100 mg Kerne werden gewogen, an Luft bei 700°C verglüht und das gebildete U_3O_8 durch Wägung bestimmt.

.3.1.4 Coulometrische CO- bzw. CO_2 -Bestimmung

Die carbothermische Reduktion, d.h. die Carbidbildung durch Reaktion zwischen UO_2 und Kohlenstoff verläuft bei

*) Herrn Dr. J. Rottmann danke ich für die sorgfältige Ausführung der U-, O- und C-Bestimmungen

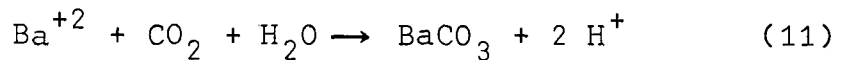
UO₂-Überschuß nach folgender Gleichung:



Diese Reaktion kann durch Messung des abgegebenen CO kontinuierlich verfolgt werden³⁹⁾. Zur Bestimmung der abgegebenen CO-Menge wurde die coulometrische Titration gewählt, die bereits bei der Bestimmung des C- und O-Gehaltes verwendet wurde.

Das Verfahren beruht auf der Oelsen-Abrecht-Methode zur Kohlenstoffbestimmung, wobei das anfallende Kohlendioxid in einer schwachbasischen Bariumperchloratlösung absorbiert wird. Sobald Kohlendioxid einströmt, fällt Bariumcarbonat aus und die Alkalität der Lösung nimmt durch die Bildung der starken Säure HClO₄ entsprechend ab. Sie wird dann durch elektrolytisch erzeugte Lauge wieder auf den pH-Ausgangswert zurücktitriert. Aus der Strommenge, die zur Regenerierung des ursprünglichen pH-Wertes erforderlich ist, wird der Kohlenstoffgehalt in der Probe ermittelt. Die Reaktionen in der Lösung laufen nach folgenden Gleichungen ab:

- Absorption des CO₂



Durch die Bildung der H⁺-Ionen nimmt der pH-Wert der Lösung ab.

- Elektrolyse.

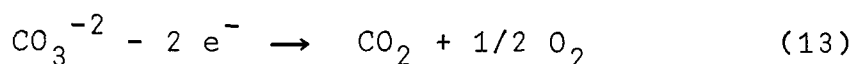
a) Kathode:



Durch die Abnahme der H⁺-Ionenkonzentration steigt der pH-Wert der Lösung.

b) Anode:

Die Anode ist in einer gesättigten BaCO₃-Lösung durch ein Diaphragma von dem Absorptionsgefäß getrennt.



Dadurch wird BaCO₃ verbraucht.

Die für diese Titration verbrauchte Strommenge ist der CO_2 -Molzahl direkt proportional.

Die Zusammenschaltung der verschiedenen Bausteine ist in groben Zügen in der Abb. 11 dargestellt.

Das über die Probe strömende Argon dient als Trägergas für das bei der Reaktion entstehende Kohlenmonoxid. Da die von der Probe abgegebene CO-Menge das Titriergerät überlasten würde, wird eine Mischpumpe verwendet, die einen genau bestimmten Teil der anfallenden CO/Ar-Mischung mit Stickstoff verdünnt (1:1 bis 1:9) und in das Titriergefäß pumpt. Die überschüssige CO/Ar-Gasmischung wird mittels einer Gasuhr gemessen und schließlich der Abgasleitung zugeführt. Da bei der carbothermischen Reduktion ausschließlich Kohlenmonoxid entsteht, das nicht direkt titriert werden kann, muß es vor der Titration in einer mit Schützereagenz (J_2O_5 auf Kieselgel) gefüllten Säule zu CO_2 oxidiert werden.

Der während eines Versuches verbrauchte Elektrolysestrom wird in Form von Impulsen, die jeweils einer bestimmten elektrischen Ladung entsprechen ($1 \text{ Impuls} = 2 \times 10^{-4} \text{ mg Kohlenstoff}$), registriert. Mit diesen Werten ist es möglich, die zeitabhängige CO- bzw. CO_2 -Abgabe der Probe kontinuierlich zu verfolgen.

.2 Röntgenografische Bestimmung der Phasenanteile*

Die Methode der röntgenografischen Bestimmung der Phasenanteile soll kurz beschrieben werden:

Die Kerne werden unter wasserfreiem Xylol (mit Na-Metall getrocknet) pulverisiert und auf einem Objektträger mit Zaponlack gegen Lufteinwirkung geschützt. Mit einem Röntgen-goniometer (Philips PW 1130/00) wird die im Winkelbereich $20^\circ < 2\theta < 65^\circ$ reflektierte Strahlung registriert.

*) Dr. H.A. Schulze danke ich für die von ihm zur Verfügung gestellten Apparaturen

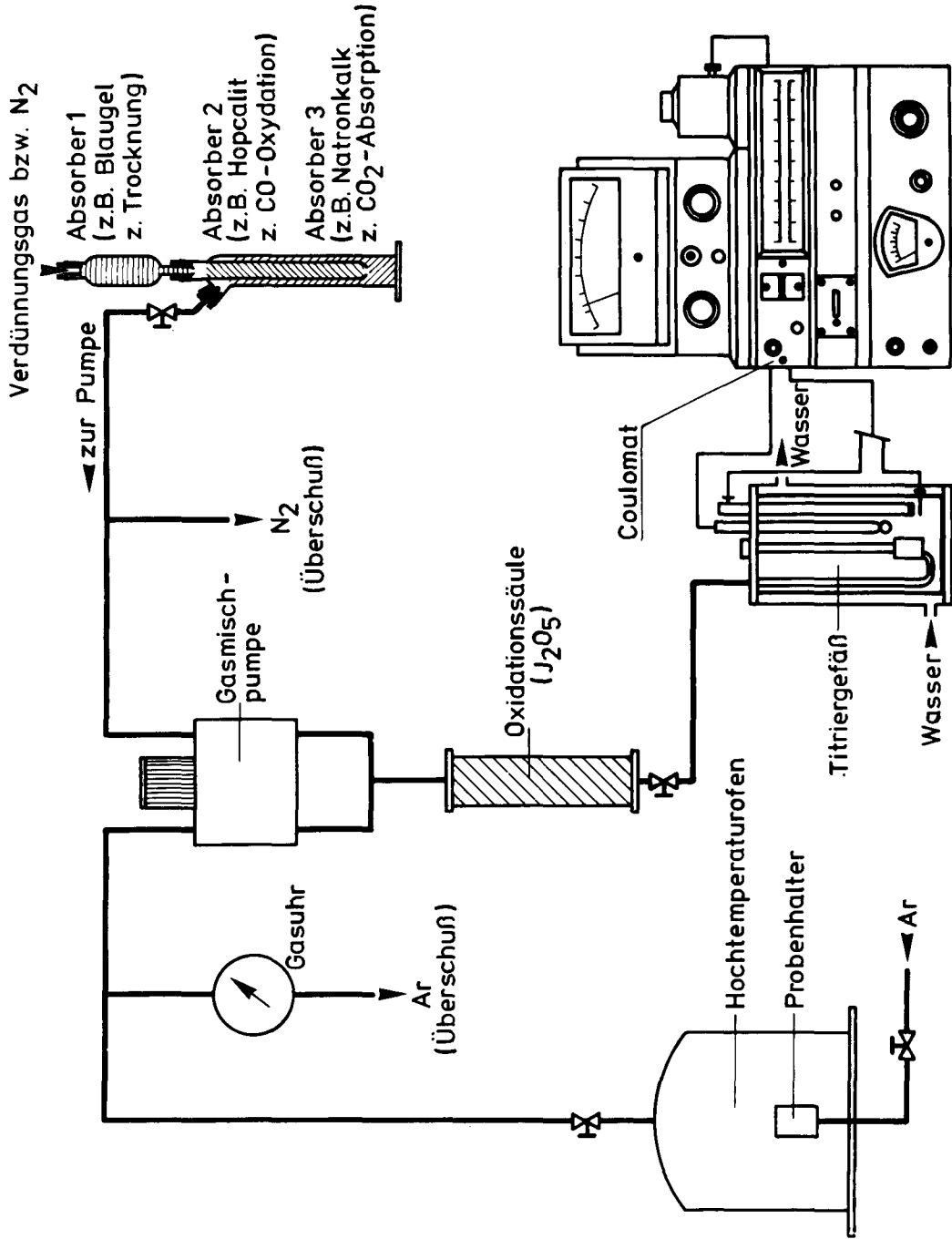


Abb. 11: Apparatur zur coulometrischen CO- bzw. CO₂-Bestimmung

Bei einer Wellenlänge der Primärstrahlung von $0,15418 \text{ nm}^{40)}$ (Cu-K α -Strahlung) werden in diesem Winkelbereich folgende Reflexe beobachtet^{41,42)}:

Material	Flächenindizes (hkl)	Intensitäts- verhältnis I/I_1	Glanzwinkel 2θ
UO ₂	(111)	100	28,27
	(200)	48	32,74
	(220)	49	46,38
	(311)	47	55,74
	(222)	13	58,45
UC	(111)	100	31,16
	(200)	80	36,27
	(220)	70	52,20
	(311)	80	62,03
UC ₂	(101)	50	29,43
	(002)	15	29,86
	(110)	30	36,06
	(112)	35	47,50
	(200)	15	51,92
	(103)	30	52,74
	(211)	40	60,81
	(202)	20	61,06

Zur quantitativen Auswertung der Goniometeraufnahmen werden die Peakflächen integriert und der Untergrund abgezogen. Das Intensitätsverhältnis $I_{UC(111+200)}/I_{UC(111+200)} + I_{UO_2(111+200)}$ oder $I_{UC(220+311)}/I_{UC(220+311)} + I_{UO_2(220+311)}$ ist ein Maß für den Gehalt an Uranmonocarbide bzw. Uranoxycarbide in den Kernen.

Die wesentlichen Bedingungen für die Messungen waren:

Strahlung - Cu K α ($\lambda = 0,15418$ nm)

Filter - Ni

Blende - $1^\circ/0,1$ mm/ 1°

Probenhalter - Glas + Zaponlack (frei gespannt)

Goniometergeschwindigkeit - $0,5^\circ$ /min

Untergrundmeßzeit - 100 Sekunden.

3.3.3 Keramografische Gefügeanalyse^{*})

Von allen Kernchargen und teilweise auch von ungesinter-
ten Kernen wurden keramografische Schlifflinge angefertigt
und fotografisch dokumentiert. Die ungeätzten Schlifflinge
zeigen die Verteilung der Urancarbidphase (hellere Phase)
in der Uranoxidmatrix (hellgrau) der Kerne. Sie geben
wertvolle qualitative Aussagen über das Kerngefüge, die
Phasenverteilung und die Bildung von Poren oder Rissen
in den Kernen.

3.3.4 Dichtebestimmung^{**})

Die geometrische Dichte der Kerne wurde mit einem mikro-
radiografischen Verfahren (Abb. 12) gemessen⁴³⁾. Durch
die völlige Absorption von Röntgenstrahlen (Cr- bzw.
Ti-Feinfokusröhre) im Kern wird eine Äquatorebene der
Kerne im Maßstab 1:1 auf einem fotografischen Feinstkorn-
film (Scientia 10E 56) abgebildet. Die mikroradiogra-
phischen Aufnahmen werden mit Hilfe eines Projektions-
mikroskops bei 135-facher Vergrößerung ausgewertet, um
den Kernradius zu ermitteln. Durch Wägung der Probe und
Berechnung des Volumens wird die geometrische Dichte ermitte-

^{*}) Herrn H. Hoven danke ich für die Anfertigung der
zahlreichen keramografischen Schlifflinge.

^{**}) Herrn Dr. E. Wallura danke ich für die sorgfältige
Durchführung der Dichtebestimmungen.

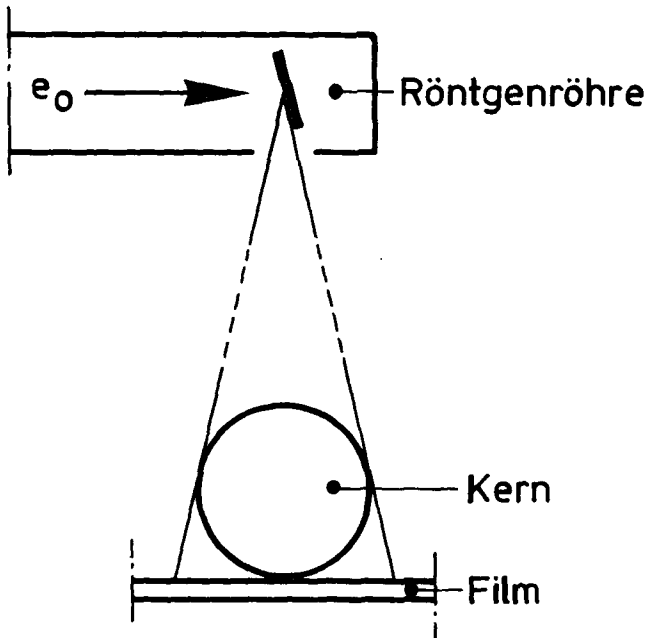
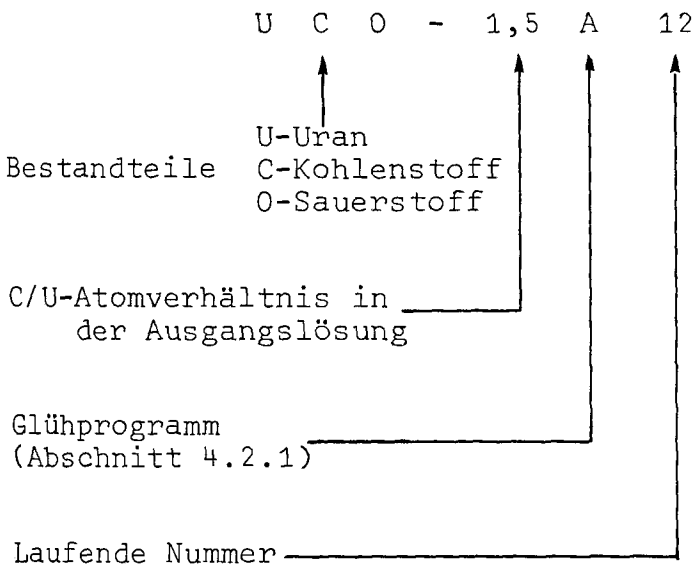


Abb. 12: Schematische Darstellung der Mikro-radiografie

3.3.5 Proben-Bezeichnung

Die Bezeichnung der Proben erfolgte nach folgendem Schema:



4. Durchführung der Versuche und Ergebnisse
=====

4.1 Arbeiten zur naßchemischen Herstellung kohlenstoffhaltiger Uranoxidkerne

Das Hydrolyseverfahren, auch H-Verfahren genannt, wurde ursprünglich für die Herstellung von dichten UO_2 -Kernen mit Durchmessern im Bereich von 100 bis 1000 μm entwickelt¹¹⁾.

Es konnte gezeigt werden, daß es darüber hinaus auch für $(U,Th)O_2$ -Kerne und $(U,Pu)O_2$ -Kerne geeignet ist⁴⁴⁾. Neben oxidischen Kernen wurden nach dem H-Verfahren auch carbidische Kerne (UC_2), kohlenstoffverdünnte Oxidkerne ($UO_2+10 C$) und carbidhaltige Oxidkerne (UO_2+UC) hergestellt. Da die ersten Versuche zu einer sehr groben Carbidverteilung führten (Abb. 13), wurden für die Anpassung des Verfahrens für die Herstellung carbidhaltiger UO_2 -Kerne im Rahmen dieser Arbeit Versuche mit folgender Zielsetzung durchgeführt:

- a) Auswahl einer geeigneten Rußsorte, die sich gut dispergieren läßt und wichtige Prozeßparameter, wie z.B. die Viskosität der Gießlösung nicht ungünstig beeinflußt,
- b) Entwicklung geeigneter Methoden zur Dispergierung des Rußes in der Gießlösung,
- c) Untersuchung des Einflusses von Ruß auf die Verfestigungskinetik der Tropfen in der Säule,
- d) Anpassung der einzelnen Verfahrensschritte für eine Verarbeitung rußhaltiger Gießlösungen.

4.1.1 Auswahl einer geeigneten Rußsorte

Es wurden fünf Rußsorten auf ihre Eignung für die Herstellung carbidhaltiger UO_2 -Kerne untersucht (Tabelle 3). Die Auswahl erfolgte nach folgenden Kriterien:

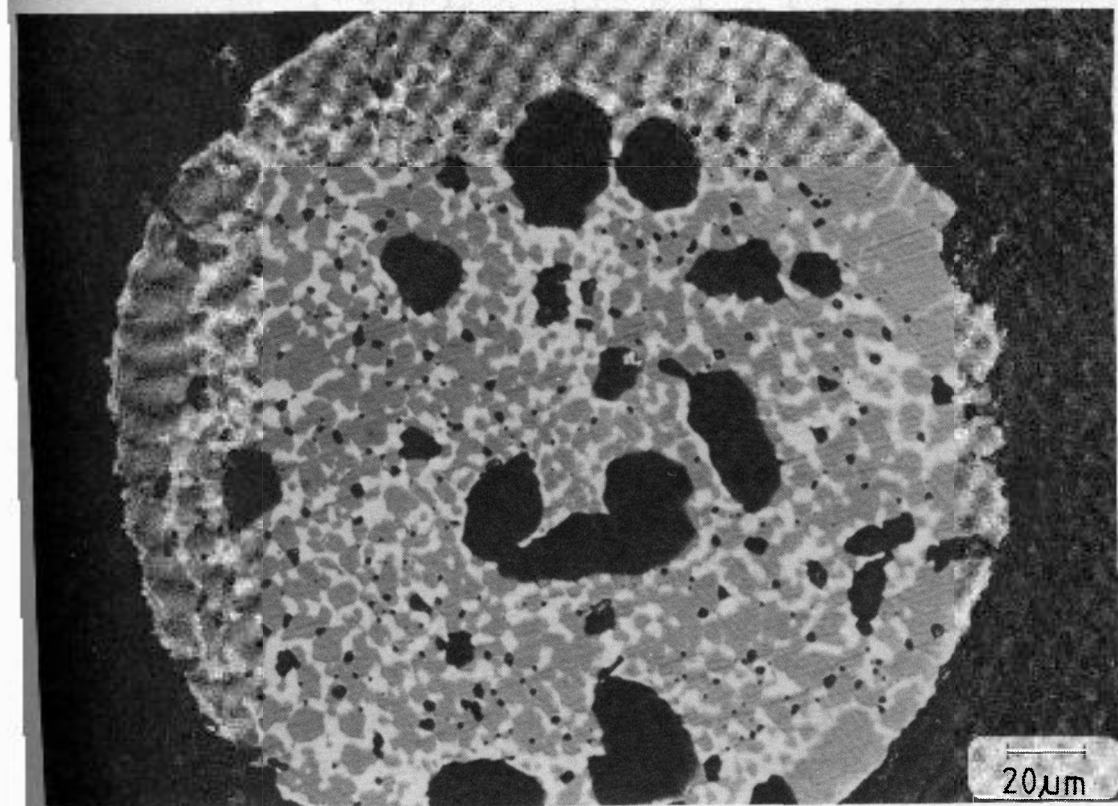
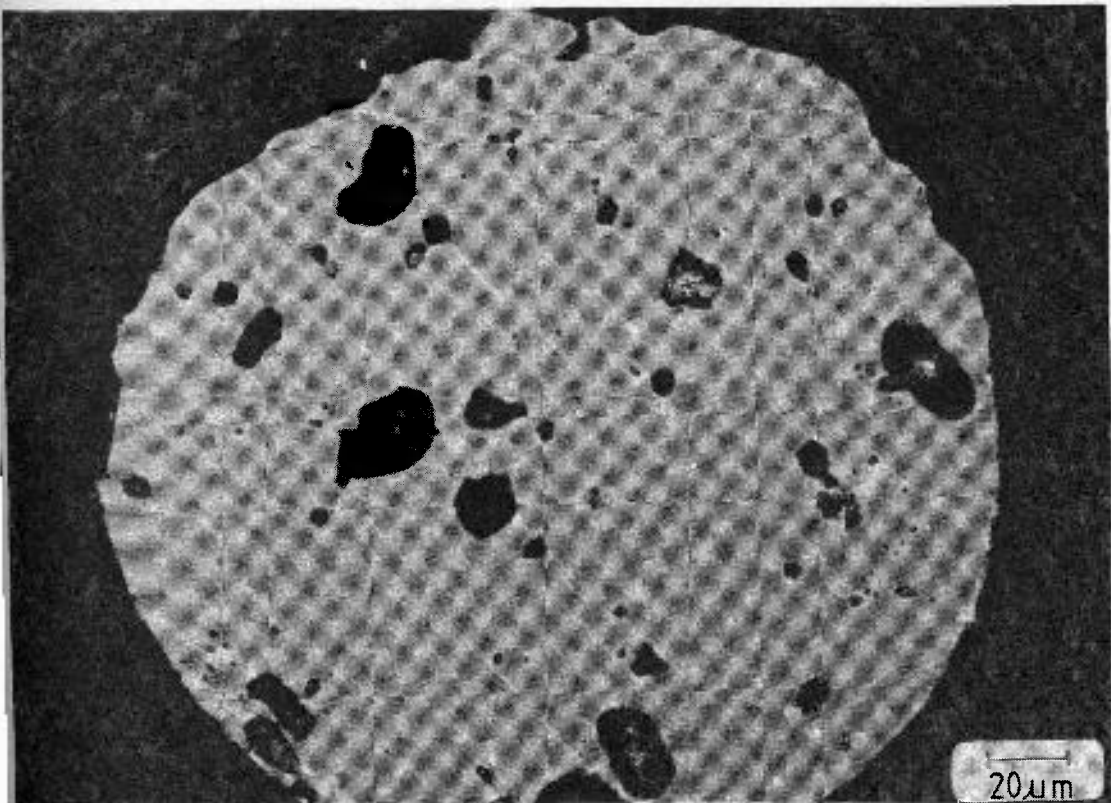


Abb. 13: Schliffbilder von zwei Brennstoffkernen der Sorte PSPAUOC-1150 mit nominell 10% Carbidgehalten. Die Bilder demonstrieren die Schwankungen der Carbidgehalten in den Einzelpartikeln.

- Verhalten beim Dispergieren in der Gießlösung.
- Entmischung der erhaltenen Suspension,
- Viskositätsanstieg durch die Rußzugabe,
- Verhalten bei der Tropfenverfestigung in der Gießsäule.

Rußsorte	Flüchtige Anteile (%)	Asche (%)	Stampf- dichte (gcm ⁻³)	pH- Wert	Mittlere Teilchen- größe (nm)	Spez. Ober- fläche (m ² g ⁻¹)
Flammruß 101	2	0,20	0,31	7	95	21
Printex A	2	0,10	0,30	8	41	46
Printex U	6	0,02	0,13	5	25	110
Printex 300	2	0,20	0,45	9	27	78
Ruß S 160	6	0,02	0,13	5	20	150

Tabelle 3: Eigenschaften der verwendeten Rußsorten

Die Eigenschaften der fünf Rußsorten bei Herstellung und Lagerung der Gießlösung sind in Tabelle 4 dargestellt.*) Die Gießlösung bestand aus einer konzentrierten Lösung von Uranylнитrat und Harnstoff in Wasser (500 gU/l, (NH₂)₂CO/U=2), der zunächst der Ruß (C/U = 1,5) und dann bei Temperaturen zwischen 5 und 10°C festes Hexamethylen-tetramin zugegeben wurde, bis ein pH-Wert von 5,0 - 5,5 erreicht war (1,37 g (CH₂)₆N₄/g U). Die Dispergierbarkeit der Rußsorten und ihr Entmischungsverhalten wurde qualitativ beurteilt. Die Viskositäten der Suspensionen wurden mit einem Rotationsviskosimeter bei 4°C gemessen.

*) Diese Messungen wurden in der Gruppe von Herrn Hannen durchgeführt, wofür ich mich an dieser Stelle bedanken möchte.

Die Dispergierung der Rußsorten in der Gießlösung war aufgrund ihrer schlechten Benetzbarkeit schwierig. Es entstand stets Schaum, und der Ruß neigte zur Bildung von Klumpen. Das Zusammenballen der Rußteilchen könnte zwar durch Zusatz von Tensiden vermieden werden, aber Tenside bewirken eine verringerte Grenzflächenspannung beim Vertropfen der Lösung in heißes Öl und würden damit die Formgebung der sphärischen Teilchen ungünstig beeinflussen. Daher mußte eine geeignete Methode zur Herstellung einer homogenen und gleichzeitig tensidfreien Rußdispersion entwickelt werden:

Zu einer Mischung aus Uranylnitrat, Harnstoff und Ruß wird zunächst nur 75% der erforderlichen Wassermenge gegeben. Diese Mischung wird drei Stunden bei 40 - 50°C gerührt. Erst dann werden die letzten 25% der erforderlichen Wassermenge zugemischt.

Lagerzeit/ Tage bei -18°C	Viskosität bei +4°C/mPa.s					
	ohne Ruß	Flammruß 101	Printex A	Printex U	Printex 300	Ruß S 160
0	26,9	36,6	35,0	41,6	33,3	51,3
84	27,3	39,1	41,2	40,1	34,0	46,1
120	36,6	49,7	49,7	55,9	41,8	56,0
Dispergier- barkeit	-	gut	gut	gut	gut	schlecht
Ent- mischung	-	gering	stark	stark	mittel	sehr gering

Tabelle 4: Einfluß verschiedener Rußsorten auf die Gießlösung

Der beim Rühren entstandene Schaum muß vollständig entfernt werden, da der Schaum das Einrühren des festen Hexamethylentetramins erschwert und da Luftblasen in der Lösung unerwünschte Poren in den Kernen verursachen würden.

Deshalb wird die Suspension vor der Zugabe des Hexamethylentetramins im Vakuum entgast. Die dazu verwendete Apparatur (Abb. 14) besteht aus einer Vakuumkammer mit Durchführungen für Kühlwasser, Vakuum und Schutzgas in der Bodenplatte. Beim Evakuieren der gekühlten Suspension muß darauf geachtet werden, daß die stark schäumende Flüssigkeit nicht überläuft. Das kann durch häufiges Belüften mit Stickstoff vermieden werden. Diese Behandlung wird so lange fortgesetzt, bis bei einem Druck von etwa 1,3 kPa kein Schaum mehr sichtbar ist.

In die luftfreie Suspension wird festes Hexamethylentetramin in kleinen Portionen eingerührt. Die gießfertige Lösung ist stabil und kann über Nacht (15 bis 17 Stunden) bei -5°C ohne Viskositätsveränderung aufbewahrt werden.

Da die Spritzdüsen eine sehr enge Austrittsöffnung haben (0,4 mm), hat sich zur Vermeidung einer Verstopfung der Düse eine Filtration der Lösung vor dem Verspritzen als sehr zweckmäßig erwiesen.

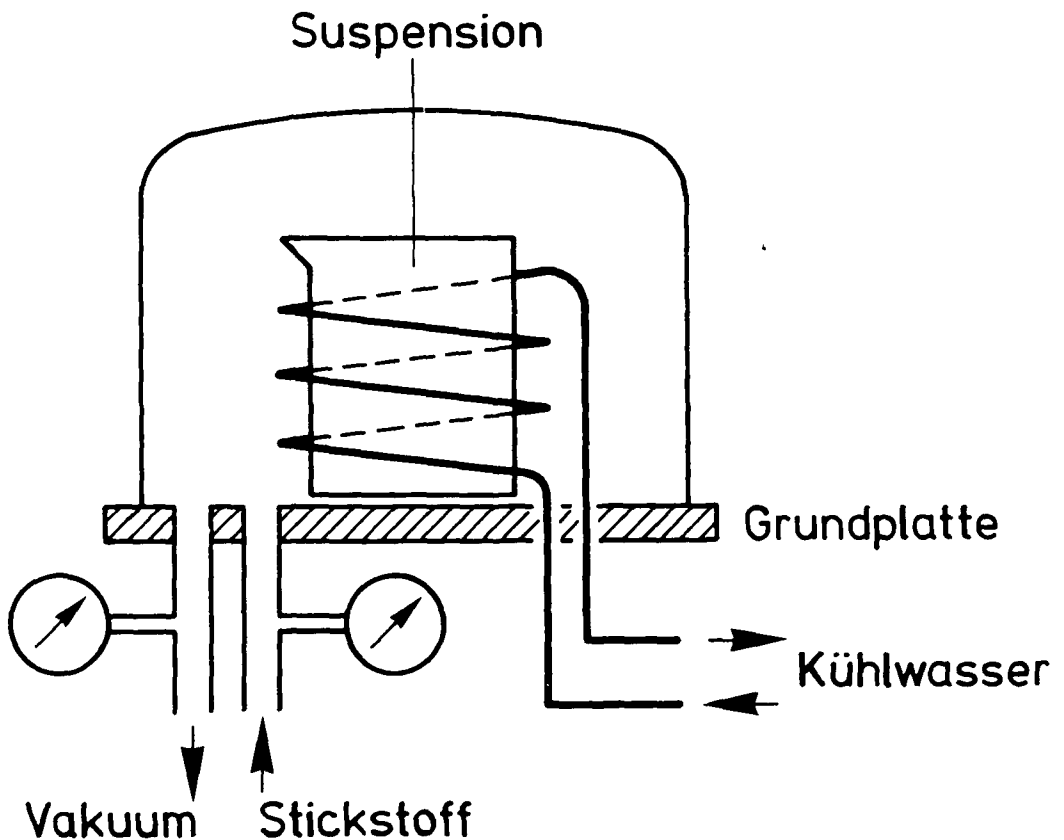


Abb. 14: Apparatur zum Entgasen der rußhaltigen Suspension

Für Kerne mit etwa 50% U(C,0)-Phase hatte die Gießlösung folgende Zusammensetzung:

- 1000 g $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$
- 240 g $(NH_2)_2CO$
- 500 ml H_2O
- 36 g Ruß
- 650 g $(CH_2)_6N_4$

Nach der Zugabe des Hexamethylentetramins beträgt die Urankonzentration der fertigen Gießlösung etwa 300 g U/l. Die Möglichkeit einer Langzeitlagerung der gießfertigen Lösung bei $-18^{\circ}C$ (vgl. Tabelle 4) ist sehr bemerkenswert. Das bedeutet, daß Lösungen auf Vorrat hergestellt werden können, und daß bei Störungen an der Gießanlage die Lösung eingefroren werden kann, bis die Störung behoben ist. Als Ergebnis der Erprobung der fünf in Tabelle 3 aufgeführten Rußsorten ist festzustellen, daß "Flammruß 101" (Degussa) das beste Verhalten gezeigt hat. Da sich dieser Ruß auch bei den weiteren Verfahrensschritten der Herstellung carbidhaltiger UO_2 -Kerne gut bewährt hat, wurden alle nachfolgend beschriebenen Versuche unter ausschließlicher Verwendung dieser Rußsorte durchgeführt.

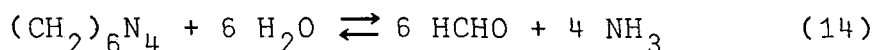
4.1.2 Einfluß von Ruß auf die Kinetik der Verfestigungsreaktion

Die rußhaltige Gießlösung, deren Herstellung im vorigen Abschnitt beschrieben wurde, läßt sich in bekannter Weise durch Eintropfen in heißes Öl ($90 - 95^{\circ}C$) zu kugelförmigen Teilchen verfestigen. Bei kleinen Tropfen (Durchmesser etwa $600_{\mu m}$, nach der Sinterung etwa $200_{\mu m}$) können alle Waschschrirte und die Trocknung in gleicher Weise erfolgen, wie bei der Herstellung von hochdichten UO_2 -Kernen. Dagegen ist bei der Herstellung carbidhaltiger UO_2 -Kerne mit größeren Durchmessern eine längere Verweilzeit im heißen Öl erforderlich. Solche Kerne mit Durchmessern bis etwa $600_{\mu m}$ können bei der Einführung von niedrig angereicherten Brennstoffzyklen Bedeutung bekommen.

Das in dieser Arbeit verwendete Fließschema für die Herstellung carbidhaltiger UO_2 -Kerne ist in Abb. 15 dargestellt.

Keramografische Schliffe der ersten aus einer Gießlösung mit $C/U = 1,5$ hergestellten Kerne mit etwa 50 Mol% Carbidanteil und 400, μ m Enddurchmesser zeigen charakteristische konzentrische Risse (Abb. 16). Da derartige Risse bei der Herstellung von reinen UO_2 -Kernen ohne Rußzusatz zur Gießlösung bei gleichem Enddurchmesser nicht beobachtet werden, muß ein Einfluß des Rußes auf die Verfestigungsreaktion angenommen werden. Es wurde daher an Gießlösungen mit und ohne Rußzusatz die Viskosität als Funktion der Zeit und Temperatur gemessen. Der Rußanteil entsprach dabei stets einem Atomverhältnis von $C/U = 1,5$. Einige Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 17 in Form von Isochronen dargestellt: die gemessene Viskosität ist für gleiche Standzeit gegen die Temperatur aufgetragen. Die Kurven zeigen deutlich, daß der Rußzusatz die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzt. Diese Hemmung der Verfestigungsreaktion ist auch abhängig von der verwendeten Rußsorte.

Es wurde vermutet, daß der Ruß einen Teil des bei der hydrolytischen Zersetzung des Hexamethylentetramins nach der Gleichung



gebildeten Ammoniaks durch Adsorption an freien Oberflächen bindet und so die Verfestigungsreaktion hemmt.

In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung steht die Beobachtung der nahezu gleich großen Viskosität von Gießlösungen mit und ohne Rußzusatz bei Temperaturen unterhalb $15^\circ C$, d.h. vor Einsetzen der Verfestigungsreaktion. Es ist bemerkenswert, daß die hemmende Wirkung von Ruß S 160 (Degussa) auf die Verfestigungsreaktion geringer ist, als die von Flammruß-101 (Degussa), obwohl der erst genannte Ruß eine größere spezifische Oberfläche besitzt (vgl. Tabelle 3).

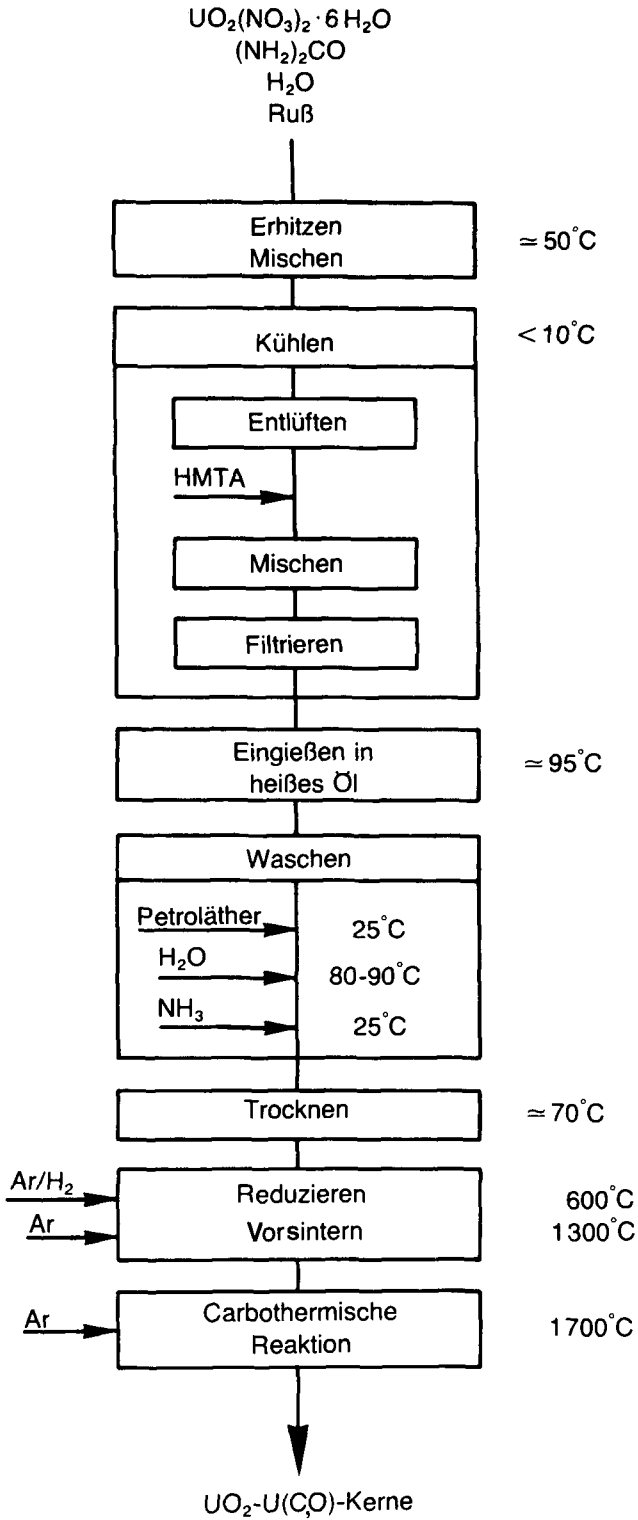


Abb. 15: Blockfließbild für die Herstellung von $UO_2-U(C,O)$ -Kernen nach dem H-Verfahren

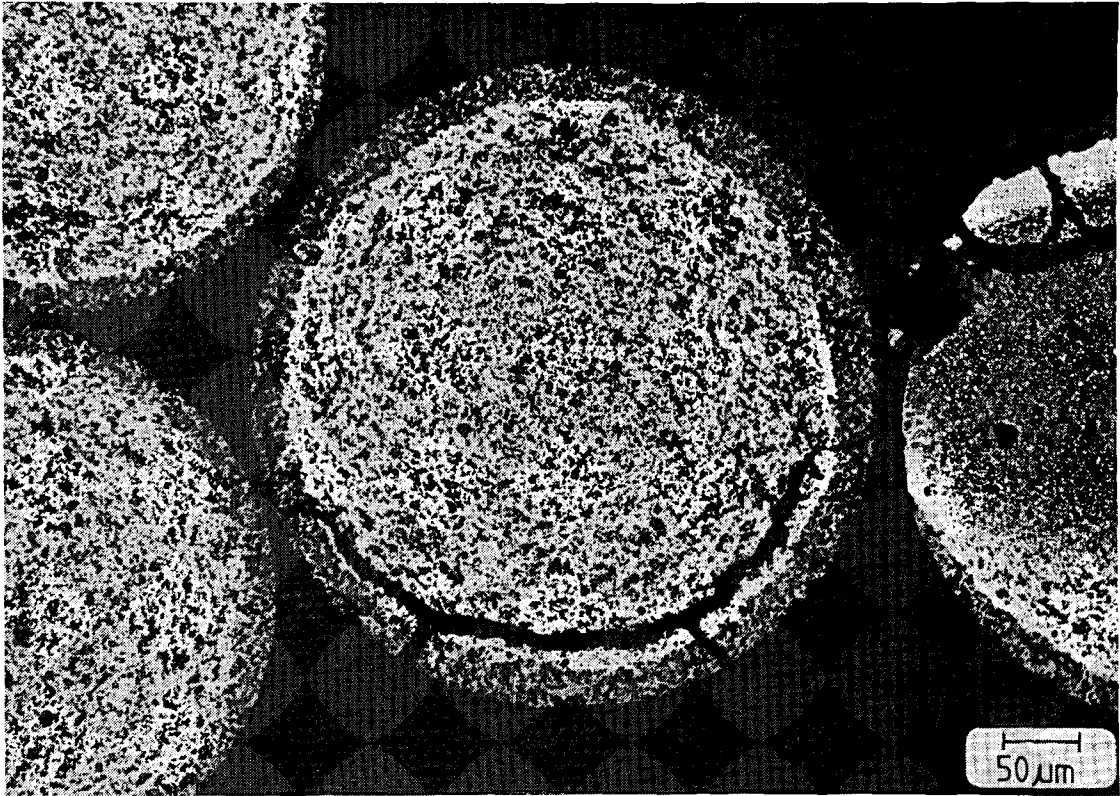


Abb. 16: Keramografischer Schliff von carbidhaltigen Uranoxidkernen (etwa 50 Mol% Carbid, Durchmesser 400, μm)

Diese Beobachtung kann damit erklärt werden, daß sich der Ruß S 160 in der Lösung zusammenballt, was zu einer Verringerung der freien Oberfläche führt.

Schliffbilder von luftgetrockneten Kernen, die mit Ruß S 160 hergestellt wurden, zeigen demgemäß auch eine gröbere Kohlenstoff-Verteilung als bei der Verwendung vom Flammruß-101.

Um den beschriebenen Mechanismus der hemmenden Wirkung von Rußzusätzen auf die Verfestigung der Gießlösung experimentell zu bestätigen, wurde versucht, das Adsorptionsvermögen des Rußes durch eine Beladung mit Ammoniak zu verringern. Es wurde 23 Stunden lang feuchtes Ammoniakgas durch eine Säule mit einer Schüttung von Flammruß-101 geleitet.

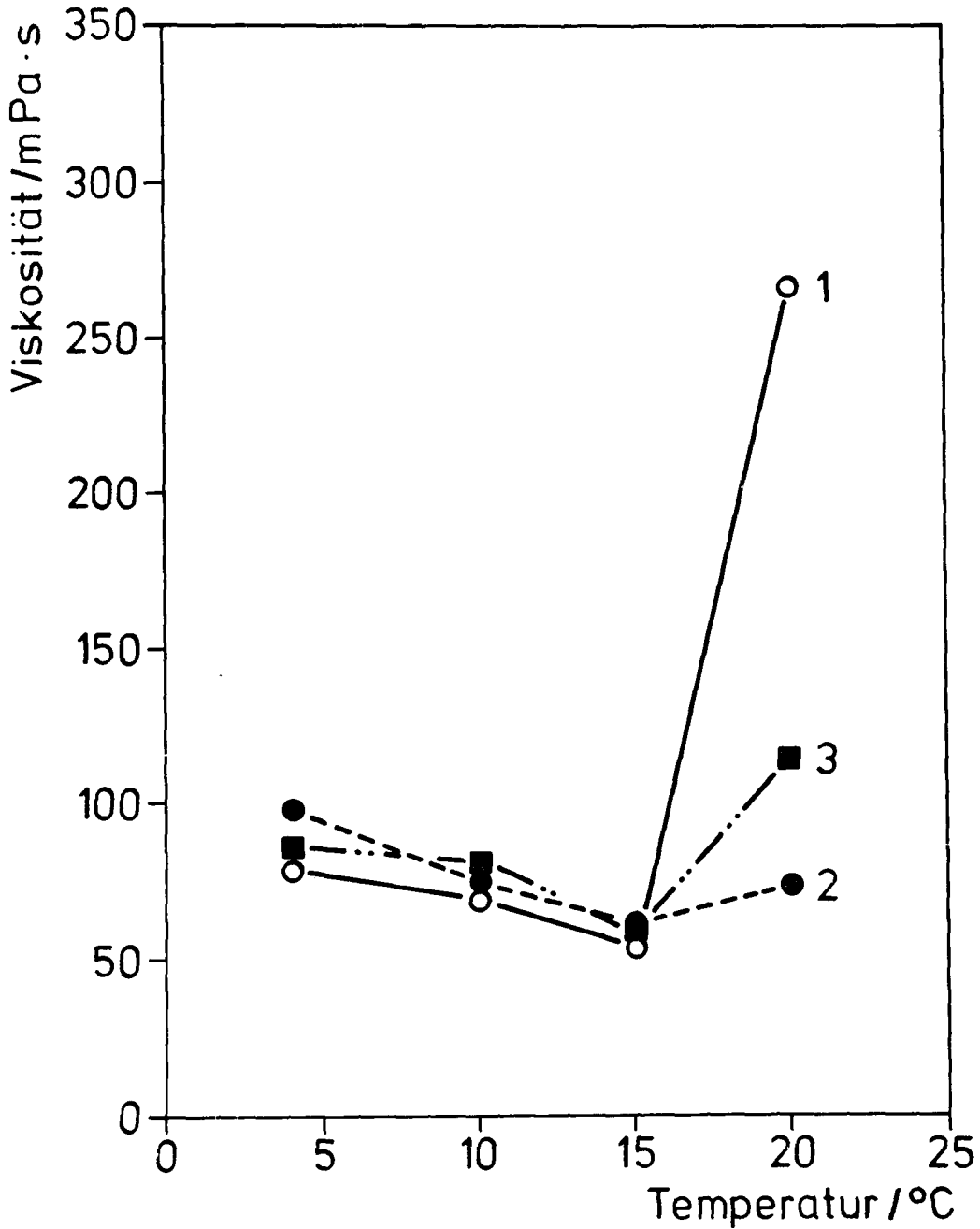


Abb. 17: Viskositätsisochronen als Funktion der Temperatur: Einfluß von Rußzusätzen auf die Verfestigungskinetik (Standzeit: 1 Stunde)
(1) ohne Rußzusatz
(2) mit Flammruß-101
(3) mit Ruß S 160

Eine weitere Methode der Desaktivierung freier Oberflächen des Rußes bestand in der Behandlung mit einer Lösung von Metylenblau in Aceton. Nach einer Stunde Rühren bei 30 - 40°C wurde der Ruß von der Farbstofflösung abfiltriert, mehrfach mit Aceton gewaschen und bei 60°C getrocknet.

Viskositätsmessungen an Gießlösungen, die unter Verwendung der desaktivierten Ruße hergestellt waren, zeigten tatsächlich, daß die hemmende Wirkung des Rußzusatzes durch die Vorbehandlung weitgehend aufgehoben wird (Abb. 18).

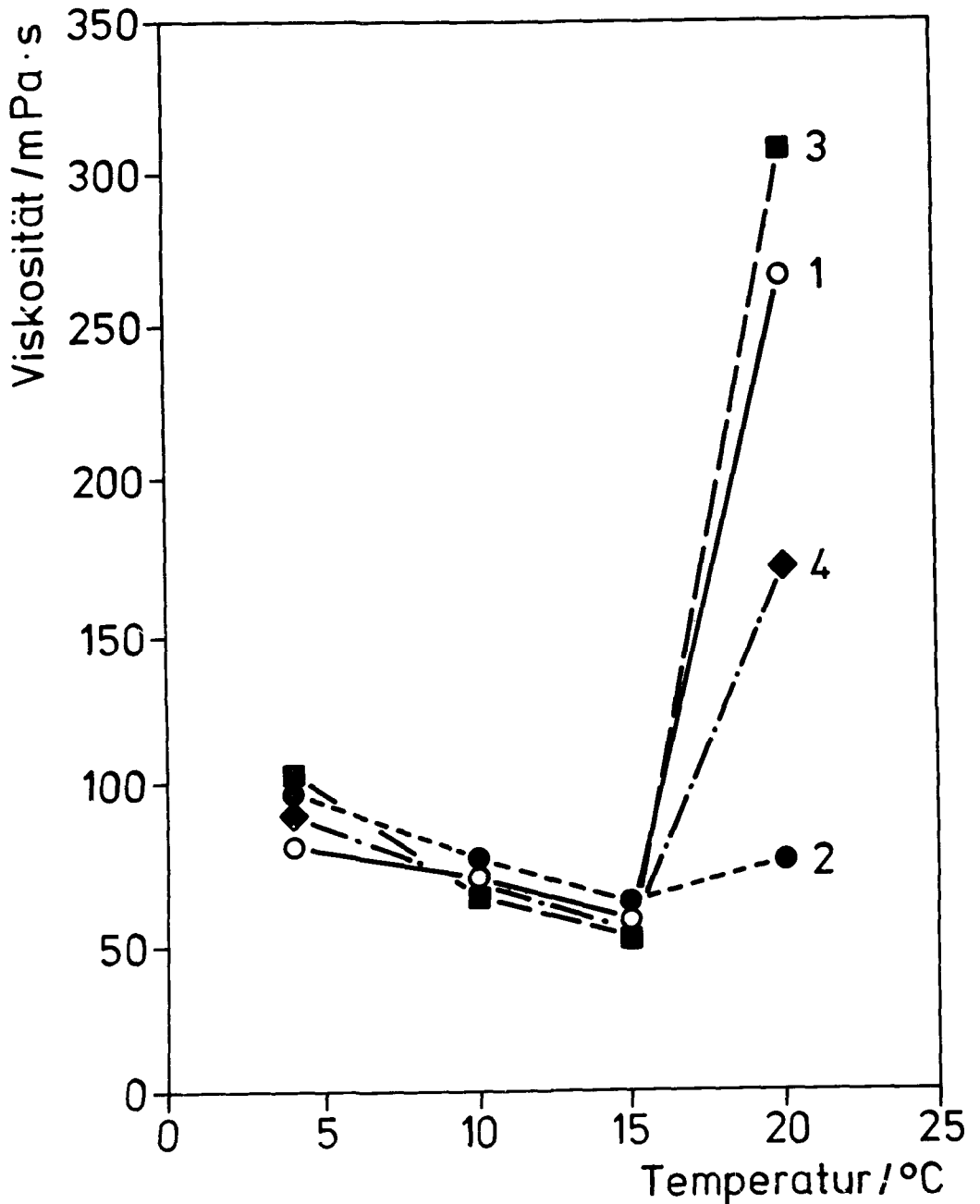


Abb. 18: Viskositätsisochronen von Gießlösungen mit und ohne desaktivierte Rußzusätze (Standzeit: 1 Stunde)
(1) ohne Rußzusatz
(2) mit Flammruß-101
(3) mit Flammruß-101, desaktiviert mit NH_3
(4) mit Flammruß-101, desaktiviert mit Methylblau

Da die hier beschriebene Desaktivierung freier Oberflächen des eingesetzten Rußes ein zusätzlicher Verfahrensschritt wäre, wird schon aus diesem Grunde eine Verlängerung der Verweilzeit im heißen Öl vorzuziehen sein. Für Kerne mit einem Enddurchmesser (nach der Glühung bei 1700°C) von etwa $400\text{ }\mu\text{m}$ betrug die Nachreaktionszeit in heißem Siliconöl bei 80°C etwa 25 min. Während dieser Nachbehandlung wurde eine starke Blasenbildung beobachtet, die wahrscheinlich durch eine weitere Hexamethylentetramin-Zersetzung bedingt ist.

Bei hinreichend kleinen Tropfendurchmessern, wie sie für Abbrandpartikeln benötigt werden (Enddurchmesser $d < 300\text{ }\mu\text{m}$), ist allerdings eine verlängerte Verweilzeit im heißen Öl nicht erforderlich, weil die kleinen Tropfen hinreichend langsam in dem verwendeten Siliconöl absinken und dabei vollständig reagieren. Das benutzte Siliconöl (Wacker Ar 200) besitzt bei 20°C eine Viskosität von $0,257\text{ Pa}\cdot\text{s}$ und bei 95°C eine Viskosität von $0,043\text{ Pa}\cdot\text{s}$.

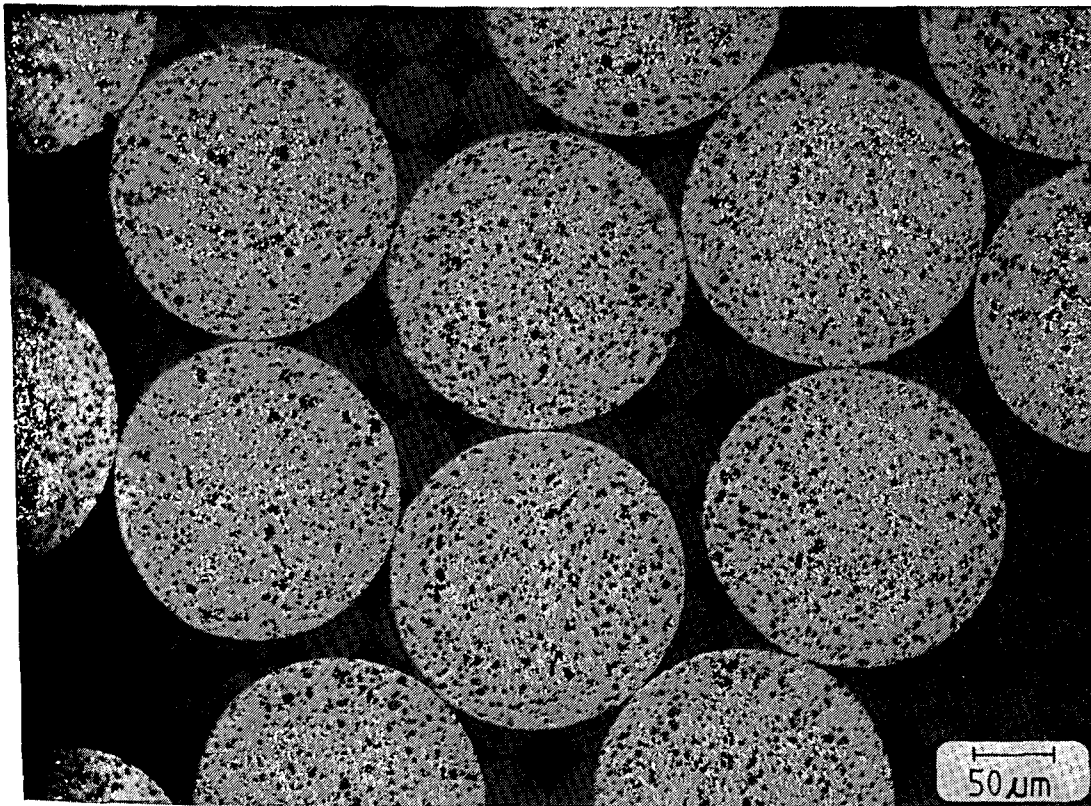


Abb. 19: Schliffbild von hochangereicherten carbidhaltigen UO_2 -Kernen (Anreicherung 89,9% U-235, Durchmesser $200\text{ }\mu\text{m}$, $\text{C}/\text{U}=0,067$ und $0/\text{U}=1,88$)

Als Beispiel zeigt Abb. 19 Schliffe von hochangereicher-
ten Abbrandkernen (89,9 U-235, Durchmesser 200,um,
O/U=1,88 und C/U=0,067), die ohne verlängerte Verweilzeit
im heißen Öl hergestellt wurden.

4.2 Die Wärmebehandlung kohlenstoffhaltiger Uranoxidkerne

Die thermische Behandlung besteht grundsätzlich aus fol-
genden Schritten:

- Entgasung,
- Reduktion,
- Vorsinterung,
- Carbothermische Reaktion.

Im Prinzip könnte die gesamte Wärmebehandlung in einem
einzigem Hochtemperaturofen durchgeführt werden. Bei der
Entgasungsphase im Temperaturbereich von 120 bis 350°C
werden die in den getrockneten Kernen noch vorhandenen
flüchtigen Bestandteile, wie Wasser und Ammoniak, abge-
geben. Wegen der noch sehr großen Empfindlichkeit der
getrockneten Kerne muß diese Behandlung sehr vorsichtig
durchgeführt werden, denn eine zu heftige Abgabe dieser
flüchtigen Bestandteile könnte zu einer unerwünschten
Rißbildung führen. Die Reduktion des zurückbleibenden UO_3
zu UO_2 erfolgt zwischen 400 und 600°C unter strömendem
Gas (Ar/4% H_2).

Da die maximal erreichbare Temperatur des verfügbaren
programmgesteuerten Rohrofens bei 1300°C liegt, also zu
niedrig für die Durchführung der carbothermischen Re-
duktion, mußten die entgasten und reduzierten Kerne in
einem zweiten Ofen bei 1700°C weiter geglüht werden. Um
eine Oxydation der Kerne während der Ofenent- und -bela-
dung zu vermeiden, wurde ein Vorsinterungsschritt bei
1300°C eingeschaltet, um ein Kornwachstum des UO_2 zu er-
reichen. Die Unterbrechung der Wärmebehandlung ist zwar
nicht zweckmäßig, war aber in unserem Fall unvermeidbar,
da in dem benutzten Hochtemperaturofen die Temperatur-

regelung erst oberhalb der Reduktionstemperatur (600°C) hinreichend genau eingestellt werden konnte. Die carbothermische Reaktion erfolgte bei etwa 1700°C , wie es im Abschnitt 4.2.2 beschrieben wird.

4.2.1 Temperatur/Zeit-Programme für die Entgasung, Vorsinterung und für die carbothermische Reaktion

Die luftgetrockneten Teilchen wurden in den im Abschnitt 3.2 beschriebenen Öfen geglüht. Die dazu untersuchten Temperatur/Zeit-Programme sind in der folgenden Abbildung dargestellt (Abb. 20).

Mit den Glühprogrammen A bis D wurde der Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit während der Entgasung, der Einfluß der unterbrochenen Glühung auf das Endprodukt und schließlich die Bedingungen untersucht, die bei der carbothermischen Reduktion angewendet werden können. Es zeigte sich, daß während der Entgasung der Kerne eine Aufheizgeschwindigkeit von $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ebenso ohne Schädigung der Kerne verwendet werden kann, wie eine Unterbrechung der Glühung nach einem Vorsinterungsschritt bei 1300°C . Anhand dieser Ergebnisse entstanden die Glühprogramme E, F und G, die schließlich für die weiteren Untersuchungen auf dem Gebiet der carbothermischen Reduktion verwendet wurden. Die Entgasung und die Reduktion (bei 600°C) erfolgte entweder unter einer strömenden $\text{Ar}/4\% \text{H}_2$ -Mischung ($2,5 \text{ l}/\text{min}$) oder unter einer strömenden Ar -Atmosphäre (Strömgeschwindigkeit $1,8 \text{ l}/\text{min}$). Danach wurde die Glühung bis 1300°C nur unter strömendem Argon weitergeführt. Die Chargengrößen waren bei der Vorsinterung und bei der carbothermischen Reduktion maximal 60 g getrocknete bzw. 10 g vorge-sinterte Kerne. Die Überlegungen, die zu den angegebenen Versuchsbedingungen führten, sollen genauer erläutert werden. Durch Verarbeitung von $0,167 \text{ Mol}$ Uranylнитрат werden nach dem H-Verfahren etwa 60 g getrocknete UO_3 -Kerne erzeugt. Das ursprüngliche Atomverhältnis der Ausgangslösung beträgt in diesem Fall $\text{C}/\text{U}=1,5$. Die U-Reduktion mit H_2 erfolgt bei 600°C nach folgenden Gleichungen:

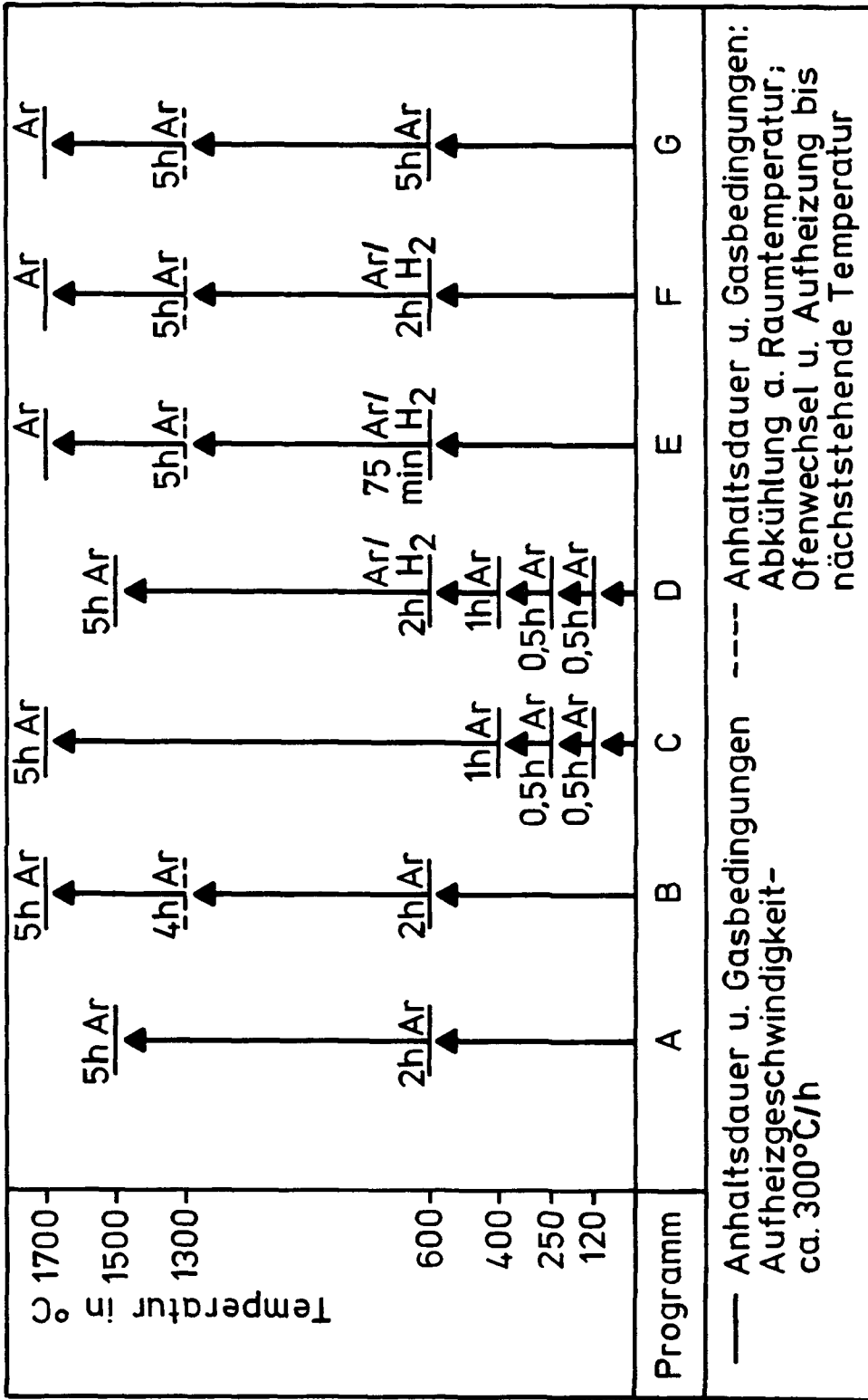
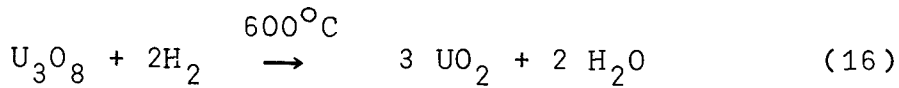
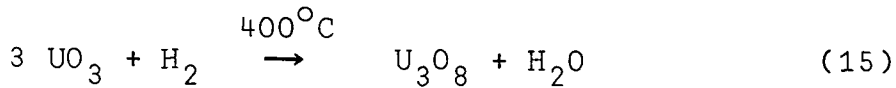


Abb. 20: Temperatur/Zeit-Programme für die Wärmebehandlung kohlenstoffhaltiger UO₂-Kerne



Durch Anwendung der idealen Gasgleichung ist es nun möglich, das nötige H_2 -Volumen bei Raumtemperatur (300°K) und Normaldruck (etwa 100 kPa) zu berechnen. Es beträgt ungefähr 4 l. Da das verwendete Ar/ H_2 -Gasgemisch 4% H_2 enthält, werden mindestens 100 l Gasmischung nötig sein, um eine vollständige Reduktion zu erreichen. Um einen Kohlenstoffverlust durch Reduktion von überstöchiometrischem UO_{2+y} zu vermeiden, ist es zweckmäßig, mit einem H_2 -Überschuß zu arbeiten. Die in dieser Arbeit beschriebenen Temperatur/Zeit-Programme (Programme E und F, Abb. 20) wurden mit einem großen Gas-Überschuß durchgeführt, d.h. etwa 180 l Ar/ H_2 -Gasmischung, weil die Probe nicht den gesamten Rohrquerschnitt ausfüllt und deshalb ein Teil des Wasserstoffes nicht mit den Kernen reagiert. Für die benutzten Tiegeldimensionen wird bei einem Gasdurchfluß von 2,5 l/min die Probe kontinuierlich alle drei Sekunden einer frischen Gasmischung ausgesetzt. Die gesamte Reduktionsdauer würde für die beschriebenen Bedingungen ungefähr 75 Minuten betragen. Für andere Probenmengen kann die Reaktionszeit dementsprechend angepaßt werden.

Der Ar-Durchfluß wurde nicht genau festgelegt, da für die Glühprogramme E und G (Abb. 20) das Argon praktisch nur als Schutzgas verwendet wird. Bei einem Gasdurchfluß von 1,8 l/min wird die Probe kontinuierlich alle vier Sekunden einer frischen Argonatmosphäre ausgesetzt. Glühprogramm G wurde ausschließlich durchgeführt, um festzustellen, welcher Kohlenstoffverlust auftritt, wenn das aus UO_3 primär entstandene U_3O_8 nur mit Kohlenstoff reduziert wird. Deswegen wurde in diesem Fall bewußt auf eine Reduktion der Kerne mit Wasserstoff verzichtet.

4.2.2 Die carbothermische Reduktion

4.2.2.1 Reaktionsablauf und Kernzusammensetzung

Die Hochtemperaturbehandlung der vorgesinterten Kerne wurde in carburierten Ta-Röhrchen unter strömendem Argon (5 l/min) bei 1700°C durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.2.2). Vor Beginn dieser Behandlung wurde die Apparatur bei 400°C und etwa 1,33 Pa 30 min lang evakuiert. Bei jedem Glühvorgang wurden 10 g vorgesinterte Kerne behandelt. Die Versuchsbedingungen wurden unter Berücksichtigung der in den Kernen vorhandenen C-Menge, des CO-Gleichgewichtsdruckes und des Ofenvolumens abgeschätzt.

Wie in Abschnitt 2.2 erwähnt, kann bei genauer Einstellung des Kohlenstoffgehaltes der Ausgangslösung ein definierter Sauerstoffanteil in den carbidischen Kernen erhalten werden.

Für eine reproduzierbare Einstellung des Kohlenstoff- und Sauerstoffgehaltes der Kerne ist es wichtig, Kohlenstoffverluste entweder auszuschließen oder wenigstens quantitativ kontrollieren zu können. Aus diesem Grunde wurden die C- und U-Gehalte von allen geglühten Proben bestimmt und anhand dieser Werte die Zusammensetzung der erhaltenen Kerne in das ternäre Phasendiagramm Uran-Kohlenstoff-Sauerstoff eingezeichnet. Um das Verständnis zu erleichtern, wurde in Abb. 21 nur die UO_{2-y} -C-Phasengrenze des U-C-O-Phasendiagramms eingezeichnet. Der Schnittpunkt zwischen der CO-Abgabegeraden und der UO_{2-y} -C-Phasengrenze ergibt das C/U-Verhältnis der Kerne nach der carbothermischen Reduktion sowie das ursprüngliche C/U-Verhältnis der Ausgangslösung und damit der reduzierten Kerne, vorausgesetzt, daß bei der Reduktion kein Kohlenstoffverlust eingetreten ist.

Zur graphischen Bestimmung des C/U-Atomverhältnisses kann das Prinzip des Hebelarmes angewendet werden. Für das UO_{2-y} -C-System wird dieses Prinzip durch folgende Gleichung ausgedrückt:

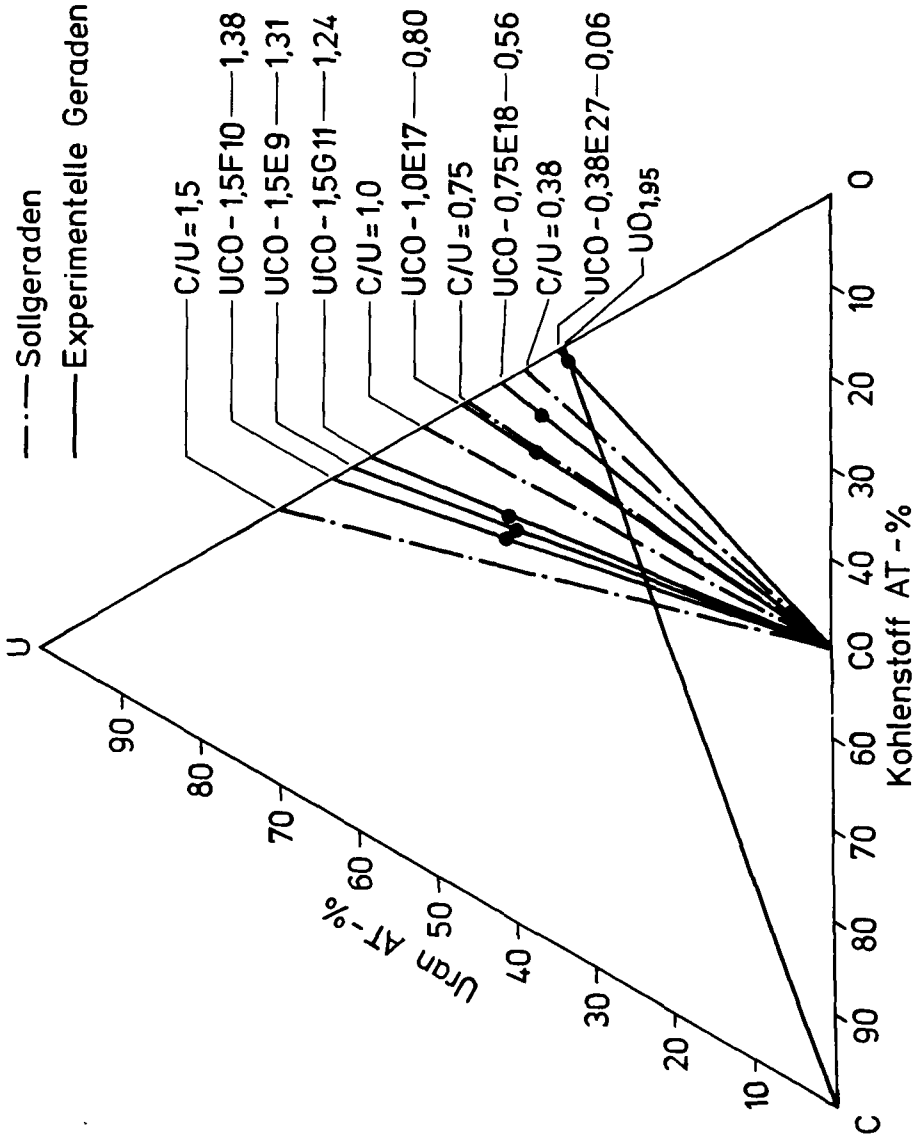


Abb. 21: Bestimmung des C/U-Atomverhältnisses nach der Reduktion mit H₂ und der Vorsinterung (das graphisch bestimmte C/U-Verhältnis ist jeweils nach der Probenbezeichnung angegeben)

$$\frac{C}{U} = \frac{(3-y)Lc}{L-Lc} \quad (17)$$

mit:

L = Länge der UO_{2-y} -C-Phasengrenze,

Lc = Länge auf der Geraden C - UO_{2-y} von UO_{2-y} bis zum Schnittpunkt mit der CO-Abgabegerade,

(3-y) = Anzahl der Atome in einer Formeleinheit UO_{2-y} .

Die Zusammensetzung des UO_{2-y} wurde experimentell an einer Probe bestimmt, die ausschließlich unter Argon bei $1300^{\circ}C$ reduziert wurde und kein UC_2 enthielt. Anhand des Ergebnisses der chemischen Analyse konnte die Zusammensetzung dieser Probe in das ternäre Phasendiagramm eingezeichnet werden. Dieser Punkt wurde dann mit dem 100% C-Punkt durch eine Gerade verbunden. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der U-O-Dreieckseite ergibt die Zusammensetzung $UO_{1,95}$.

Mit der beschriebenen graphischen Methode konnte nachgewiesen werden, daß alle bei $600^{\circ}C$ reduzierten und bei $1700^{\circ}C$ unter Argon gesinterten Proben einen Kohlenstoffverlust aufweisen.

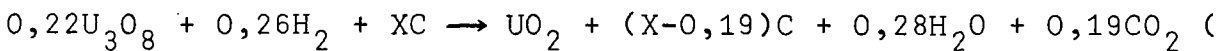
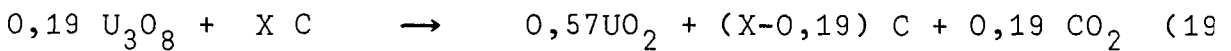
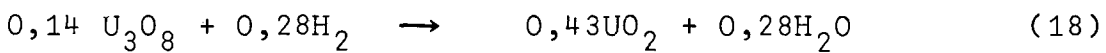
Die gemessenen Kohlenstoffverluste sind in Tabelle 5 eingetragen.

Probe	C/U		C-Verlust $\frac{\text{Mol C}}{\text{Mol U}}$
	Ausgangslösung	Nach der Reduktion	
UCO-1,5F10	1,5	1,38	0,12
UCO-1,5E 9	1,5	1,31	0,19
UCO-1,5G11	1,5	1,24	0,26
UCO-1,0E17	1,0	0,80	0,20
UCO-0,75E18	0,75	0,56	0,19

Tabelle 5: Kohlenstoffverlust während der U-Reduktion mit H_2 und der Vorsinterung

Es ist bemerkenswert, daß drei der nach dem H-Verfahren hergestellten Proben (UCO-1,5E9, UCO-1,0E17 und UCO-0,75E18) praktisch denselben Kohlenstoffverlust aufweisen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß das ursprünglich in den Kernen gebildete U_3O_8 nicht nur durch H_2 , sondern teilweise durch den vorhandenen Kohlenstoff reduziert worden ist, und daß Kerne mit einem C/U-Verhältnis von $C/U=0,19$ in der Ausgangslösung nach diesen Versuchsergebnissen kein Carbid enthalten sollten.

Diese Vorstellung kann mit den folgenden chemischen Gleichungen erläutert werden:



wobei $X=C/U$ in der Ausgangslösung bedeutet.

Die Probe UCO-1,5F10 wurde unter Bedingungen gegläht, die zu einer Verminderung des Kohlenstoffverlustes führen: kleinere Kerncharge und längere Reduktionsdauer. Der geringere Kohlenstoffverlust bei dieser Kernsorte wurde mittels der chemischen Analyse bestätigt. Bei der Glühung der Probe UCO-1,5G11 wurde auf eine U-Reduktion mit H_2 verzichtet. Damit wird der erhöhte Kohlenstoffverlust erklärt, obwohl dieser Wert noch etwas geringer ist als der theoretisch zu erwartende Wert von 0,33 Mol C/Mol U.

2.2 Untersuchungen zur Kinetik der carbothermischen Reduktion

Im Abschnitt 3.3.1.4 wurde eine Methode zur kontinuierlichen Bestimmung der während der carbothermischen Reduktion abgegebenen CO-Menge beschrieben. Die verwendete Apparatur ermöglicht grundsätzlich die Bestimmung der integralen abgegebenen CO-Menge während einer bestimmten Reaktionsdauer, die als Impulszahl registriert wird und dem

abgegebenen CO-Volumen proportional ist. Anhand einer üblichen graphischen Methode kann die integrale CO-Abgabekurve in eine differentiale CO-Abgabekurve umgewandelt werden, wobei die pro Zeiteinheit gemessene Impulsrate ($\Delta I / \Delta t$), die der in der Zeiteinheit abgegebenen CO-Menge entspricht, als Funktion der Reaktionszeit aufgetragen wird.

Aus der gemessenen Impulsrate kann der im Ofen herrschende CO-Partialdruck nach folgender Methode abgeschätzt werden: Da in einer strömenden Argonatmosphäre (5 l/min) gearbeitet wurde und es sich um ein offenes System handelt, ist die Probe einem Druck von etwa 0,1 MPa (1 atm) ausgesetzt, so daß für eine konstante Temperatur gilt

$$\frac{p_{CO}}{p_{CO} + p_{Ar}} = \frac{v_{CO}}{v_{CO} + v_{Ar}} \quad (21)$$

mit:

p_i = Partialdruck des gasförmigen Komponenten,

v_i = Partialvolumina des gasförmigen Komponenten.

Da aber $p_{CO} \ll p_{Ar}$ ist und folglich $v_{CO} \ll v_{Ar}$ ist, kann die Gleichung 21 vereinfacht werden:

$$\frac{p_{CO}}{p_{Ar}} = \frac{v_{CO}}{v_{Ar}} \quad (22)$$

Dieses Druckverhältnis kann auch als Gas-Durchflußverhältnis ausgedrückt werden:

$$\frac{p_{CO}}{p_{Ar}} = \frac{\frac{v_{CO}}{t}}{\frac{v_{Ar}}{t}} \quad (23)$$

wobei:

t = Zeit bedeutet.

Das CO-Partialvolumen ist der integralen Impulszahl I proportional:

$$v_{CO} = kI \quad (24)$$

Der gesamte Argondurchfluß kann als Summe des von der Gasuhr gemessenen Gasdurchflusses Φ_G und des von der Gas-mischpumpe geförderten Gasdurchflusses Φ_P ausgedrückt werden (siehe Abb. 11):

$$\frac{v_{Ar}}{t} = \Phi_G + \Phi_P \quad (25)$$

so daß

$$\frac{p_{CO}}{p_{Ar}} = \frac{\frac{kI}{t}}{\Phi_G + \Phi_P} \quad \text{wird,} \quad (26)$$

mit:

k = Konstante,

I = Integrale Impulszahl.

Wie im Abschnitt 3.3.1 erwähnt wurde, mußte wegen der be-grenzten Titrierfähigkeit der Apparatur eine Gas-misch-pumpe eingeschaltet werden, so daß nur ein Bruchteil der integralen Impulszahl registriert wird. Die integrale Impulszahl (I) wird durch folgende Gleichung gegeben:

$$I = \frac{i(\Phi_G + \Phi_P)}{\Phi_P} \quad (27)$$

mit:

i = vom Coulometer registrierte Impulszahl.

Aus Gleichungen (26) und (27) erhält man

$$p_{CO} = \frac{ki}{\Phi_P t} p_{Ar} \quad (28)$$

Da aber p_{Ar} als konstant angenommen werden kann, ist

$$p_{CO} = \frac{K i}{t \Phi_P} \quad (\text{in MPa}) \quad (29)$$

mit:

$$K = 0,377 \times 10^{-7} \text{ MPa l/Imp.}$$

Diese Gleichung zeigt, daß der CO-Partialdruck der vom Coulometer gemessenen Impulsrate ($i/t = \text{Imp/min}$) propor-tional ist, wenn der Gasdurchfluß (Φ_P) konstant ist.

Die in Abb. 22 dargestellten Kurven zeigen den Verlauf der differentialen CO-Freisetzung während der carbothermischen Reduktion gleicher Kernmengen mit verschiedenen Ausgangs-C/U-Verhältnissen in strömender Argonatmosphäre ($\Phi_{Ar} = 5 \text{ l/min}$).

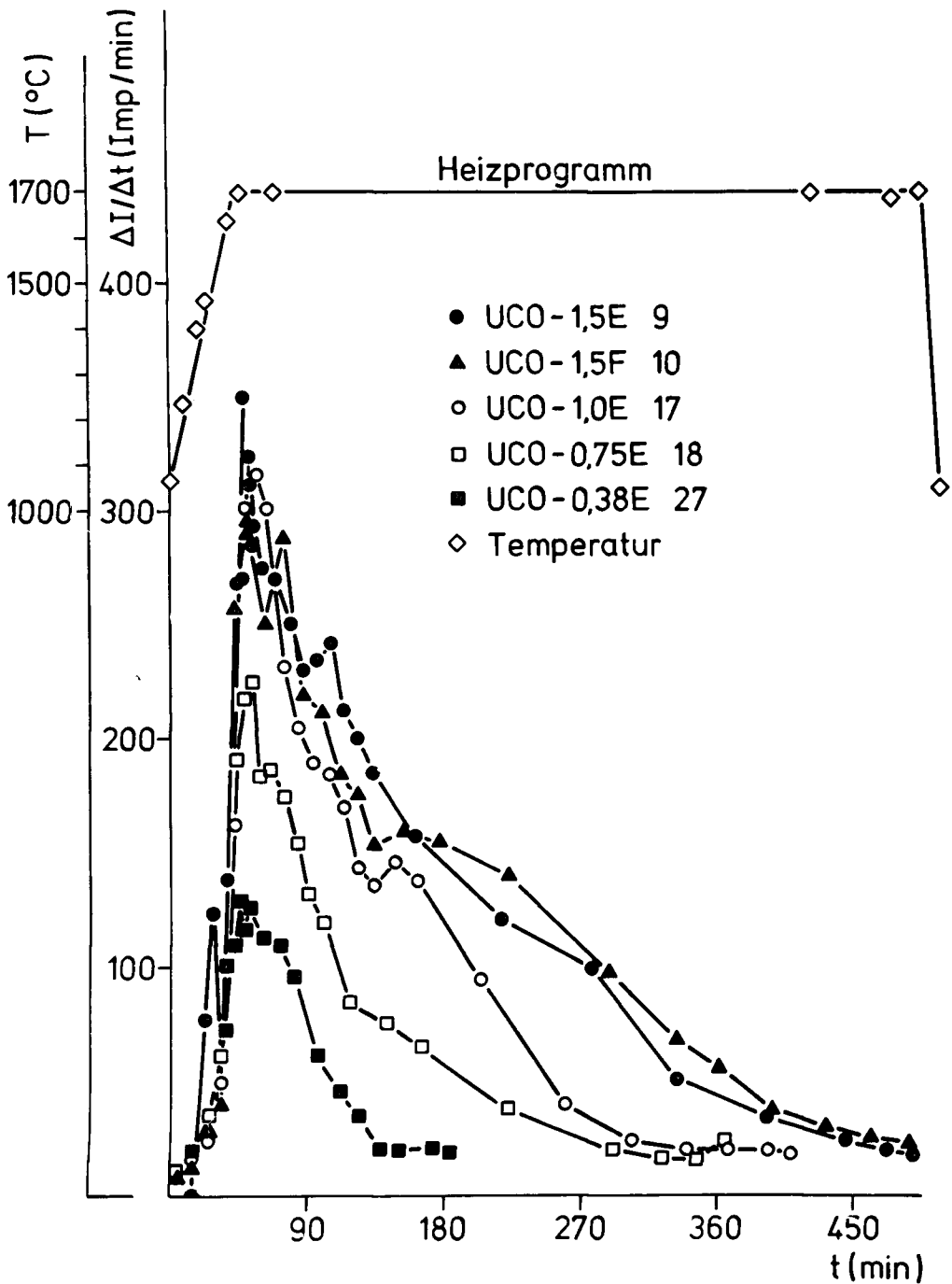


Abb. 22: Differentiale CO-Abgabekurven

Unterhalb 1600°C ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering. Sobald die Temperatur von 1700°C erreicht wird, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit stark zu und erreicht in wenigen Minuten den Höchstwert. Kurz danach nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit langsam ab, bis eine praktisch konstante CO-Abgaberate erreicht wird.

Dieses Verhalten wurde bei allen untersuchten Kernsorten beobachtet und scheint vom C/U-Verhältnis der Ausgangslösung bzw. der reduzierten Kerne und des Herstellungsverfahrens unabhängig zu sein.

Wie schon im Abschnitt 2.2 beschrieben, besitzt das UO_2 - U(C,O) -Phasengebiet nach dem Gibb'schen Phasengesetz zwei Freiheitsgrade, d.h. in diesem Fall ist der CO-Druck (p_{CO}) von der Temperatur und von der Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen Phase abhängig. Die am Ende der Reduktion beobachtete konstante CO-Abgaberate kann damit erklärt werden, daß man bei allen Versuchen die Bildung von U(C,O) -Mischkristallen mit nahezu der gleichen Zusammensetzung annimmt. Am Ende der carbothermischen Reduktion wird der in Abb. 6 dargestellte schraffierte Bereich erreicht, in dem jeder weitere Reaktionsschritt von dem im Ofen herrschenden CO-Druck behindert wird, d.h. daß für die praktische Anwendung dieser erreichte konstante CO-Druck als Reaktionsende angesehen werden kann.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Glühungen wurden jeweils so lange durchgeführt, bis eine konstante CO-Abgaberate erreicht war. Anschließend konnte in den Proben röntgenografisch kein UC_2 mehr nachgewiesen werden. Andererseits konnte bei Proben, bei denen die Reaktion vorher abgebrochen wurde, stets neben U(C,O) und UO_2 auch UC_2 nachgewiesen werden, wie es in dem Phasendiagramm der Abb. 5 für C/U-Werte < 3 zu sehen ist.

In Tabelle 6 sind die nach Gleichung 9 berechneten p_{CO} -Werte für verschiedene Proben dargestellt.

Wie schon im Abschnitt 2.2 beschrieben, wird bei den Glühversuchen ein Phasengebiet mit zwei Freiheitsgraden erreicht. In diesem Bereich ist der CO-Gleichgewichtsdruck von der Temperatur und auch von der Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen Phase abhängig.

Die Abb. 23 ist ein Ausschnitt des von Henry et al.²¹⁾ veröffentlichten U-C-O-Phasendiagramms, in dem die CO-Zersetzungsdrücke für den U(C,O)-UO₂-Phasenbereich als Isobaren eingezeichnet sind.

Probe	C/U nach der Vor-sinterung *)	P _{CO} (kPa)
UCO-1,5F12	1,49	7,3 x 10 ⁻³
UCO-1,5G13	1,43	1,3 x 10 ⁻³
UCO-xG15	1,39	2,8 x 10 ⁻³
UCO-1,5F10	1,38	2,9 x 10 ⁻³
UCO-xF14	1,34	3,7 x 10 ⁻³
UCO-1,5E9	1,31	1,6 x 10 ⁻³
UCO-1,5G11	1,24	4,0 x 10 ⁻³
UCO-1,1F16	0,87	3,8 x 10 ⁻³
UCO-1,0E17	0,80	1,2 x 10 ⁻³
UCO-0,75E18	0,56	0,62 x 10 ⁻³
UCO-0,70F19	0,44	2,5 x 10 ⁻³
UCO-0,30F28	0,10	1,1 x 10 ⁻³
UCO-0,38E27	0,06	0,15 x 10 ⁻³

Tabelle 6: Bei Reaktionsende im Ofen herrschender CO-Partialdruck

*) C/U wurde graphisch bestimmt
(siehe Abschnitt 4.2.2.1)

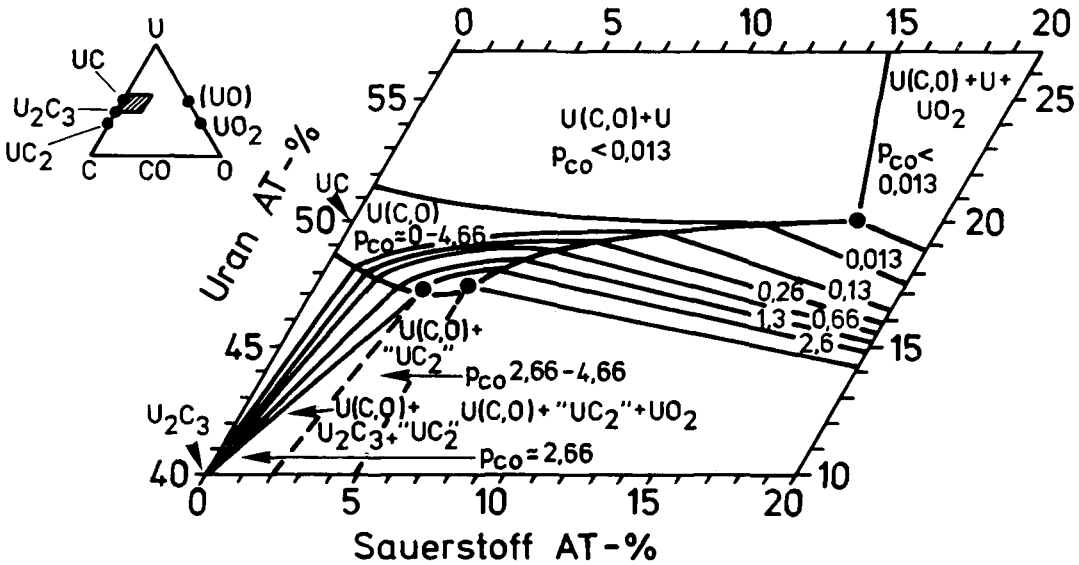


Abb. 23: CO-Zersetzungsdriicke im U-C-O-System bei 1700°C (~ 2000°K), nach Henry et al.(21) (p_{CO} in kPa)

Die Isobaren verbinden gleiche Mischkristall-Zusammensetzungen und konvergieren auf einen Punkt, der dem reinen UO_2 entspricht, der jedoch in dieses Diagramm nicht eingezeichnet werden kann. Der CO-Gleichgewichtsdruck beträgt etwa 4,66 kPa (35 Torr) in der Nähe der $U(C,O)+UC_2+UO_2/UO_2+U(C,O)$ -Phasengrenze^{*}), und etwa $1,33 \times 10^{-3}$ kPa (0,01 Torr) in der Nähe der $U(C,O)+UO_2/U(C,O)+UO_2+U$ -Phasengrenze.

Die in der Tabelle 6 dargestellten CO-Partialdrücke entsprechen nicht den CO-Gleichgewichtsdrucken, da in strömendem Gas gearbeitet wurde.

Abb. 24 entspricht einer vereinfachten Darstellung des $UO_2-U(C,O)$ -Phasengebietes, in dem auch die carbothermische

*) " UC_2 " = sauerstoffhaltiges UC_2

Reaktionsordinate für eine Ausgangsmischung mit einem C/U-Atomverhältnis von 1,5 eingezeichnet wurde. Die Punkte A und B entsprechen unterschiedlichen Mischkristall-Zusammensetzungen, so daß abhängig von dem Punkt, an dem die Reaktion unterbrochen wird, unterschiedliche Mischkristall-Zusammensetzungen erhalten werden, die dann auch unterschiedliche CO-Gleichgewichtsdrücke bedingen.

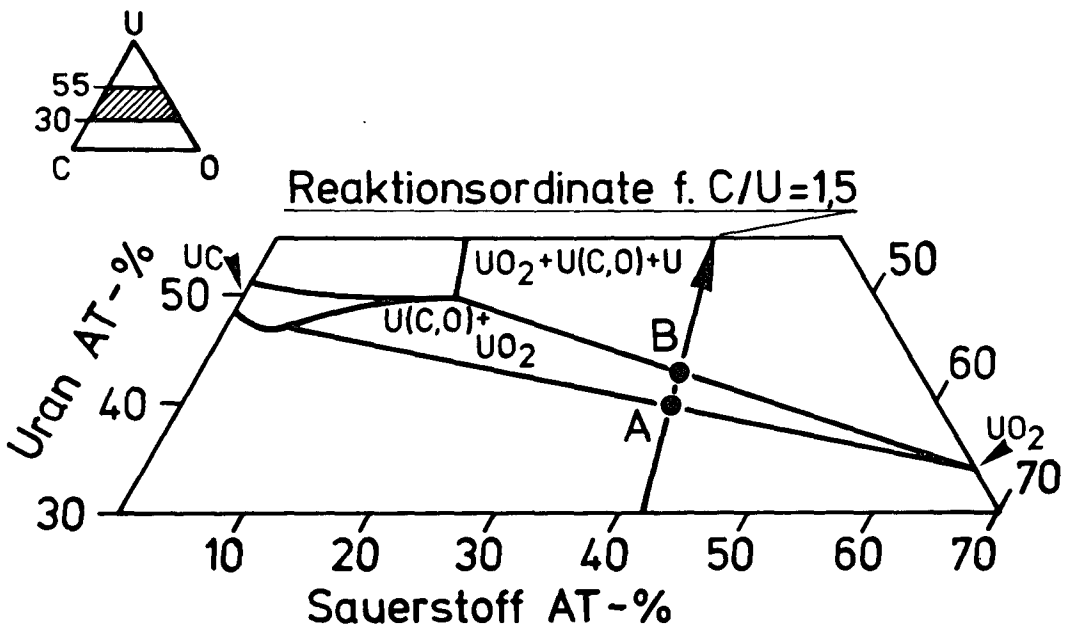


Abb. 24: Das U(C,0)+UO₂-Phasengebiet mit Reaktionsordinate für eine Ausgangsmischung mit C/U = 1,5.

Anhand dieser Bemerkungen ist anzunehmen, daß den in Tabelle 6 angegebenen unterschiedlichen CO-Partialdrücken auch unterschiedliche Mischkristall-Zusammensetzungen der Endprodukte zugrunde liegen.

Beim Vergleich aller Glühversuche fällt auf, daß die erforderliche Glühdauer, um den UO₂-U(C,0)-Phasenbereich zu erreichen, vom C/U-Verhältnis in der Ausgangslösung abhängig ist.

Abb. 25 zeigt diese Abhängigkeit für alle untersuchten Proben. Die Zeitabstände entsprechen den gemessenen Zeiten von dem Zeitpunkt an, wenn die Temperatur von 1700°C erreicht war bis zum Beginn der konstanten CO-Abgaberate.

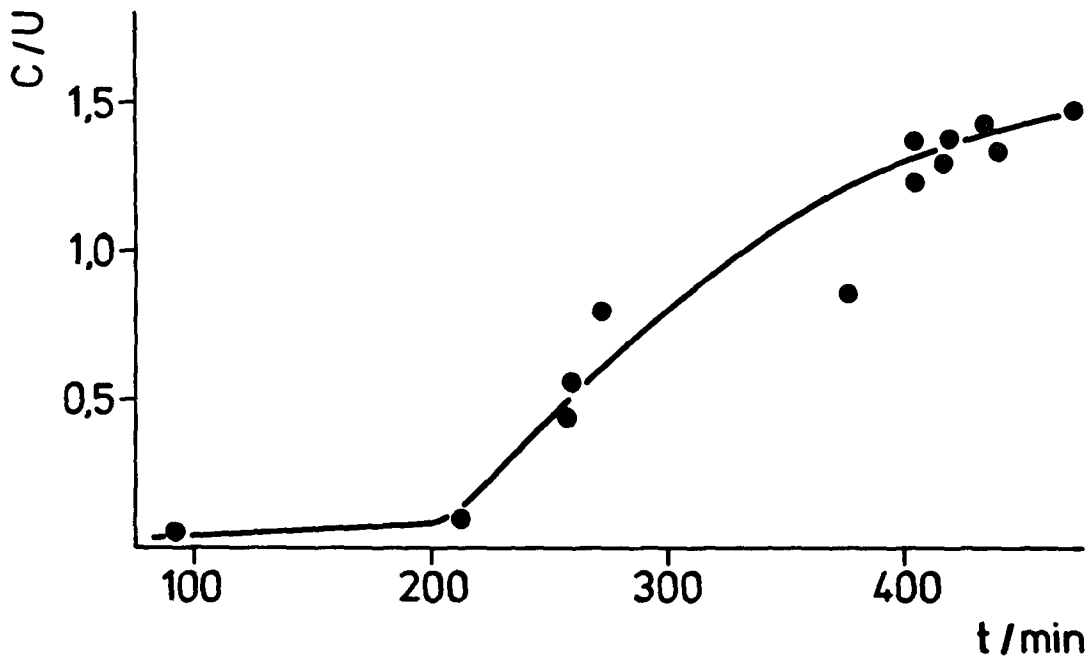


Abb. 25: Abhängigkeit der Reaktionsdauer vom C/U-Atomverhältnis nach der Vorsinterung

Das Diagramm zeigt eine deutliche Zunahme der erforderlichen Reaktionszeit mit zunehmendem C/U-Verhältnis in den getrockneten Kernen. Die Streuung der Meßpunkte ist durch die nicht genau konstanten Versuchsparameter wie Temperatur oder Gasdurchfluß bedingt.

Diese unterschiedliche Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung kann damit erklärt werden, daß der Reaktionsfortschritt der carbothermischen Reduktion vom Abbau des im Kern herrschenden CO-Partialdrucks bestimmt wird. Dieser erfolgt bei sonst gleichen Versuchsbedingungen schneller, wenn der Kern weniger Kohlenstoff enthält.

Es wurde weiterhin beobachtet, daß die Kerne unmittelbar nach Erreichen der konstanten CO-Abgaberate noch Spuren von UC_2 enthielten, das erst nach einer weiteren Glühzeit von etwa einer Stunde verschwindet.

Das bedeutet, daß der Beginn der praktisch konstanten CO-Abgabe in der Nähe der Phasengrenze zwischen den Phasen-

gebieten $UO_2-U(C,O)-UC_2$ und $UO_2-U(C,O)$ liegt. Die in dieser Arbeit angegebenen CO-Partialdrücke (siehe Tabelle 6) sind keine Gleichgewichtsdrücke und können deshalb auch nicht mit den von Henry et al.²¹⁾ gemessenen CO-Partialdrücke verglichen werden. Da jedoch die CO-Partialdrücke in Tabelle 6 um Größenordnungen niedriger sind, als die von Henry et al. für die Phasengrenze $UO_2-U(C,O)/UO_2-U(C,O)-UC_2$ angegebenen Gleichgewichtsdrücke, wurde bei den in dieser Arbeit verwendeten Versuchsbedingungen offenbar das $UO_2-U(C,O)$ -Phasengebiet erreicht.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann geschlossen werden, daß Kerne mit einem kleineren C-Gehalt schneller reagieren als Kerne mit höheren C-Gehalten und daher wahrscheinlich der $UO_2-U(C,O)/UO_2-U(C,O)-U$ -Phasengrenze während der Reaktionsdauer näher kommen (siehe Abb. 24). Damit wird verständlich, daß solche Kerne am Ende der Reaktion einen niedrigeren CO-Partialdruck haben.

Die CO-Druckmessung kann als Kontrollverfahren zur Bestimmung der Vollständigkeit der carbothermischen Reduktion von carbidhaltigen Uranoxidkernen eingesetzt werden.

4.2.2.3 Phasenanteile in den gesinterten Kernen

Die Bedeutung carbidhaltiger UO_2 -Kerne liegt in der Stabilisierung des Sauerstoffpotentials während des Abbrands. Sie geschieht durch den Urananteil, der nicht als Oxid, sondern als Carbid gebunden ist. Dieses Carbid kann den überschüssigen Sauerstoff gettern, der während des Abbrandes frei wird. Im Prinzip würde für die Charakterisierung carbidhaltiger UO_2 -Kerne die Bestimmung des O/U-Atomverhältnisses ausreichend sein.

Während die Sauerstoffbestimmung ziemlich aufwendig ist, scheint die Anwendung der Röntgenfeinstrukturanalyse als einfache Methode zur Bestimmung der U(C,O)-Phasenanteile wesentliche Vorteile zu bieten. Zur Eichung dieser Ana-

lysenmethode wird auch eine chemische Bestimmung der Phasenanteile durchgeführt. Darüber hinaus ermöglicht die Röntgenfeinstrukturanalyse, den Fortschritt der carbothermischen Reaktionen festzustellen und kann damit als Maßstab zur Beurteilung der Einsatzfähigkeit einer Kerncharge verwendet werden.

Aus den Werten der chemischen Analyse können die Phasenanteile $U(C,O)$ und UO_{2-y} berechnet werden, wenn die Zusammensetzung des während der carbothermischen Reduktion gebildeten Mischkristalls $UC_{1-x}O_x$ bekannt ist. Hierfür dienen nicht die veröffentlichten Sauerstofflöslichkeitswerte (Punkt D im Phasendiagramm, Abb. 5) in Uranmonocarbide, denn erstens gibt es keine befriedigende Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Autoren, wie aus Tabelle 2 hervorgeht, und zweitens wird der maximal mögliche Sauerstoffgehalt des $U(C,O)$ -Mischkristalls bei den in dieser Arbeit verwendeten Versuchsbedingungen nicht erreicht. Die Bestimmung der mittleren Zusammensetzung der gebildeten $U(C,O)$ -Mischkristalle wird in diesem Abschnitt ausführlich beschrieben.

Die chemische Analyse gibt für den Uran- und Kohlenstoffgehalt hinreichend zuverlässige Werte. Für Proben, deren Kohlenstoffgehalt unter 0,5 Gew. % liegt, muß auch die Kohlenstoffbestimmung kritischer betrachtet werden. Das Trägergas-Heißextraktionsverfahren zur Bestimmung von Sauerstoff wurde ursprünglich zur Spurenanalyse entwickelt, so daß eine große Streubreite der Meßwerte zu erwarten ist, wenn diese Methode zur Bestimmung von größeren Sauerstoffanteilen angewendet wird. Bei der Sauerstoffbestimmung in Uranoxycarbiden zeigt diese Methode deshalb eine größere Streubreite ($\pm 0,20$ Gew.% Sauerstoff) als die Ergebnisse der Kohlenstoff- und Uranbestimmung. Da jedoch die Abweichung der Summe aller drei Elemente von 100% nur etwa 0,3 Gew.% beträgt, konnte auf eine genauere Sauerstoffbestimmung verzichtet werden.

In der Tabelle 7 werden als Beispiel die Ergebnisse der chemischen Analyse von 7 Kernsorten der Fa. HOBEG dargestellt.

Bei der Betrachtung der Analysenwerte muß berücksichtigt werden, daß wegen der großen Atomgewichtunterschiede zwischen Uran einerseits und Kohlenstoff sowie Sauerstoff andererseits ein sehr geringer Gewichtsanteil dieser Elemente einen relativ großen Anteil in At.% bedeutet. Uranmonocarbide mit z.B. weniger als 500 ppm Sauerstoff enthält fast 0,4 At.% Sauerstoff.

Probe Nr.	Chemische Analyse			
	U-Gehalt (Gew.%)	O ₂ -Gehalt (Gew.%)	C-Gehalt (Gew.%)	Summe (Gew.%)
t 799		4,5	2,6	
t 803	92,8	4,4	2,7	99,9
t 804	93,3	3,6	3,0	99,9
t 805	93,1	3,6	2,9	99,6
t 806	93,2	3,7	3,0	99,9
J 226	92,5	5,1	2,6	100,2
J 288	90,9	5,7	3,2	99,8

Tabelle 7: Ergebnisse der chemischen Analyse von 7 Kernproben der Fa. HOBEG

Bei einem Mischkristall der Zusammensetzung $UC_{1-x}O_x$ ist der Carbidgehalt (Molenbruch) durch die Beziehung

$$\frac{n_{U(C,O)}}{n_{UO_2} + n_{U(C,O)}} = \frac{238,03}{12,01(1-x)} \cdot \frac{g_C}{g_U} \quad (30)$$

gegeben, wobei n die Molzahlen, 1-x das C/U-Verhältnis des Mischkristalls und g_C sowie g_U die analytisch bestimmten Werte für Kohlenstoff bzw. Uran in Gewichtsprozent bedeuten. Gleichung 30 ergibt sich aus den Molzahlen für Kohlenstoff und Uran:

$$n_C = (1-x) n_{U(C,0)} \quad (31)$$

$$n_U = n_{UO_2} + n_{U(C,0)} \quad (32)$$

und der Umrechnung

$$\frac{n_C}{n_U} = \frac{238,03}{12,01} \frac{g_C}{g_U} \quad (33)$$

Wenn die Kerne angereichertes Uran enthalten, ist das Atomgewicht des Natururans (238,03) durch das Atomgewicht des angereicherten Urans zu ersetzen.

Bei diesen Überlegungen wurde vorausgesetzt, daß sich der gesamte Kohlenstoff in der U(C,0)-Phase befindet. Außerdem wurde angenommen, daß nur die drei Elemente Uran, Kohlenstoff und Sauerstoff vorhanden sind. Die Stöchiometrie des UO_2 wurde nicht berücksichtigt, weil dessen Sauerstoffgehalt die Gleichung (30) nicht beeinflußt.

Die Zusammensetzung des gebildeten U(C,0)-Mischkristalls kann graphisch bestimmt werden, wenn die entsprechenden Zusammensetzungen (in Atomprozent) in das U-C-O-Phasendiagramm eingezeichnet werden. Die Punkte liegen dann recht gut auf einer Geraden, die einer CO-Isobare im Zweiphasengebiet U(C,0) + UO_2 entspricht. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der von Henry et al.²¹⁾ bestimmten U(C,0)/U(C,0)+ UO_2 -Phasengrenze gibt die Zusammensetzung des U(C,0)-Mischkristalls an, wie es in Abb. 26 erläutert wird. Durch Anwendung dieser graphischen Methode wurde für den Mischkristall die mittlere Zusammensetzung $UC_{0,78}O_{0,23}$ bestimmt.

Eine genauere Bestimmung dieses Wertes ist möglich, wenn die gemessenen C/U-Werte als Funktion der O/U-Werte aufgetragen (Abb. 27) und mit einer Geraden verbunden werden, die rechnerisch nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt wird. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der

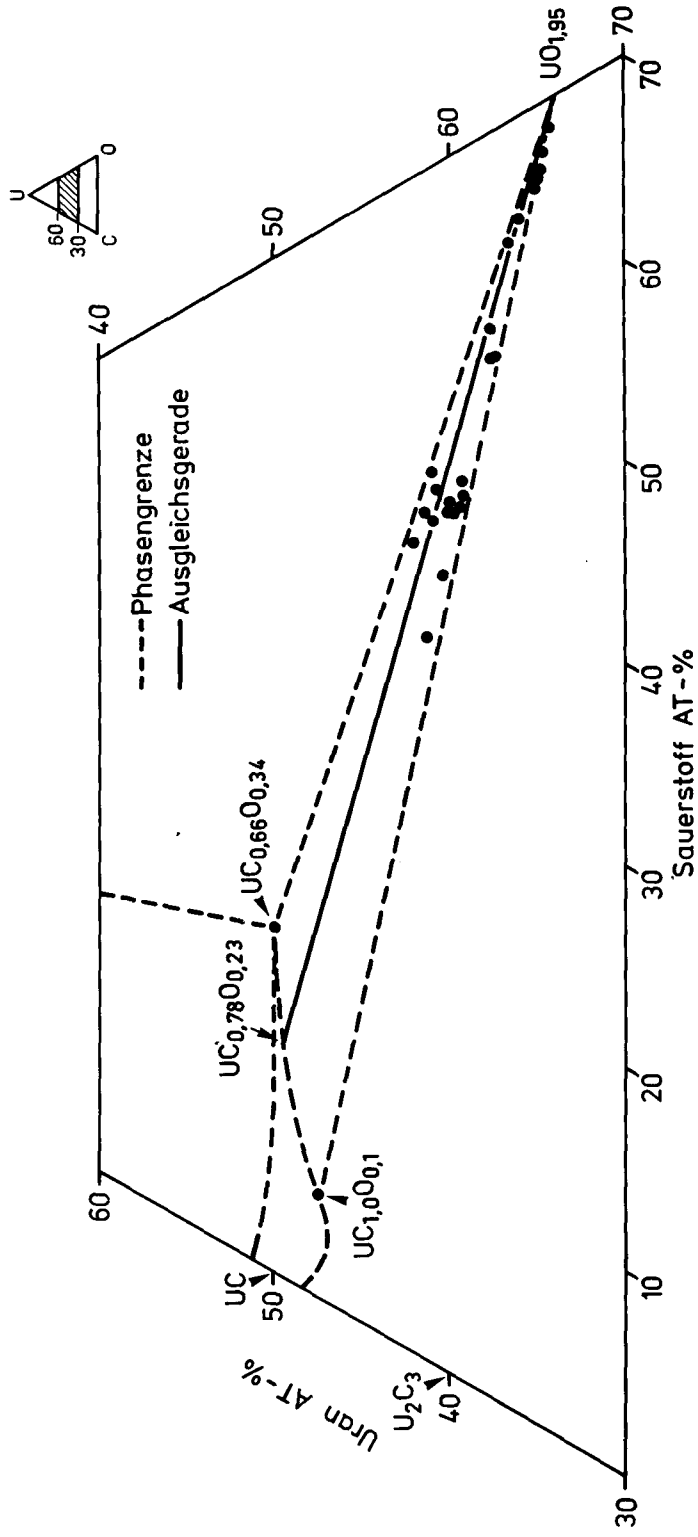


Abb. 26: Graphische Bestimmung der Mischkristall-Zusammensetzung
(UC_{0,780.23})

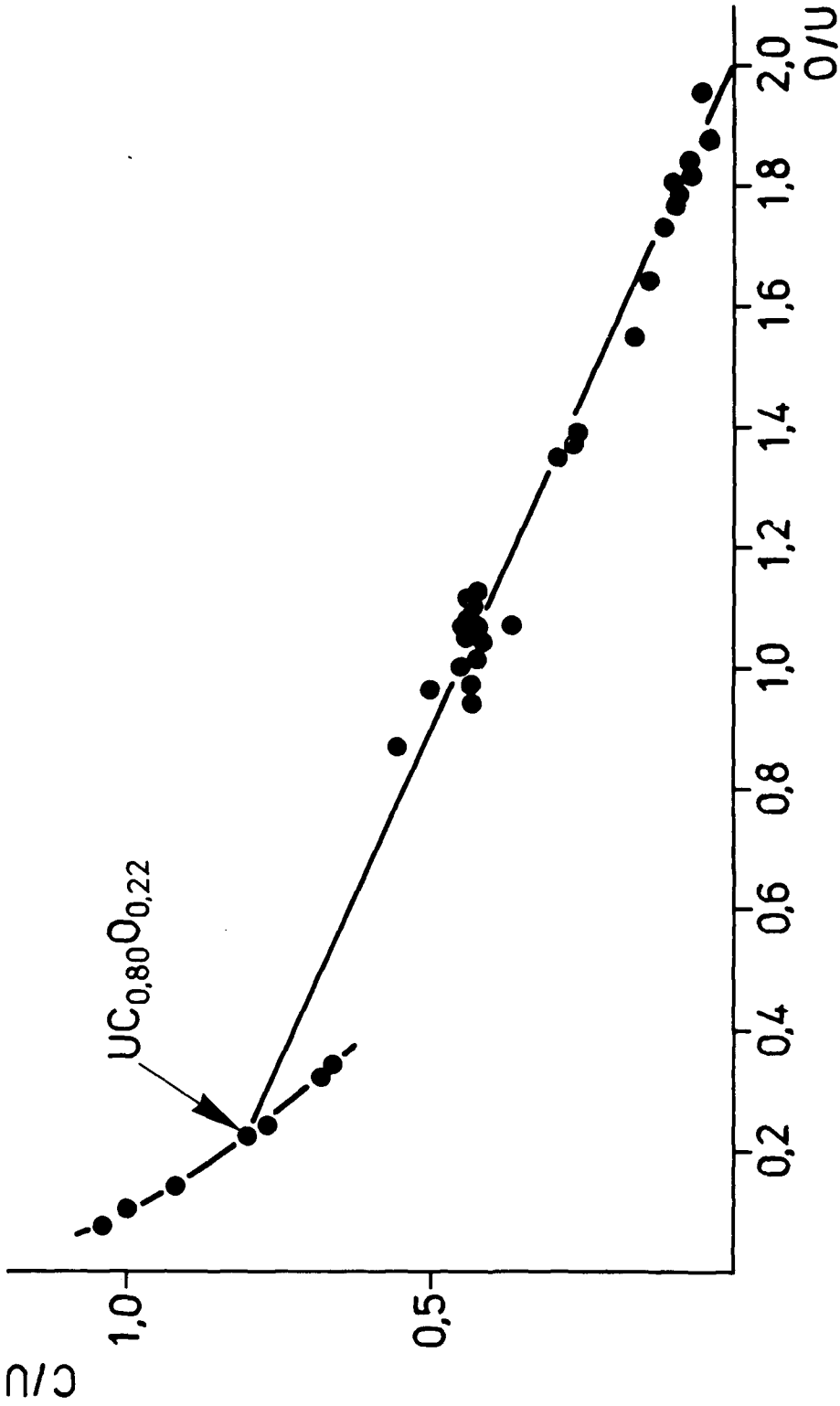


Abb. 27: Bestimmung der Zusammensetzung des $U(C,O)$ -Mischkristalls in carbidhaltigen UO_2 -Kernen aus den gemessenen C/U- und O/U-Verhältnissen

in Form von C/U und O/U-Werten eingezeichneten U(C,O)/U(C,O)+UO₂-Phasengrenze gibt die Zusammensetzung des Mischkristalls an. Eine solche Auswertung ergab die mittlere Zusammensetzung UC_{0,80}O_{0,22}.

Die Genauigkeit dieser Bestimmung ist von der Genauigkeit der genannten Phasengrenze und von der Streuung der Meßpunkte abhängig. Tabelle 8 enthält die Analyseergebnisse von 28 Kernchargen, angegeben in Gewichtsprozent, die C/U- und O/U-Atomverhältnisse sowie die chemisch und röntgenografisch bestimmten U(C,O)-Phasenanteile.

Ein Vergleich zwischen den aus der chemischen Analyse berechneten mit den röntgenografisch bestimmten U(C,O)-Phasenanteilen zeigt, daß Kerne mit Carbidanteilen unterhalb etwa 15% systematisch über der 45°-Sollgeraden liegen, während Kerne mit höheren Carbidanteilen darunter liegen (Abb. 28). Dieses Resultat bestätigt frühere Ergebnisse von Grübmeier et al.⁴⁵⁾

Unter Verwendung der Resultate der chemischen Kohlenstoff- und Uranbestimmung ist es möglich, anhand des ternären U-C-O-Phasendiagramms die in den Proben vorhandenen Phasen zu bestimmen. Dabei wurde gefunden, daß die graphische Bestimmung für Kerne mit geringen U(C,O)-Anteilen mit den röntgenografischen Ergebnissen in Widerspruch stehen, d.h. daß die graphisch bestimmten Phasenzusammensetzungen dieser Kerne nicht röntgenografisch nachgewiesen werden konnten. Die Ursache für diese Diskrepanz dürfte in einer systematisch fehlerhaften Kohlenstoffbestimmung bestehen, die auch in Arbeiten von Henry et al.²¹⁾ erwähnt wird. Aus diesem Grunde wurden für alle weiteren Überlegungen im Gebiet der Bestimmung der Phasenanteile carbidhaltiger oxidischer Brennstoffteilchen alle Kerne mit einem C/U-Verhältnis kleiner als 0,7 in der Ausgangslösung nicht berücksichtigt.

Kernsorte	Analyse (Gew.%)		Gesinterte Kerne		U(C,O)- Phasenanteil	
	g _C	g _U	C/U	O/U	Berechnet UC _{0,80} O _{0,20}	R-X (*)
UCO-1,5A1	2,58	92,06	0,556	0,866	69,4	54,8
UCO-1,5B2	2,07	91,38	0,449	1,067	56,1	44,4
UCO-1,5A3	2,02	91,37	0,439	1,110	54,8	43,6
UCO-1,5B4	1,93	91,18	0,420	1,124	52,4	42,2
UCO-1,5D5	2,02	91,35	0,438	1,080	54,8	45,1
UCO-1,5A6	2,04	91,54	0,442	1,044	55,2	47,6
UCO-1,5C7	1,33	90,46	0,291	1,350	36,4	32,5
UCO-1,5A8	1,98	91,27	0,430	1,100	53,7	36,6
UCO-1,5E9	1,97	91,46	0,427	1,069	53,4	38,1
UCO-1,5F10	1,97	91,78	0,425	1,013	53,2	41,7
UCO-1,5G11	1,69	91,74	0,365	1,065	45,6	37,1
UCO-1,5F12	2,33	91,73	0,503	0,963	62,9	52,8
UCO-1,5G13	2,00	92,15	0,430	0,944	53,8	45,7
UCO-xF14	1,92	91,69	0,415	1,037	51,9	39,6
UCO-xG15	2,03	91,98	0,437	0,967	54,7	44,4
UCO-1,1F16	1,35	90,31	0,266	1,374	37,0	30,6
UCO-1,0E17	1,19	90,37	0,261	1,389	32,6	23,7
UCO-0,75E18	0,74	89,87	0,163	1,554	20,4	14,6
UCO-0,70F19	0,64	89,48	0,142	1,643	17,7	13,7
UCO-0,38A20	0,52	89,12	0,116	1,730	14,5	16,3
UCO-0,38A21	0,32	88,81	0,071	1,821	8,9	10,1
UCO-0,38A22	0,44	88,97	0,098	1,771	12,3	14,1
UCO-0,38A23	0,46	88,80	0,103	1,800	12,8	14,1
UCO-0,38A24	0,33	88,71	0,074	1,838	9,2	12,0
UCO-0,38A25	0,42	88,90	0,094	1,788	11,7	14,8
UCO-0,38A26	0,44	88,79	0,098	1,805	12,3	12,9
UCO-0,38E27	0,25	88,14	0,056	1,960	7,0	7,5
UCO-0,3F28	0,18	88,62	0,040	1,880	5,0	7,1

Tabelle 8: Zusammensetzung von gesinterten carbidhaltigen Urandioxidkernen

$$*) \%U(C,O) = \frac{100 \cdot I_{U(C,O)}^{(111+200)}}{I_{U(C,O)}^{(111+200)} + I_{UO_2}^{(111+200)}}$$

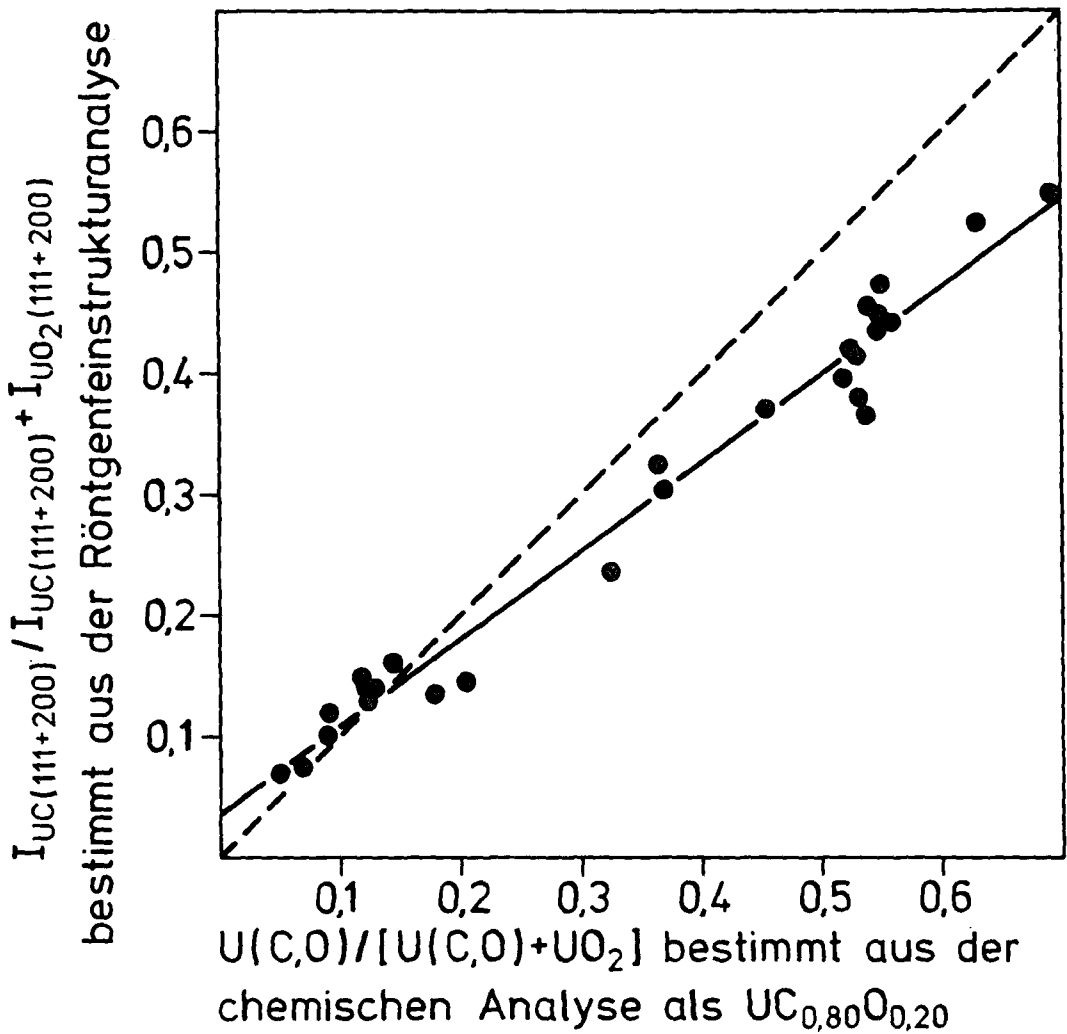


Abb. 28: Eichkurve

Die Ausgleichsgerade des Diagramms 27 ohne diese Punkte ergab dann für den $U(C,O)$ -Mischkristall die folgende Zusammensetzung: $UC_{0,86}O_{0,18}$. Der Mischkristall ist weiterhin leicht überstöchiometrisch. Zur Berechnung der Phasenanteile wurden die überstöchiometrischen Zusammensetzungen auf eine stöchiometrische Verbindung abgerundet, so daß das C/U -Verhältnis des Mischkristalls beibehalten bleibt.

Obwohl die Kurve der Abb. 29 sich etwas mehr der 45° Sollgerade annähert als die in der Abb. 28 geschilderte Eichkurve, bleibt die Tendenz zu größeren Abweichungen bei höheren $U(C,O)$ -Anteilen erhalten.

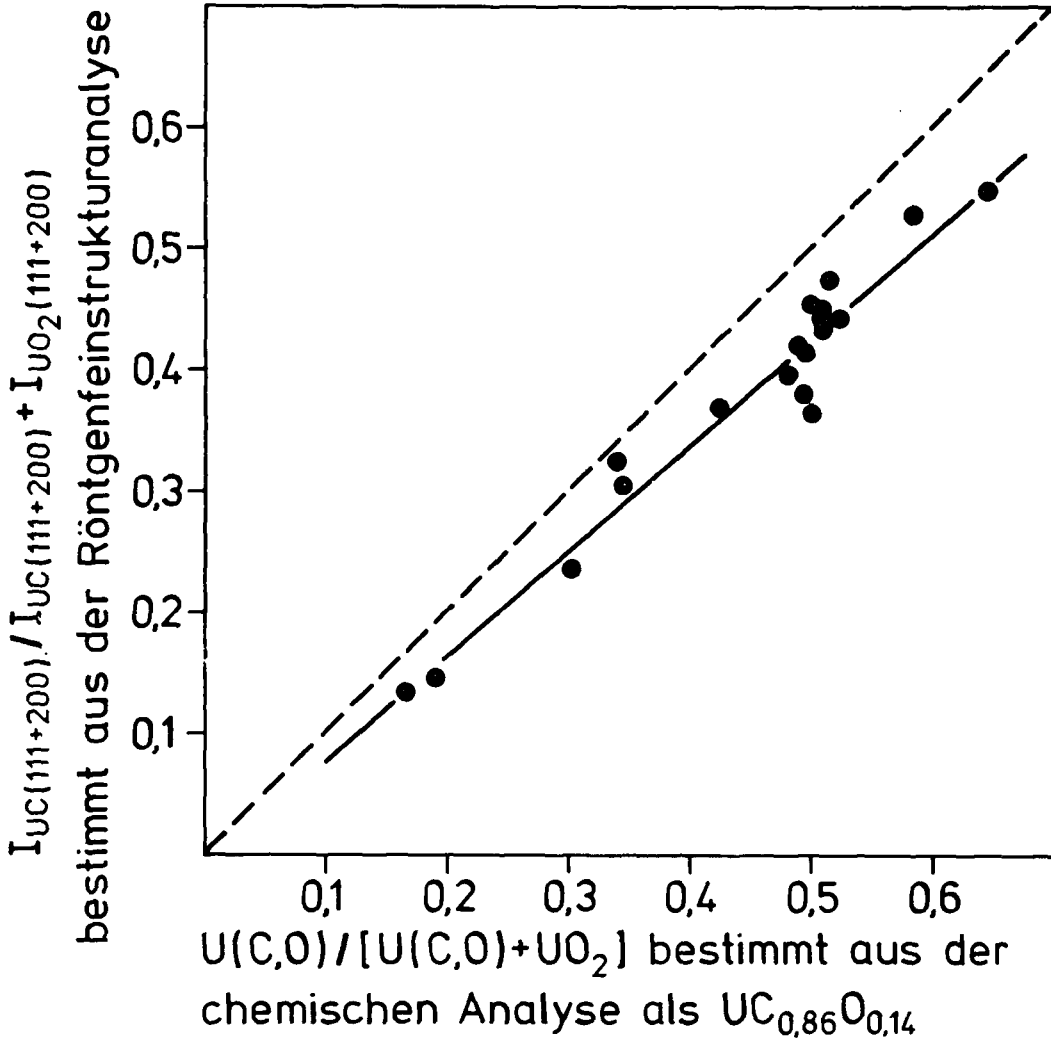


Abb. 29: Eichkurve

Bei der Röntgenfeinstrukturanalyse wurde nachgewiesen, daß die Flächenverhältnisse der verschiedenen röntgenografischen Reflexe bei allen untersuchten Proben reproduzierbar und unabhängig vom Herstellungsverfahren und von der Kernzusammensetzung sind. Trotzdem wurde auch eine Auswertung unter Verwendung der Reflexe $I_{UO_2(220+311)}$ und $I_{UC(220+311)}$ versucht.

Diese Auswertung ergibt eindeutig geringere Werte für den Carbidgehalt als die Auswertung mit den $I_{UO_2(111+200)}$ und $I_{UC(111+200)}$ -Reflexen, obwohl die Wärmebehandlung der untersuchten Proben gleich war. Beide Geraden verlaufen parallel, wie es in Abb. 30 dargestellt ist.

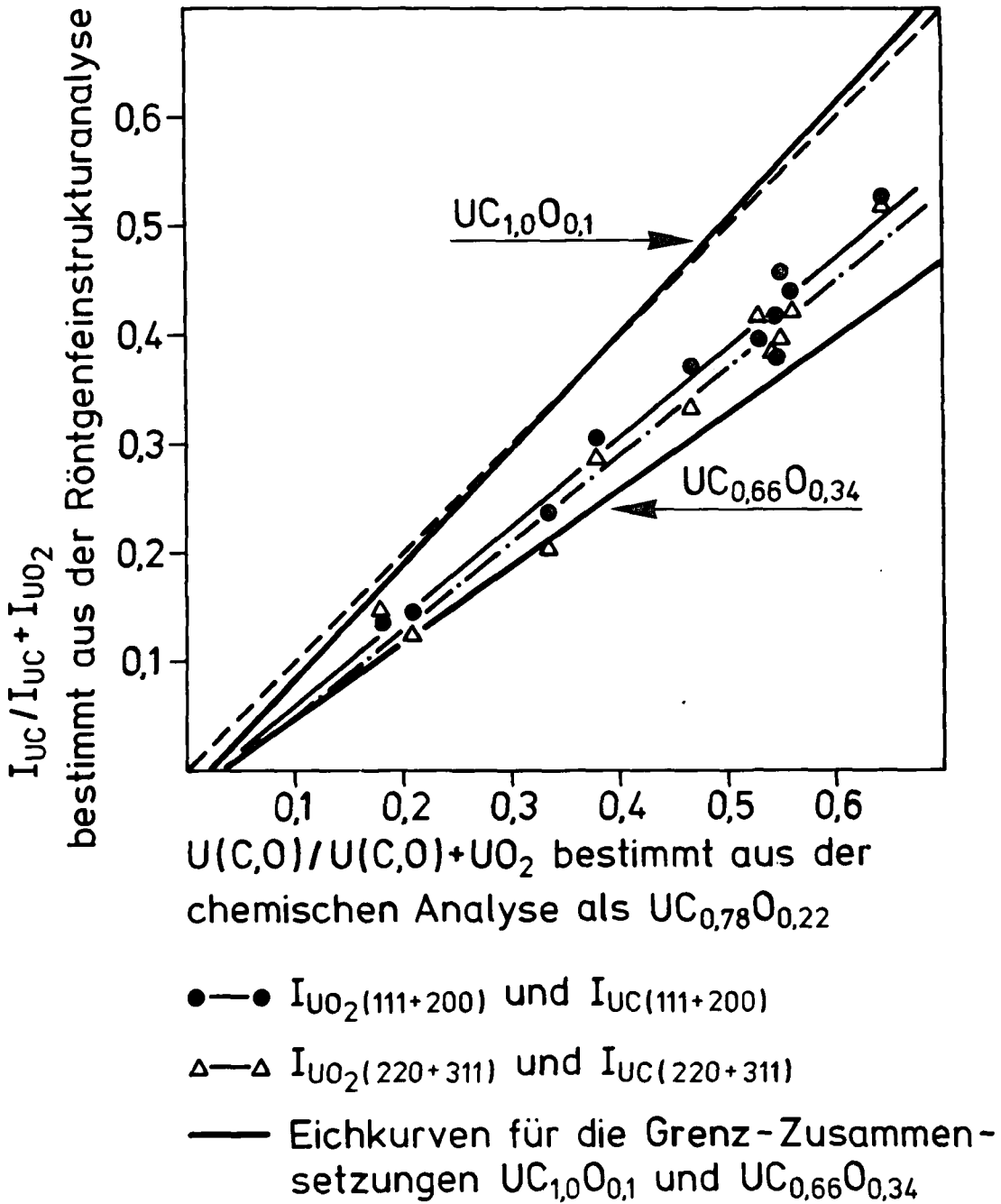


Abb. 30: Eichkurve

Für diese Proben wurde die Mischkristall-Zusammensetzung $UC_{0,78}O_{0,24}$ nach der Methode der Ausgleichsgerade im Diagramm $C/U=f(O/U)$ bestimmt, die zur Phasenanteil-Berechnung auf $UC_{0,78}O_{0,22}$ abgerundet wurde. In dieser Abbildung sind auch die Eichkurven für die Grenz-Zusammensetzungen $UC_{1,0}O_{0,11}$ und $UC_{0,66}O_{0,34}$, entsprechend den Punkten B und D in der Abb. 5 eingezeichnet. Diese Grenzgerade wurde anhand der Gleichung

$$\frac{n_{U(C,0)}}{n_{U(C,0)} + n_{UO_2}} = \frac{238,03}{12,01(1-x)} \frac{g_C}{g_U}$$

berechnet, in der die $(1-x)$ -Werte der beschriebenen $UC_{1-x}O_x$ Zusammensetzungen berücksichtigt wurden. Mit diesen Grenzgeraden soll verdeutlicht werden, daß zur Aufstellung einer Eichkurve die genaue Kenntnis des C/U -Wertes des vorhandenen Mischkristalls von größter Bedeutung ist. Auch in diesem Fall verläuft die experimentell bestimmte Eichkurve nicht parallel zur theoretischen Sollgeraden.

Wie im Kapitel "Untersuchungen zur Kinetik der carbothermischen Reduktion" (Abschnitt 4.2.2.2) beschrieben, verläuft die carbothermische Reduktion für Kerne mit geringerem C-Gehalt schneller ab als bei den kohlenstoffreicheren Kernen. Das bedeutet, daß die Zusammensetzung des $U(C,0)$ -Mischkristalls von der Reaktionsdauer und vom ursprünglichen C-Gehalt abhängig ist.

In dieser Arbeit wurden die Proben nur so lange geglüht, bis der Phasenbereich $UO_{2-y}-U(C,0)$ erreicht wurde, wobei die Bestimmung des Reaktionsendes im Abschnitt 4.2.2.2 beschrieben wurde. Daher sind mit großer Wahrscheinlichkeit unterschiedliche Mischkristall-Zusammensetzungen in Zusammenhang mit dem ursprünglichen Kohlenstoffgehalt der Proben zu erwarten. Bei Berücksichtigung dieser Überlegungen sollten sich die Punkte in Abb. 30 für höhere Carbidanteile der theoretischen Sollgeraden

annähern und gleichzeitig sollten sich die Punkte für niedrigere Carbidgehalte von der theoretischen Geraden entfernen, so daß im Endeffekt die experimentell bestimmten Eichkurven tatsächlich parallel zur Sollgeraden verlaufen würden.

Diese Annahmen sind in Übereinstimmung mit den im Abschnitt 4.2.2.2 beschriebenen CO-Partialdruckmessungen, wonach der CO-Druck vom C-Gehalt der Kerne abhängig ist, so daß Proben mit einem niedrigeren C-Gehalt sich tatsächlich der $UC_{0,66}O_{0,34}$ -Mischkristall-Zusammensetzung annähern, während sich Proben mit höherem C-Gehalt mehr in der Nähe der $UO_2-U(C,O)-U(C_2,O)/UO_2-U(C,O)$ -Phasengrenze befinden, und sich ihre Mischkristall-Zusammensetzung der Zusammensetzung $UC_{1,0}O_{0,1}$ annähert.

Die Genauigkeit und die relative Streubreite bei der Kohlenstoffbestimmung liegen im untersuchten Bestimmungsbereich bei:

Probe	g_C (in Gew.%)	Relative Standardabweichung (%)
UCO-1,5A1	2,58 \pm 0,02	\pm 0,8
UCO-0,3F28	0,18 \pm 0,01	\pm 5,6

und würden bei der chemischen Phasenanteilbestimmung folgende relative Streubreiten verursachen:

Probe	U(C,O) (in Gew.%) *)	Relative Standardabweichung (%)
UCO-1,5A1	71,21 \pm 0,78	\pm 1,1
UCO-0,3F28	5,16 \pm 0,41	\pm 7,9

*) Berechnet als $UC_{0,78}O_{0,22}$

Aufgrund dieser Genauigkeit kann die Eichkurve für die routinemäßige Anwendung der Röntgenfeinstrukturanalyse zur Bestimmung der vorhandenen U(C,O)- und UO₂-Phasenanteile eingesetzt werden.

Ganguly und Vollath⁴⁶⁾ beschreiben eine absolute Methode zur quantitativen Phasenanalyse in Uran-Plutonium-Mischcarbiden durch Röntgenbeugung.

Über die Berechnung der Intensität von Röntgenreflexen verschiedener Gitterebenen der interessierenden Phasen UC, U₂C₃, UC₂ und UO₂ bzw. der entsprechenden Plutoniumverbindungen, bei der die Kristallstruktur, der Lorentz-Polarisationsfaktor, der Flächenhäufigkeits- sowie der Temperatur- und Absorptionsfaktor berücksichtigt wurden, konnten Formeln für die relativen Intensitäten der einzelnen Beugungslinien angegeben werden. Auf der Basis dieser Formeln kann nach der experimentellen Ermittlung der integrierten Intensitäten einzelner Beugungslinien der interessierenden Phasen die Konzentration dieser Gefügebestandteile ermittelt werden.

Ein ähnliches Verfahren haben Lorenzelli und Delaroche⁴⁷⁾ für die Bestimmung der Phasenverhältnisse MC/M₂C₃ (mit M=U,Pu) verwendet.

Da die in dieser Arbeit hergestellten Proben ausschließlich zwei verschiedene Phasen enthalten, können die von Ganguly und Vollath abgeleiteten Gleichungen stark vereinfacht werden:

$$\frac{C_{UO_2}}{C_{UC}} = \frac{K_{UC}^{(111)} \cdot d_{UO_2}}{K_{UO_2}^{(220)} \cdot d_{UC}} \cdot \frac{I_{UO_2}^{(220)}}{I_{UC}^{(111)}}$$

wobei:

$$K_X^{(hkl)} = (F_{(hkl)}^2 \cdot P \cdot LP)_X \cdot \frac{T'}{V^2} \cdot A$$

C_X = X-Gehalt der Probe in Gew. %

hkl = Flächenindizes

$$\begin{aligned} F^2 &= \text{Strukturfaktor} \\ p &= \text{Häufigkeitsfaktor} \\ LP &= \text{Lorenz Polarisationsfaktor} \\ X &= \text{Komponente X} \\ T' &= \text{Temperaturfaktor} \\ V &= \text{Volumen der Einheitszelle} \\ A &= \text{Absorptionsfaktor} \\ d_X &= \text{Dichte der Komponente X} \\ I_X^{(hkl)} &= \text{Integrierte Intensität der (hkl)-Reflexe} \\ &\quad \text{der Komponente X} \\ K_{UC}^{(111)} &= 1,158 \cdot 10^{-1} \quad (46) \\ K_{UO_2}^{(220)} &= 0,607 \cdot 10^{-1} \quad (46) \\ d_{UO_2} &= 10,95 \quad (47) \\ d_{UC} &= 13,63 \quad (47) \end{aligned}$$

Abb. 31 zeigt den Vergleich zwischen den nach dieser Auswertungsmethode berechneten Phasenanteilen mit denen, die nach der im Abschnitt 3.3.2 beschriebenen röntgenografischen Analysenmethode ermittelt wurden. Zwischen beiden Auswertungsmethoden besteht eine gute Übereinstimmung. Obwohl die absolute Auswertungsmethode etwas höhere Werte ergibt, würde der Verlauf der beschriebenen Eichkurven (Abb. 30) praktisch unverändert bleiben.

Bisher ungeklärt ist die Frage, wie genau das Phasenverhältnis der carbidhaltigen oxidischen Abbrandkerne für die Anwendung im HTR bekannt sein muß. Aus Bestrahlungsergebnissen erkennt man, daß im günstigen Carbidanteilbereich zwischen 10 und 25% keine hohe Genauigkeit und somit auch keine aufwendige chemische Analyse erforderlich ist.

Für eine Charakterisierung der Kerne durch Anwendung der Röntgenfeinstrukturanalyse, die vom Aufwand her sehr einfach ist, wäre die Festlegung einer Spezifikation für die Genauigkeit bei der Bestimmung der Phasenverhältnisse wichtig.

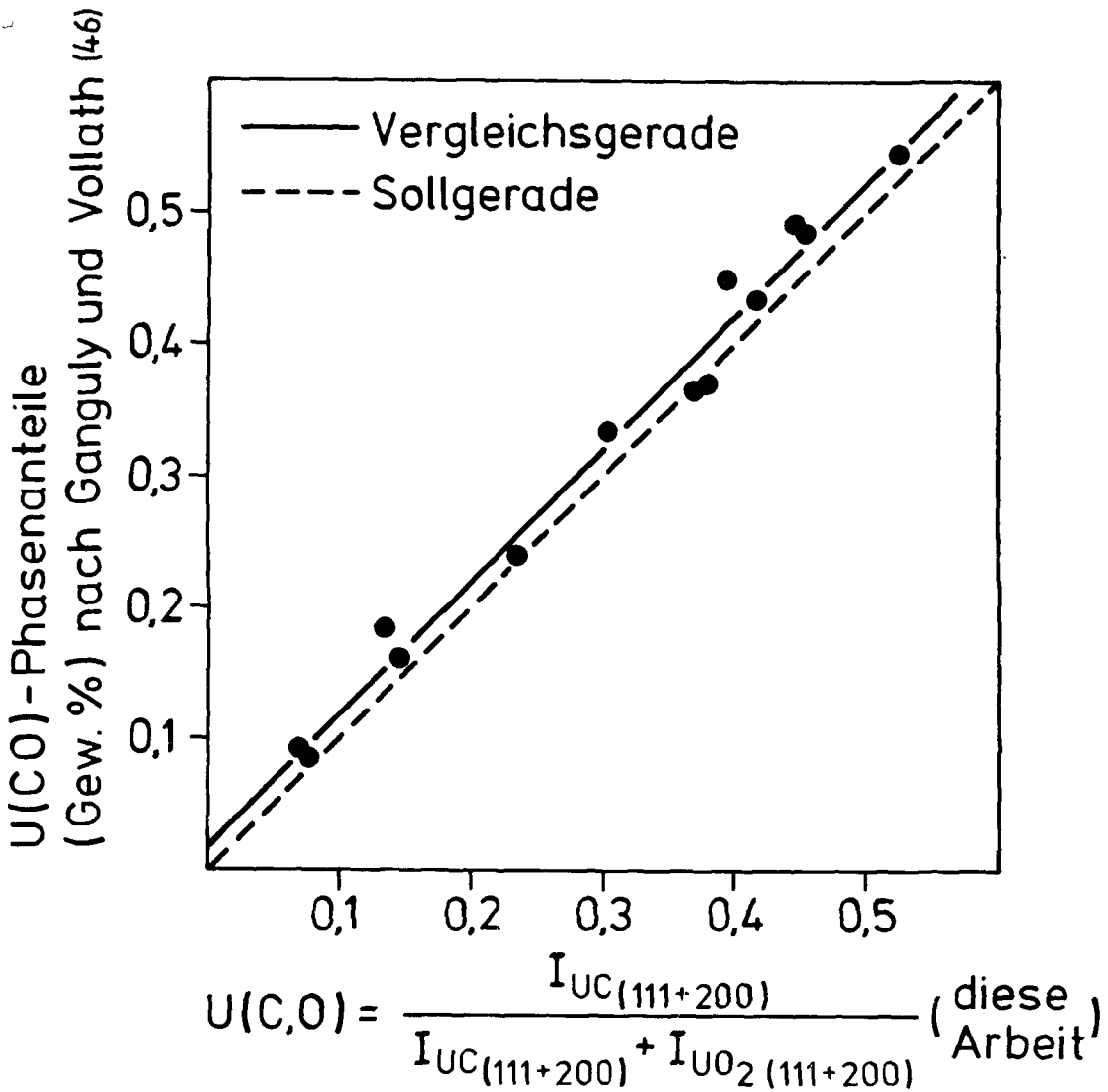


Abb. 31: Vergleich zwischen zwei röntgenografischen Auswertungsmethoden

2.4 Verteilung der Carbidgephase in den gesinterten Kernen

Die U(C,O)-Phase ist in den carbidhaltigen UO₂-Kernen nicht gleichmäßig verteilt. Keramografische Schlitze der gesinterten Kerne zeigen eine charakteristische konzentrische Verteilung der Carbidgephase.

Sie erscheint überwiegend in einer inneren sphärischen Zone des Kerns, während die Außenzone des Kerns nahezu

carbidgefrei erscheint. Abb. 32 ist eine schematische Darstellung dieser Carbidgeverteilung: die innere sphärische Zone des Kerns besteht aus $UO_2+U(C,O)$ und hat den Durchmesser d_2 , die Außenzone des Kerns besteht aus nahezu carbidgefreiem UO_2 und hat den Durchmesser d_1 .

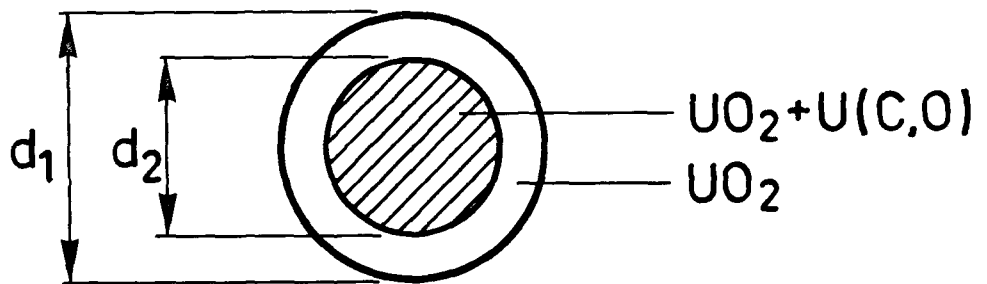


Abb. 32: Phaserverteilung in carbidgehaltigen UO_2 -Kernen (schematisch)

Diese Carbidgeverteilung wurde an allen untersuchten Probe beobachtet.

Eine carbidgefreie Außenzone der Kerne hat drei wesentliche Vorteile für die Handhabung der Kerne:

- a) Ein chemischer Angriff des Tiegelmaterials (z.B. Molybdän) durch die Urancarbidphase der Kerne bei der Sinterung wird vermieden,
- b) die Kerne können nicht zusammensintern, und
- c) die Diffusion von Urancarbid in die Beschichtung wird erschwert, was zu einer geringeren Urankontamination der Beschichtung beiträgt.

Es wurde zunächst vermutet, daß die Entstehung der carbidgefreien Außenzone auf eine entsprechende Rußverteilung bei der Verfestigung der rußhaltigen Gießlösung in heißem Öl zurückgeführt werden könnte.

Mikrosondenuntersuchungen zeigten jedoch, daß Kerne, die bei 600°C unter Ar/H₂-Mischung reduziert und nachträglich unter Argon bei 1300°C gesintert wurden (Vorsinterung), keine heterogene Kohlenstoffverteilung aufweisen.

Nach der Glühung derselben Kerne bei 1700°C konnte mit Hilfe der Mikrosonde eine carbidärmere UO₂-Außenzone nachgewiesen werden (Abbildungen 33 und 34), die jedoch nicht carbidfrei ist.

Hinweise auf die Ursachen der Entstehung carbidärmerer Außenzonen geben Glühversuche mit unterschiedlichen Glühzeiten. Dazu wurde eine Probe (UCO-1,5E29, Abb. 35) 4,5 Stunden bei 1700°C unter strömendem Argon geglüht. Abgesehen von einem Anstieg der Dichte von 5,6 auf 9,5 g/cm³, zeigten nur einige wenige Kerne die beschriebene carbidärmere Außenzone. Da aber in diesem Fall das UO₂ + U(C,O)-Phasengebiet noch nicht erreicht war, wurde eine neue Probe derselben Kernsorte (UCO-1,5E30) 7 Stunden unter gleichen Bedingungen geglüht. Die dabei erhaltenen Kerne bestehen nur aus UO₂ und U(C,O) und zeigen alle die charakteristische Carbidverarmung der Außenzone (Abb. 36).

Henry et al.²¹⁾ beobachteten ebenfalls die Bildung einer dünnen UO₂-Schicht auf gesinterten U(C,O)-Proben. Diese Oxidation ist nach Angaben der Autoren auf die Hochtemperaturbehandlung zurückzuführen, wobei die im Ofen befindlichen Luft- und Feuchtigkeitsverunreinigungen mit der Probe reagieren und zur UO₂-Bildung führen.

Obwohl Argon mit einem Reinheitsgrad von mindestens 99,999% benutzt wurde, besitzt der verwendete Hochtemperaturofen einen sehr geringen CO-Blindwert, so daß eine derartige Oxidationsmöglichkeit nicht ausgeschlossen werden könnte. Diese Möglichkeit scheint jedoch etwas unwahrscheinlich zu sein, denn mehrere interne Ofenbestandteile bestehen aus Graphit, der mit den Gasverunreinigungen reagieren kann. Außerdem sind die Proben in lose bedeckten Ta-Röhrchen enthalten, so daß die Kerne

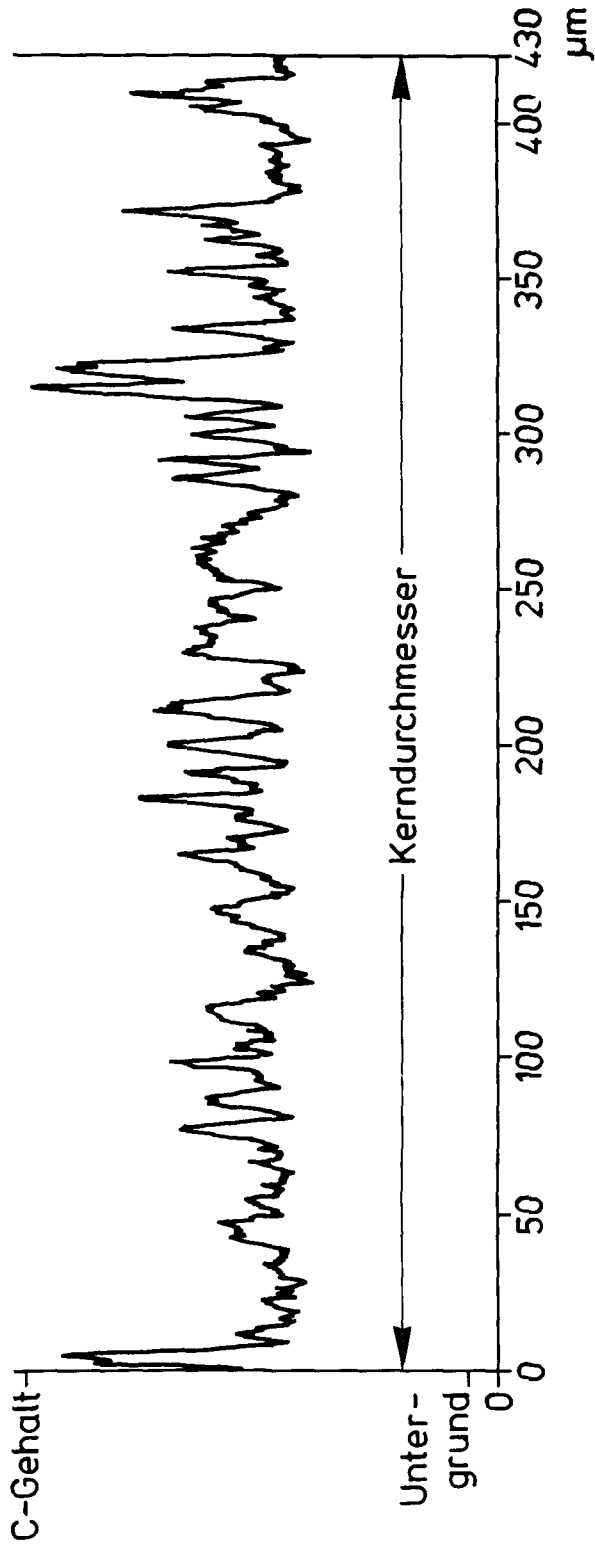


Abb. 33: Kohlenstoffverteilung in einem (UO₂+C)-Kern, als Ergebnis einer Mikrosonden-Untersuchung

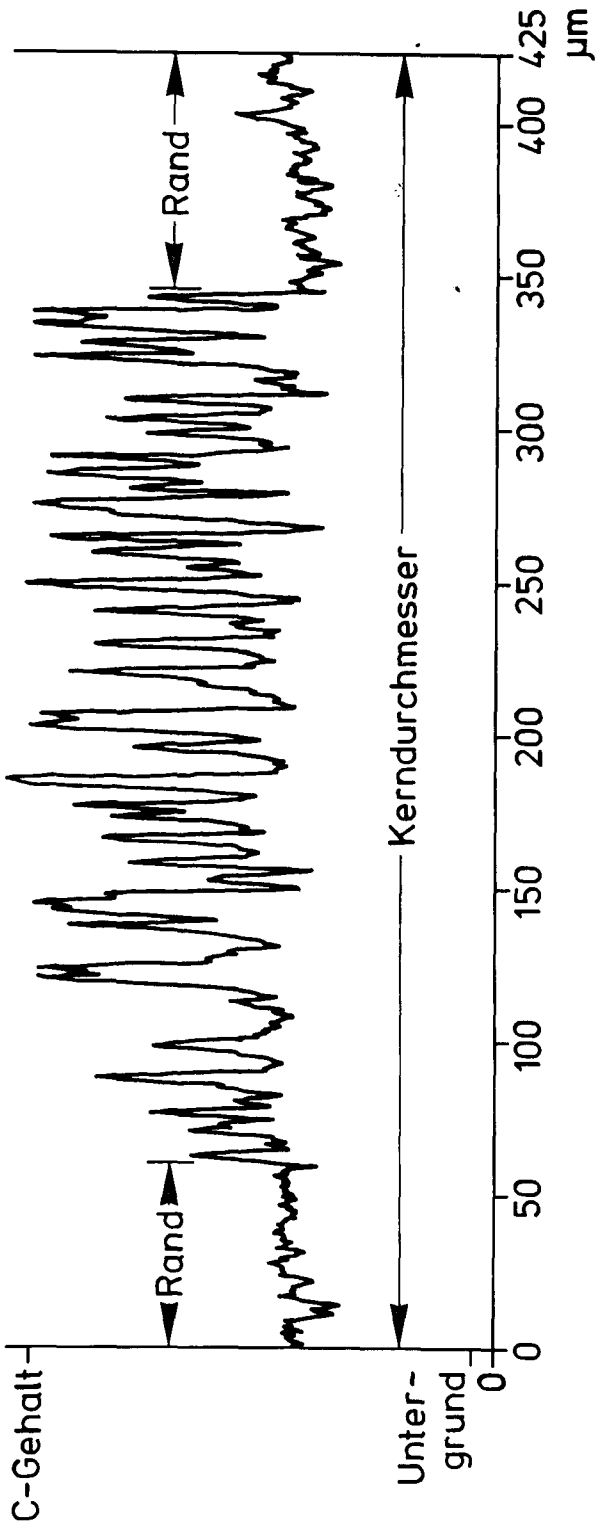


Abb. 34: Kohlenstoffverteilung in einem UO₂+U(C,O)-Kern, als Ergebnis einer Mikrosonden-Untersuchung

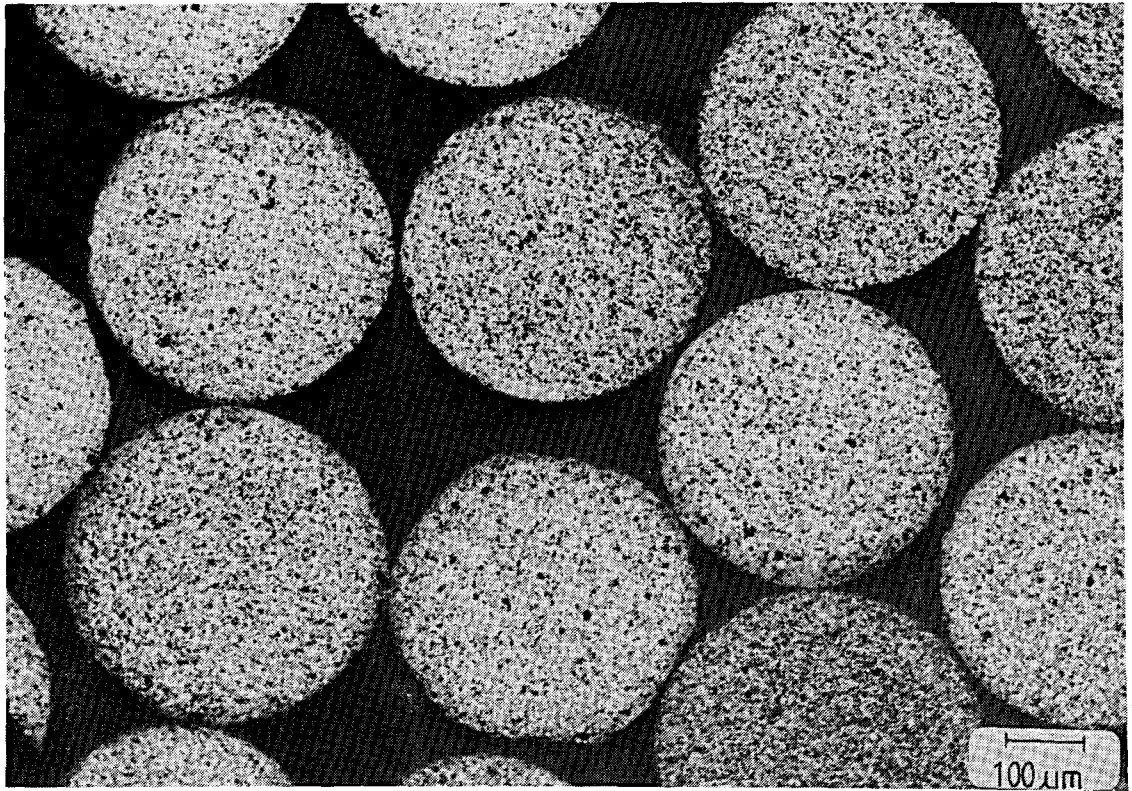


Abb. 35: Carbidhaltige Uranoxidkerne
(Kernsorte UCO-1,5E29)

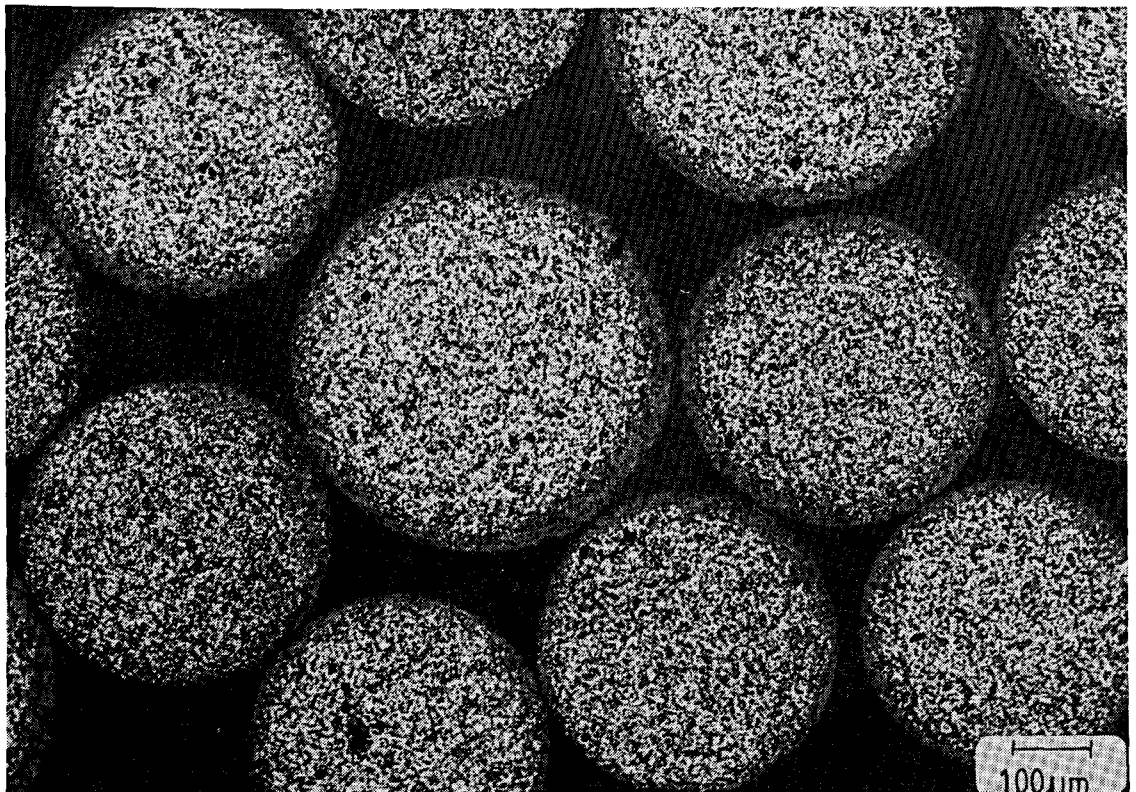


Abb. 36: Carbidhaltige Uranoxidkerne
(Kernsorte UCO-1,5E30)

effektiv nur von einem geringen Anteil der gesamten Gasmenge durchspült werden. Aufgrund dieser Argumente kann eine Oxidation durch Gasverunreinigungen praktisch ausgeschlossen werden.

Die Schichtdicke der carbidarmen Außenzone $d_s = (d_1 - d_2) / 2$ (vergleiche Abb. 32) nimmt mit steigenden C/U-Verhältnissen der vorgesinterten Kerne ab (Abb. 37). Zur Bestimmung der Schichtdicken wurden die Durchmesser des Kerns (d_1) und der carbidhaltigen Zone (d_2) an den keramografischen Schliffen ausgemessen. Diese Messungen konnten für die nach dem H-Verfahren hergestellten Proben an mehreren Kernen durchgeführt werden, da die Phasenverteilung sehr deutlich zu erkennen ist. Für die anderen Kernsorten, die nach dem EGU- oder nach dem Gel-Fällungsverfahren hergestellt sind, wurde meistens die Schichtbreite an einem 500-fach vergrößerten Schliffbild gemessen.

Repräsentative Schliffbilder von Kernsorten, die nach dem H-Verfahren hergestellt wurden, werden in der Abb. 38 gezeigt. Die konzentrische U(C,O)-Phasenverteilung ist deutlich zu erkennen, ebenso wie die beschriebene Abhängigkeit der Schichtdicken der carbidarmen Außenzone von dem C/U-Atomverhältnis der Ausgangslösung.

In Abb. 39 sind die für gleichbehandelte Proben berechneten CO-Partialdrücke gegen das nach der Vorsintierung graphisch bestimmte C/U-Atomverhältnis (siehe Abschnitt 4.2.2) aufgetragen. Die so erhaltenen Kurven zeigen deutlich, daß der bei Reaktionsende im Hochtemperaturofen herrschende CO-Partialdruck von dem ursprünglichen C-Gehalt und auch vom Herstellungsverfahren abhängig ist. Kerne, die nach dem H-Verfahren hergestellt wurden, zeigen systematisch einen geringeren CO-Druck als Kerne, die nach dem EGU-Verfahren oder Gel-Fällungsverfahren hergestellt wurden.

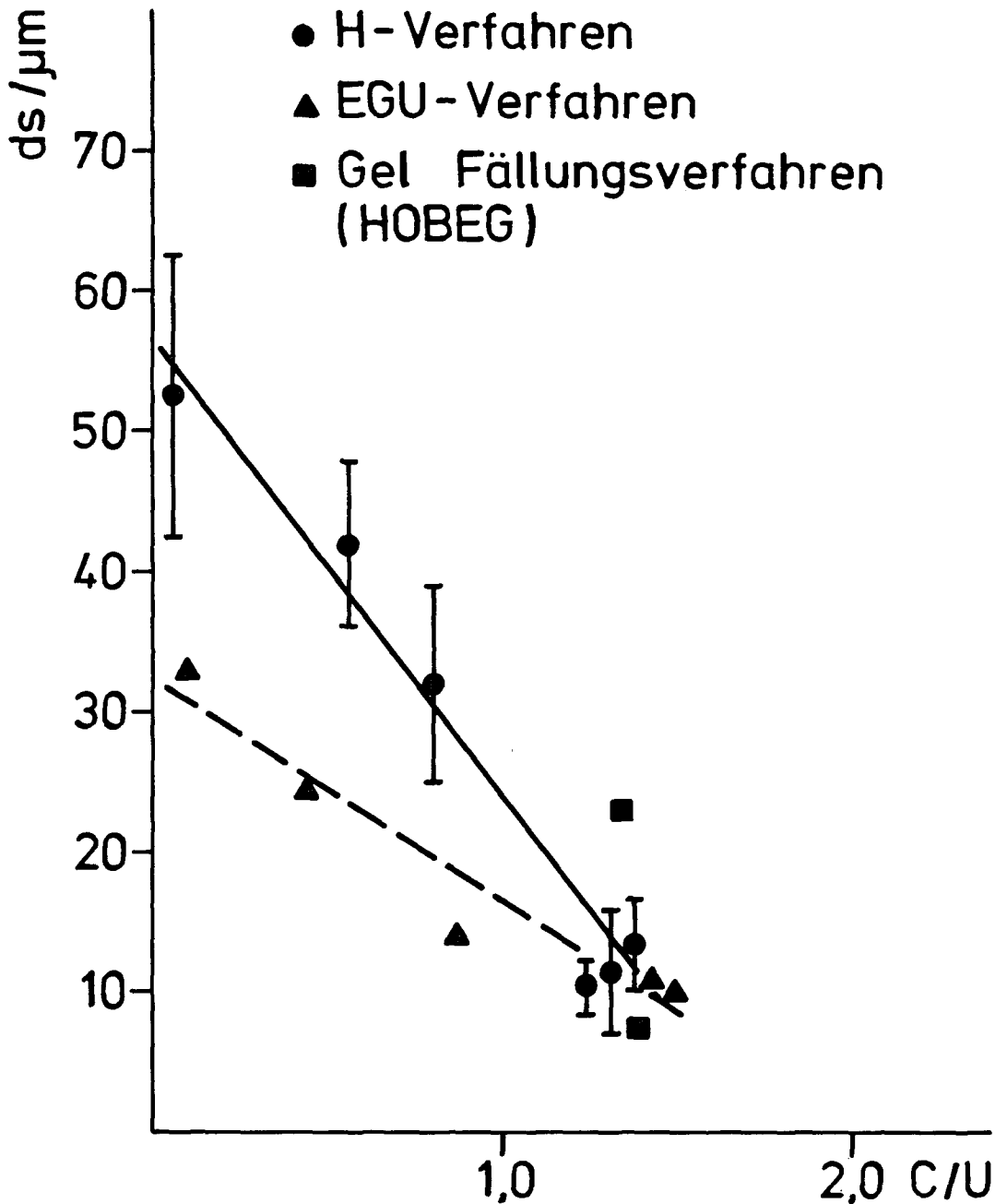


Abb. 37: Abhängigkeit der Breite der carbidärmeren Außenschicht von dem C/U-Atomverhältnis nach der Vorsinterung

Um die Abhängigkeit der Schichtbreite (d_s) und des CO-Drucks vom Herstellungsverfahren etwas besser zu klären, wurde der CO-Partialdruck (p_{CO}) gegen die Schichtdicke aufgetragen (Abb. 40).

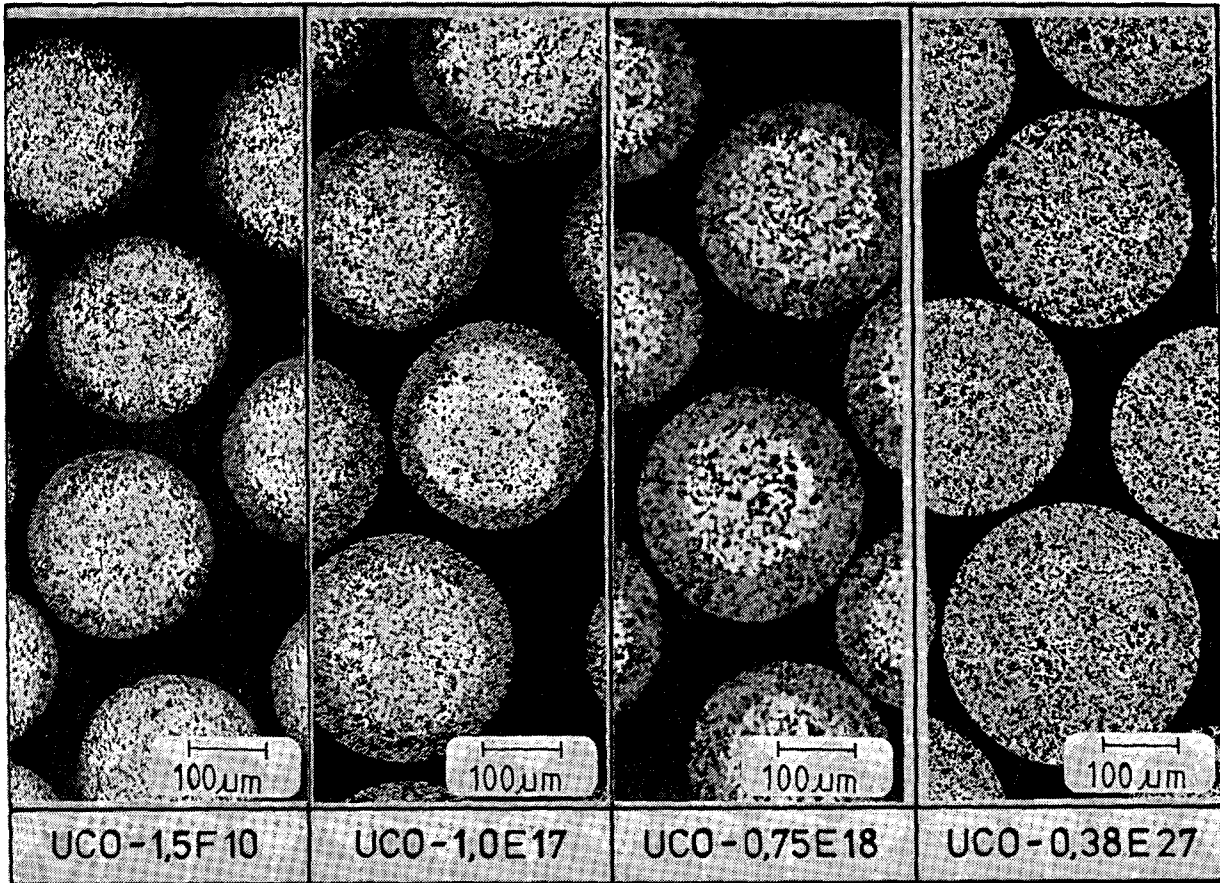


Abb. 38: Schliffbilder von vier gesinterten Kernsorten mit unterschiedlichen C/U-Atomverhältnissen, die nach dem H-Verfahren hergestellt wurden. Die hellere Phase entspricht der $U(C,O)$ -Phase, die hellgraue der UO_2 -Phase und die dunklere der Porenverteilung. Man beachte die konzentrische $U(C,O)$ -Phasenverteilung und die Abhängigkeit der carbidärmeren Schichtbreite (d_s) von dem C/U-Atomverhältnis.

Man findet eine lineare Abhängigkeit zwischen $\log p_{CO}$ und der Schichtdicke, wobei der am Reaktionsende gemessene CO-Partialdruck mit der Zunahme der carbidärmeren Schichtdicke abnimmt. Die Schichtbildung könnte unter anderem auch von dem Kern-Herstellungsverfahren abhängig sein, weil die nach verschiedenen Verfahren hergestellten Kerne unterschiedliches Sinterverhalten haben, das die Diffusionsgeschwindigkeit des CO im Kern und damit die Kinetik der carbothermischen Reduktion beeinflussen kann.

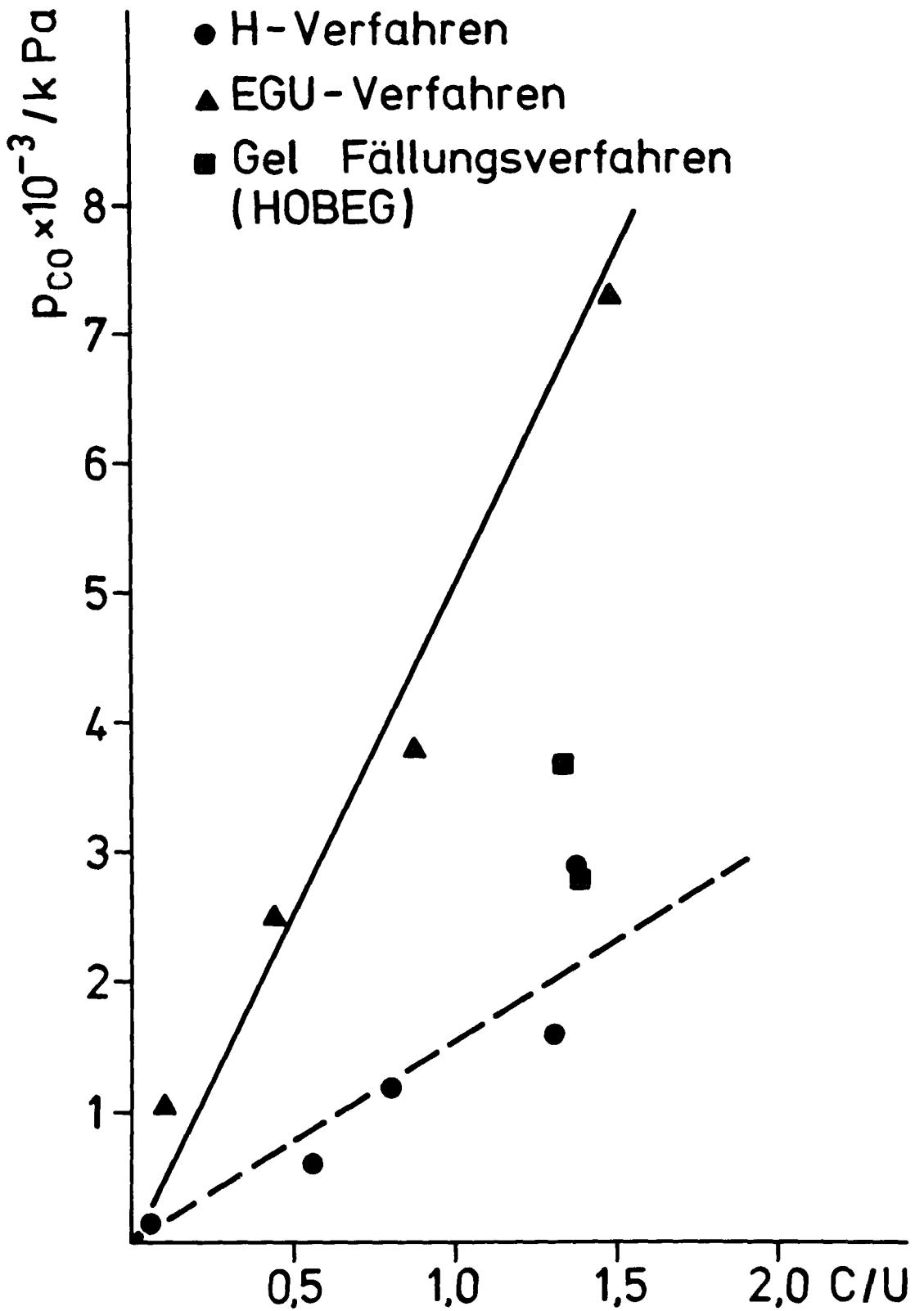


Abb. 39: Abhängigkeit des CO-Partialdruckes von dem C/U-Atomverhältnis nach der Vorsinterung

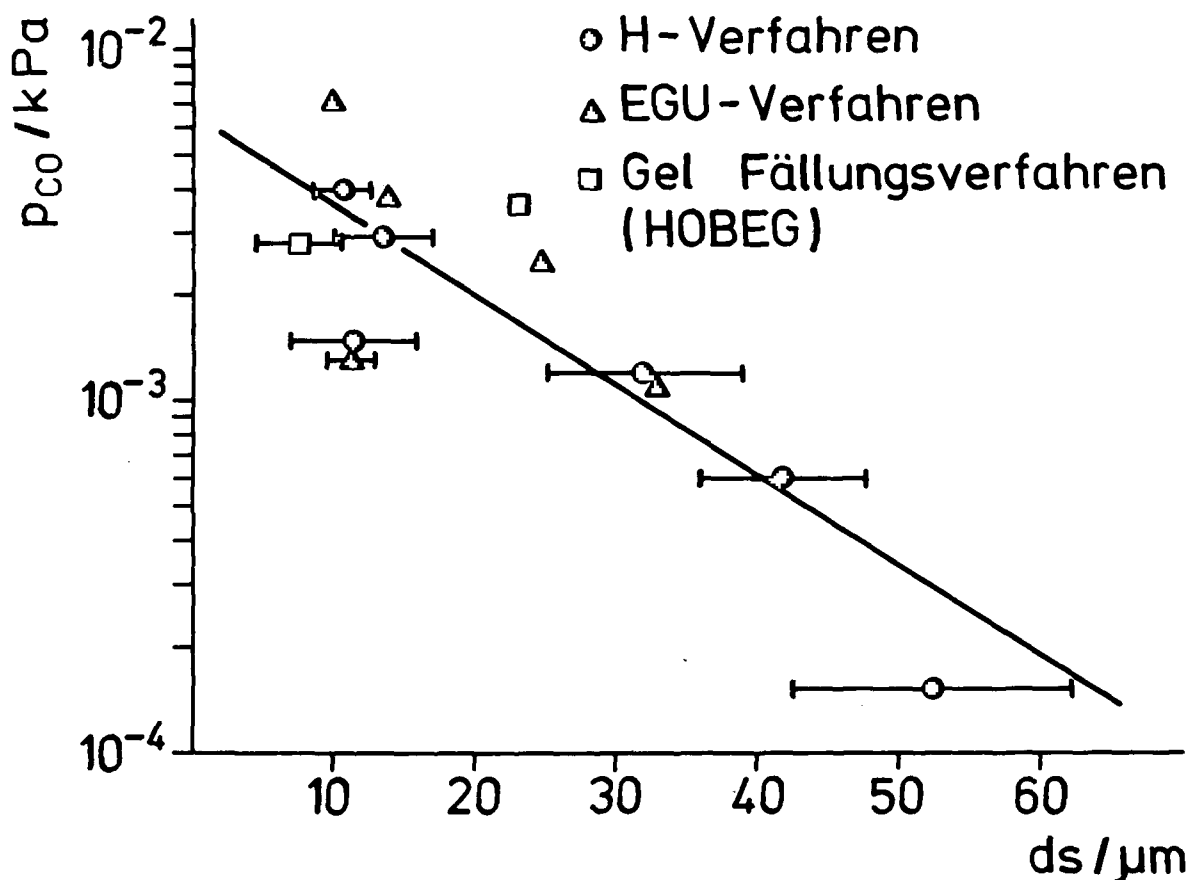


Abb. 40: CO-Partialdruck als Funktion der carbid-ärmeren Schichtbreite.

Aufgrund der bisher beschriebenen Ergebnisse soll nun versucht werden, einen möglichen Mechanismus für die Entstehung der carbidärmeren Außenzone der Kerne zu beschreiben. Es wird davon ausgegangen, daß die Wärmebehandlung der kohlenstoffhaltigen UO_2 -Kerne bei 1700°C in strömendem Argon erfolgt. Sobald die carbothermische Reduktion des UO_2 beginnt, wird im Kern CO gebildet. An der Kernoberfläche wird der CO-Druck durch das strömende Argon stets niedrig gehalten, während das im Kerninneren gebildete CO erst durch Diffusion an die Kernoberfläche gelangen kann. Die durch die Sinterung des Kernmaterials behinderte CO-Diffusion führt zu einem Gradienten des CO-Partialdrucks und damit des O/U-Verhältnisses der UO_2 -Phase zwischen Kernmitte (p'_{CO}) und Kernoberfläche ($p''_{\text{CO}} < p'_{\text{CO}}$), der eine zeitliche Verschie-

bung des Verlaufs der carbothermischen Reduktion bewirkt: in der Kernrandzone wird das Gleichgewicht schneller erreicht, als im Kerninneren (vgl. Abb. 41). Es gibt daher während der Reaktion einen Zustand, bei dem im Kerninneren noch UO_2 , UC_2 und C nebeneinander existieren (Phasenbereich 12 im ternären U-C-O-Phasendiagramm, vgl. Abb. 5), während in der Kernrandzone bereits der Phasenbereich 4 erreicht ist, in dem UO_{2-y} mit $U(C,O)$ im Gleichgewicht steht und daher der CO-Druck in Argon

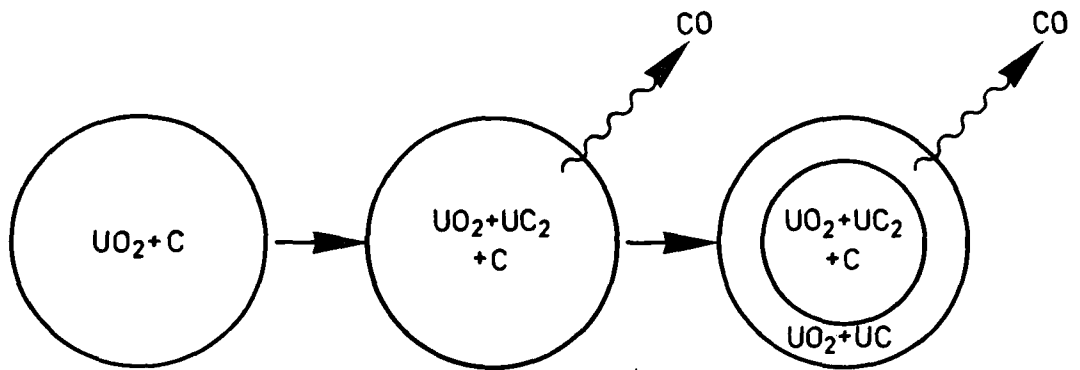


Abb. 41: Schematische Darstellung der Entstehung der carbidärmeren Außenzone der UO_2 - $U(C,O)$ -Kerne

auf niedrigem Niveau stabilisiert wird (für eine vereinfachte Darstellung wird in der Zeichnung der Sauerstoffgehalt des UC_2 , $U(C,O)$ und die Unterstöchiometrie des UO_{2-y} weggelassen). Der höhere CO-Partialdruck im Kerninneren bedeutet aber weiterhin, daß auch das Sauerstoffpotential hier höher ist als in der Kernrandzone. Neben einer CO-Diffusion bewirkt auch die Festkörperdiffusion des Sauerstoffs im UO_{2-y} einen Ausgleich der Sauerstoffpotentiale. Der auf diese Weise in der Kernrandzone gelangte Sauerstoff oxidiert das dort bereits vorhandene Carbid unter Abgabe von CO und führt so zu einer Verringerung der Carbidkonzentration in der Kernrandzone. Gleichzeitig nimmt das Sauerstoffpotential im Kerninneren soweit ab, daß auch hier der Phasenbereich 4 (Gleichgewicht zwischen $U(C,O)$ und UO_{2-y}) erreicht wird.

Das Ergebnis ist ein aus den Phasen $U(C,O)$ und UO_{2-y} bestehender Brennstoffkern mit einer carbidarmen Randzone.

4.3 Einfluß des Herstellungsverfahrens auf die Eigenschaften carbidhaltiger Uranoxidkerne nach der Wärmebehandlung

In diesem Abschnitt werden die Endprodukte von drei verschiedenen Kernherstellungsverfahren verglichen. Dazu werden die folgenden Herstellungsverfahren betrachtet:

- Hydrolyseverfahren (H-Verfahren),
- EGU-Verfahren^{*)},
- Gel-Fällungsverfahren.

Die drei Verfahren wurden in Abschnitt 2.1 ausführlich beschrieben.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Wärmebehandlungen wurden ausschließlich für Kerne, die nach dem H-Verfahren hergestellt wurden, optimiert. Es besteht also die Möglichkeit, daß die angewandten Glühbedingungen nicht für die thermische Behandlung der nach den beiden anderen genannten Verfahren hergestellten Kerne geeignet sind. Die keramografischen Schliffe der Zwischen- und Endprodukte bieten eine hervorragende Möglichkeit, die verschiedenen Kernsorten zu vergleichen, wobei besonders ihre Homogenität, Rundheit, Poren- und Phasenverteilung betrachtet wurde.

Für die folgende Diskussion der Schliffbilder sollen zunächst die Erscheinungsformen der verschiedenen Phasen beschrieben werden.

*) Herrn Dr. P. Naefe danke ich für die Überlassung von rußhaltigen UO_2 -Kernen, die nach dem EGU-Verfahren hergestellt wurden.

Die Schlifflinien der vorgesinterten Kerne zeigen zwei unterschiedliche Grautöne: Der hellere entspricht der UO_2 -Phase, während der dunklere durch Ruß und Poren bedingt ist. Bei den gesinterten Kernen entspricht die hellste Phase dem Uranoxycarbid, die hellgraue dem UO_2 und die dunklere der Porenverteilung.

Alle nach dem H-Verfahren hergestellten Proben zeigen hervorragende Homogenität hinsichtlich ihrer Rußverteilung (Abb. 42). Bei den nach dem Gel-Fällungsverfahren hergestellten Kernsorten (Abb. 43) konnte ebenfalls eine gleichmäßige Kohlenstoffverteilung beobachtet werden. Dagegen zeigen die nach dem EGU-Verfahren hergestellten Kerne eine sehr grobe Rußverteilung (Abb. 44), die wahrscheinlich auf eine ungünstige Rußdispersion in der Gießlösung zurückzuführen ist.

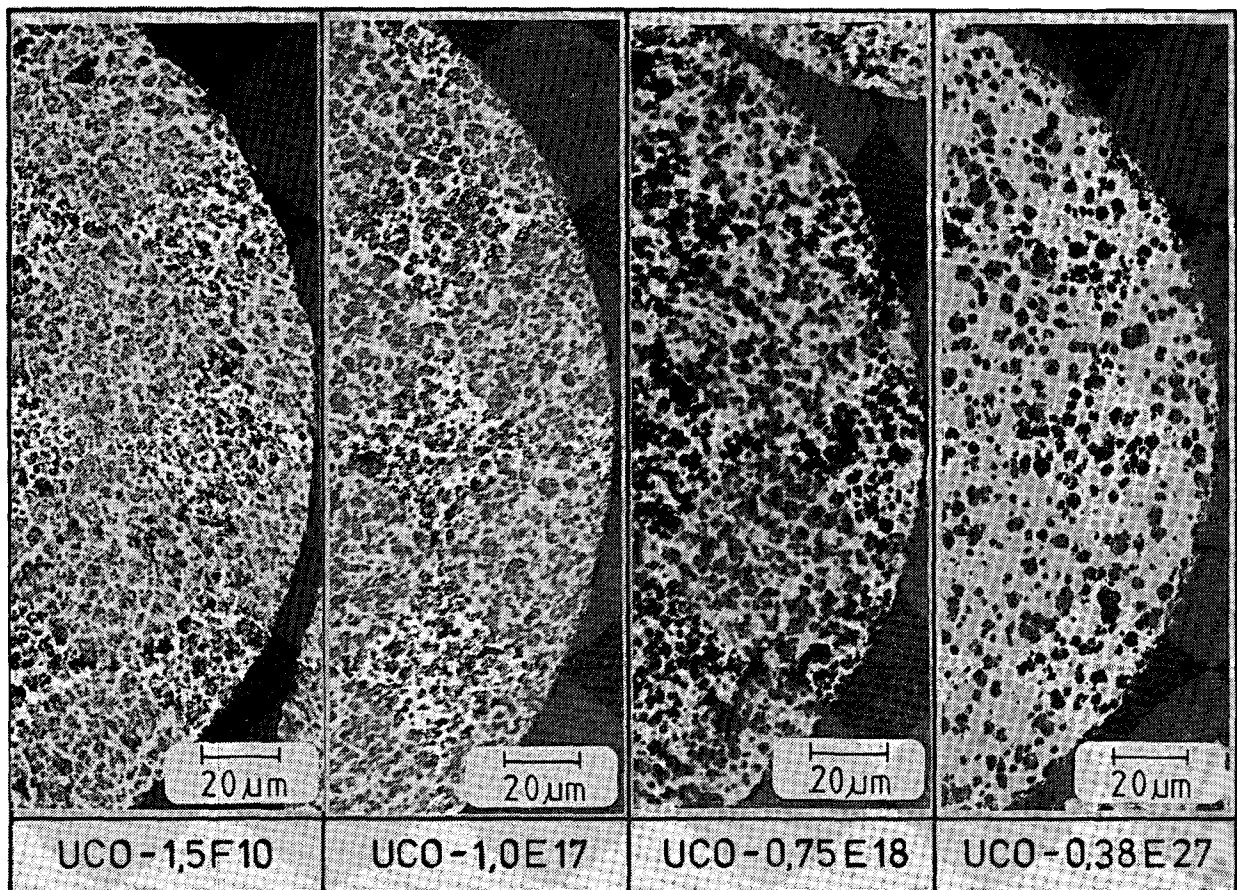


Abb. 42: Schliffbilder von vier vorgesinterten Kernsorten mit unterschiedlichen C/U-Atomverhältnissen, die nach dem H-Verfahren hergestellt wurden. Die hellere Phase entspricht der UO_2 -Phase, während die dunklere durch Ruß und Poren bedingt ist.

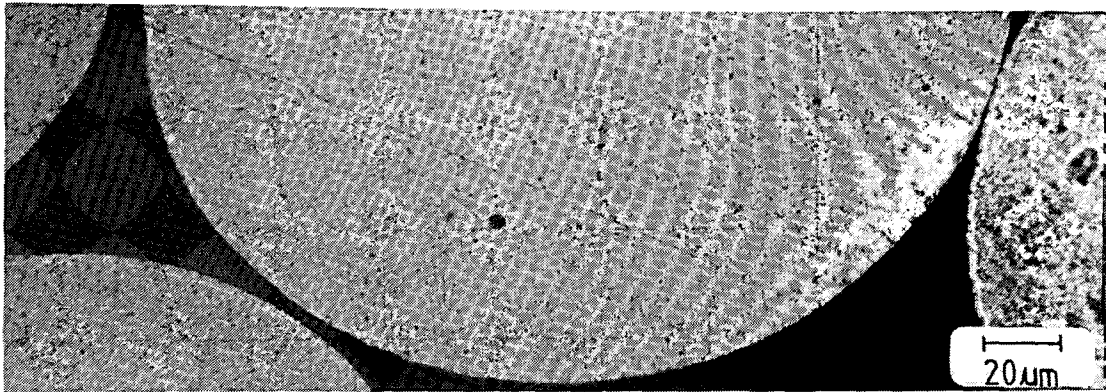


Abb. 43: Schliffbild der vorgesinterten Kernsorte UCO-xF14, die nach dem Gel-Fällungsverfahren hergestellt wurde. Beachtenswert ist hier die gleichmäßige Kohlenstoffverteilung.

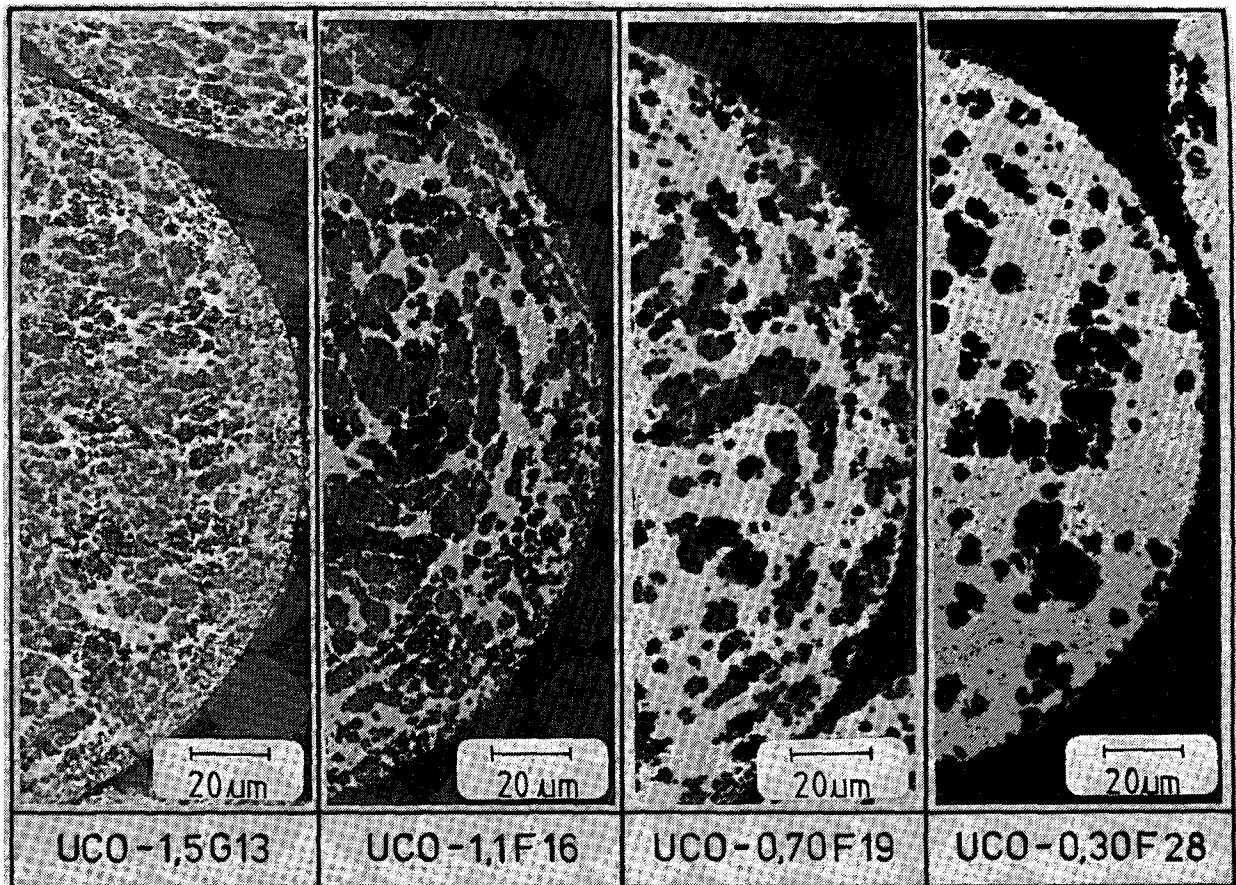


Abb. 44: Schliffbilder von vier vorgesinterten Kernsorten mit unterschiedlichen C/U-Atomverhältnissen, die nach dem EGU-Verfahren hergestellt wurden. Die hellere Phase entspricht der UO_2 -Phase, während die dunklere durch Ruß und Poren bedingt ist.

Nach der carbothermischen Reduktion zeigen die gesinterten Kerne Dichten zwischen 8,1 und 12 g/cm³ (Tabelle 9).

Kernsorte	Herstellungsverfahren	Dichte g/cm ³
UCO-1,5E9	H-Verfahren	10,9
UCO-1,5F10	H-Verfahren	10,9
UCO-1,5G11	H-Verfahren	11,6
UCO-1,0E17	H-Verfahren	10,6
UCO-0,75E18	H-Verfahren	10,4
UCO-0,38E27	H-Verfahren	10,5
UCO-1,5F12	EGU-Verfahren	8,1
UCO-1,5G13	EGU-Verfahren	11,5
UCO-1,1F16	EGU-Verfahren	10,9
UCO-0,70F19	EGU-Verfahren	9,9
UCO-0,30F28	EGU-Verfahren	9,3
UCO-xF14	Gel-Fällungsverf. (HOBEG)	10,8
UCO-xG15	Gel-Fällungsverf. (HOBEG)	12,0

Tabelle 9: Geometrische Dichte von gesinterten U(C,O)-Kernen

Im allgemeinen sind die EGU-Kerne poröser als die anderen untersuchten Kernsorten. Hier muß erwähnt werden, daß einige nach dem Gel-Fällungsverfahren hergestellten Kerne sehr große geschlossene Poren aufweisen, wie es in Abb. 45 zu sehen ist.

Ein Vergleich der Dichten von gleichbehandelten Proben gibt Hinweise auf die Sinterfähigkeit von Kernen, die nach verschiedenen Herstellungsverfahren hergestellt wurden. Zum Beispiel hat die Probe UCO-1,5F10 (H-Verfahren) eine höhere Dichte als die nach dem EGU-Verfahren hergestellte Probe UCO-1,5F12, obwohl der Carbidgehalt dieser zuletzt erwähnten Probe höher ist (vgl. Tab. 8).

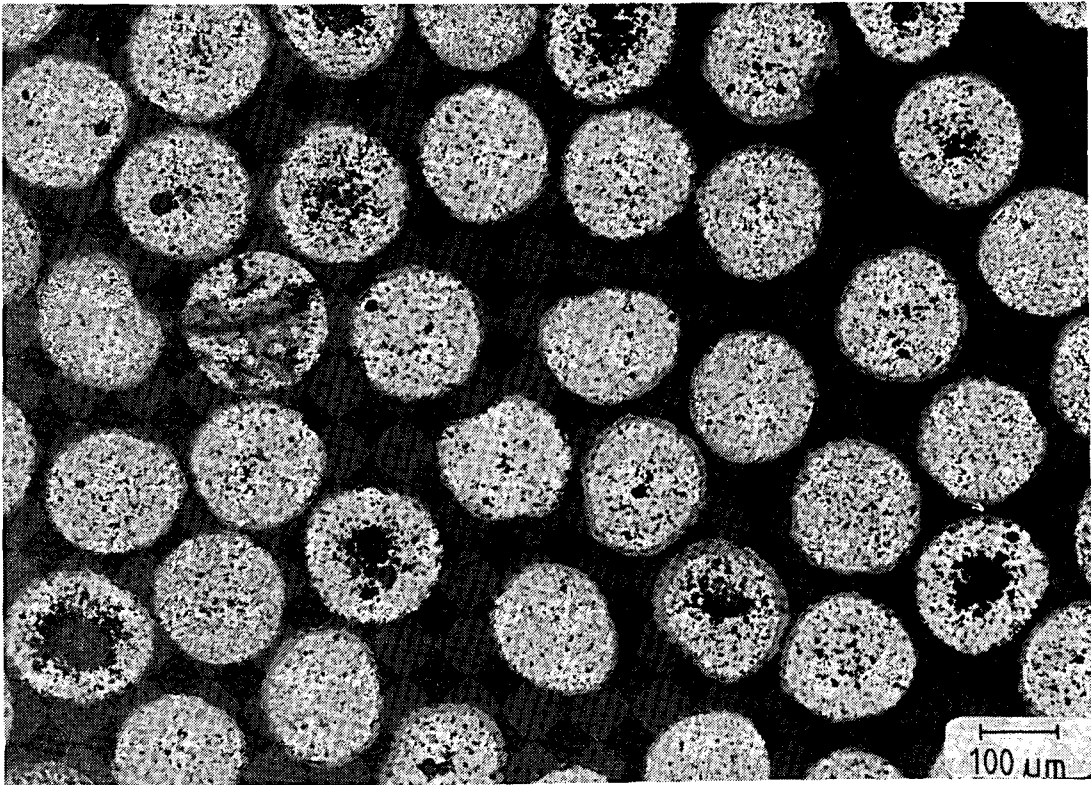


Abb. 45: Schliffbild der Kernsorte UCO-xF14, die nach dem Gel-Fällungsverfahren hergestellt wurde. Die hellere Phase entspricht der $U(C,O)$ -Phase, die hellgraue der UO_2 -Phase und die dunklere der Porenverteilung. Zu beachten sind die großen geschlossenen Poren.

Ähnliches gilt für die Proben UCO-1,5G11 (H-Verfahren) und UCO-1,5G13 (EGU-Verfahren).

Obwohl die Anzahl der untersuchten Proben für eine abschließende Beurteilung noch zu gering ist, lassen die bisher vorliegenden Ergebnisse vermuten, daß die nach dem H-Verfahren hergestellten Kerne ein besseres Sinterverhalten aufweisen, als die nach dem EGU-Verfahren hergestellten Kerne.

Auch die EGU-Kerne zeigen häufig große geschlossene Poren, doch in diesem Fall haben sie eine längliche Form statt einer konzentrischen, wie sie beim Gel-Fällungsverfahren (HOBEG) beobachtet wurde. Diese länglichen Poren verursachen häufig eine Rißbildung in der Richtung des Durchmessers (vgl. Abb. 46).

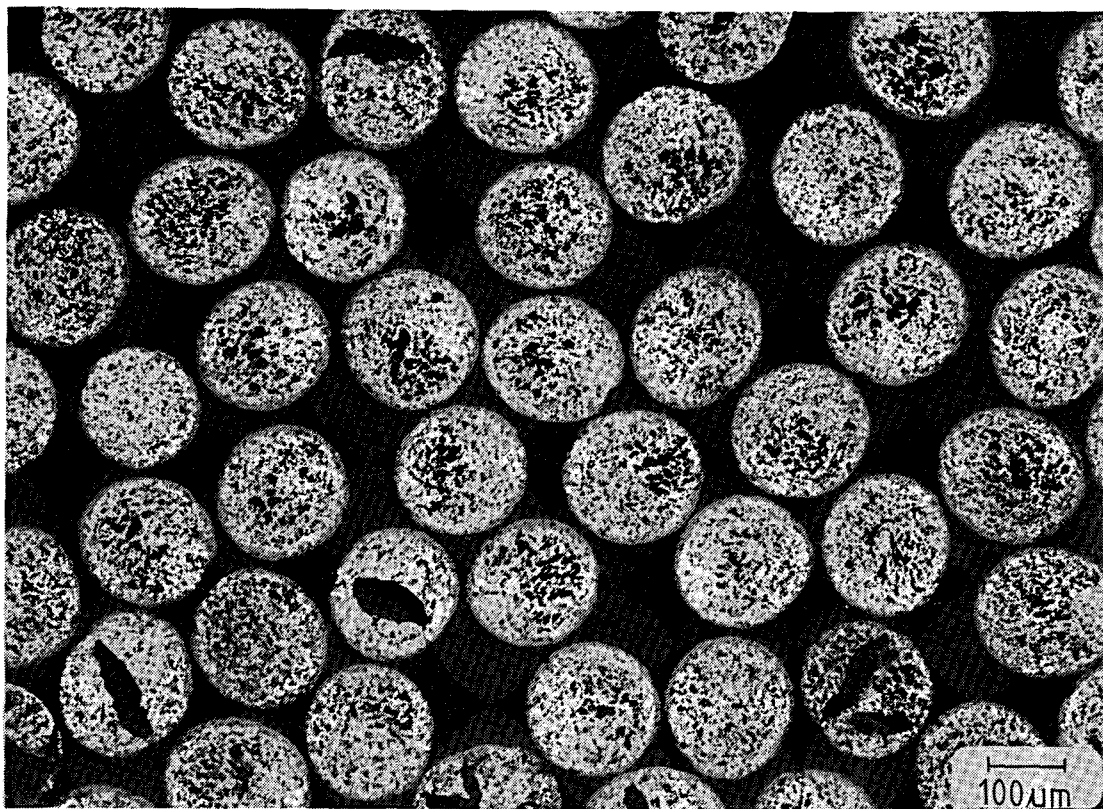


Abb. 46: Schlifffbild der Kernsorte UCO-1,5F12, die nach dem EGU-Verfahren hergestellt wurde. Die hellere Phase entspricht der $U(C,0)$ -Phase, die hellgraue der UO_2 -Phase und die dunklere der Porenverteilung. Zu beachten ist die Rißbildung in der Richtung des Durchmessers.

Derartige Poren oder Risse wurden an den nach dem H-Verfahren hergestellten Kernen nicht beobachtet, wie Abb. 47 deutlich zeigt.

Die oben beschriebene Porenbildung für die EGU- und die nach dem Gel-Fällungsverfahren hergestellten Kerne wird erst nach der Glühung bei $1700^{\circ}C$ beobachtet.

Schließlich zeigen die nach dem H-Verfahren hergestellten Kerne eine bessere Rundheit als die anderen untersuchten Proben. Das ist bedingt durch die Kinetik der Verfestigungsreaktion: bei den Gel-Fällungsverfahren ist die Geschwindigkeit der Verfestigungsreaktion bedeutend

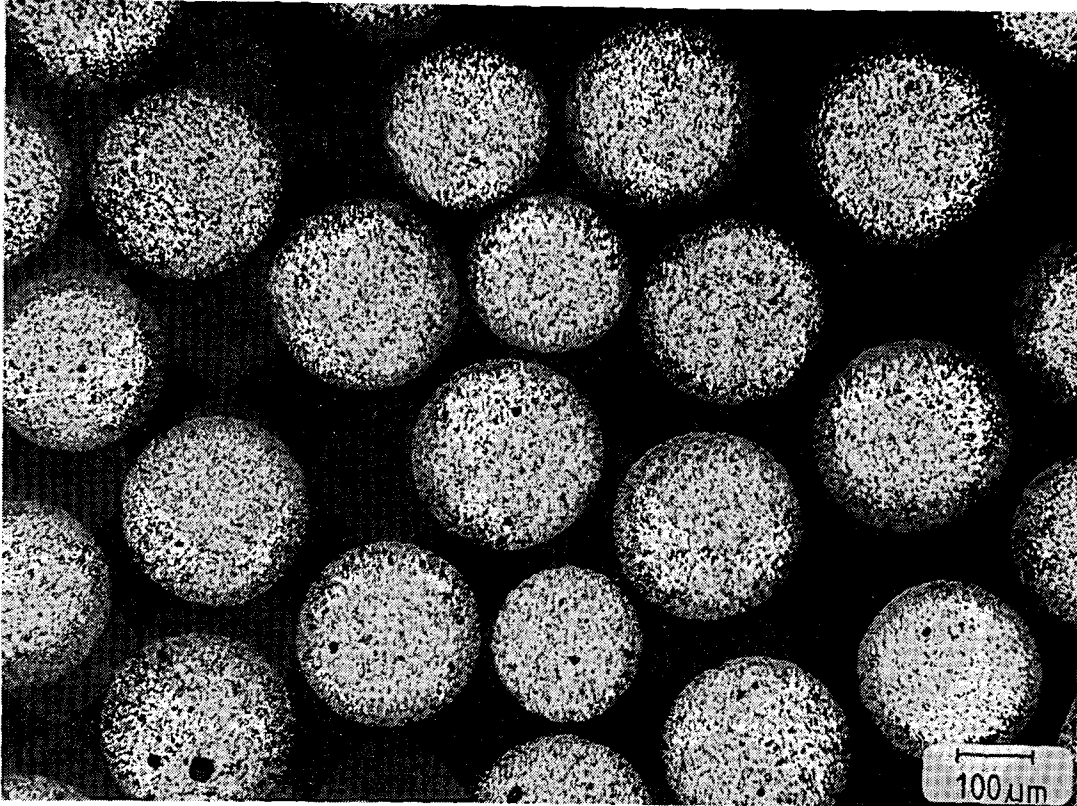


Abb. 47: Schliffbild der Kernsorte UCO-1,5F10, die nach dem H-Verfahren hergestellt wurde. Die hellere Phase entspricht der $U(C,O)$ -Phase, die hellgraue der UO_2 -Phase und die dunklere der Porenverteilung. ²Zu beachten ist die Anwesenheit von nur vereinzelt kleinen Poren.

geringer als beim H-Verfahren, so daß eine Verformung der Tropfen eintreten kann. Eine Verbesserung der Tropfenform kann nach den Angaben der Hersteller durch Zusätze von organischen polymeren Substanzen erreicht werden.

Auf die Unterschiede der nach den drei Verfahren hergestellten Kerne hinsichtlich des CO-Partialdruckes nach der carbothermischen Reduktion sowie der Schichtdicke der carbidärmeren Außenzone als Funktion des C/U-Atomverhältnisses der Gießlösung wurde bereits in Abschnitt 4.2.2.3 hingewiesen.

5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen
=====

Es werden Arbeiten zur Anpassung des H-Verfahrens für die Herstellung von carbidhaltigen Uranoxidkernen beschrieben. Zur Optimierung der Gießlösung wurden fünf verschiedene Rußsorten auf ihre Eignung untersucht, wobei verschiedene Parameter, wie z.B. die Dispergierbarkeit in der Gießlösung, die Entmischung der erhaltenen Suspension, die Viskosität der Gießlösung und schließlich das Verhalten bei der Tropfenverfestigung in der Gießsäule berücksichtigt wurden. Diese Untersuchungen führten zur Entwicklung einer Methode zur Herstellung einer homogenen und gleichzeitig tensidfreien Rußdispersion. Diese Dispersion kann bis über 120 Tage bei -18°C ohne Beeinträchtigung ihrer Verwendbarkeit gelagert werden.

Untersuchungen zur Bestimmung des Einflusses von Rußzusätzen auf die Kinetik der Verfestigungsreaktion ergaben einen reaktionshemmenden Effekt des Rußes, der bei kleinen Kerndurchmessern ohne Bedeutung ist und nur bei größeren Kerndurchmessern durch eine verlängerte Verweilzeit der Teilchen im heißen Öl berücksichtigt werden muß.

Aus der rußhaltigen Gießlösung wurden carbidhaltige UO_2 -Kerne mit C/U-Atomverhältnissen zwischen 1,5 und 0,38 hergestellt. Die thermische Behandlung der Kerne wurde ausführlich untersucht. Sie besteht aus den vier Verfahrensschritten Entgasung, Reduktion, Vorsinterung und carbothermische Reduktion. Es wurden verschiedene Temperatur/Zeit-Programme erprobt, um den Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die Entgasung und Reduktion sowie die Wirkung einer unterbrochenen Wärmebehandlung auf das Endprodukt zu klären. Obgleich die Reduktion zum vierwertigen Uran zum überwiegenden Teil durch Wasserstoff ($\text{Ar}+4\%\text{H}_2$) erfolgte, konnte stets ein Kohlenstoffverlust nach der Vorsinterung festgestellt werden.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß das zunächst gebildete U_3O_8 nicht nur durch H_2 , sondern teilweise durch den vorhandenen Kohlenstoff reduziert wird, so daß in den Kernen nach der Vorsinterung ein geringeres C/U-Atomverhältnis gefunden wird, als es in der Gießlösung eingestellt war. Dieser Kohlenstoffverlust muß durch eine geeignete Einstellung des C/U-Verhältnisses in der Gießlösung kompensiert werden.

Die carbothermische Reduktion wurde mittels eines coulometrischen Verfahrens verfolgt, bei dem das während der carbothermischen Reduktion abgegebene CO kontinuierlich gemessen wird. Mit dieser Meßmethode konnte die erforderliche Reaktionsdauer und der am Ende der Reaktion im Ofen herrschende CO-Partialdruck als Funktion des C/U-Verhältnisses der Kerne bestimmt werden.

Die während der carbothermischen Reduktion entstandenen Phasen UO_2 und $U(C,O)$ wurden naßchemisch und röntgenografisch analysiert. Im Zusammenhang mit der Auswertung dieser Daten wird eine graphische Methode zur Bestimmung der mittleren Mischkristall-Zusammensetzung beschrieben. Die Ergebnisse dieser Phasenanteil-Bestimmung steht in Übereinstimmung mit den Resultaten der CO-Partialdruckmessungen.

Alle hergestellten Kerne zeigen eine charakteristische konzentrische Phasenverteilung: Die Randzone der Kerne hat eine deutlich geringere Carbidgehalt als das Kernzentrum. Diese Carbidgehaltverteilung hat zur Folge, daß sich die Kerne äußerlich wie UO_2 -Kerne verhalten und daher eine geringere Tendenz zum Zusammensintern aufweisen. Diese Phasenverteilung bildet sich bei der Hochtemperaturbehandlung, und es besteht ein Zusammenhang zwischen der Dicke der carbidgehaltarmen Außenzone und dem C/U-Verhältnis der Kerne. Die Breite der carbidgehaltarmen Außenzone scheint auch vom Herstellungsverfahren abhängig zu sein und vermutlich beeinflußt diese Außenschicht die Kinetik der carbothermischen Reduktion.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war ein Vergleich zwischen gesinterten $UO_2/U(C,O)$ -Kernen, die nach verschiedenen naßchemischen Verfahren hergestellt wurden. Dazu wurden getrocknete kohlenstoffhaltige Kerne von drei verschiedenen Herstellern geglüht und charakterisiert, um dann einen Vergleich der herstellungsbedingten Eigenschaften solcher Kerne durchführen zu können. Während der Glühbehandlung verhalten sich alle untersuchten Kerne annähernd gleich. Die nach dem H-Verfahren hergestellten Kerne zeigen eine gleichmäßigere Phasenverteilung als die nach den beiden Gel-Fällungsverfahren hergestellten Kerne. Das ist wahrscheinlich auf die sehr homogene Rußdispersion in der Gießlösung zurückzuführen. Bei carbidhaltigen UO_2 -Kernen, die nach einem Gel-Fällungsverfahren hergestellt waren, wurden häufig große geschlossene Poren und innere Risse festgestellt, die beim H-Verfahren nicht auftreten. Durch eine geeignete Prozeßführung sollte es auch bei den Gel-Fällungsverfahren gelingen, einerseits die Bildung von großen Poren und inneren Rissen zu vermeiden und andererseits die Spherizität dieser Kerne zu verbessern.

6. Literaturverzeichnis
=====

- 1.) Nickel, H.:
Chem.Ing.Tech. 49 (1977) 639
- 2.) Gulden, T.D.; Smith, C.L.; Harmon, D.P. und
Hudritsch, W.W.:
Nucl. Technol. 16 (1972) 100
- 3.) Gulden, T.D.:
J.Am.Ceram.Soc. 55 (1972) 14
- 4.) Potter, P.E.:
Colloques internationaux C.N.R.S., No. 201 (1972)
249
- 5.) Lindemer, T.B.; Nordwell, H.J. und Olstad, R.A.:
Proc. Symp. Thermodynamics of Nuclear Materials,
Wien, Oktober 21-25 (1974), IAEA-SM-190/38, S. 163
- 6.) Wagner-Löffler, M.:
SGAE BER No. 2614 - Österreichische Studiengesellschaft
GmbH, Seibersdorf (1976) 24 S. (in
englisch)
- 7.) Harmon, D.P. and Scott, C.B.:
GA-A13173, UC-77 (1975) 100-107
- 8.) Naoumidis, A.; Rotterdamm, R. und Thiele, B.:
Reaktortagung DATF - Nürnberg - Bundesrepublik
Deutschland, April 8-11 (1975), Tagungsbericht S. 374
- 9.) Homan, F.J.; Lindemer, T.B.; Long Jr., E.L.;
Tiegs, T.N. and Beatty, R.L.:
Nucl. Technol. 35 (1977) 428
- 10.) Grübmeier, H.; Naoumidis, A. und Thiele, B.A.:
Nucl. Technol. 35 (1977) 413
- 11.) Förthmann, R.:
JÜL-950-RW (1973) - Kernforschungsanlage Jülich
GmbH, Jülich - Institut für Reaktorwerkstoffe -
Bundesrepublik Deutschland
- 12.) Kadner, M. und Baier, J.:
Kerntechnik 18 (1976) 413
- 13.) Naefe, P. und Zimmer E.:
Nucl. Technol. 42 (1979) 163
- 14.) Weber, G.W.; Beatty R.L. und Tennery, V.J.:
Nucl. Technol. 35 (1977) 217

- 15.) Potter, P.E.:
AERE-R 6438, Atomic Research Establishment,
Harwell (England) 1970, 21 S. (in englisch)
- 16.) Anselin, F.; Dean, G.; Lorenzelli, R. und Pascard, R.:
Symp. on Carbides in Nuclear Energy, Harwell (England)
November 5-7 (1963), Bericht A. 11
- 17.) Magnier, P.; Trouvé, J. und Accary, A.:
Symp. on Carbides in Nuclear Energy, Harwell (England)
November 5-7 (1963), Bericht A9
- 18.) Brett, N.H.; Harper, E.A.; Hedger, H.J. und
Pottinger, J.S.:
Symp. on Carbides in Nuclear Energy, Harwell (England)
November 5-7 (1963), Bericht A12
- 19.) Namba, S.; Imoto, S. und Sano, T.:
J.At.En.Soc.Japan 3 (1961) 457
- 20.) Stoops, R.F. und Hamme, J.V.:
J.Am.Ceram.Soc. 47 (1964) 59
- 21.) Henry, J.L.; Paulson, D.L.; Blickensderfer, R.
und Kelly, H.J.:
U.S. Dept. of Interior, Bureau of Mines,
Report BM-RI-6968 (1967)
- 2.) Blum, P.L. und Morlevat, J.P.:
Compt.Rend. 258 (1964) 151
- 3.) Besson, J.; Blum, P.L. und Morlevat, J.P.:
Ibid. 260 (1965) 390
- 4.) Alcock, C.B.; Javed, N.A. und Steele, B.C.H.:
Bull.Soc.Fr.Ceram. 77 (1967) 99
- 5.) Chiotti, P.; Robinson, W.C. und Kanno, M.:
J.Less-Common Metals 10 (1966) 273
- 6.) Boncoeur, M. und Accary, A.:
J.Nucl.Mat. 25 (1968) 271
- 7.) Vlasov, V.G. und Larin, A.A.:
Zh.Prikl.Khim. 46 (1973) 705 (in russisch)
Englische Übersetzung: J.Appl.Chem.USSR
- 8.) Pialoux, A. und Dodé, M.:
Rev.Int. Hautes Temp. et Réfract. 8 (1971) 155
- 9.) Pialoux, A. und Dodé, M.:
J.Nucl.Mat. 56 (1975) 221
- 0.) Gorle, F.; Timmermans, W.; Ahmed, M. und
Brabers, M.:
Am.Cer.Soc.Bull. 53 (1974) 234

- 31.) Kotel'nikov, R.B.; Belevantsev, V.S.; Bashlykov, S.N.; Titov, G.V.; Zelyanin, V.A. und Anuchkin, A.M.:
At.Ehnerg. 39 (1975) 255
Englische Übersetzung: Sov. J. At. Energy
- 32.) Larin, A.A. und Vlasov, V.G.:
Zh.Prikl.Khim. 48 (1975) 725 (in russisch)
Englische Übersetzung: J. Appl. Chem. USSR
- 33.) Naoumidis, A.; Rotterdam, R. und Thiele, B.:
Reaktortagung DATF - Hamburg - Bundesrepublik
Deutschland, April, 11-14 (1972),
Tagungsbericht S. 375
- 34.) Pialoux, A. und Dodé, M.:
Colloques internationaux C.N.R.S., No. 205 (1971)
415
- 35.) Piazza, J.R. und Sinot, M.J.:
J. Chem. Eng. Data 7 (1962) 451
- 36.) Naoumidis, A.:
JÜL-472-RW (1967), Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich - Institut für Reaktorwerkstoffe - Bundes-
republik Deutschland
- 37.) Nickel, H.; Rottmann, J.; Stöcker, H.J. und
Köster-Pflugmacher, A.:
Z.Analy.Chem. 209 (1965) 226
- 38.) Rottmann, C.L.J.:
JÜL-517-RW (1968), Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich - Institut für Reaktorwerkstoffe - Bundes-
republik Deutschland
- 39.) Nickel, H.:
Nukleonik 8 (1966) 366
- 40.) Lonsdale, K. - General Ed.
International Tables für X-Ray Crystallography,
Band III (1962) 60
- 41.) Storms, E.K.:
Refractory Carbides; Band 2 (1967) 188,
Academic Press
- 42.) A.S.T.M. - Kartei
Karten No. 5 - 0550 (UO₂); No. 9 - 214 (UC)
- 43.) Schulze, H.A., Editor:
JÜL-1078-RW (1974), 8 - Kernforschungsanlage
Jülich GmbH, Jülich - Institut für Reaktorwerk-
stoffe - Bundesrepublik Deutschland

- 44.) Förthmann, R. und Blaß, G.:
J.Nucl.Mat. 64 (1977) 275
- 45.) Grübmeier, H.; Naoumidis, A.; Rottmann, J. und
Schulze, H.A.:
Reaktortagung DAtF - Hannover, Bundesrepublik
Deutschland, April 4-7 (1978), Tagungsbericht S. 597
- 46.) Ganguly, C. und Vollath, D.:
KFK - 2049 Kernforschungszentrum Karlsruhe
(Bundesrepublik Deutschland) - Institut für
Material und Festkörperforschung, Projekt Schneller
Brüter, 22 S., 15 Tab. (1974) (in englisch)
- 47.) Lorenzelli, R. und Delaroche, P.:
J.App.Cryst. 5 (1972) 267
- 48.) Cordfunke, E.H.P.:
The Chemistry of Uranium (1969), 69, 167,
Elsevier, Publ. Co.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des deutsch-brasilianischen Rahmenabkommens zwischen der Regierung der Bundesrepublik Deutschland und der Föderativen Republik Brasilien am Institut für Reaktorwerkstoffe der Kernforschungsanlage Jülich GmbH durchgeführt.

Dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. H. Nickel, danke ich herzlich für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Institut durchführen zu können, sowie für die Betreuung der Arbeit.

Dem Leiter des Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (I.P.E.N.) Sao Paulo, Brasilien, Prof. Dr. R.R. Pieroni, danke ich für seine freundliche Unterstützung während meines Aufenthaltes in der Kernforschungsanlage Jülich.

Herrn Dr. A. Naoumidis und Herrn Dr. R. Förthmann danke ich für ihr großes Interesse, für viele wertvolle Anregungen und zahlreiche Diskussionen, für ihre große Hilfsbereitschaft und ihre kritische Durchsicht der Arbeit.

Lebenslauf

=====

29. 3. 1946 in Sao Paulo, Brasilien, geboren als Sohn des Kaufmanns Helmut Puschel und seiner Ehefrau Herta, geb. Fillinger
- 1953 - 1957 Grundschule in Sao Paulo, Brasilien
- 1958 - 1964 Sekundär-Unterstufe und Oberstufe - Wissenschaftlicher Zweig im Colegio Visconde de Porto Seguro, Sao Paulo, Brasilien
- 1965 - 1968 Chemiestudium mit dem Studiumziel eines Bakkalaureus an der Fakultät für Philosophie, Wissenschaften und Literatur zu Araraquara in Araraquara, Sao Paulo, Brasilien
6. 6. 1969 Eheschließung mit Sonia Maria geb. Portella
- 1969 - 1971 Erstellung einer Dissertation an der Universität Sao Paulo (USP), Sao Paulo, Brasilien, zur Erwerbung des akademischen Magistertitels
- 1972 - 1974 Assistenzdozent des chemischen Instituts der Staatlichen Universität Campinas (UNICAMP) in Campinas, Sao Paulo, Brasilien
- 1974 - 1977 Senior-Scientist des Instituto de Energia Atomica in Sao Paulo, Brasilien
- 1977 - 1979 Doktorarbeit am Institut für Reaktorwerkstoffe der Kernforschungsanlage Jülich GmbH