

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

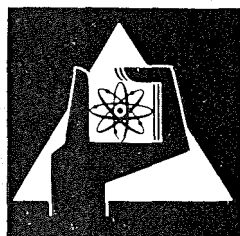
November 1972

KFK 1706

Institut für Material- und Festkörperforschung

Zum Sintern von Uranmononitridtabletten

W. Siebmanns



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

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Oktober 1972

KFK 1706

Institut für Material- und Festkörperforschung

Zum Sintern von Uranmononitridtabletten\*

von

W. Siebmanns

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

\* Von der Fakultät für Maschinenbau der  
Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

---

5. 10. 72



## Zum Sintern von Uranmononitridtabletten

von

W. Siebmanns

### Zusammenfassung

Bei der Herstellung von Uranmononitrid-Pulvern kann auf eine Verarbeitung in hochreiner Schutzgasatmosphäre verzichtet werden, wenn die Oxydation der Pulver durch Aufbringen eines geeigneten Schutzüberzuges, z.B. Stearinsäure, niedrig gehalten wird. Geeignet gemahlene Feinpulver mit mittleren Teilchengrößen um oder unter  $1\ \mu\text{m}$  lassen sich bei Temperaturen von nicht mehr als  $1800^\circ\text{C}$  und Sinterzeiten von einigen Stunden zu Pellets mit Dichten  $\leq 95\%$  TD sintern. Als Sinteratmosphäre wurden Stickstoff, Wasserstoff, Gemische aus beiden (7:1) und Argon benutzt. Dabei sind die erhaltenen Dichtewerte und Zusammensetzungen stark abhängig von der Sinteratmosphäre und deren Partialdruck. Auftretende Sauerstoffgehalte von einigen zehntel Prozenten stören das Sintern nicht. Kohlenstoffgehalte von einigen zehntel Prozenten fördern das Sintern.

Das gemeinsame Auftreten von Sauerstoff und Kohlenstoff in technisch reinem UN führt sowohl bei niedrigen Temperaturen um  $1000^\circ\text{C}$ , wie sie beim Vorsintern nötig werden, als auch bei Sintertertemperatur ( $1600 - 1900^\circ\text{C}$ ) zu Abnahme beider durch CO-Bildung und damit zu Sinterhemmung.

Bei geringem Kohlenstoff verhindert Urandioxid in UN-Pellets wirkungsvoll Kornwachstum.

Zugabe von Thoriummetall ist bei Sintertemperaturen, die über dem Thoriumschmelzpunkt liegen, sinterfördernd. Es verbindet sich mit dem Urandioxid zu einer Mischkristallphase an den Korngrenzzwickeln des UN; die Kornwachstumshemmung durch  $UO_2$  wird dadurch nicht beeinträchtigt. Es kommt nicht zur Bildung freien Urans im Gefüge.

Es liegt kein einfacher Mechanismus der Verdichtung bei isothermem Sintern von UN vor, zumindest nicht des mit Sauerstoff und Kohlenstoff (zehntel Prozente) verunreinigten Produktes. Das Vierstoffsystem U-N-O-C scheint wegen der Unmöglichkeit, die chemische Zusammensetzung während der Sinterungen konstant zu halten, für Betrachtungen zur Sinterkinetik wenig geeignet. Es läßt sich auch keine einheitliche Aktivierungsenergie angeben. Die "Aktivierungsenergie" erwies sich als komplexe, zeitabhängige Größe. Sie nahm mit der Versuchszeit im Sinne des Abbaus einer Sinterhemmung ab, obwohl sich die Sinterfähigkeit während dieser Zeit nicht offensichtlich verbesserte. Als Hauptgrund dafür wird eine dauernde Änderung der Zusammensetzung während des Sinterns angesehen, verbunden mit der Abgabe von Gasen (Kohlenmonoxid) aus den Sinterpellets. Diese Änderung kann durch geeignete Zusammensetzung der Sinteratmosphäre beeinflußt werden.

Der Übergang von Sinterhemmung zu -förderung bei UN durch Sauerstoffgehalt liegt bei dem Übergang von einphasigem  $U(N,O)$ -Mischkristall zum zweiphasigen Gemisch UN +  $UO_2$ . Dies wird experimentell belegt und die möglichen Ursachen diskutiert.

Eine Modellvorstellung für die Verbesserung des Sinterns von UN durch Zugabe von Urandioxid basiert auf der Annahme,

daß ein Mischkristall aus  $U_2N_3 \cdot xUO_2$  besser sintert, als seine Ausgangskomponenten  $UO_2$  und UN: Die Entstehung und der Zerfall eines solchen Mischkristalles konnten erklärt und belegt werden.  $UO_2$ -Zusätze zu UN behindern wirkungsvoll das Kornwachstum während des Sinterns. Ein sinterfördernder Einfluß dieser Tatsache allein konnte jedoch nicht deutlich erkannt werden.





## Sintering of Uranium Mononitrid Pellets

W. Siebmanns

### Abstract

No high-purity inert gas atmosphere is needed in the fabrication of UN powders for pellet sintering if oxidation of the powders is minimized by coating a suitable protective layer, e.g., stearic acid. Powders ground to a suitably fine particle size with an average around 1  $\mu\text{m}$  or less can be sintered to pellets with densities  $\leq 95\%$  TD at temperatures not above 1800°C and several hours of sintering time. Nitrogen, Hydrogen, mixtures of boths (7:1) and argon have been used as sintering atmospheres. Density and composition are strongly dependent from sintering atmospheres and partial pressures. Oxygen contents of a few tenths of a percent occuring in the process do not interfere with sintering. Carbon contents of a few tenths of a percent enhance sintering.

The presence, side by side, of oxygen and carbon in UN of technical purity results in a decrease of both elements as a result of CO formation, both at low temperatures around 1000°C, which are necessary for pre-sintering, and during sintering (1600 - 1900°C), which inhibits the sintering process.

At low carbon contents, uranium dioxide in UN pellets is very effective in inhibiting grain growth.

The addition of thorium metal at sintering temperatures above the melting point of thorium promotes sintering. It will combine with uranium dioxide so as to form a solid solution at the grain boundary wedges of UN; this does not impair the inhibition of grain growth by  $\text{UO}_2$ . No free uranium is produced in the structure.

Isothermal sintering of UN is not governed by a simple mechanism, at least not in a product contaminated with oxygen and carbon on a technical scale (a few tenths of a percent). The quaternary system U-N-O-C hardly appears to be suited for considerations of the kinetics of sintering because of the impossibility of keeping constant the chemical composition during sintering. Nor is it possible to indicate a simple activation energy in. The "activation energy" turned out to be a complex value dependent of time. It decreased during the experiment in the sense that the sintering inhibition decreased although sinterability did not improve over that period considerably. The main reason may be a continuous change of composition during sintering along with the release of gases (carbon monoxide) from the sintered pellets. This change may be influenced by a suitable composition of the sintering atmosphere.

The transition from inhibition to promotion of sintering due to the oxygen content in the case of UN coincides with the transition from the single-phase  $\text{U}(\text{N},\text{O})$  solid solution to the two-phase mixture  $\text{UN} + \text{UO}_2$ . This is proved experimentally, and the possible causes are discussed.

A model concept of an improvement of UN sintering by adding uranium dioxide is based on the assumption that a solid solution of  $\text{U}_2\text{N}_3\text{xUO}_2$  will have better sintering properties than its basic components  $\text{UO}_2$  and UN. The

generation and disintegration of a solid solution of this type have been proven and explained.  $\text{UO}_2$  addition to UN effectively inhibits grain growth during sintering. However, enhancing of the sintering process, could not be clearly observed by this effect.



## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Literaturübersicht	2
2.1 Einige Uranverbindungen	2
2.2 Herstellung von Uranmonitridpellets	9
2.3 Aufgabenstellung	15
3. Durchführung der Versuche	16
3.1 Ausgangsmaterial	16
3.2 Zur Arbeit mit pyrophorem UN-Pulver	17
3.3 Mahlen	18
3.4 Trocknen	19
3.5 Granulieren	20
3.6 Pressen	20
3.7 Bestimmung der Gründichte	20
3.8 Entwachsen und Vorsintern	21
3.9 Fertigsintern	22
3.10 Auswerten von Sinterungen	23
3.11 Abschreckversuche	28
4. Versuchsergebnisse	28
4.1 Pressen und Sintern ungemahlener Pulver	28
4.2 Mahlversuche	29
4.3 Vorsinterversuche	33
4.4 Sinterversuche	36
4.5 Sinteratmosphären verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen Druckes	37
4.6 Urandioxid als Sinterzusatz	39
4.7 Uransesquinitrid $U_2N_3$ als Sinterzusatz	43
4.8 Kohlenstoff als Sinterzusatz	45
4.9 Thorium als Sinterzusatz	50
4.10 Abschreckversuche	56

	Seite
5. Diskussion der Ergebnisse	60
5.1 Sinterverhalten von UN	60
5.2 Sinterverhalten von UN bei $\text{UO}_2$ - und C-Gehalt	64
5.21 Einfluß herstellungsbedingten O-Gehaltes auf das Kornwachstum	64
5.22 Wirkung verschiedenen $\text{UO}_2$ -Zusatzes auf die Sinterfähigkeit von UN	65
5.23 Wirkung verschiedenen C-Zusatzes auf die Sinterfähigkeit von UN	73
5.3 Sinterverhalten von UN mit $\text{U}_2\text{N}_3$ -Zusatz	75
5.4 Sinterverhalten von UN mit Thoriumzusatz	76
5.5 Sinterergebnisse für UN bei verschiedenem Druck und verschiedener Zusammensetzung der Sinteratmosphäre	77
5.6 Sintern von UN-Pellets aus unterschiedlich gemahlener Pulvern	80
6. Literaturverzeichnis	82

## 1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Suche nach geeigneten Kernbrennstoffen für spätere Generationen schneller Brüter wird eingegrenzt durch eine Reihe schwierig oder gar nicht in einem einzelnen Brennstoff zu verwirklichender Forderungen:

- Hohe Spaltstoffdichte
- Hoher Schmelzpunkt
- Keine Phasenänderung im Betrieb
- Keine Dissoziation
- Geringe Neutronenabsorption
- Günstiges Kriechverhalten
- Geringe Schwellrate
- Gute Wärmeleitfähigkeit
- Geringe Wärmeausdehnung
- Gute Verträglichkeit mit Hüllwerkstoffen und mit den als "bonding" benützten Stoffen, (Natrium) und Spaltprodukten
- Existenz einer wirtschaftlichen Technologie für Synthese und Herstellung
- Eignung der Technologie auch für Uran-Plutonium-Mischbrennstoffe, d.h. vor allem geeignet, Plutoniumverdampfen zu verhindern ...

Das bisher ausschließlich eingesetzte Uran-Plutonium-Oxid  $(U,Pu)O_2$  erfüllt einen großen Teil dieser Forderungen. Vor allem seine geringe Metaldichte und seine schlechte Wärmeleitfähigkeit lassen jedoch die Untersuchung anderer Systeme gerechtfertigt erscheinen.

Eine wichtige Alternative ist das Uranmonokarbid UC. Wegen seiner Nachteile, der im Vergleich zum  $UO_2$  hohen Schwellrate und des ungünstigeren Verträglichkeitsverhaltens bei Anwesenheit nennenswerter Anteile von  $UC_2$  und freiem Kohlenstoff, dem starken Absinken der Wärmeleitfähigkeit durch Legierungszusätze, auch durch PuC und Sauerstoff [2, 3, 4], und seiner leichten Hydrolysierbarkeit, bzw. Oxidierbarkeit durch wasser-

und sauerstoffhaltige Atmosphäre, werden daneben auch andere Brennstoffsysteme untersucht.

Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Pressen und Sintern von Uranmononitrid UN, dessen ausgezeichnete Wärmeleitfähigkeit und hohe Metaldichte es, ähnlich UC, dem  $UO_2$  überlegen machen. Im Vergleich zu UC zeigt es wesentlich höhere Beständigkeit gegen Korrosion und Oxydation. Auch scheint das UN unter Bestrahlung etwas weniger stark zu schwellen als das UC, wenngleich der Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die Schwellrate bisher nicht eingehend untersucht worden ist. Nachteilig wirkt sich die hohe Neutronenabsorption des Stickstoffs aus (1,88 barn für thermische Neutronen) und die, ähnlich dem UC, gegenüber  $UO_2$  aufwendigere Technologie der Herstellung. Während unter Bestrahlung beim UC nicht mehr mit einer Stöchiometrieverschiebung zu rechnen ist, wird sich beim UN ein Stickstoffdruck aufbauen, über dessen Einfluß bisher wenig bekannt ist. Ob diese Nachteile letztlich durch höhere Stabileistung und höheren Abbrand im Reaktorbetrieb ausgeglichen oder sogar übertroffen werden, kann heute noch nicht abgesehen werden.

Wegen der beim Sintern auftretenden Schwierigkeiten, und wegen der teilweise erst in jüngerer Zeit geklärten Phasenzustände im System U-C-O-N erscheint es notwendig, eine kurze Betrachtung in Frage kommender Verbindungen des Urans mit Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff voranzuschicken.

## 2. Literaturübersicht

### 2.1 Einige Uranverbindungen

Urannitride: Uran bildet mit Stickstoff drei Nitride: UN, das als Kernbrennstoff interessante Mononitrid,  $U_2N_3$ , das Sesquinitrid und  $UN_2$ . Bild 1 zeigt ein binäres Zustandsdiagramm, U - N, wie es Bugl und Bauer [5] 1964 aufstellten. Spätere Untersuchungen von Benz und Bowman [6] 1966 ergaben eine etwas geänderte Darstellung in Bild 2. Demnach hat UN als inter-



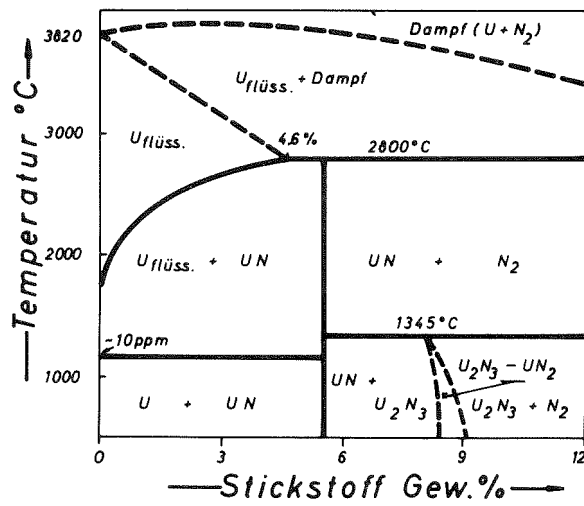


Bild 1: Binäres Zustandsdiagramm U-N nach Bugl und Bauer [5] bei 1 atm N<sub>2</sub>

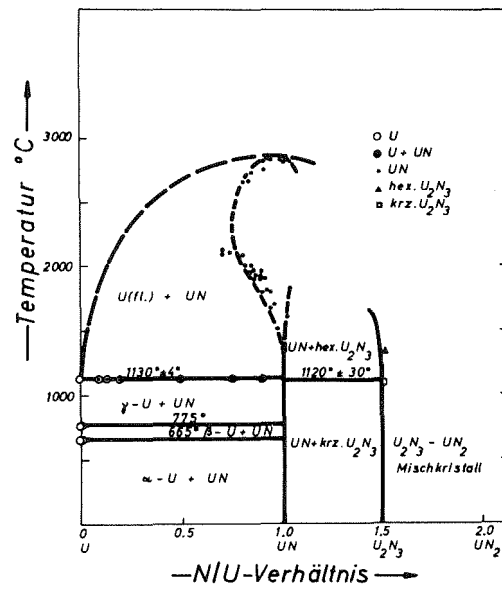


Bild 2: Binäres Zustandsdiagramm U-N nach Benz und Bowman [6] bei 1 atm N<sub>2</sub>

	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Metалldichte g Uran/cm <sup>3</sup>	Gittertyp	Gitterparameter Å	Schmelztemperatur °C
UN	14.32	13.51	kfz (NaCl)	4.8890	2850 - 2885
U <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	11.24	10.33	kfz (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) überstöch. hex. (La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) unterstöch. [91,96]	10.656 a/c 3.69/5.83 [97]	Dissoz. ab 1325 Dissoz. ab 1150
UN <sub>2</sub>	11.72	10.49	kfz (CaF <sub>2</sub> )	5.30 [97]	Dissoz. ab 1200 [88)
UO <sub>2</sub>	10.96	9.66	kfz (CaF <sub>2</sub> )	5.4704	2760 - 2878
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	8.34	-	orthorhombisch (ReO <sub>3</sub> ) (trigonal, kubisch) <sup>3</sup>	a/b/c 6.716/3.977/4.144	
UC	13.63	12.97	kfz (NaCl)	4.9598	2250 - 2590
U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	12.88	11.97	krz	8.0885	Dissoz. ab 1780
UC <sub>2</sub>	11.68	10.61	tetragonal (CaC <sub>2</sub> ) <1820°C kfz > 1820°C	a = 3.509 c = 5.980	2475

Soweit nicht anders vermerkt, stammen die Werte aus: Gebhardt, Thümmeler, Seghezzi [9]

Tabelle 1: Stoffwerte von Uranverbindungen

mediäre Phase oberhalb  $1130^{\circ}\text{C}$  einen erweiterten Existenzbereich mit N/U 1,0. Es schmilzt inkongruent bei  $2850^{\circ}\text{C}$  in 1 atm Stickstoff. Kongruent schmilzt UN nach [5] bei 5 atm, nach [7] schon bei 2,5 atm.  $\text{UN}_2$  ist überhaupt nur bei höheren Drucken beständig. UN-Moleküle wurden unzersetzt in Dampf bei Temperaturen oberhalb  $1877^{\circ}\text{C}$  durch Gingerich [8] nachgewiesen. Weitere vergleichende Angaben zu den Nitriden finden sich in Tabelle 1.

Uranoxide: Uran bildet mit Sauerstoff u.a. das Urandioxid  $\text{UO}_2$ , das Urantrioxid  $\text{UO}_3$  und das Uran (IV, VI)oxid  $\text{U}_3\text{O}_8$ , entsprechend  $\text{UO}_2 \times 2\text{UO}_3$  [9]. Für die Existenz eines Oxides  $\text{UO}$  als Mischkristallbestandteil, z.B. in UN, gibt es wichtige Hinweise [10]. Weitere Angaben sind ebenfalls in Tabelle 1 enthalten.

Uranoxinitride: Uranmononitrid löst verschwindend wenig Sauerstoff als  $\text{UO}$  [10]. Höhere Gehalte als etwa 3 mol % sind stets heterogen als  $\text{UO}_2$  enthalten [10, 62, 64]. Kubisches, überstöchiometrisches  $\text{U}_2\text{N}_3$  und  $\text{UO}_2$  bilden bei höheren Temperaturen über  $1200^{\circ}\text{C}$  Mischkristalle [11,12,13], die beim Abkühlen - vermutlich eutektoid - zu  $\text{UO}_2 + \text{U}_2\text{N}_3$  zerfallen. Bei  $1700^{\circ}\text{C}$  und höher bilden  $\text{UO}_2$  und UN eine Phase, deren Struktur noch nicht geklärt ist [14]. Quasibinäre Schnitte des Zustandsdiagrammes U-O-N zeigen die Bilder 3 und 4.  $\text{U}(\text{N},\text{O})$ -Moleküle wurden von Gingerich [15] über UN bei  $1923 - 2173^{\circ}\text{C}$  gefunden und einer Reaktion  $(\text{UN}_{(g)} + \text{UO}_2(g) = \text{UO}_{(g)} + \text{NUO}_{(g)})$  zugeordnet.

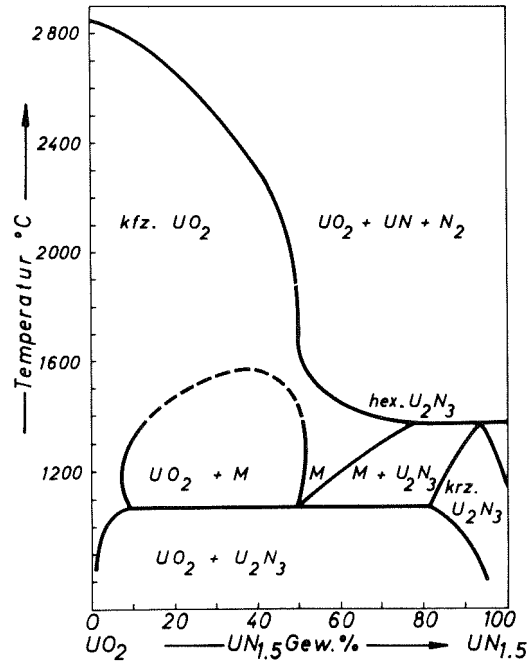


Bild 3: Quasibinärer Schnitt  $UO_2$ - $U_2N_3$   
im System U-O-N nach Blum,  
Laugier und Martin [12]

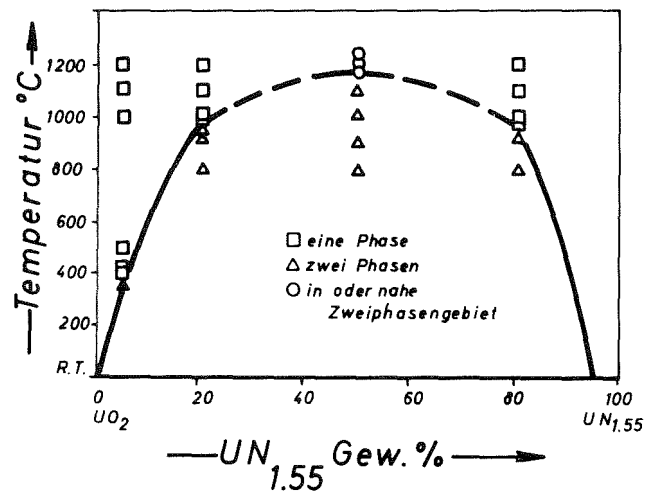


Bild 4: Quasibinäarer Schnitt  $UO_2-U_2N_{3,1}$   
im System U-O-N nach BMJ - 1872 [13]

Urankarbide: Uran bildet mit Kohlenstoff das Uranmonokarbid UC, das Sesquikarbid  $U_2C_3$  und  $UC_2$  [9]. Angaben dazu finden sich in Tabelle 1. - Als Kernbrennstoff interessant ist aus den eingangs erwähnten Gründen vor allem das UC. - UN und UC bilden lückenlos über den ganzen Bereich Mischkristalle [16, 17, 18, 19, 20] mit Abweichung von der Vegard'schen Regel. Wegen der gegenüber UC verbesserten Beständigkeit gegen Wasser und Sauerstoff und gegenüber UN verbesserten Sinterfähigkeit werden auch Karbonitride mit geringen Nitridgehalten als Kernbrennstoffe in Betracht gezogen. Ob gleichzeitig mit einer Verbesserung des Schwellverhaltens gegenüber dem reinen Karbid gerechnet werden darf, kann bisher wegen der fehlenden Bestrahlungsversuche nicht gesagt werden.

Im folgenden Abschnitt wird zuerst ein Überblick über den derzeitigen Stand der Sintertechnologie von UN gegeben.

## 2.2 Herstellung von Uranmononitridpellets

Wegen inkongruenten Schmelzens von UN bei einem so hohen Schmelzpunkt von  $2850^{\circ}C$  scheiden für eine wirtschaftliche Herstellung von Brennstoffpellets schmelzmetallurgische Verfahren aus, obwohl mit gutem Erfolg Lichtbogenschmelzen unter Stickstoffüberdruck im Labormaßstab angewendet wurde [21, 22, 23]. Für die Sintertechnologie spricht auch folgender Sachverhalt: Über die erforderliche Dichte des Brennstoffes, meist als Prozentsatz der theoretischen Dichte (% TD) angegeben, lassen sich zur Zeit noch keine genauen Aussagen treffen. Es kommen sowohl Pellets mit nur 75 % TD, als auch solche mit hoher Dichte - ca. 96 % TD - für Bestrahlungszwecke in Frage, da noch nicht genügend geklärt ist, ob ein stärker poröses Pellet zum Auffangen des strahlungsbedingten Schwellens erforderlich ist oder ob, z.B. bei Natrium-Bindung, der Spalt zwischen Brennstoffpellet und -hülle so groß gemacht werden kann, daß die gesamte Schwellung aufgefangen wird.- Weiter ist auch ungeklärt, ob der Brennstoff besser einphasig oder mehrphasig vorliegen soll. Heterogenität des Brennstoffs behindert bei

hinreichend feiner Dispersion der zweiten Phase die Bildung großer Spaltgasblasen [19, 24, 25, 26, 27], die Rekristallisation der Matrix und das Kriechen des Brennstoffes [28], setzt allerdings auch die Wärmeleitfähigkeit herab und verursacht u.U. aufgrund der Kerbwirkung von Dispersionspartikeln unter dem hohen Temperaturgradienten bei Bestrahlung Spannungsrisse. Folglich ist eine Technologie vonnöten, die in weitem Rahmen Pellets mit definierten Eigenschaften liefern kann. Sie ist ein Hauptpunkt vorliegender Arbeit.

Ein übliches Verfahrensschema der Pulvermetallurgie mit den Hauptschritten Pulvermahlen - Kaltpressen - Sintern gibt Abb. 5 wieder.

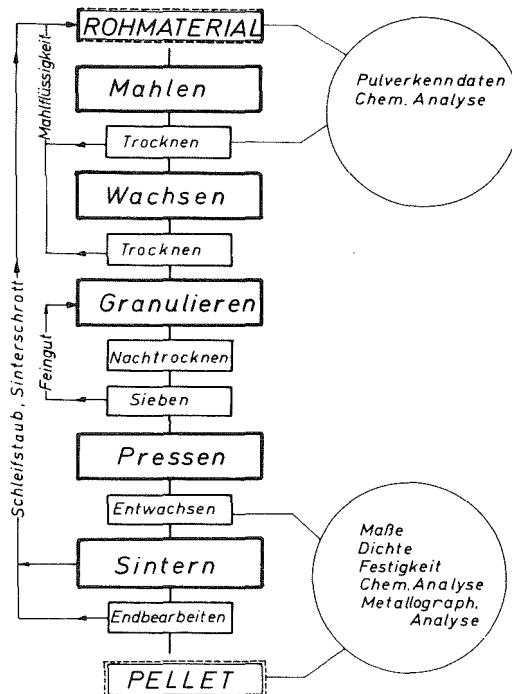


Bild 5: Übliches Verfahrensschema der Pulvermetallurgie



Dabei muß man dem Umstand Rechnung tragen, daß UN stark pyrophor ist und unterhalb von Korngrößen im Bereich von 50 µm selbsttätig abbrennt, ebenso bei Temperaturen von  $> 300^{\circ}\text{C}$  [29, 30] in oxidierender Atmosphäre. Üblicherweise wird daher in schutzgasgefüllten Handschuhkästen gearbeitet. Leider liefert ein derartiges Verfahren ohne weitere Vorbehandlung keine nennenswerte Verdichtung über die durch das Kaltpressen erreichte Gründichte hinaus. Zu Beginn der sechziger Jahre teilte Keller [31, 32] Daten für Sintern von UN bei  $1650^{\circ}\text{C}$  über 10 h in verschiedenen Atmosphären mit. Die Dichtewerte lagen bei etwa 80 % TD. Evans und Davies [33] erhielten nach Sinterzeiten bis zu 16 h in Vakuum, Argon oder Stickstoff maximale Dichten von 75 % TD bei  $1600 - 1800^{\circ}\text{C}$  und neueren BMI-Berichten [34, 35] zufolge wurden auch bei  $1900^{\circ}\text{C}$  und 3 h Sinterzeit nur Dichten von 83 - 84 % TD erreicht.

In der Folgezeit wurde versucht, durch Hochtemperatursintern auf höhere Dichtewerte zu kommen. Ein früher Versuch von Chiotti [36] wies den Weg, auf dem es nach einigen Mißerfolgen [36, 37] bei Temperaturen von  $2000 - 2300^{\circ}\text{C}$  und einigen Stunden Haltezeit gelang, dichte Pellets von 90 - 94 % TD zu erhalten [19, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47]. Viele Autoren, wie Harms und Thurber [19] oder Keller [48], wiesen auf eine erhebliche Sinterhemmung hin. Zuerst vermutete Verunreinigungen aus dem Mahlprozeß durch Abrieb kamen allerdings nach [43] nicht dafür in Frage; hier wurden parallel zu den üblichen Mahlgefäßen aus Stahl mit Hartmetall (WC-Co)-Kugeln solche aus Uran verwendet. Die Ergebnisse waren nicht verschieden. Sinterhilfen wurden in größerem Umfang erprobt. Teilweise lückenhafte Angaben erlaubten keine Rückschlüsse auf Art und Umfang der erwarteten Sinterförderung. Zusätze von Al- und Be-Dampf [49] und von  $\text{UAl}_2$ ,  $\text{UAl}_3$ ,  $\text{UAl}_4$ ,  $\text{UBe}_{13}$ ,  $\text{USi}$ ,  $\text{USi}_3$ ,  $\text{U}_3\text{Si}_2$  [34, 50, 51, 52] zeigten keine große Wirksamkeit:

Keller [51] berichtet eine Sinterförderung durch  $UBe_{13}$ ,  $UAl_2$  und  $U_3Si_2$  um nur + 2 % TD, ein Patent von Hammond [49] bringt ein Verfahren, durch Sintern in Al- oder Be-Dampf Dichten von 94 - 97 % TD zu erreichen, wobei allerdings der Nachweis fehlt, ob diese Ergebnisse durch den Metall-dampf oder durch das gleichzeitig eingesetzte Feinstpulver zustandekamen. Eine günstige, aber geringe Wirkung von Nickelzusätzen berichten Thümmeler, Ondracek und Dalal [53]. Bei weiter vorgeschlagenen Sinterhilfen wird deutlich, daß ein Reaktionssinterprozeß in Gang gesetzt wird, um die Verdichtung zu fördern. Taylor [54] berichtet von UN-Preßlingen, die nach  $1850^{\circ}C/30$  min 91 - 93 % TD erreichten und dabei ebenso, wie in [55] mitgeteilt, aufgrund von Schmiermittelresten UC enthielten. Harms und Thurber [19] versuchten mit C-Zugaben den Sauerstoffgehalt ihrer Pulver herabzusetzen, was auf Kosten der Sinterdichte gelang; Keller [56] bezeichnet geringe Kohlenstoffzusätze als förderlich.

Auch das höhere Nitrid  $U_2N_3$  wurde als "Sinterhilfe" im Sinne des Reaktionssinterns verwendet. Molinari [57] sinterte UN mit U-Metall und  $U_2N_3$  zu dichten Proben nach  $U_2N_3 + U \rightarrow (2UN + 1/2 N_2 + U) \rightarrow 3 UN$ . Keller [31] versuchte dasselbe ohne guten Erfolg, berichtet in [56], daß ein vorher vakuumgeglühtes und somit ohne  $U_2N_3$  - Gehalt stöchiometrisches UN bei gleichen Sinterbedingungen nur 88 - 92 % TD erreicht, ein ungeglühtes, überstöchiometrisches jedoch 95 - 96 % TD, entkräftet aber seine Ergebnisse durch die Aussage,  $U_2N_3$  sei kein sinterförderndes Mittel. In der Tat steht der Einfluß des Zersetzungsglühens auf weitere Pulverparameter, wie spezifische Oberfläche und Oberflächenenergie, nicht fest. Goodyear [58] erprobte an (U,Pu)N-Mischungen einen Einfluß von  $U_2N_3$ -Zugaben und konnte keine eindeutige Wirkung feststellen. Patriarca [59] und andere [33, 60, 61] machen ganz im Gegensatz zu den

vorher erwähnten Arbeiten aus der Synthese verbliebenes  $U_2N_3$  für die niedrigen Sinterdichten von UN verantwortlich. Die von 900 auf  $875^\circ C$  gesenkte Temperatur zur Zersetzung von zuerst synthetisiertem  $U_2N_3$  war der einzige Unterschied bei der Herstellung von Chargen, die anstelle der üblichen Pelletdichte von 95 - 96 % solche von 92 % ergaben. Bugl und Bauer [61] ermittelten den Zersetzungsdruck von  $N_2$  über  $U_2N_3$  und hielten ihn für hoch genug, "beträchtliche Porosität in UN-Strukturen bei  $1800 - 2400^\circ C$  zu erzeugen". Goodyear [35] berichtete für Pellets, die nach dreistündiger Sinterung in  $N_2$  bei  $1900^\circ C$  nur 84 % TD ergaben, die Anwesenheit von  $U_2N_3$  in Spuren. Damit in Zusammenhang dürfte die Beobachtung von Keller [56] stehen, daß UN-Pulver besser sintern, wenn sie vom Metall über das Uranhydrid  $UH_3$  zum Nitrid synthetisiert werden. "Restkerne" aus U-Metall, bzw.  $U_2N_3$  können bei der geringen Teilchengröße und höheren Oberfläche solcher Pulver leichter nitriert bzw. zersetzt werden.

Ähnliche, wenn nicht größere Unsicherheit in den Aussagen gibt es für  $UO_2$  als Zusatz zum UN beim Sintern. ( $UO_2$  ist, wie z.B. [53] angibt, meist in UN-Pulvern von vorneherein enthalten!). Russell [62] betrachtet  $UO_2$  als Sinterförderer für UN oberhalb  $1700^\circ C$ . Anselin [63] gibt als überhaupt wirkungsvollste Sinterhilfe für UN einen Zusatz von 1 Gew.-%  $UO_2$  an; auch Moench und Claussen [64] berichten von Verbesserungen des UN-Sinterns durch  $UO_2$ , und Craig [46] bekam 1965 ein Patent auf die Sinterfördererung von UN durch Zugabe von 5 Gew.-%  $UO_2$ . McLaren und Atkinson [65] beschränkten solche positiven Aussagen auf längere Zeit einer oxidierenden Atmosphäre ausgesetzte Pulver und berichten bei 0,39 % Gewichtszunahme durch Oxydation gleich gutes Sinterverhalten wie bei nichtoxidierten Pulvern, bei nur 0,06 % Gewichtszunahme dagegen ein deutliches Abfallen der Sinterdichte. Auch Weber [66], Keller [56] und andere [18] sind der Ansicht, längeres Lagern an oxidierender Atmosphäre

oder Oxydation beim Mahlen der Pulver verschlechtert die Sinterfähigkeit beträchtlich. Die Autoren von [18] kommen sogar zu dem Schluß,  $UO_2$  habe "eine vernichtende Wirkung auf die Sinterdichte von UN". Demgegenüber fällt die leichtere Preßbarkeit anoxydierter Pulver [67] nicht mehr ins Gewicht.

Trotz der schwierigen Präparation oxydationsempfindlicher Pulver werden heute dichte Pellets fast ausschließlich aus Feinstpulvern geringsten  $H_2O+O$ -Gehaltes hergestellt. Bei durchschnittlichen Teilchengrößen von weniger als  $1 \mu m$  und Oberflächen von mehr als  $1 m^2/g$  ist die Sinterfähigkeit so gut, daß bei Sinterzeiten von wenigen Stunden und Sinter-temperaturen von  $1600 - 1800^\circ C$  (selten  $1900^\circ C$ ) Pellets von 94 - 96 % TD erhalten werden [18,34,54,56,58,65,68,69,70,71,81]. Voraussetzung für die Herstellung derartiger Feinstpulver, die an Luft spontan abbrennen, ist der Betrieb von schutzgasgefüllten Handschuhkästen und einer Gasreinigung, die im Schutzgas (meist Argon oder Stickstoff) Gehalte von nicht mehr als ca. 10 ppm O und ca. 10 ppm  $H_2O$  aufrechterhalten kann. Selbst in derart reiner Atmosphäre teilten McLaren und Atkinson [65] Gewichtszunahme gelagerter Pulver und damit Verschlechterung des Sinterverhaltens mit. Keller [56] zeigt ebenfalls den Zusammenhang von Lagerung und Abnahme der Sinterfähigkeit von UN-Feinstpulvern in Argon mit maximal 30 ppm O.

In neuester Zeit untersuchten Tennery und Mitarbeiter [71a] den Einfluß der Temperatur und des Stickstoffdruckes auf die erzielbare Enddichte beim Sintern hochreiner, einphasiger UN-Pulver mit Gehalten an Sauerstoff plus Kohlenstoff von weniger als 900 ppm. Hiernach wurden optimale Dichten nur dann erreicht, wenn das Sintern knapp oberhalb des Zersetzungsdruckes von UN erfolgt. So wurden bei  $1990^\circ C$  und 1140 Torr  $N_2$  nur eine Dichte von 88,8 % TD erreicht, während bei  $1975^\circ C$  bzw.  $2015^\circ C$  und  $10^{-1}$  Torr  $N_2$  die Enddichten 92,2 % TD bzw. 92,5 % TD betragen; wobei bei der  $1975^\circ C$  - Probe der Gesamtdruck durch

Zugabe von Argon auf 1140 Torr gehalten wurde.

Ein weiteres Verfahren, besonders zur Herstellung hochdichter Brennstoffpellets, ist Heißpressen. Bereits bei niedrigen Temperaturen ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) führte 4-stündiges Heißpressen mit 3550 - 4270 psi ( $250\text{-}300\text{ kg/cm}^2$ ) in Hochvakuum zu Formkörpern von 98 % TD [72]. Gleiche Dichte erhielt Patriarca [73] für  $1755 - 1770^{\circ}\text{C}$  6 - 30 Minuten lang bei 6 tsi ( $420\text{ kg/cm}^2$ ). Zur besseren allseitigen Verteilung des äußeren Druckes auf den gesamten Pulverpreßling wurde auch ein isostatisches Heißpreßverfahren angewendet, bei dem Pulverproben in gasdicht verschweißten Metallhülsen (meist aus Tantal) unter hohem äußeren Gasdruck gesintert wurden. So erreichten Dayton [74] bei  $1290^{\circ}\text{C}$  und 3 h Haltezeit unter 10 000 psi ( $700\text{ kg/cm}^2$ ) Druck bis 91 % TD, Bugl und Bauer [5] bei  $1490^{\circ}\text{C}$  und 3 h unter gleichem Druck 96 % TD, Smith [75] bei  $1600^{\circ}\text{C}$  und 4 h unter gleichem Druck 99 % TD. Die gleiche Dichte stellte sich nach [75] durch einachsiges Heißpressen erst bei  $1850^{\circ}\text{C}$  während 5 min und unter 20 000 psi ( $1400\text{ kg/cm}^2$ ) ein. Thümmler, Ondracek und Dalal [53] erhielten bei  $1370 - 1678^{\circ}\text{C}$  und einachsig aufgebraachten Drücken von  $200 - 400\text{ kg/cm}^2$  über 20 min Dauer Dichten von etwa 80 % TD für ein Pulver mit 0,26 Gew.-% O. Nach Meinung von [76] zeichnet sich auch hier wohl eine nachteilige Rolle von gewissen  $\text{UO}_2$ -Gehalten ab.

Abschließend darf gesagt werden, daß Heißpressen wegen der Aufwendigkeit und der Kosten des Verfahrens für eine wirtschaftlich vertretbare Herstellung von Brennstoffpellets in großen Stückzahlen nicht in Frage kommt.

### 2.3 Aufgabenstellung

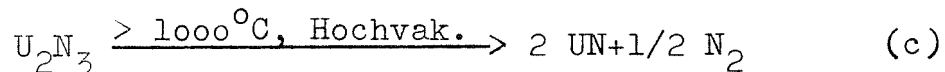
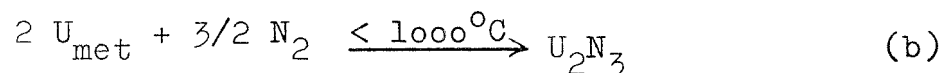
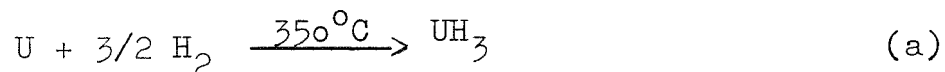
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit zwei Aufgaben: Zuerst galt es, eine Technologie zu entwickeln, die ohne Inertgas-Linie über die Schritte Kaltpressen und Sintern zu Pellets führt, die dem eingangs in 2.2 besprochenen breiten Spektrum von Anforderungen angepaßt werden können. Die stark

auseinandergelassenen Ansichten über die Auswirkung der häufigsten Verunreinigungen des UN, Kohlenstoff und Sauerstoff, mit denen sich der zweite Teil der Literaturübersicht befaßt, waren Anlaß, in einem weiteren Abschnitt die Wirkung von Sauerstoff und Kohlenstoff auf das Sinterverhalten von UN zu untersuchen und eventuell sinterfördernde Zusätze zum UN zu ermitteln.

### 3. Durchführung der Versuche:

#### 3.1 Ausgangsmaterial

UN wurde durch Wedemeyer und Förster [77] in zwei Schritten (b und c) dargestellt. In Sonderfällen wurde eine weitere Verfahrensstufe vorangestellt (a):



Das vorangehende Hydrieren von Uranmetall sollte verhindern, daß stabile, angeschmolzene Metallflitter den Nitrierprozeß überstehen und eine beim Sintern unerwünschte flüssige Phase bilden. Hinweise von Potter [47] machen eine solche Erklärung aufgetretener Metallphase im UN-Sintergefüge wahrscheinlich. Chemische Untersuchung des UN ergab als typische Analysenwerte:

ca. 5,52 Gew.-% N

ca. 420 ppm C

ca. 1000 ppm O

Die röntgenografische Untersuchung zeigte keine Verunreinigung durch  $UO_2$ , UC oder  $U_2N_3$ ; die Gitterkonstante war  $a = 4,889 \pm 0,001 \text{ \AA}$ . Die mittlere Teilchengröße betrug 35 - 40  $\mu\text{m}$ .

### 3.2 Zur Arbeit mit pyrophorem UN-Pulver:

Anfangs wurde versucht, aus dem Ausgangsprodukt grobes und feines Pulver abzusieben und direkt zu Pellets zu verarbeiten. Die später beschriebenen Sinterergebnisse zwangen dazu, das Sintervermögen der Pulver durch Feinstmahlen zu erhöhen.

Da die Pulverchargen meist bereits nach der Synthese selbstentzündlich waren, aus Gründen der Wirtschaftlichkeit aber eine Weiterverarbeitung an Luft angestrebt wurde, mußte eine Sonderlösung gefunden werden. Abbildung 6 zeigt sie als Modifikation des pulvermetallurgischen Verfahrens aus Abb. 5. Der entscheidende Unterschied ist die Kombination von Mahlen und Wachsen. Verwendet man ein geeignetes Wachs, so erfüllt es mehrfache Funktionen:

- x) Es verbessert die Preßbarkeit der Pulver.
- x) Es verlängert die Standzeit des Werkzeuges.
- x) Es ermöglicht als sauerstoff- und wasserabhaltender Schutzüberzug Verarbeiten von pyrophoren Feinstpulvern an Luft ohne aufwendige Technik.

Diese Methode wurde für alle Versuche beibehalten, obwohl Nachteile aus dem Vorhandensein von Wachs bei allen Arbeitsschritten vom gemahlten Pulver bis zum fertigen Sinterpellet entstehen, vor allem hinsichtlich der Aufnahme von Pulverkennwerten und des Kohlenstoffgehaltes.

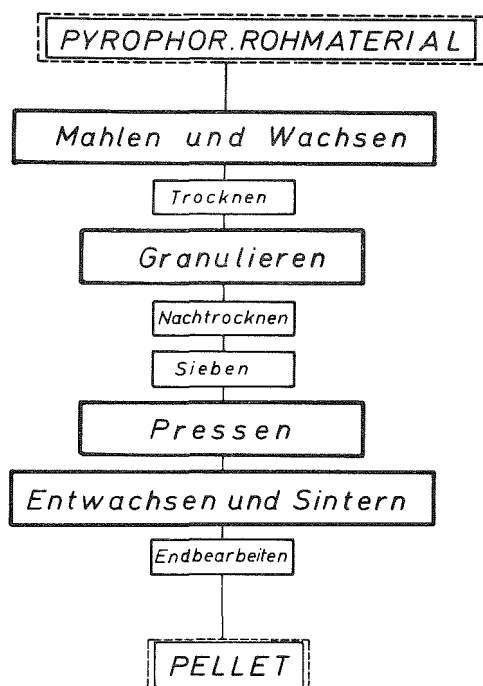


Bild 6: Modifiziertes Verfahrensschema für die Technologie pyrophoren Pulvers

### 3.3 Mahlen

Wegen der kleinen zur Verfügung stehenden Mengen UN und der Notwendigkeit intensiven Mahlens wurde eine Laborschwingmühle aus gehärtetem Stahl mit einer einzigen Mahlkugel aus WC-Co-Hartmetall gewählt.

Als Mahlflüssigkeit wurden eine Reihe von organischen Lösungsmitteln, wie Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff, Azeton, Methanol, Tetra- und Dekahydronaphthalin erprobt. Wegen seiner chemischen Beständigkeit, niedrigen Dampfdruckes, geringen Wassergehaltes und Eignung für das Schmiermittel fiel die endgültige Wahl auf letzteres,



abgekürzt Dekalin genannt. Es muß allerdings unter Vakuum bei erhöhter Temperatur abdestilliert werden. (Dampfdruck bei  $40^{\circ}\text{C}$  : 7,5 Torr, bei  $208^{\circ}\text{C}$  : 760 Torr).

Als Schmiermittel in der eingangs erwähnten Mehrfachfunktion bewährte sich Stearinsäure. Sie verbleibt beim Trocknen gemahlten Pulvers ( $40^{\circ}\text{C}$  , 5 Torr) auf dessen Oberfläche, läßt sich jedoch bei höheren Temperaturen aus den Grünlingen entfernen. Erprobt wurden Gehalte von 0,3 bis 1,0 Gew.-% Stearinsäure, verwendet wurde vorzugsweise 0,5 Gew.-% Stearinsäure berechnet auf die trockene Pulvereinwage.

Die Mahldauer war wenige Minuten bis zu 12 Stunden. Da sich das Mahlgefäß stark erwärmt, wurden Versuche mit intermittierendem Mahlen, Wasserkühlung beim Mahlen und mit Argonfüllung des Mahlgefäßes gemacht. Wo nicht anders angegeben, wurden Pulver stets ungekühlt und ohne Argon 3 h lang ununterbrochen gemahlen.

### 3.4 Trocknen

Wegen des verwendeten Dekalins wurde stets in einem Vakuum-Rotationsverdampfer bei  $40^{\circ}\text{C}$  und ca. 5 Torr gearbeitet. Das verdampfte Dekalin wurde rückdestilliert, Stearinsäure blieb, wie stichprobenweise Wägungen ergaben, auf der Pulveroberfläche haften. Nach Abkühlung konnte das trockene, gewachste Pulver entnommen und an Luft offen weiterbehandelt werden.

### 3.5 Granulieren

Wegen starker Agglomeration der gewachsenen Pulver war es notwendig, sie zu granulieren. Das geschah in kleinem Maßstab durch Passieren durch ein Drahtnetz von ca. 1 mm Maschenweite. So hergestelltes Pulver ist gut rieselfähig.

### 3.6 Pressen

Anfängliche Versuche mit einseitigen oder Schwebematrizen führten zu unbefriedigenden Preßlingen mit Preßfehlern, wie den sog. "Preßdeckeln" \*<sup>)</sup> oder Laminationen quer zur Preßrichtung in Stempelnähe und unzureichender Verdichtung in einiger Entfernung davon. Es wurde daher eine Presse mit zwangsgesteuerter Matrizenbewegung eingesetzt. Die Matrizen und Stempel waren aus gehärtetem Schnittstahl. Auf eine Zusatzschmierung konnte wegen des gewachsenen Pulvers verzichtet werden. Preßdrucke wurden von 1-14 Mp/cm<sup>2</sup> erprobt und die Pellets nach dem Augenschein und Fall aus ca. 20 cm Höhe auf hartem Grund auf Preßfehler und auf erzielte Gründichte untersucht

### 3.7 Bestimmung der Gründichte

Die noch hohe Porosität von UN-Pellets nach dem Pressen verbietet eine Dichtebestimmung nach dem archimedischen Prinzip, ohne die Proben vorher flüssigkeitsdicht zu lackieren. Da lackierte Proben für die Weiterverarbeitung nicht mehr geeignet waren, wurden so bestimmte Dichtewerte in einem Vorversuch mit Dichten verglichen, die aus Gewicht und Maßen der Grünlinge errechnet waren. Die Übereinstimmung lag im Bereich der Meßgenauigkeit beider Methoden. Daher wurde in der Folgezeit die Dichte immer durch Wägen und Messen der Pellets ermittelt.

---

\* )Vom übrigen Pellet abgelöste Kegel auf beiden Preßseiten, hervorgerufen durch inhomogene Preßkraftverteilung und entsprechend inhomogene Verdichtung.

### 3.8 Entwachsen und Vorsintern

Es ist üblich, vor dem Sintern von pulvermetallurgischen Formkörpern das zum Pressen notwendige Schmiermittel in einem eigenen Arbeitsgang zu entfernen. Da in vorliegender Arbeit nach dem unter 2.1 Gesagten das Schmiermittel auch eine Schutzfunktion hat, kann es nur auf zwei Arten entfernt werden:

1. Entwachsen unmittelbar vor dem Fertigsintern im Sinterofen. Da die Sinterlinge dabei nicht mehr an oxydierende Atmosphäre gelangen, ist dieser Weg gangbar. Bei größeren Mengen von Pellets führt das im Hochtemperatur-Hochvakuumofen nicht nur abgedampfte, sondern an kalten Metallteilen auch rückkondensierte Schmiermittel jedoch zu Störungen. Daher wurde ein anderes Verfahren angewandt:
2. Vorsintern: Es muß nach oder während dem Austreiben des schützenden Wachsfilmes dafür gesorgt werden, daß die Oberfläche - und damit die Oberflächenenergie der Pulverpreßlinge soweit reduziert wird, daß selbsttätige Oxydation verhindert oder zumindest stark gebremst wird.

Zu diesem Zweck wurde das Schmiermittel durch sehr langsames Aufheizen in Hochvakuum schonend aus dem Sintergut ausgetrieben ( $3 - 4^{\circ}\text{C} / \text{min}$  Aufheizgeschwindigkeit). Dann wurde weiter aufgeheizt und die Pellets bei  $800 - 1200^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise bei  $1075^{\circ}\text{C}$  mehrere Stunden vorgesintert. Sie konnten anschließend ohne Gefahr dem Ofen entnommen und an Luft gehandhabt werden. Um sicherzustellen, daß derart vorgesinterte Pellets noch für Sinteruntersuchungen brauchbar waren, wurden sie auf Dichte, Schwund und chemische Analyse, sowie auf Änderung von Festigkeit untersucht.

### 3.9 Fertigsintern

UN dissoziiert nach [53, 68,78] ab etwa 1650°C, nach anderen schon ab etwa 1500°C in so starkem Maße zu Stickstoff und Uranmetall, daß letzteres deutlich als zweite Phase im Gefüge beobachtet werden kann. Für den Gleichgewichtsdruck der Reaktion  $UN \rightarrow U + 1/2 N_2$  kann nach [78] etwa  $4 \times 10^{-4}$  mm Hg bei 1500°C, und etwa  $3 \times 10^{-3}$  mm Hg bei 1650°C extrapoliert angegeben werden. Eine Berechnung nach [89] liefert etwa  $5 \times 10^{-5}$  mm Hg bei 1500°C und  $5 \times 10^{-4}$  mm Hg bei 1650°C. Ein Glühen von UN in Hochvakuum oberhalb dieser Temperaturen ist also keinesfalls mehr möglich. Unterhalb von etwa 1325°C bilden sich jedoch nach der Übersicht in [53] und [77] in Stickstoff höhere Nitride, vorzugsweise  $U_2N_3$ . Deshalb wurde folgender Sinterzyklus aufgestellt und im allgemeinen beibehalten:

---

Raumtemperatur	-	ca. 1350°C	Hochvakuum
ca. 1350°C	-	Sintertemperatur	verschiedene Drucke $N_2, H_2, Ar, N_2+H_2$
Sintertemperatur	-	ca. 1350°C	
ca. 1350°C	-	Raumtemperatur	Hochvakuum

---

Im Falle inerter Gase wurde in Sonderfällen auch die gesamte Sinterung unter konstantem Gasdruck durchgeführt. (Dabei ist anzumerken, daß Stickstoff für UN nicht als inertes Gas angesehen werden kann.)

Für den Atmosphärenwechsel wurde eine Haltezeit vorgesehen. Die Aufheizgeschwindigkeit war 10°C/min, beim Sintern noch nicht vorgesinterter Pellets bis 1075°C ca. 4°C/min, oberhalb 1075°C bis zum Ende der Sinterung ebenfalls 10°C/min. Sinterzeiten gingen von 1 - 100 Stunden.

### 3.10 Auswerten von Sinterungen

#### Dichtebestimmung:

- 1) Analog zur Grünlingsdichte durch Wägen und Ausmessen
- 2) Durch Lackieren mit Zaponlack und Differenzwägen an Luft und in Wasser. Diese Methode lieferte um einige Prozent systematisch höhere Werte.
- 3) Metallografisch mittels Linearanalyse in zwei zueinander senkrechten Richtungen - gut übereinstimmend mit der ersten Art.

Da es zur Ausschaltung von Streuwerten bei Sinterteilen ohnedies notwendig ist, größere Stückzahlen zu betrachten, wurde der Dichtebestimmung nach 1) im allgemeinen der Vorzug gegeben. Geachtet wurde auf eine im Verhältnis zu Durchmesser und Höhe geringe Konizität der zylindrischen Proben. (Sie war nie größer als 0,5 %), Errechnung des Mittelwertes aus dem Durchmesser von Kopf- und Standfläche der Proben, und Mittlung von mehreren, meist 10 vermessenen Proben.

#### Chemische Analyse

Alle Proben wurden zuerst unter möglichst wasserfreiem Methanol gebrochen. Der Stickstoffgehalt der Pellets wurde regelmäßig nach einer modifizierten Kjeldahl-Methode von Schneider, Hein und Schumann [79] sowie mittels Exhalographen festgestellt, der Kohlenstoffgehalt coulometrisch und der Sauerstoffgehalt durch Heißextraktion mit angeschlossener Gaschromatographie, sowie ebenfalls mit dem Exhalographen. Uran wurde aus Gründen der Analysentoleranz nicht bestimmt, sondern als Rest errechnet.

#### Metallographische Analyse

Metallographische Untersuchungen sollten Aufschluß über die mittlere Korngröße und -form, die Porosität, sowie das Auftreten von weiteren Phasen neben UN in der Matrix geben.

Dazu wurden die Proben geschliffen und mit chromsäurehaltiger Tonerde poliert. In diesem Zustand lassen sich bereits Poren und Zweitphasen, wie Uranmetall,  $UO_2$ ,  $U_2N_3$  gut erkennen. Abbildung 7 zeigt ein ungeätztes Gefüge mit Grobkornbildung und metallischem Uran, Abb. 8 einen polierten Schliff mit  $UO_2$ -Einschlüssen (graublau) und Poren (dunkel). Geätzt werden konnte UN nach der Methode von Musser [80] in einer wäßrigen Milchsäure/Salpetersäure/Flußsäurelösung oder nach [81] in Flußsäure mit einigen Tropfen Phosphorsäure. Beides sind Kornflächenätzungen; eine Korngrenzenätzung wurde durch Intervallätzen (abwechselnd ätzen und polieren) daraus abgeleitet. Abb. 9 zeigt ein intervallgeätztes Gefüge von UN mit dunklen Poren ohne zweite Phase, Abb. 10 flächengeätzt, typisches UN mit graublauem  $UO_2$  an Korngrenzzwickeln, Abb. 11 eine nachvergrößerte Aufnahme von  $UO_2$  (graublau) und  $U_2N_3$  (hellblau) im UN-Gefüge. Korngrößen wurden an geätzten Schliffen mit dem Zeiss - TGZ - Teilchengrößenanalysator bestimmt, die Porosität wurde teilweise nach [82] linearanalytisch ermittelt.



Bild 7: Ungeätztes Gefüge von UN-Pellets mit Grobkornbildung durch metallisches Uran (helle Phase an Korngrenze) 500-fach vergrößert

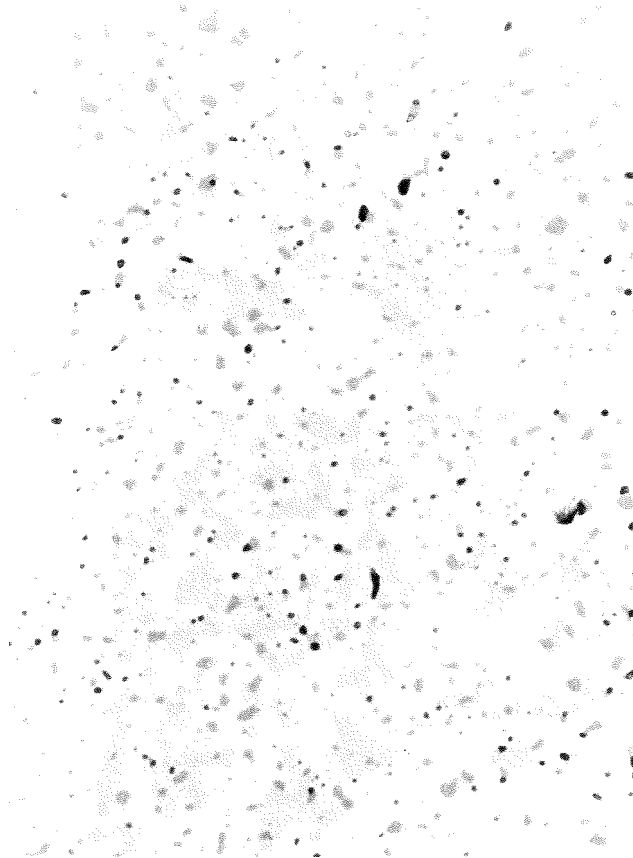
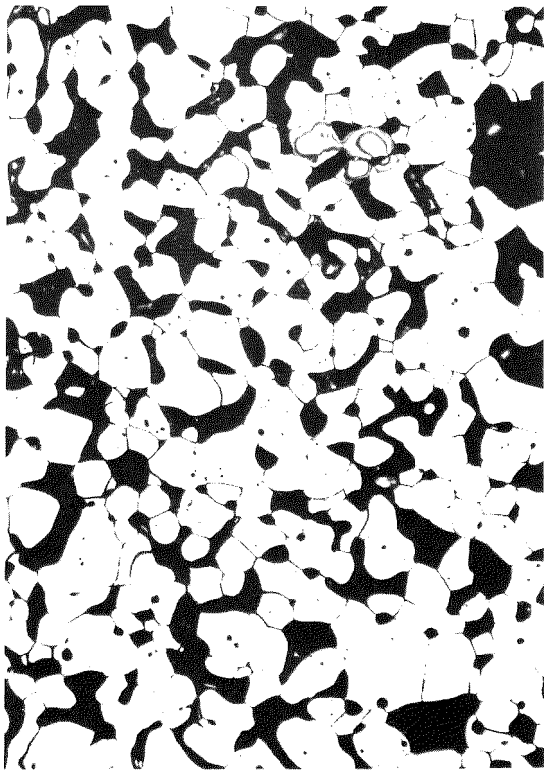
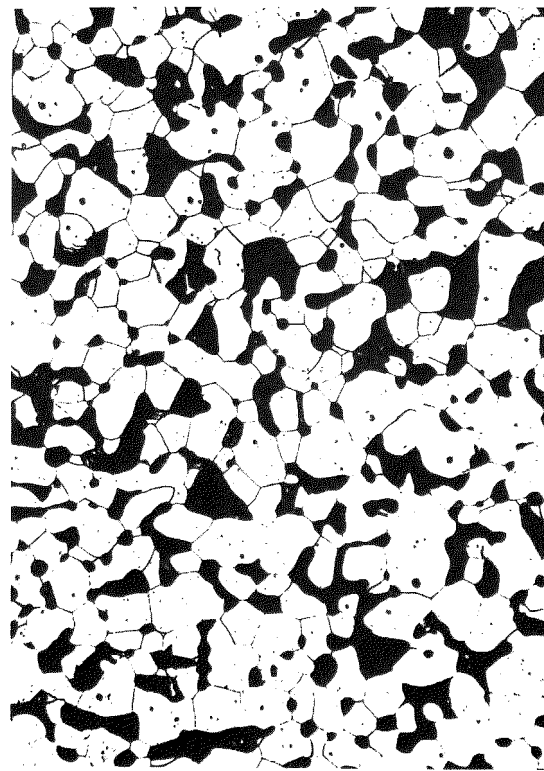


Bild 8: Ungeätztes Gefüge von UN-Pellets mit  $\text{UO}_2$ -  
Einschlüssen (graublau) und Poren (dunkel)

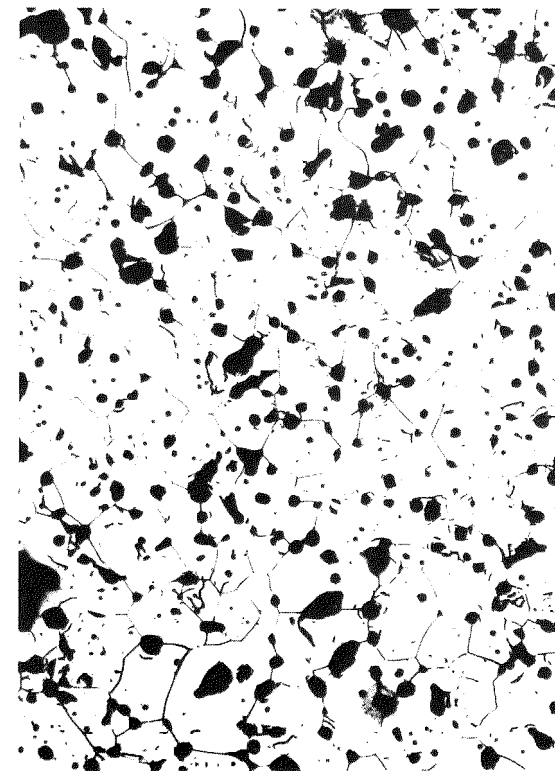
500-fach vergrößert



a) Grobes Pulver,  $> 63 \mu\text{m}$



b) Feines Pulver,  $< 63 \mu\text{m}$



c) Hydrid-Nitrid-Pulver

Bild 9: Intervallgeätzte Gefüge von UN-Pellets aus verschiedenen Ausgangspulvern  
(200-fach vergrößert)



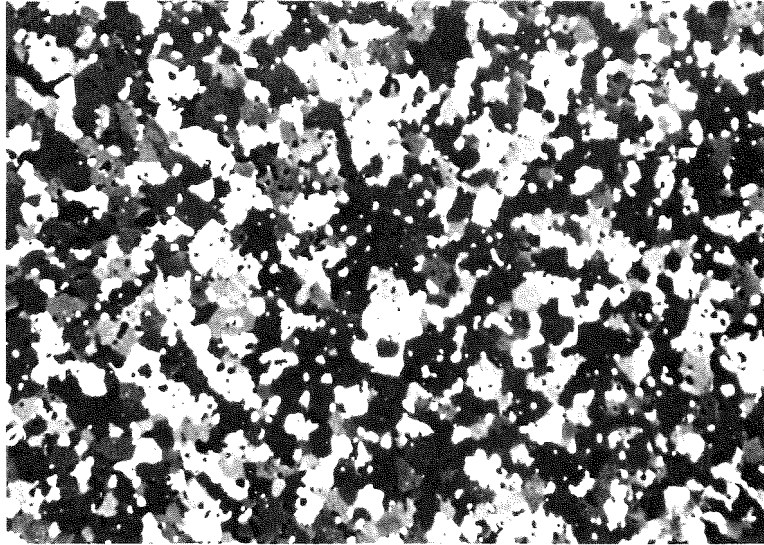


Bild 10: Flächengeätztes UN-Gefüge mit  $UO_2$  (graublaue Phase) an Korngrenzzwickeln  
500-fach vergrößert

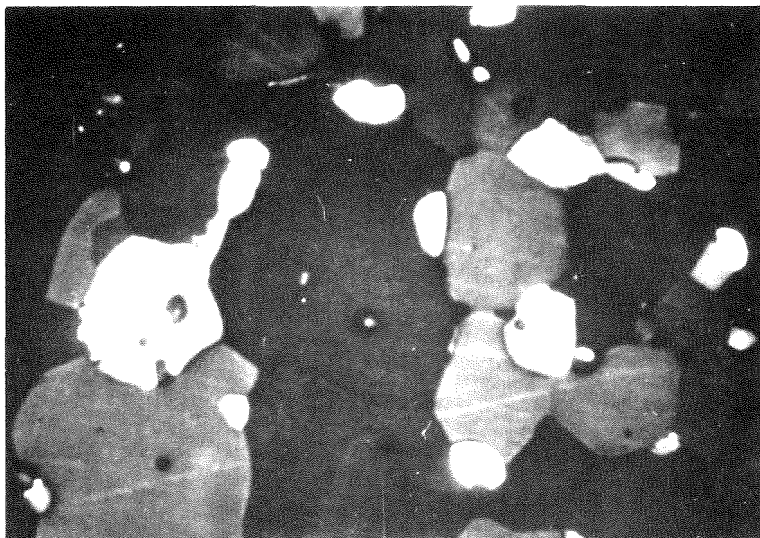


Bild 11: Nachvergrößertes, geätztes UN-Gefüge mit  $UO_2$  (graublaue Phase) und  $U_2N_3$  (hellblaue Phase)  
2000-fach vergrößert

### 3.11 Abschreckversuche

Bei der Auswertung von metallografischen Schliffen und der Untersuchung des Einflusses von  $UO_2$ -Zugaben auf das Sinterverhalten von UN trat der Verdacht auf Bildung einer Hochtemperatur-Mischkristallphase auf. Es wurde versucht, sie durch Abschrecken aus  $2000^{\circ}C$  Sintertemperatur zu unterkühlen. Dazu wurden Proben an Wolframdraht im Hochtemperaturofen aufgehängt und nach Glühzeiten von 2 - 3 Stunden durch elektrisches Abschmelzen des Drahtes in Diffusionspumpenöl fallengelassen. Um den vermuteten Einfluß von Stickstoff als Sinteratmosphäre zu klären, wurden solche Versuche in Stickstoff und in Helium bei 760 mm Hg angestellt. Abgeschreckte Pellets wurden röntgenografisch auf verschiedene Phasen und geänderte Gitterparameter untersucht.

## 4. Versuchsergebnisse

### 4.1 Pressen und Sintern ungemahlener Pulver

Es wurden aus lediglich nitriertem UN (siehe Abschnitt 3.1, Schritt b und c) 2 Fraktionen Pulver  $\leq 63 \mu m$  abgeseibt, sowie ein Hydrid-Nitrid-UN (Schritt a, b und c) verwendet. Alle drei Pulver wurden mit 1 % Stearinsäure gewachst und bei 1, 4, 6, 8, 10 und 14  $Mp/cm^2$  in Schwebematrizen verpreßt. Dabei ergab sich keine kontinuierliche Abhängigkeit der Gründichte vom Preßdruck:

- 1 - 6  $Mp/cm^2$  lieferte Preßlinge ungenügender Stabilität
- > 8  $Mp/cm^2$  führte stets zu Preßfehlern, die für zu hohe Druckanwendung typisch sind (Preßkegel, Laminationen)
- 7  $Mp/cm^2$  ergab 62 - 64 % TD als Gründichte unabhängig von der Pulversorte.

Bei 2220°C wurden die Proben 15 h in 300 mm Hg hochreinem Stickstoff gesintert. Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse:

Sintertemperatur	2220°C		
Sinterdauer	15 h		
Sinteratmosphäre	300 Torr Stickstoff		
Probenmaterial	direkt nitriert	direkt nitriert	hydriert- nitriert
Teilchengröße	< 63 µm	> 63 µm	ca. 20 µm
Sinterdichte	77, 5% TD	82,6 % TD	92,8 % TD
mittl. Korngröße der Sinterkörper	25 µm	32 µm	35 µm

Tabelle 2: Verarbeiten ungemahlener UN-Pulver

Bild 9 zeigt das intervallgeätzte Gefüge der drei Typen ohne zweite Phase. Wegen des hohen Sinteraufwandes bei mäßigem Ergebnis wurde eine Pelletherstellung dieser Art aufgegeben.

#### 4.2 Mahlversuche

UN-Pulver wurde 0,25 - 16 Stunden naß in einer Schwingmühle gemahlen. Unterhalb 1 Stunde Mahldauer ergab sich eine von Charge zu Charge stark schwankende Partikelgrößenverteilung; oberhalb von 6 Stunden stellte sich ein Mahlgleichgewicht - wie es auch [56] berichtet - ohne weitere Zunahme von Pulveroberfläche oder -feinheit ein. Der Bereich von 1-3-6 Stunden Mahldauer wurde genauer untersucht. Die Ergebnisse stehen in Tabelle 3.

Mahldauer [ h ]	1		3		6	
Kühlung des Mahlgefäßes	ja	nein	ja	nein	ja	nein
BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g] x)	-	0,23	-	0,47	-	0,79
N-Gehalt [Gew.-%]	5,26	5,32	5,28	5,30	5,24	5,29
C-Gehalt [Gew.-%]	0,40	0,47	0,46	0,40	0,53	0,90
- " - xx)	0,02	0,09	0,08	0,02	0,05	0,52
O-Gehalt [Gew.-%]	0,42	0,47	0,60	0,64	0,75	0,77
- " - xx)	0,36	0,41	0,54	0,58	0,69	0,71

x) Ausnahmsweise ungewachstes Pulver  
 xx) Korrigiert um - 0,38 Gew.-% C, bzw.  
 - 0,06 Gew.-% O aus + 0,5 Gew.-%  
 Stearinsäure.

Tabelle 3: Analysenwerte verschieden gemahlener UN-Pulver

Da während des Mahlens eine starke Erwärmung der Mahltrommel und Verschiebungen in der chemischen Zusammensetzung der Pulver beobachtbar waren, wurde eine gleichartige Versuchsreihe mit wassergekühlter, und zum Teil mit argongefüllter Mahltrommel unternommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten. Alle derartigen Pulver wurden bei 1 - 2 Mp/cm<sup>2</sup> verpreßt. Größere Dichteunterschiede, abhängig vom Preßdruck traten nicht auf; stets wurden 68 ± 1 % TD erreicht. Bei 1720 und 1800°C wurden alle Proben in hochreinem Stickstoff unter 400 Torr Druck gesintert. Bild 12 zeigt die Dichte, Bild 13 die Analysenwerte, die dabei erreicht wurden.

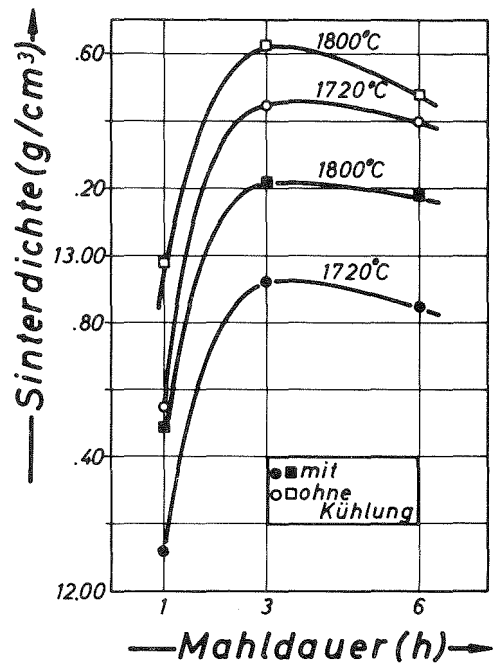


Bild 12: Sinterdichte von UN-Pellets aus verschiedenen gemahlten Pulvern

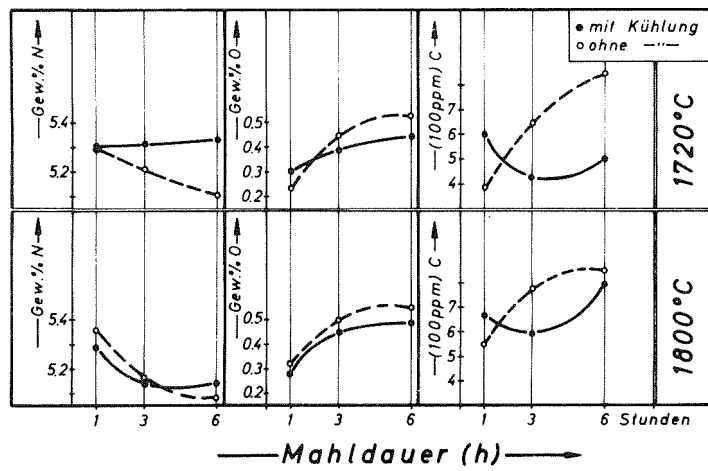


Bild 13: Analysen von Pellets aus verschiedenen gemahlene Pulvern

#### 4.3 Vorsinterversuche

Die Wirkung der unter 3.8 beschriebenen Vorsinterbehandlung wurde an UN-Pellets untersucht. Außerdem wurde ein höher C- und O-haltiges Produkt eingesetzt. Es war aus  $UO_2$  durch 30 Minuten langes Glühen bei  $1800^\circ C$  in 1 atm Stickstoff karboreduziert worden; seine chemische Zusammensetzung während verschiedener Verfahrensschritte zeigt Tabelle 4. UN-Pellets zeigten eine ziemlich hohe, im untersuchten Bereich lineare Abhängigkeit der Dichte von der Vorsinterzeit bei konstanter Temperatur (Abb. 14). Pellets mit höherem C- und O-Gehalt reagieren trotz höherer Temperatur beim Vorsintern lange nicht so empfindlich auf unterschiedliche Vorsinterzeiten, wie Abb. 14 und Tabelle 5 zeigen. Die chemische Analyse der Vorsinterlinge ist für UN bei den verschiedenen Vorsinterzeiten gleich. (Dabei muß berücksichtigt werden, daß die größere Inhomogenität der Vorsinterproben gegenüber den fertig gesinterten Pellets auch größere Schwankungen der Analyseergebnisse verursacht.) Bei  $U(N,C,O)$ -Proben ist mit wachsender Vorsinterzeit eine starke Abnahme des C- und vor allem des O-Gehaltes zu verzeichnen (Tab. 4). Es wurde bei den folgenden Sinterversuchen auf eine Vorsinterung verzichtet, um nicht den für das Sintern für maßgeblich gehaltenen Sauerstoff bereits vorher auf nicht reproduzierbare, geringe Restwerte zu vermindern.

Gehalt [Gew.-%]	Stickstoff	Kohlenstoff	Sauerstoff
Anlieferungszustand	3,23	4,56	2,76
gemahlene und gewachstes Pulver	3,05	6,57	3,30
vorgesinterte Pellets I <sup>x)</sup>	1,89	4,53	1,03
II <sup>xx)</sup>	1,89	4,23	0,63
fertiggesint. Pellets			
aus I (II)			
1	2,54 (2,38)	3,56 (3,44)	0,18 (0,17)
3	2,96 (2,82)	3,29 (3,20)	0,16 (0,24)
6	3,31 (3,06)	2,82 (3,18)	0,14 (0,17)
1800°C/400Torr N <sub>2</sub>			
12	3,47 (3,28)	2,14 (2,52)	0,10 (0,03)
22,7 Sinterzeit[h]	3,47 (3,50)	1,84 (1,77)	0,13 (0,09)

x) Vorsinterung 1225°C/10 h/Hochvakuum

xx) Vorsinterung 1225°C/28h/Hochvakuum

Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung von U(N,C,O) in verschiedenen Verarbeitungsstufen



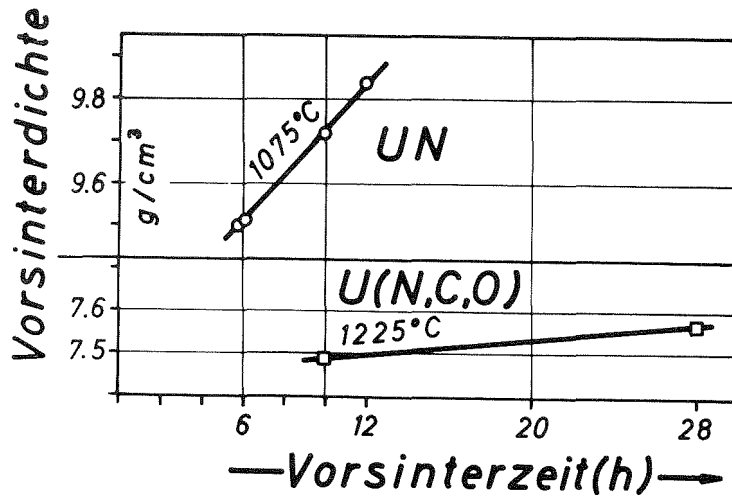


Bild 14: Vorsinterdichten gesinterter UN-Proben mit verschiedener Ausgangsanalyse

Material	Stück	Temperatur [°C]	Vorsinterdauer [h]	Vorsinterdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	% TD
UN	20	1075	6	9,5	66,5
	20	1075	6	9,51	66,5
	24	1075	10	9,72	67,8
	24	1075	12	9,84	68,8
U(N,C,O)	60	1225	10	7,49	-
	60	1225	28	7,57	-

Tabelle 5: Vorsinterung von UN- und U(N,C,O)-Pellets

#### 4.4 Sinterversuche

Sinterzeiten von 1 - 100 Stunden bei Temperaturen von 1720 und 1800°C sollten Aufschluß über die Kinetik des Sinterns von UN geben. In Abb.15 ist die Abhängigkeit der Sinterdichte von Sinter-temperatur und -zeit bei gleichbleibender Atmosphäre dargestellt.

Im Bereich von 1 - 48 Stunden isothermer Sinterzeit läßt sich die Abhängigkeit der erreichten Sinterdichte von der logarithmisch aufgetragenen Sinterzeit als Gerade darstellen. Die eingetragenen Punkte stellen jeweils das arithmetische Mittel von mindestens 10 und bis zu 60 Meßwerten dar.

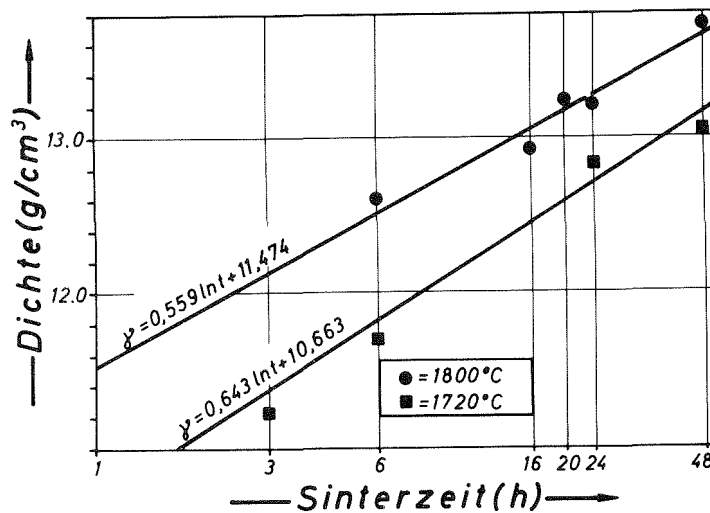


Bild 15: Sinterdichte von UN-Pellets als Funktion der Sinterzeit bei 1720 und 1800°C in 400 Torr Stickstoff

#### 4.5 Sinteratmosphären verschiedener Zusammensetzung und

verschiedenen Druckes wurden ebenfalls auf ihre Wirkung hinsichtlich erzielbarer Sinterdichte überprüft. Abb. 16 enthält eine Zusammenstellung der einzelnen Versuche. Da zu erwarten war, daß sich die chemische Zusammensetzung der Sinterproben ebenfalls mit der Atmosphäre ändern werde, wurden jedesmal Analysen von gesinterten Pellets auf N-, O- und C-Gehalt angefertigt und in Abb. 17 eingezeichnet. - Die Sinterdichte stieg unabhängig von der Art der Sinteratmosphäre an, wenn unter geringerem Druck gesintert wurde (s. auch [71a]. Außerdem stieg die Sinterdichte bei sonst gleichen Bedingungen an, wenn statt in chemisch reaktivem Stickstoff in Inertgas, wie Wasserstoff oder Argon, gesintert wurde. Selbst das Zufügen einer geringen Menge Wasserstoff zu Stickstoff zeitigte bereits merklichen Dichteanstieg (Abb. 16). Die chemischen Analysen von Proben, die in verschiedenen Atmosphären und unter verschiedenem Druck gesintert wurden, hatten zwei deutlich verschiedene Tendenzen: Eine Verringerung des Druckes beim isothermen Sintern in Stickstoff führte zu geringerem Stickstoffgehalt im gesinterten Pellet; zugleich erhöhten sich der Kohlen- und der Sauerstoffgehalt (Abb. 17). In inerten Gasen bleibt dagegen die chemische Zusammensetzung unverändert über größere Änderungen des Sinteratmosphärendrucks erhalten. Der Stickstoffgehalt der Pellets liegt allerdings niedriger als beim Sintern in Stickstoff.

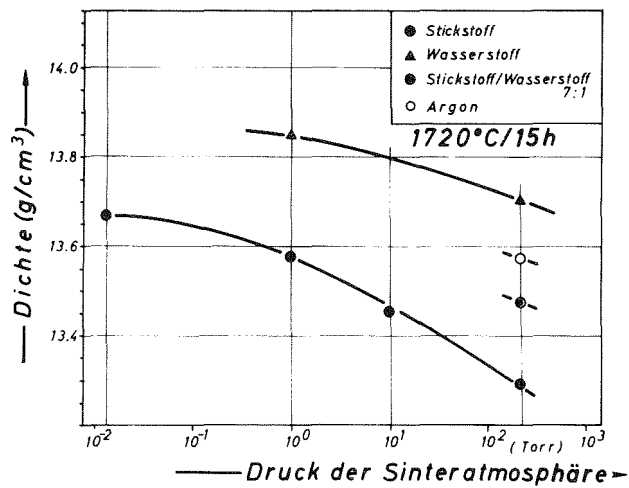


Bild 16: Sinterdichte von UN-Pellets als Funktion von Sinteratmosphäre und Druck.

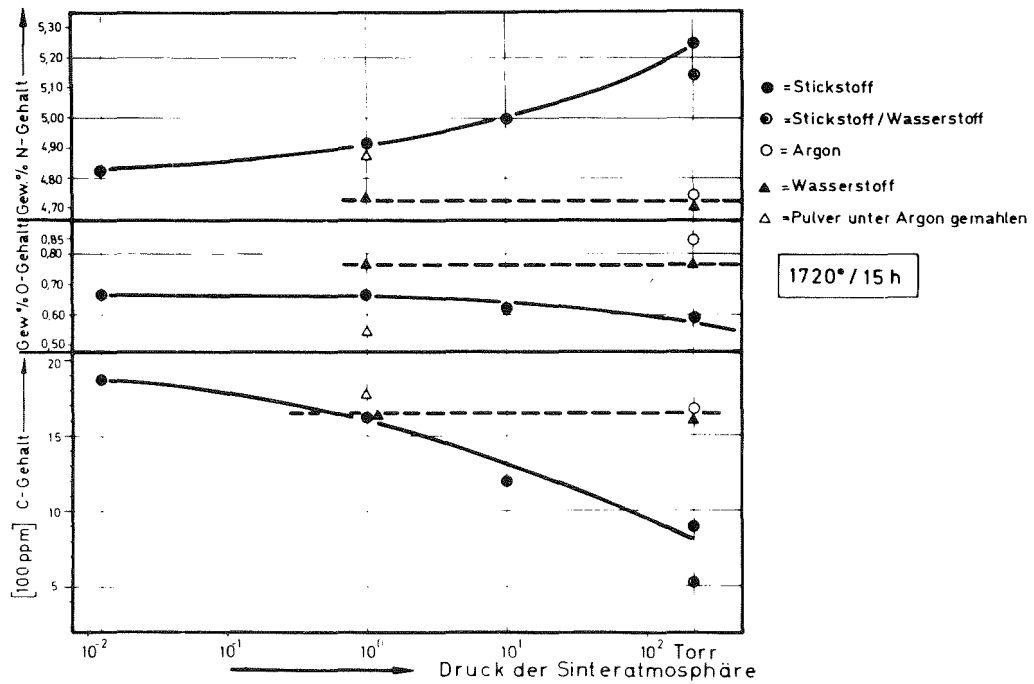


Bild 17: N-, C- und O-Gehalt von UN-Pellets in Abhängigkeit von Sinteratmosphäre und Druck

4.6 Urandioxid als Sinterzusatz wurde ebenfalls untersucht. Die bei dieser Arbeit angewandte Technik gestattete es nicht, völlig oxidfreie Pellets herzustellen. Es gelang jedoch, unter Beachtung verschiedener Vorsichtsmaßnahmen (Mahlen unter Argon, wasserfreie Destillation des Mahlmittels, geringe Lagerzeiten ...) den Oxidgehalt so gering zu halten, daß noch keine zweite Phase im Gefüge beobachtet werden konnte. Solche Pulver wurden dann mit genau stöchiometrischem Urandioxid gemischt und zu Pellets verarbeitet. Gesintert wurde bei 1720°C 24 und 48 h in 400 Torr Stickstoff. Abb. 18 gibt als gesamten  $UO_2$ -Gehalt die Summe von Zusatz- und Grundanteil bis zu 10 Gew.-%  $UO_2$  und seine Auswirkung auf die Sinterdichte wieder. Dazu mußten zwei Annahmen getroffen werden: Aller Sauerstoff sollte als Urandioxid vorliegen. Das erschien wegen der geringen Löslichkeit von Sauerstoff in UN vertretbar. Wegen der wesentlich geringeren Dichte von  $UO_2$  (10,96 g/cm<sup>3</sup>) gegenüber UN (14,32 g/cm<sup>3</sup>) konnten Proben verschiedenen  $UO_2$ -Gehaltes nicht in ihrer Sinterdichte verglichen werden. Daher wurde eine relative Dichte errechnet und in Prozenten der theoretischen Dichte angegeben. Basis dazu war:

$$\frac{(\text{Gew.-% } UO_2) \cdot 10,96 + (100 - \text{Gew.-% } UO_2) \cdot 14,32}{100} = \gamma_m$$

mit  $\gamma_m$  als Dichte der Mischung UN +  $UO_2$  ohne Berücksichtigung geringer Löslichkeit.

Die Auftragung ergab ein Abfallen der erreichbaren Dichte bei isothermem Sintern durch Zusatz von  $UO_2$  bis zu etwa 1 Gew.-%, anschließend ein sinterfördernder Effekt bis zu etwa 5 Gew.-%  $UO_2$ -Zusatz. Es wurden auch Werte anderer Autoren zur Überprüfung dieses Tatbestandes mit in das Diagramm 18 aufgenommen.

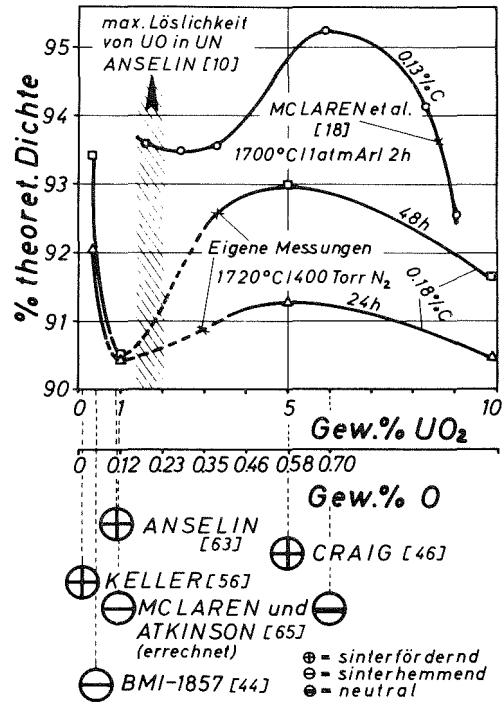


Bild 18: Relative Sinterdichten von UN-Pellets bei steigendem UO<sub>2</sub>-Anteil im Ausgangspulver

Auffällig war die stark kornwachstumshemmende Wirkung derartiger  $\text{UO}_2$ -Zusätze. Abb. 19 und 20 zeigen das geringe Ansteigen der mittleren Korngröße bei Sintern von Proben in 10 mm Hg Ar und bei  $1720^\circ\text{C}$  während 15 - 100 Stunden. Nach anderen Autoren (86, 87) und eigenen Versuchen wäre ohne  $\text{UO}_2$ -Gehalt starke Kornvergrößerung zu erwarten gewesen. Zur Überprüfung, ob die oben berichtete Sinterförderung durch  $\text{UO}_2$  ihre Ursache in der über längere Sinterzeiten erhalten bleibenden Kornfeinheit hat, wurde auch der Dichteanstieg untersucht und in Abb. 19 eingezeichnet. Er änderte sich, ähnlich der Korngröße, nicht wesentlich über Sinterzeiten von 15 - 100 Stunden. Der  $\text{UO}_2$ -Gehalt aller Proben lag dabei um 4,6 Gew.-%  $\text{UO}_2$  (0,54 Gew.-% O).

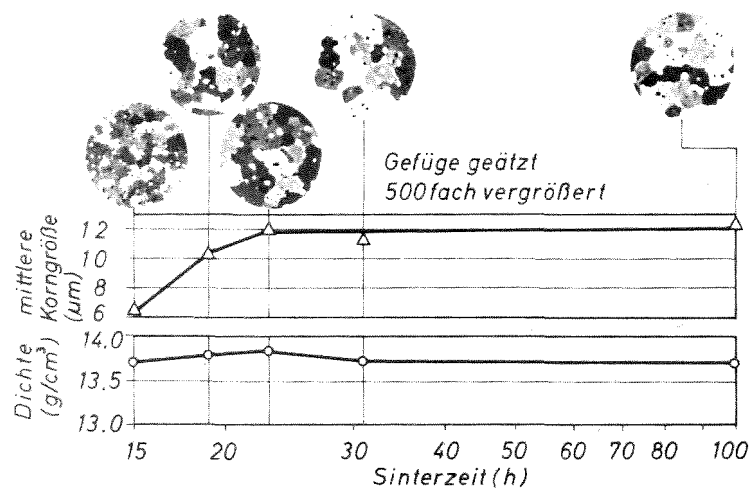


Bild 19: Dichte und mittlere Korngröße verschieden lang gesinterter UN-Proben mit 4,6 Gew.-%  $UO_2$ -Gehalt

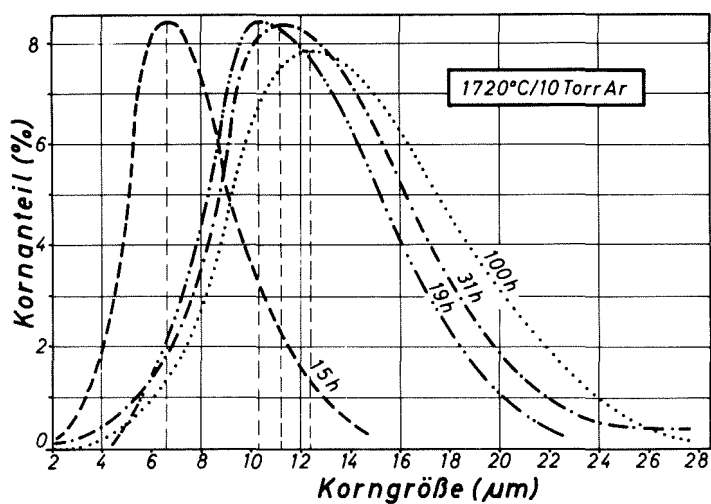


Bild 20: Kornverteilung verschieden lang gesinterter UN-Proben mit 4,6 Gew.-%  $UO_2$ -Gehalt



#### 4.7 Uransesquinitrid $U_2N_3$ als Sinterzusatz

-----

Es wurden 0,25 - 10 Gew.-%  $U_2N_3$  zugemahlen und aus dieser Pulvermischung gepreßte Pellets bei  $1720^{\circ}C$  6, 24 und 48 Stunden lang in 10 Torr Ar gesintert. Abb. 21 gibt die Ergebnisse wieder: Ein Dichteabfall war bei etwa 0,25 Gew.-%  $U_2N_3$ -Zuschlag zu beobachten, der nach [61] wohl der Zersetzung von  $U_2N_3$  zu UN und  $N_2$  zuzuordnen war. Dabei fällt auf, daß die Dichteminderung nur bei den kürzeren Sinterzeiten deutlich auftritt, bei längeren jedoch kaum ins Gewicht fällt:

Bei  $1720^{\circ}C$  unter 10 Torr Argon fällt die Dichte von Proben mit 0,25 Gew.-%  $U_2N_3$  nach 6 Stunden Sintern auf etwa 85 % TD gegenüber 90 % TD ohne Zusatz  
nach 24 Stunden nur noch auf etwa 87 % TD gegenüber 92 % TD ohne Zusatz  
nach 48 Stunden nur noch auf etwa 90 % TD gegenüber 91 % TD ohne Zusatz.

Höhere Zusätze als etwa 1 Gew.-%  $U_2N_3$  erwiesen sich als ziemlich wirkungslos auf die erreichbare Sinterdichte. Es läßt sich eine definierte Porosität also nur in beschränktem Umfang über Zugabe von Uransesquinitrid einstellen. Auf mögliche Gründe dafür wird in 5.3 eingegangen.

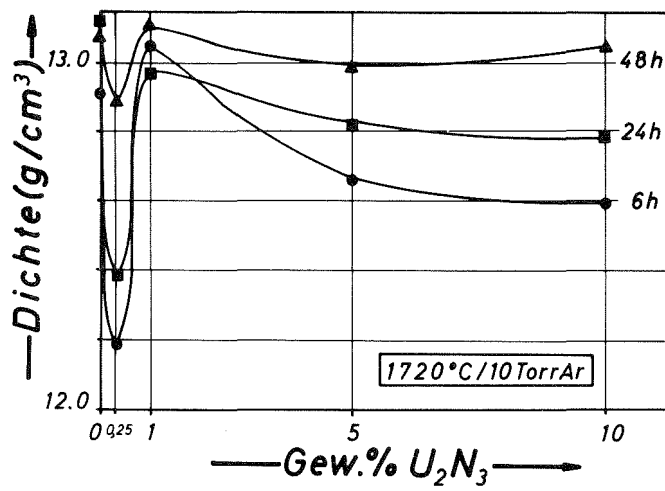
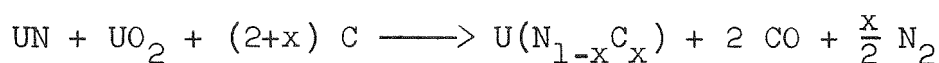


Bild 21: Sinterdichte von UN-Pellets bei steigendem U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>-Anteil im Ausgangspulver

#### 4.8 Kohlenstoff als Sinterzusatz

Kohlenstoff in Form von Aktivkohle oder Grafit wurde in Mengen von 0.10, 0.50 und 2,5 Gew.-% dem UN-Pulver beim Mahlen zugegeben, um entweder eine Reaktion von  $UN + C \longrightarrow U(N,C)$  zu erreichen, das bessere Sinterereigenschaften hat als reines UN [54,55,56], oder um den als sinterhemmend angenommenen Sauerstoffgehalt des UN-Pulvers zu reduzieren. Es war nicht möglich, Pellets mit einem Gehalt von 2,5 Gew.-% C zu pressen. Ab etwa 1 Gew.-% C sowohl als Aktivkohle als auch als Grafit war die Grünfestigkeit der Preßlinge so gering, daß sie beim Ausstoßen aus der Presse zerfielen. Geringe C-Zusätze förderten das Sinterverhalten beträchtlich (Abb. 22a und 22 b). Ein deutlicher Unterschied zwischen dem Verhalten von Aktivkohle und Grafit war nicht festzustellen.

Bei Pellets aus metallnitriertem UN und in verstärktem Maße bei dem in 4.3 beschriebenen karboreduzierten UN zeigte sich eine Reduktion des im Sintermaterial enthaltenen  $UO_2$  durch Kohlenstoffzusatz:



Diese Reaktion setzt größere Volumina CO frei. Daher wurde auch untersucht, inwieweit vorreagiertes  $U(N,C,O)$  aus gebrochenen und nochmals gemahlten  $U(N,C,O)$  - Sinterpellets sich sintern läßt. Abb. 23 zeigt den Zusammenhang von Dichte und Sinterung bei  $1800^\circ C$  über 1 - 24 Stunden in 400 mm Hg  $N_2$ , Abb. 24 dazu die chemische Analyse auf N-, C- und O-Gehalt.

Zwei Umstände fallen dabei besonders auf: Die Dichte liegt bei allen Pellets ungewöhnlich niedrig, obwohl die Werte in Abb. 23 nicht unmittelbar mit der Dichte von reinem UN verglichen werden dürfen, alle Proben enthalten Abb. 24 zufolge noch beträchtliche Mengen an Kohlen- und Sauerstoff und werden erst nach längeren Sinterzeiten einphasig. - Legt man die oben gegebene Gleichung zugrunde, so müßte der Verlust der gesinterten Pellets an Kohlen- und Sauerstoff im festen, der Kohlen-

monoxidbildung entsprechenden Verhältnis von 12/16 stehen. Dies ist nicht der Fall: Sauerstoff wird in erheblich geringerm Maß abgebaut als Kohlenstoff.

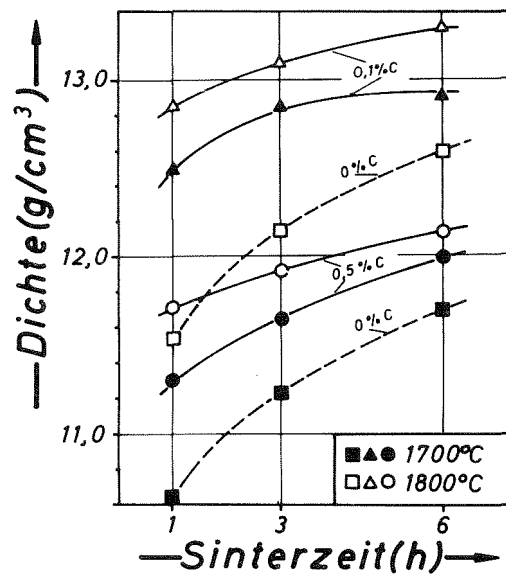


Bild 22a: Sinterdichte von UN-Pellets bei steigendem C-Gehalt im Ausgangspulver

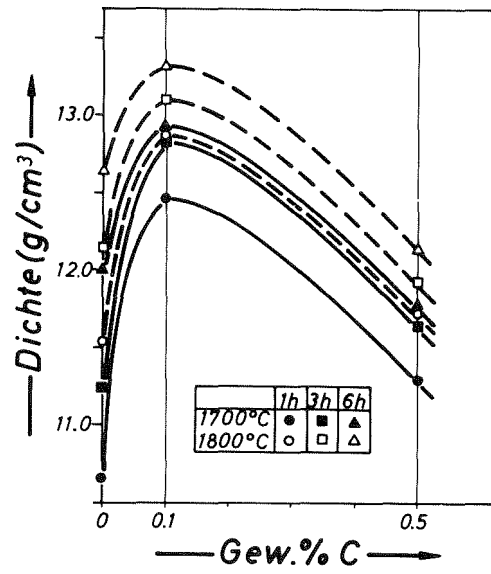


Bild 22b: Sinterdichte von UN-Pellets bei steigendem C-Gehalt im Ausgangspulver

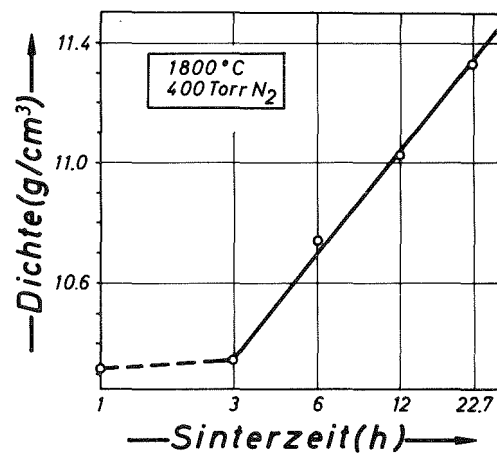


Bild 23: Sinterdichte von U(N,C,O)-Pellets bei verschiedenen Sinterzeiten

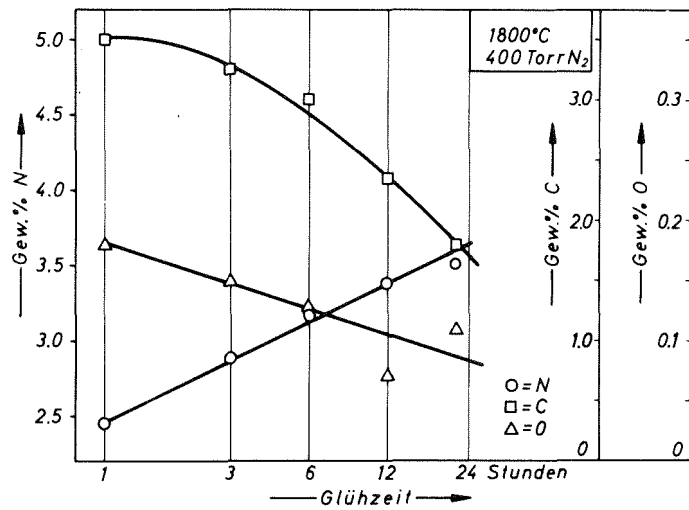
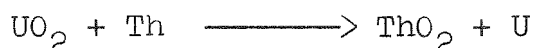


Bild 24: N-, C- und O-Gehalt gesinterter U(N,C,O)-Pellets bei verschiedenen Sinterzeiten

#### 4.9 Thorium als Sinterzusatz

Es wurde, wie in der Literaturübersicht dargelegt, vermutet, daß  $\text{UO}_2$ -Gehalte für die schlechte Sinterfähigkeit von UN-Pulvern verantwortlich seien. Da die negative Bildungsenthalpie von  $\text{ThO}_2$  größer ist als die von  $\text{UO}_2$ , dürfte mit einer Reduktion von  $\text{UO}_2$  nach



gerechnet werden.

Es wurde also versucht, durch Zulegieren von 1 und 4 Gew.-% Thoriummetall einen Abbau der Sinterhemmung zu erreichen. (4 % Th entsprachen einer vollständigen Reduktion von allem enthaltenen  $\text{UO}_2$  unter der Voraussetzung, daß der analytisch nachgewiesene Sauerstoff tatsächlich in dieser Form vorliegt).

Bei der Pulvermischung mit 4 Gew.-% Th versagte die übliche Vorsintermethode: Die Vorsinterlinge brannten - trotz Glühens bei  $1100^\circ\text{C}$  bis zu 10 Stunden lang in Hochvakuum - nach Erkalten auf Raumtemperatur spontan ab. Daher wurde die Vorsintertemperatur einheitlich auf  $1300^\circ\text{C}$  erhöht; die Glühzeit war eine Stunde. Fertiggesintert wurden beide Sorten nach zwei verschiedenen Methoden:

- 1) Bei  $1720^\circ\text{C}$  3, 6 und 12 Stunden lang in strömendem Reinstargon.
- 2) Bei  $1650^\circ\text{C}$  3, 6 und 12 Stunden lang in strömendem Reinstargon, mit einer kurzzeitigen Überhitzung zu Beginn der Sinterperiode auf  $1860^\circ\text{C}$  während 10 Minuten.

Die zweite Methode sollte Aussagen über das Sintern mit flüssiger Phase liefern. Das anfängliche Überhitzen stellte Schmelzen des Thoriummetalles sicher ( $T_{s,\text{Thorium}} = 1845^\circ\text{C}$ ).



Abb. 25 zeigt die Wirkung von Thoriumzusätzen und verschiedenen Sinterbehandlungen auf die Dichte der Sinterpellets:

1. Eine Sinterung bei  $1720^{\circ}\text{C}$  über 1 - 12 Stunden ergibt für etwa 1 Gew.-% Thorium enthaltene Proben genau die gleichen Ergebnisse wie für Proben ohne Thorium. Ein Thoriumgehalt von 4 Gew.-% setzt die Sinterdichte merklich herab. Daraus folgt, daß ein Thoriumzusatz allein zur Sinterförderung nicht beiträgt.
2. Eine Sinterung bei  $1650^{\circ}\text{C}$  über 1 - 12 Stunden mit einer kurzzeitigen Überhitzung auf  $1860^{\circ}\text{C}$  zwecks Aufschmelzens des Thoriumzuschlages ergibt ebenfalls für 4 Gew.-% Thorium geringere Dichten als für 1 Gew.-%; der Unterschied zwischen der Wirkung beider Gehalte ist jedoch nicht so groß wie bei der Sintertemperatur  $1720^{\circ}\text{C}$ . Zum Vergleich ist eine Sinterkurve von thoriumfreien UN eingezeichnet, das bei  $1800^{\circ}\text{C}$  1 - 6 Stunden lang gesintert wurde. Diese Ergebnisse liegen unter oder höchstens nahe an den Werten, die bei  $1650^{\circ}\text{C}$  mit der beschriebenen Kurzzeit-Überhitzung und mit 1 Gew.-% Th als Sinterhilfe erzielt wurden.

Die Sinterfähigkeit von UN kann demnach durch geringe Zuschläge von Thoriummetall (ca. 1 Gew.-%) und durch ein kurzfristiges Überschreiten der Schmelztemperatur von Thorium ( $1845^{\circ}\text{C}$ ) erheblich verbessert werden.

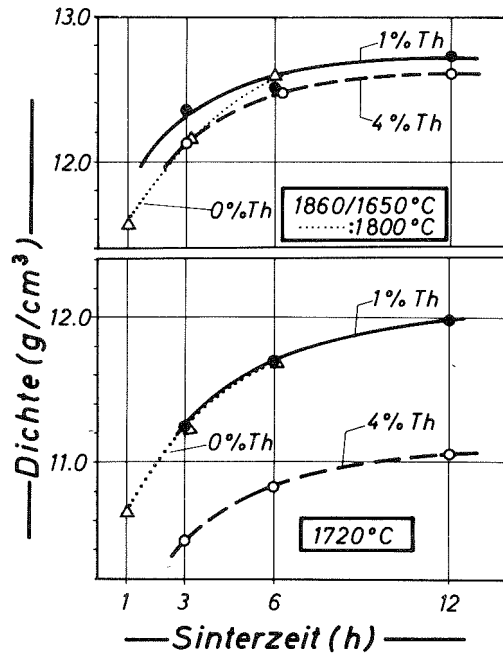


Bild 25: Sinterdichte von UN mit verschiedenen thoriumgehalten

Eine Analyse der Sinterergebnisse, wie sie in Abb. 26 durch Auftragen des Sinterparameters  $P = \frac{\gamma - \gamma_0}{\gamma_{th} - \gamma_0}$

(mit  $\gamma$  = Sinterdichte \*)  
 $\gamma_{th}$  = theoretisch erreichbare Dichte  
 $\gamma_0$  = Dichte bei Erreichen der Sintertemperatur  
alle in  $[g/cm^3]$ )

gegen die logarithmische Sinterzeit versucht wurde, ergab ein Sintergesetz, das weder mit einer logarithmischen, noch mit einer Potenzfunktion exakt zu beschreiben war. Für eine mathematische Analyse war die Zahl der vorliegenden Werte nicht hinreichend groß; deshalb wurde diesem Punkt nicht weiter nachgegangen.

---

\* ) Bei der Dichteberechnung Th-haltiger Proben wurde zuerst das Vorliegen von Th als  $ThO_2$  angenommen. Mikrosondenuntersuchungen des entstandenen zweiphasigen Gefüges, wie es Abb. 27 wiedergibt, zeigen jedoch die Bildung einer Mischkristallphase  $(U,Th)O_2$  an den Korngrenzen - wie sie auch [83] und [84] für  $UO_2 + ThO_2$  berichteten - ohne daß das nach der Gleichung S. 50 zu erwartende Uranmetall nachgewiesen werden konnte.

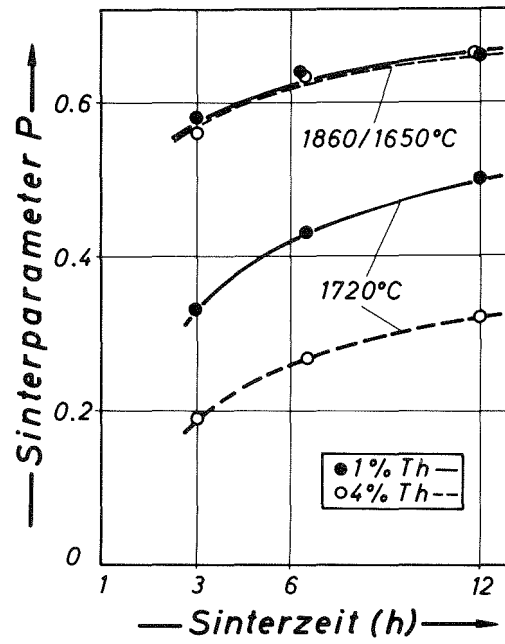


Bild 26: Sinterparameter P von thoriumhaltigen UN-Pellets in Abhängigkeit von der Sinterzeit

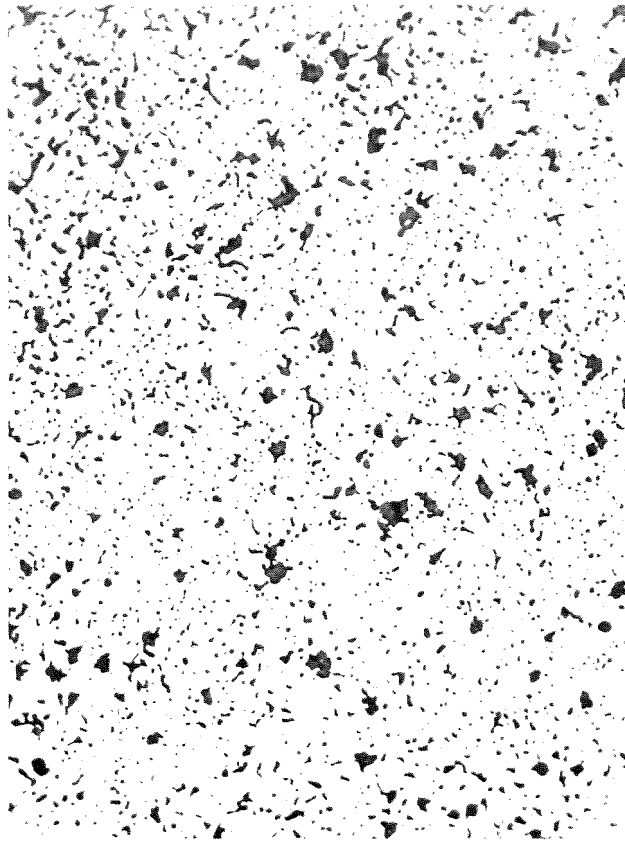


Abb. 27: Ungeätztes UN-Gefüge mit  $(U,Th)O_2$ -Mischkristall an Korngrenzzwickeln

#### 4.10 Abschreckversuche

Es wurden gesinterte Proben aus UN mit 0,54 Gew.-% O in Form einer zweiten Phase  $UO_2$  von  $2000^{\circ}C$  Glüh-temperatur durch Fallenlassen in Diffusionspumpenöl abgeschreckt. Als Atmosphäre während des Glühens wurden verwendet:

1. Helium unter Normaldruck (760 mm Hg)
2. Helium bis  $1350^{\circ}C$  Aufheiztemperatur, ab  $1350^{\circ}C$  bis  $2000^{\circ}C$  und während der 2-3-stündigen Glühzeit Stickstoff, jeweils unter Normaldruck.

Metallografische Analyse der in Stickstoff abgeschreckten Proben zeigt nicht die erwartete Phase  $UO_2$ , wie sie ähnlich Bild 8 zu erwarten war, sondern eine einphasige Matrix. In Helium abgeschreckte Proben zeigten deutlich  $UO_2$ -Partikel im Gefüge an Korngrenzzwickeln, jedoch nicht so viele, als dem Sauerstoffgehalt entsprochen hätte.

Zu Klärung dieses Sachverhaltes wurden Röntgenfeinstruktur-aufnahmen gemacht. Abb. 28 a zeigt zuerst als Vergleich typische Interferenzmaxima, wie sie an metallsynthetisiertem Rein - UN gemessen werden können. Abb. 28 b zeigt oben das Diagramm einer Probe, die unter Helium geglüht und abgeschreckt wurde: Deutlich ist das Hinzukommen von neuen Interferenzmaxima zu sehen; sie konnten  $UO_2$  zugeordnet werden und sind zur besseren Unterscheidung allein mit Indizes beschriftet. Schreckt man gleichartige Proben ab, die unter Stickstoff geglüht waren, so zeigt Abb. 28 b unten bei gleichem Sauerstoffgehalt wesentlich verringerte Höhen der Interferenzmaxima von  $UO_2$  bei gleichgebliebenen Höhen der Maxima von UN (mit Indizes beschriftet!).

Dieses Verhalten kann Folge einer durch die Stickstoff-atmosphäre beeinflussbaren Mischkristallbildung bei hohen Temperaturen sein. Daher wurden für die einzelnen Indizes

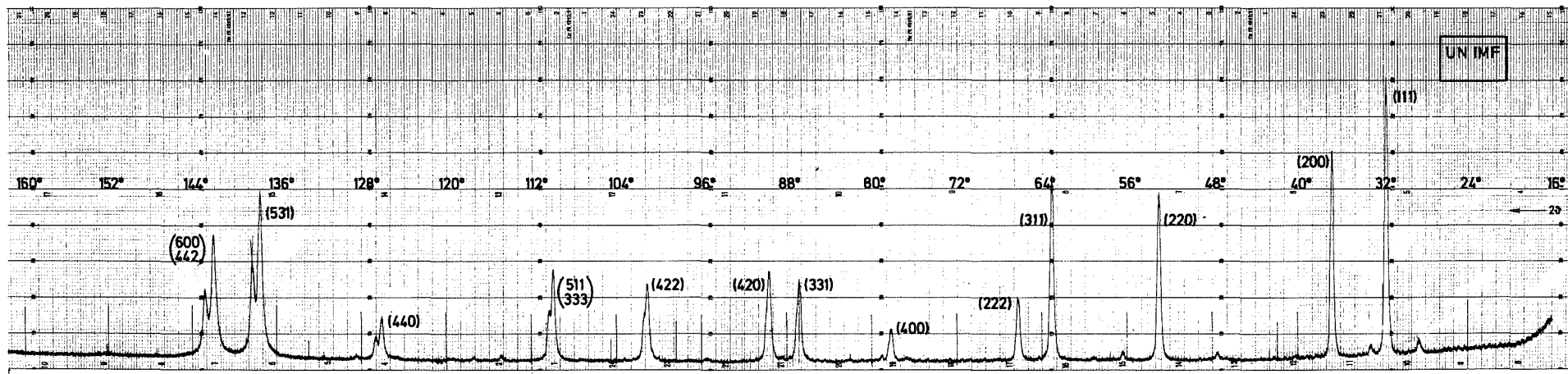


Bild 28 a: Lage der Interferenzmaxima von reinem aus Metall synthetisiertem UN

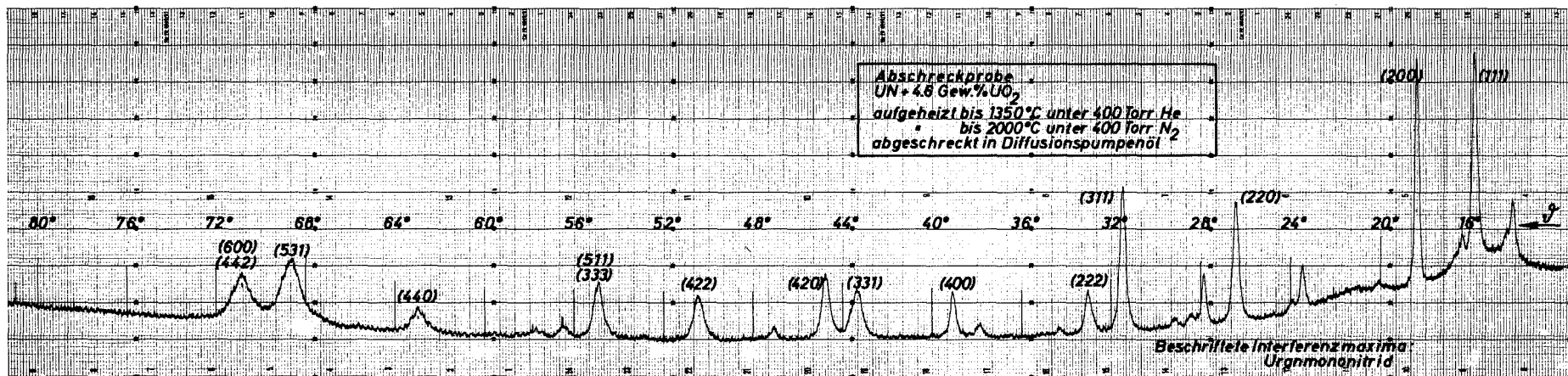
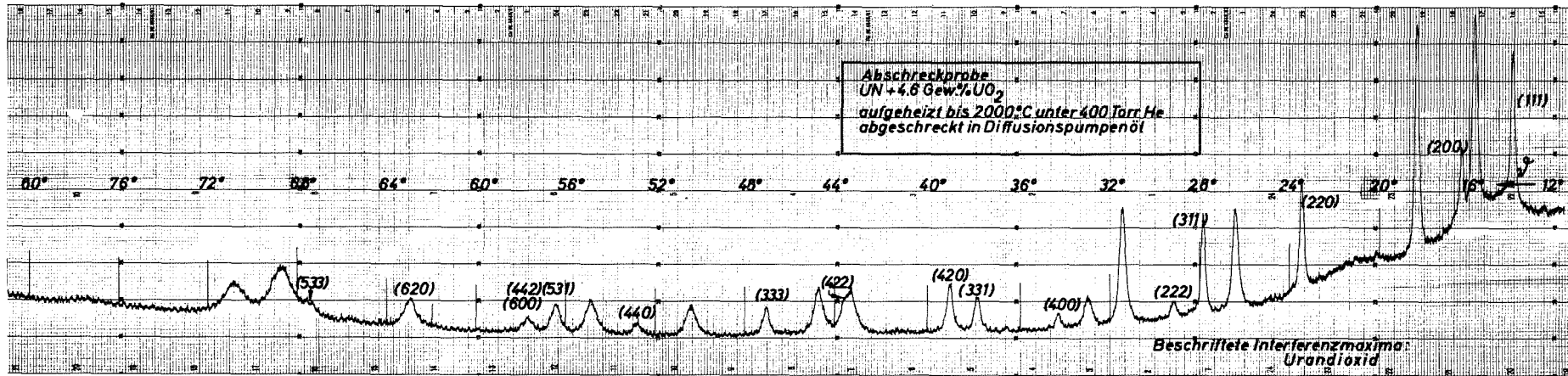


Bild 28 b: Lage der Interferenzmaxima von UN, das in Helium (oben) und Stickstoff (unten) geglüht und abgeschreckt wurde



Gitterkonstanten ausgerechnet. Trägt man nach [95] diese Gitterkonstanten  $a$  gegen  $\cos^2 \vartheta$  des Beugungswinkels  $2\vartheta$  auf, so ergeben sich Geraden. Ausgleichsrechnung und Extrapolation auf den Winkel  $\vartheta = 90^\circ$  ergeben die Gitterkonstante  $a_0$  (Abb. 29).

Es ergaben sich für

- 1) Glühen in Helium,  $UO_2$ -Korn im Gefüge  $a_0 = 4.893 \text{ \AA} \pm 0,001$
- 2) Glühen in Stickstoff, fast  $UO_2$ -freies Gefüge  $a_0 = 4.892 \text{ \AA} \pm 0,001$

Damit liegt die Gitterkonstante beträchtlich höher als für reines UN ( $4.889 \text{ \AA}$ ). Die Angabe von Anselin [63], wonach der maximalen Löslichkeit von N und O im Gitter von UN eine Gitterkonstante von  $4.8925 \text{ \AA}$  entspricht, fand ihre Bestätigung.

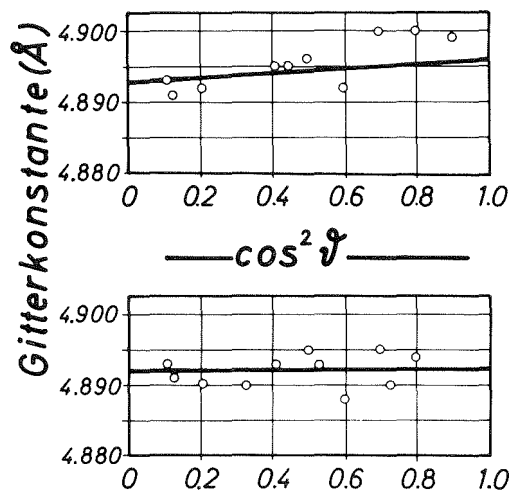


Bild 29:  $\cos^2$  -Funktion des Beugungswinkels aufgenommen an Abschreckproben UN+ $UO_2$  in Helium (oben) und Stickstoff (unten)

## 5. Diskussion der Ergebnisse

### 5.1 Sinterverhalten von UN

Die Auftragung der sehr gut gesicherten Ergebnisse in Abb.15 für die Sinterdichte als Parameter P gegen die Sinterzeit t zeigt eine logarithmische Abhängigkeit  $P = f(t)$  bei 1720 und 1800°C Sinter Temperatur. (Da Sinterwerte für andere Temperaturen in zu kleiner Anzahl vorlagen, fanden sie keine Berücksichtigung). Das Zugrundeliegen eines logarithmischen Zeitgesetzes überrascht nicht, da nur Feinstpulver im 0,1 bis 10 µm Teilchengrößenbereich eingesetzt wurden. Thümmler und Thomma [85] geben einen umfassenden Überblick über die Anwendung von Gleichungen der Form

$$P = \frac{A \cdot \exp(-Q/RT)}{T} \cdot \log t \quad (\text{Gl. 1})$$

bei feinen Pulvern.

Dabei sind der Sinterparameter

$$P = \frac{\gamma - \gamma_0}{\gamma_{th} - \gamma_0} \quad \left[ \begin{array}{l} \text{mit } \gamma = \text{Sinterdichte} \\ \gamma_0 = \text{Dichte nach} \\ \quad \text{Aufheizen} \\ \gamma_{th} = \text{theoret. Dichte} \end{array} \right]$$

A eine Konstante, T die Sinter Temperatur in °K, t die Sinterzeit und Q die Aktivierungsenergie für den isothermen Sinterprozeß.

Entwickelt man Gl. 1 nach

$$\frac{P}{\log t} \cdot T = A \cdot \exp(-Q/RT)$$

und trägt

$$\ln(P T / \log t) = \ln A + \left(-\frac{Q}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Gl. 2})$$

auf, so erhält man eine Gerade, deren Steigung  $\text{tg} \alpha = -Q/R$  mit der allgemeinen Gaskonstanten R die Aktivierungsenergie

Q ergibt. Voraussetzungen dafür sind die Existenz einer definierten Aktivierungsenergie  $Q$  über einen Bereich  $T$  und unabhängig von der Zeit  $t$ , also das Vorliegen eines einzigen, im Betrachtungsraum nicht sich ändernden Mechanismus'.

Unter diesen Voraussetzungen wurde in Abb. 30 der Term  $P \cdot T / \log t$  errechnet und für mehrere Sinterzyklen über der reziproken isothermen Sintertemperatur aufgezeichnet. Bei vorausgesetzter Zeitunabhängigkeit sollten sich für den Term als Funktion von  $1/T$  gleiche Steigungen und somit gleiche Aktivierungsenergien  $Q$  ergeben.

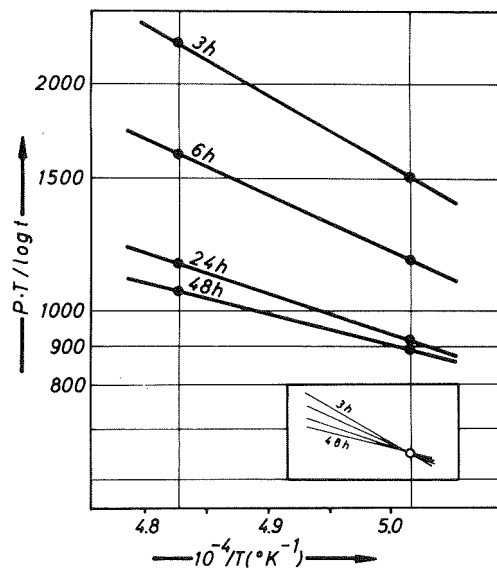


Bild 30: Abhängigkeit des Terms  $P \cdot T / \log t$  von der reziproken Sintertemperatur

Abb. 30 zeigt deutlich, daß das nicht der Fall ist. Systematisch verringert sich die Steigung bei Übergang zu längeren Sinterzeiten, wie das eingeblendete kleine Diagramm mit den in einen Bezugspunkt parallel verschobenen Geraden zeigt. Errechnete "Aktivierungsenergien" aus diesen Geraden nehmen dementsprechend von ca. 170 kcal/mol bei 3 Stunden Sinterzeit bis ca. 60 kcal/mol bei 48 Stunden Sinterzeit ab und sind der Zeit etwa mit  $Q=233 \cdot t^{-0,35}$  (Gl. 3) proportional (Abb. 31). Drei Umstände können dieses Verhalten zur Folge haben: 1) Ein Einfluß der Aufheizschwindung 2) eine Änderung des Sintermechanismus' und 3) ein Abbau von Sinterhemmung. Ersteres kann aus folgenden Gründen ausgeschlossen werden: Die jeweilige Aufheizdichte ist im Sinterparameter mit eingerechnet; sie fällt auch wegen des dichten Zusammenliegens der Referenztemperaturen (1993 und 2073 °K) und des raschen Aufheizens (10°C/min), also einer Differenz von ca. + 8 Minuten/Sinterzyklus für die höhere gegenüber der niedrigen Sintertemperatur, kaum ins Gewicht. ( Es wurden sogar Sinterdaten für 1 Stunde Sinterdauer bewußt außer acht gelassen, da sie durch das Einwirken der Aufheizschwindung nicht sicher genug erschienen). Wie in den folgenden Kapiteln noch gezeigt werden wird, können verschiedene Einflüsse sich während des Sinterns überlagern, die zum 2. oder 3. Fall gerechnet werden müssen. Angesichts derart komplexen Verhaltens wurden weitere kinetische Untersuchungen unterlassen und versucht, die Wirkung einzelner Faktoren zu bestimmen.

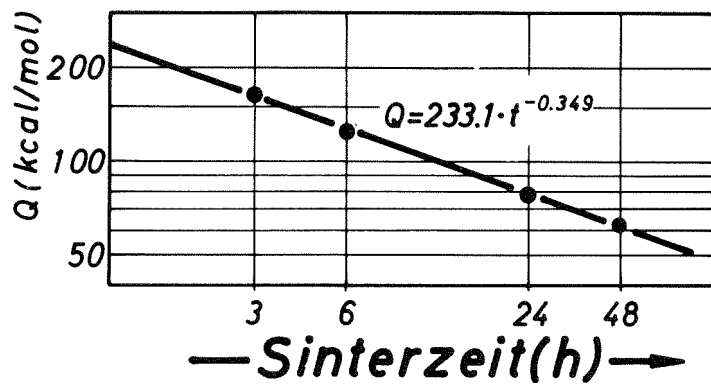


Bild 31: Abhängigkeit der "Aktivierungsenergie"  $Q$  von der Sinterzeit bei isothermem Sintern von UN-Pellet

## 5.2 Sinterverhalten von UN bei $UO_2$ - und C-Gehalt

-----

Erste Versuche hatten Zusammenhänge zwischen  $UO_2$ -, bzw. O-Gehalt und C-Gehalt von UN - Proben ergeben. Aus diesem Grunde wurden zuerst Sinterproben mit gleichem C-Gehalt ausgesucht, um die Wirkung unterschiedlichen O-Gehaltes zu ermitteln.

### 5.21 Einfluß herstellungsbedingten O-Gehaltes auf das

Kornwachstum: Pulver, welche nach dem in 3.1 - 5 geschilderten Herstellungsschema zerkleinert wurden, hatten einen metallografisch nicht nachweisbaren Gehalt von etwa 0,45 Gew.-% O. Sinterproben daraus zeigten eine starke Hemmung des Kornwachstums während des Sinterns (Abb. 19 und 20). Obwohl bereits nach 15 Stunden isothermen Sinterns bei  $1720^{\circ}C$  das Oxid zu metallografisch sichtbarem  $UO_2$  koaguliert ist und damit nach Russell [62] die sinterhemmende Wirkung längst beseitigt sein könnte, ist kein wesentliches Kornwachstum festzustellen: Nach 19 h ist eine mittlere Korngröße von  $10,3 \mu m$  erreicht, die nach 100 h auf  $12,3 \mu m$  anwuchs. Da sich in dieser Zeit die Korngrenzen nicht wesentlich veränderten, mithin auch ihre Funktion als diffusionsbegünstigende Leerstellensenken erhalten geblieben sein sollte, war ein deutlicher Sintereffekt zu erwarten. Es konnte jedoch, wie Abb. 19 zeigt, kein Dichteanstieg verzeichnet werden. So kann in Übereinstimmung mit den im Literaturteil genannten Autoren [18, 56, 65, 66 ...] geringen Gehalten von O im UN aus dem Herstellungsprozeß eine beträchtliche Herabsetzung des Sintervermögens zugeschrieben werden; trotz langzeitigen Glühens und der dabei erfolgten Einformung von submikroskopischen Oxidhäuten zu Partikeln einer zweiten Phase  $UO_2$  bleiben Kornwachstum - und Sinterhemmung in hohem Maße erhalten.

Eine Begrenzung des Kornwachstums auf sehr kleine Raten ist allerdings ein Vorteil, der möglicherweise die Anwesenheit einer geringen Menge zweiter Phase  $UO_2$  im UN annehmbar macht. Sie gilt wegen ungünstiger Wirkung auf das Wärmeleit-, Kriech- und besonders das Schwellverhalten als schädlich für den Einsatz von UN als Hochleistungskernbrennstoff; genauere Aussagen dazu können erst Bestrahlungsuntersuchungen ergeben.

#### 5.22 Wirkung verschiedenen $UO_2$ -Zusatzes auf die Sinterfähigkeit von UN.

Um den Einfluß verschiedener, in der Literatur sehr unterschiedlich beurteilter (S. 12) O-Gehalte zu untersuchen, wurde einem möglichst sauerstoffarmen UN-Pulver stöchiometrisches  $UO_2$ -Pulver zugemahlen. Fehlende Werte für ein UN-Pulver mit weniger als etwa 500 ppm O wurden nach Literaturangaben abgeschätzt. Um den Einfluß von Kohlenstoff zu eliminieren, wurden nur Proben gleichen Kohlenstoffgehaltes ausgesucht und verwertet. Abb. 18 zeigt die Abhängigkeit der erzielten Sinterdichte der UN-Tabletten von  $UO_2$ -Zusätzen aus eigenen Versuchen (Mitte des Diagrammes), gemessen an Pellets gleichen C-Gehaltes von etwa 0,18 Gew.-% C. Hiernach erbrachten isotherme Langzeitsinterungen für Gehalte bis etwa 0,12 Gew.-% O ein starkes Abfallen der erzielten Sinterdichte, danach einen deutlichen Anstieg bis zu besten Werten bei etwa 0,6 Gew.-% O, gefolgt von neuem Abfallen. Zur Kontrolle wurden aus einer umfangreichen Arbeit von McLaren et al. [18] Dichtewerte von UN mit gleichem C-Gehalt von 0,13 ± 0,01 Gew.-% C herausgesucht und über ihrem O-Gehalt aufgetragen. Es ergibt sich ein Kurvenverlauf, der angesichts der völlig anderen Pulverherstellung (aus  $UO_2$  karboreduziert, in Inertgas weiterverarbeitet ...) und des anderen Restkohlenstoffes als sehr ähnlich angesehen werden kann.

Außerdem wurden Angaben von weiteren Autoren [44,46,56,63,65] bei denen die Dichte und/oder der Kohlenstoffgehalt fehlten, nach ihrer Aussage geordnet und bei den entsprechenden

O-Gehalten schematisch eingezeichnet (Abb. 18, unten). Zum Teil erfolgte dazu, wie in [65], eine Umrechnung von Gewichtszunahme auf Oxydation zu  $UO_2$ , und von Angaben des  $UO_2$ -Gehaltes auf den O-Gehalt. Dieses Vorgehen erschien, wie in 4.6 erläutert, vertretbar: Anselin [10] gab als maximale Löslichkeit von  $UO$  in  $UN$  nur etwa 3 mol % an, entsprechend dem schraffierten Balken in Abb. 18.

Fast alle Angaben - außer [63] - lassen sich so gut in das Diagramm einordnen. Besonders auffällig ist dabei das Minimum der erreichten Sinterdichte in der Nähe desjenigen Sauerstoffgehaltes, der nicht mehr einphasig in  $UN$  gelöst werden kann und beim Sintern eine Ausscheidung von  $UO_2$  zur Folge hat <sup>\*)</sup>.

---

<sup>\*)</sup> In ungemahlene Pulvern konnten trotz teilweise beträchtlichen O-Gehaltes hingegen niemals  $UO_2$ -Partikel beobachtet werden.



Ab etwa 0,25 Gew.-% O kehrt sich der Effekt um; höhere Sauerstoffgehalte erbringen bessere Sinterergebnisse. Die im Literaturteil berichtete Diskrepanz der Aussagen über die Wirkung von Sauerstoff auf die Sinterfähigkeit von UN finden ihre Erklärung in der Empfindlichkeit dieses Überganges innerhalb von zehntel Prozenten Sauerstoff. Erschwerend kommt hinzu, daß keine genaue Grenze der Löslichkeit von O in UN ohne Berücksichtigung des C-Gehaltes angegeben werden kann: Godfrey und Hallerman [19] weisen daraufhin, daß C-haltiges UN (ca. 1000 ppm) bei gleichem Sauerstoffgehalt (ca. 2000 ppm) einphasig, C-ärmeres UN dagegen zweiphasig, d.h.  $\text{UO}_2$ -haltig war. Als erste Erklärung wird die Ausscheidung einer submikroskopisch feinen Dispersion von  $\text{UO}_2$ -Partikeln angegeben, wie sie elektronenoptisch beobachtet werden konnten. Zum zweiten ist "in UN - UC-Mischkristallen die Löslichkeit von UO proportional der Konzentration von UC; UN spielt die Rolle einer inerten Verdünnung" [19, unter Berufung auf 10]. Unabhängig von der genauen Lage des Überganges ein - auf zweiphasiges UN - UO, bzw. UN -  $\text{UO}_2$ , konnte in vorliegender Arbeit durch Zusatz von etwa 5 Gew.-%  $\text{UO}_2$  zu UN die relative Sinterdichte deutlich erhöht werden. Sinterungen bei  $1700^\circ\text{C}$  über 3 - 48 h in 400 mm Hg ergaben Pellets mit Dichten von 90 - 96 % TD, feinem UN-Korn und  $\text{UO}_2$ -Partikeln in abgerundeter Form an Korngrenzzwickeln, wie es Abb. 10 in typischer Art zeigt.

Es wird vermutet, daß neben dem Abbau sinterhemmender Schichten durch Koagulation, wie bereits in 5.21 angesprochen, ein weiterer Vorgang sinterfördernd wirkte: Bei vielen Schliffen konnte neben  $\text{UO}_2$  auch  $\text{U}_2\text{N}_3$  als dritte Phase nach dem Sintern identifiziert werden (Abb. 11). Das ist wegen der Existenzgrenze von  $\text{U}_2\text{N}_3$  ( $\leq 1000^\circ\text{C}$  bei Normaldruck) keinesfalls zu erwarten.  $\text{U}_2\text{N}_3$  sollte sich, worauf Patriarca [59] und Bauer [61] hinwiesen, in UN zersetzen und durch den so beim Sintern freiwerdenden Stickstoff

Poren schaffen. Rechnerische Abschätzungen ergaben, daß wegen der niedrigen Fließgrenze von UN bei Sinteremperaturen in geschlossenen Poren nicht so hohe Drücke aufgebaut werden können, als daß  $U_2N_3$  in  $N_2$ -Überdruck erhalten bliebe.

Keller [45] zeigte an Heißpreßproben aus  $UO_2 + 5 \text{ Gew.-% } UN_{1,55}$  das Ausscheiden von höherem Nitrid aus der  $UO_2$ -Matrix beim Abkühlen. Typisch dafür war vor allem, daß sich die Korngrenzen des  $UO_2$  im ausgeschiedenen  $U_2N_3$  fortsetzten. Genau das gleiche Bild bietet Abb. 11, die aber nicht als Ausgangsmaterial  $UO_2 + U_2N_3$ , sondern UN zeigt, wie es mit technischen Gehalten von  $UO_2$  (5-10 Gew.-%) und C (in Lösung, 0.2 - 0.5 Gew.-%) nach dem in vorliegender Arbeit üblichen Verfahren gesintert wurde. Ähnliches berichtet Godfrey in [19], weist darauf hin, daß zwar häufig  $U_2N_3$  an  $UO_2$ -Partikeln angrenzend in Korngrenzzwickeln, nie jedoch allein ohne  $UO_2$  beobachtet wurde, und vermutet einen Zusammenhang zwischen beiden.

Als Erklärung wird folgender Ablauf angesehen, den Abb. 32 schematisch zeigt:

- 1) UN-Matrix enthält (überstöchiometrische ?) Einschlüsse von  $UO_2$ .
- 2) Beim Sintern kommt es zu Reaktionen an der Phasengrenze: U-Atome aus UN werden oxidiert; es bleibt Stickstoff zurück.
- 3) Da UN nicht überstöchiometrisch existieren kann, wird der verbleibende Stickstoff zu einem offensichtlich stabilen  $U_2N_3 \cdot UO_2$ -Mischkristall abgebunden.

Dieser zeigt eine bessere Sinterfähigkeit als das frühere heterogene Gemisch.

- 4) Beim Abkühlen nach dem Sintern zerfällt dieser Mischkristall in  $U_2N_3$  und  $UO_2$ .  
 $U_2N_3$  tritt im Gefüge auf.
- 5) Bei geeigneten Abkühlbedingungen (Temperatur ca.  $1300^\circ C$  und Evakuieren des Rezipienten auf Hochvakuum vor weiterem Abkühlen) dissoziiert das  $U_2N_3$  zu  $UN + 1/2 N_2$ . Dabei bleibt ggf. kein Hinweis auf den geschilderten Reaktionsablauf erhalten.

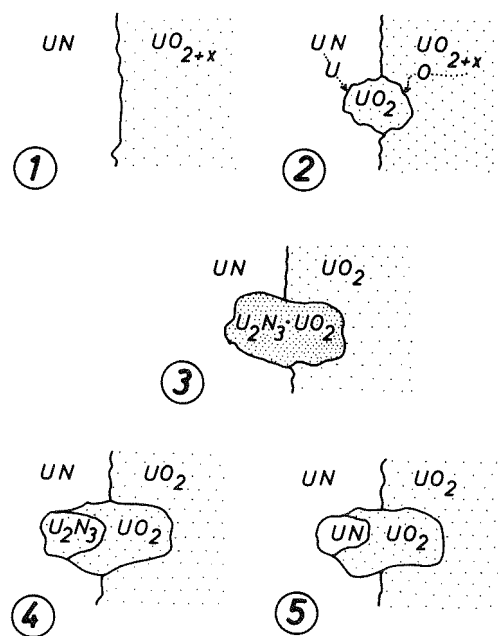


Bild 32: Schematischer Ablauf des Sinterns an der Phasengrenze UN-UO<sub>2</sub>

Eine Reihe von Gründen läßt sich dafür anführen, daß eine örtlich an  $UO_2$  gebundene Mischkristallbildung bei hohen Temperaturen auftreten kann und ihr ein beträchtlicher Anteil der Sinterverdichtung zuzuschreiben ist, wenn auch entsprechende Diffusionsdaten noch nicht bekannt sind:

1. Die Bildung eines  $U_2N_3 \cdot UO_2$ -Mischkristalles wurde in BMI-1872 (Abb. 4, Ref. 13), von Blum, Laugier und Martin (Abb. 3, Ref. 12) und anderen [11,14] für höhere Temperaturen, meist oberhalb  $1200^\circ C$ , mitgeteilt.
2. An Grenzschichten von UN- $UO_2$  beobachteten Dell, Wheeler und McIver [29] bei Oxydationsversuchen das Auftreten von dazwischenliegenden  $\alpha-U_2N_3$ -Schichten, wie sie für den vermuteten Mischkristall erforderlich wären.
3. Das durch Godfrey und Hallerman [19] berichtete Auftreten (S.67) einer nur elektronenoptisch auflösbaren Disper- sion feiner  $UO_2$ -Teilchen spricht zumindest für eine starke Zunahme der Löslichkeit von Sauerstoff in UN bei höheren Temperaturen. Ähnlich wird in [51] berichtet, daß durch eine Glühung bei  $1800^\circ C$  in 1 atm  $N_2$  über 50 h alle  $UO_2$ -Einschlüsse in UN in Lösung gebracht werden könnten, nicht jedoch durch eine gleichartige Behandlung bei  $1600^\circ C$ .
4. Die von Price und Warren [88] beobachtete "Stabilisation höheren Nitrides in UN durch  $UO_2$ " läßt sich aus der An- nahme eines in  $UO_2$  und  $U_2N_3$  zerfallenden Hochtemperatur- Mischkristalles zwanglos erklären.
5. Eigene Versuche zeigten, daß nach Sintern im Gefüge sichtbares  $U_2N_3$  sich durch Glühen im Hochvakuum bei ca.  $1200^\circ C$  völlig beseitigen ließ. Dadurch kann ausge- schlossen werden, daß dieses höhere Nitrid noch aus der

Pulversynthese im UN verblieben war - es hätte sich bereits bei der dem Sintern vorgeschalteten Glühung im Hochvakuum bei  $1350^{\circ}\text{C}$  zersetzen müssen.

6. Benz, Balog und Braca [90] haben vor kurzer Zeit eine "vollständige Reihe von Mischkristallen ... zwischen  $\text{UO}_2$  des  $\text{CaF}_2$ -Typs und  $\text{U}_2\text{N}_3$  des  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Typs bei Temperaturen über  $1350^{\circ}\text{C}$ " mittels Abschreckversuchen und Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie gefunden.
7. Bei Versuchen im Rahmen vorliegender Arbeit wurden Proben bei gleichen Temperaturen und Zeiten ( $2000^{\circ}\text{C}/ 2$  und  $3$  h) in Inertgas (Helium) und in Stickstoff geglüht und abgeschreckt. Es konnte röntgenografisch und metallografisch gezeigt werden, daß bei Glühen in Stickstoff  $\text{UO}_2$  in Lösung gehalten, bei Glühen in Helium hingegen ausgeschieden wird (Bild 28 und 29). Dies wurde als ein Beweis für den in der Modellvorstellung (S.68, 2 und 3) geforderten Einfluß des Stickstoffdruckes während der Sinterung auf die Mischkristallbildung durch Auftreten höherer Nitride angesehen.
8. Nicht genügend gesinterte UN-Proben ließen Zonen höherer Verdichtung im Anschliff bereits mit bloßem Auge erkennen. Solche Zonen enthielten in der Mehrzahl aller Fälle im Gegensatz zur umgebenden Matrix vermehrte  $\text{UO}_2$ -Einschlüsse.

Bild 33 zeigt anschaulich eine derartige dichte "Insel" in noch stark poröser Umgebung, die Ausschnittsvergrößerung neben hellgrauer UN-Phase und schwarzen Poren dunkelblaue  $\text{UO}_2$ -Phase.

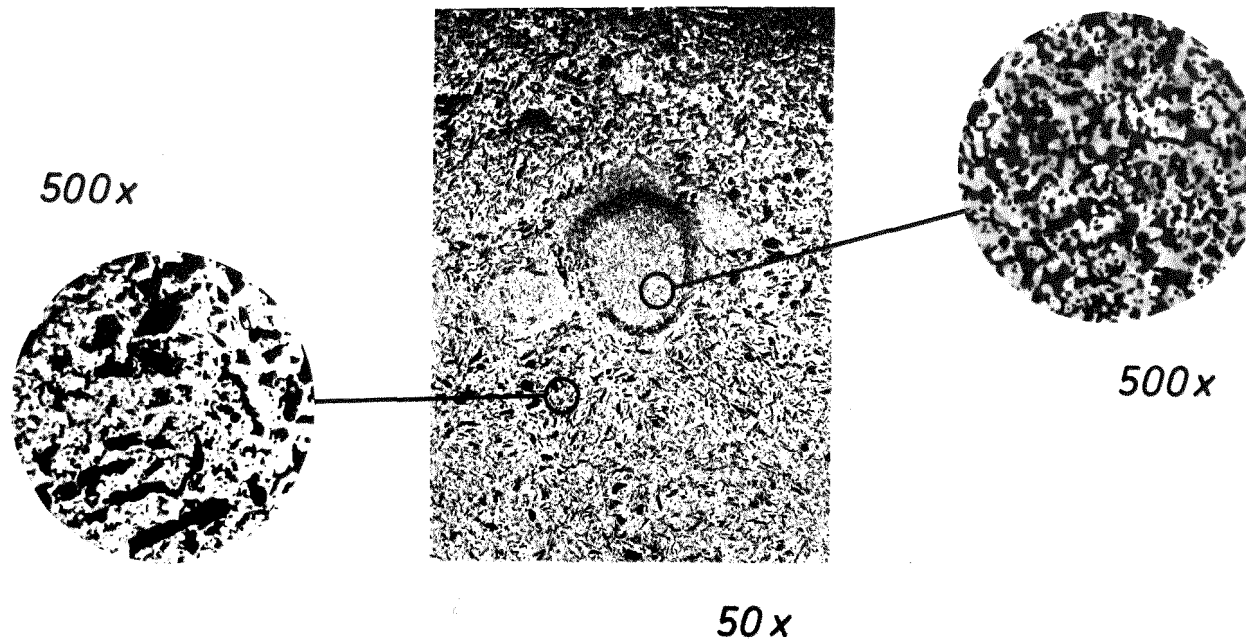


Bild 33: Ungeätztes Schliffbild einer dichten Zone ( $UO_2$ -haltig)  
in poröser Umgebung C- und O-haltiges, inhomogenes UN

### 5.23 Wirkung verschiedenen C-Zusatzes auf die Sinterfähigkeit von UN

Die Addition von Kohlenstoff zu UN-Pulvern zeigt, wie mehrfach berichtet [54, 55, 56 ...) auch in vorliegender Arbeit eine günstige Wirkung auf das Sintervermögen von UN.

Abb. 22 zeigt die im Vergleich zu Sauerstoffgehalten anfangs gegensätzliche Wirkung von C-Zugaben beim Sintern:

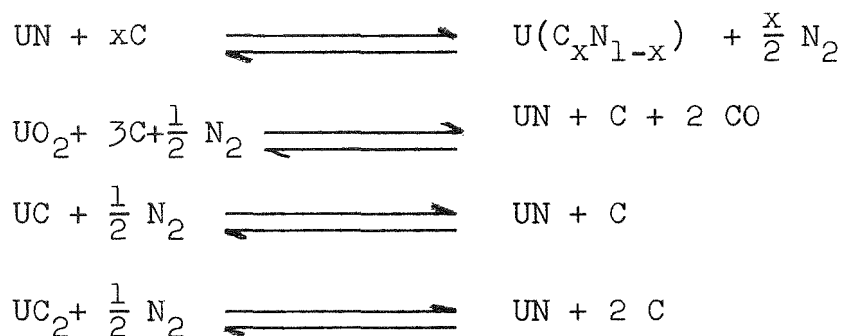
Im Bereich kleiner Zugaben <sup>\*</sup>) eine deutliche Förderung des Sinterns, bei Zugaben in der Größenordnung von 0,1 Gew.-% C ein Abfallen der erzielten Sinterdichten ähnlich dem bei Anwesenheit von  $UO_2$  berichteten. Je nach dem Verhalten von anwesendem Sauerstoff in den UN-Proben können solche Ergebnisse verschiedene Ursachen haben:

1. Die Löslichkeit von  $UO_2$  bzw.  $UO$  in UN kann durch Zulegieren von C so erheblich gesteigert werden, daß aus heterogenen UN- $UO_2$ -Pellets einphasige Mischkristallpellets des Typs  $U(N_{1-x-y}C_xO_y)$  mit weiter Variationsbreite von x und y entstehen. Bei der Besprechung der Phasengrenze für Uranoxide in UN (Abschnitt 5.22) wurde darauf bereits eingegangen. In solchen Fällen ergeben Analysen des Sauerstoffgehaltes vor und nach dem Legieren mit Kohlenstoff annähernd gleiche Werte.
2. In UN-Pellets mit zweiter Phase  $UO_2$  kann durch Zumischen von C und geeignete Glühbedingungen eine Reduktion von  $UO_2$  erfolgen. Dann treten C- und O-Verluste durch entweichendes CO-Gas auf (Abb. 24).

---

<sup>\*</sup>) Leider war es ähnlich wie bei der Untersuchung von sauerstoffhaltigen Pellets, nicht möglich, völlig C-freie Vergleichsproben herzustellen.

Beide Fälle lassen sich in der Praxis nicht exakt voneinander trennen.- Naoumidis [91] gibt für die ablaufende Reaktion eine Reihe von Einzelreaktionen an:



Imoto [92] errechnete die Möglichkeit, UN mit einem Gesamtgehalt von weniger als 0.1 mol % (UC + UO) bei 1777°C und 1 atm N<sub>2</sub> zu erreichen, vorausgesetzt, der CO-Partialdruck wird unter 10<sup>-4</sup> atm gehalten.

Die Einstellung eines der beiden beschriebenen Fälle geschieht demnach über die Kontrolle des CO-Partialdruckes. Es fiel bei den Versuchen (Abb. 24) jedoch auf, daß der Abbau des Kohlenstoffgehaltes in wesentlich höherem Maße vonstatten ging, als der des Sauerstoffgehaltes. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß andere Reaktionen als nur die Oxydation von Kohlenstoff \*<sup>)</sup> daran beteiligt sind.

Die geringe Dichte und typisch schwammige Struktur von Sinterpellets aus UN mit höherem C- und O-Gehalt ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf entstehende Gase in den Poren zurückzuführen. Um eindeutige Ergebnisse für die Wirkung

---

\*<sup>)</sup> Eine Oxydation des Kohlenstoffs mittels des durch Undichtigkeiten (während der Aufheiz- und Abkühlperiode) ins Vakuumsystem eindringenden Sauerstoffs kam abschätzender Berechnung zufolge bei einer üblichen Undichtigkeit von 10<sup>-5</sup>  $\frac{\text{Torr}}{\text{sec}}$  dafür nicht in Frage.



des Kohlenstoffes selbst auf das Sintern von UN zu erhalten, erscheint es ratsam, Reaktionen, die größere Gasmengen entstehen lassen, wie zum Beispiel die Reduktion von  $UO_2$  unter Entstehen von Kohlenmonoxid, in einer getrennten Wärmebehandlung vorwegzunehmen.

In dieser Weise kann auch die Herstellung hochdichter und sauerstoffarmer Pellets erfolgen. Bis jetzt wurden in den in Abb. 24 wiedergegebenen Versuchen minimal 300 ppm O erreicht.

### 5.3 Sinterverhalten von UN mit $U_2N_3$ -Zusatz

Abb. 21 zeigt Ergebnisse isothermer Sinterungen von UN mit Zusätzen von 0 - 10 Gew.-%  $U_2N_3$  mit einem ähnlichen Verlauf wie in Abb. 18 für den Zusatz von  $UO_2$ :

Geringe Zugaben von  $U_2N_3$  bis ca. 1 Gew.-% verschlechtern durch Dissoziation, d.h. Stickstoffentwicklung das Sinterverhalten beträchtlich. Oberhalb + 1% ist kein eindeutiger Einfluß mehr festzustellen: Der aus dem dissoziierten Sesquinitrid freiwerdende Stickstoff ist in der Lage, wegen höheren sich aufbauenden Druckes in den geschlossenen Poren und, da der Diffusionskoeffizient von N in UN nach [40] etwa mit  $\sqrt{p_{N_2}}$  vom Stickstoffdruck abhängt, wegen größerer Beweglichkeit in die Sinteratmosphäre zu entweichen. Sorgt man daher für einen niedrigen Partialdruck  $p_{N_2}$  in der Sinteratmosphäre, so stören größere  $U_2N_3$ -Gehalte den Sinterablauf erst wieder bei hoher Verdichtung (ca. 96 % TD), wie Bugl und Bauer [61] und andere [33, 59, 60, 61] zeigten.

NB: Zur Erklärung einer Sinterhemmung wurde versuchsweise auch nachgerechnet, ob anstelle von  $UN + U_2N_3$  bei der angegebenen Sintertemperatur von  $1720^\circ C$  nicht auch ein  $UN_{1+x}$  vorliegen könne:

0,25 Gew.-%  $U_2N_3$  . . .  $UN_{1,001}$

1,0 Gew.-%  $U_2N_3$  . . .  $UN_{1,005}$

Diese überstöchiometrischen N-Gehalte liegen durchaus noch in dem in Abb. 2 von Benz und Bowman angegebenen Existenzbereich von UN für höhere Temperaturen. Es ist daher eine ähnliche Verschlechterung des Sinterverhaltens wie bei  $U(N,0)$  im homogenen Bereich  $UN_{1+x}$  möglich.

#### 5.4 Sinterverhalten von UN mit Thoriumzusatz

Bei der Sinterung von UN-Pellets mit 1 und 4 Gew.-% Thoriummetall sind zwei verschiedene Verfahren angewendet worden:

1) Unterhalb des Schmelzpunktes von Thorium, z.B. bei  $1720^\circ C$ , ist für 4 % Th-Zugabe eine deutliche Verschlechterung des Sinterverhaltens festgestellt worden. 1 % Th-Zugabe verändert das Sinterverhalten gegenüber thoriumfreien Proben überhaupt nicht; der Vergleich der punktiert eingezeichneten Kurve in Abb. 25 mit 0 % Th gegenüber 1 % Th zeigt bei  $1720^\circ C$  sogar eine Fortführung der Kurve im Bereich kürzerer Sinterzeit. Mathematische Analyse ergibt das Vorliegen einer nicht logarithmischen Beziehung  $P = f(t)$ , die auch keinem  $\sqrt{t}$ -Gesetz entsprach (Abb. 26).

2) Oberhalb des Schmelzpunktes von Thorium zeigen wieder, wenn auch nicht deutlich, wie unter 1) berichtet, Proben mit 4 % Th schlechteres Sinterverhalten als solche mit 1 % Th. Zusätzlich

ist eine punktierte Kurve eingezeichnet, die das Sintervermögen von UN mit 0 % Th bei 1800°C angibt. In diesem Fall wurde die Temperatur während der gesamten Zeit, also 1 bis 6 h lang, gehalten. Thoriumhaltige Proben wurden dagegen nur für etwa 10 Minuten auf 1860°C, den Rest der angegebenen Sinterzeit auf 1650°C gehalten. Somit kann man geringe Zusätze von Thoriummetall etwa 1 Gew.-%, als gute Sinterhilfe für UN ansprechen, wenn der Schmelzpunkt des Thoriums wenigstens kurzfristig überschritten wird. Dabei ändert sich der Sintermechanismus nicht:  $P = f(t)$  mit dem Sinterparameter  $P$  und der Sinterzeit  $t$  ist bei isothermem Sintern auch für  $T > T_{s, \text{Thorium}}$  dieselbe Funktion (Abb. 26). Eine Untersuchung der ebenso wie bei UN-UO<sub>2</sub> beobachteten starken Hemmung des Kornwachstums wurde nicht durchgeführt.

#### 5.5 Sinterergebnisse für UN bei verschiedenem Druck und verschiedener Zusammensetzung der Sinteratmosphäre

Bild 16 läßt allgemein erkennen: Mit sinkendem Druck im Rezipienten steigt die durch isothermes Sintern erzielbare Dichte des UN sowohl in Stickstoff, als auch in Wasserstoff.

Berücksichtigt man den Zersetzungsdruck von UN nach [89]:  
$$\log P(\text{atm}) = 35.1854 - 18.571 \times 10^4 (1/T) + 2.98 \times 10^8 (1/T)^2 - 18.14 \times 10^{10} (1/T)^3$$

so muß mit einer steigenden Dissoziation des UN zu U-Metall + 1/2 N<sub>2</sub> bei fallendem Druck gerechnet werden. Abb. 34 zeigt errechnete und gemessene Dissoziationsdruckangaben nach [89, 93, 94]. Der in vorliegender Arbeit genutzte Sinterbereich (gestricheltes Feld) liegt deutlich über den berichteten Werten. Sintern bei niedrigeren, der eingezeichneten Dissoziationskurve näher liegenden Drucken führte stets zu Verlust von Stickstoff aus UN. (Gelegentlich trat dann sogar freies Uran an Korngrenzen auf, besonders bei langen Sinterzeiten und relativ niedrigen Temperaturen z.B.

50 h/1500°C/10<sup>-3</sup> Torr N<sub>2</sub>; das Uranmetall wurde metallografisch beobachtet). Wie McLaren [18] vermutete, dürfte diese Diskrepanz von Oxydationseffekten des fein gemahlene Pulvers und von der Reaktion von Kohlenstoffresten zu Karbonitrid unter Stickstoff-Freisetzung herrühren. Ebenso kann die Bildung eines UO<sub>2</sub>-U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>-Mischkristalles und sein Zerfall während der Abkühlphase, wie es in Kap. 5.22 und Bild 32 beschrieben wurde, zu einem Verlust von Stickstoff führen.

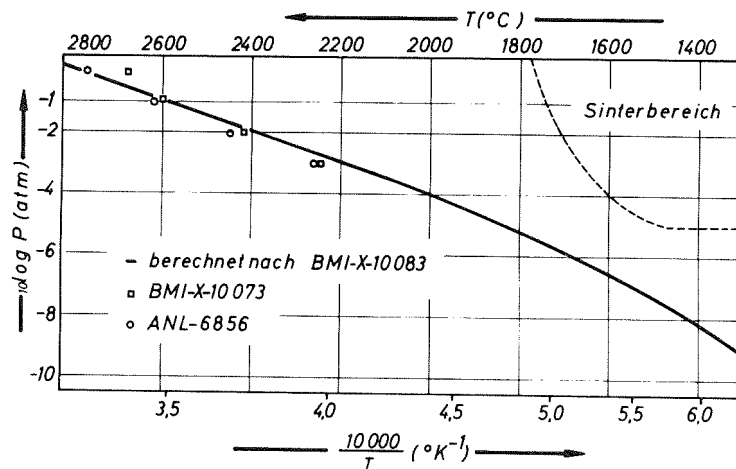


Bild 34: Dissoziationsdruck von UN bei verschiedenen Temperaturen.

Aus dem Verlauf der Dissoziationskurve für  $UN = U + \frac{1}{2} N_2$ , wie sie Bild 34 zeigt (durchgezogene Kurve), kann also nicht auf die Stabilität von UN geschlossen werden, wie es in Pulverform und mit gewissen Gehalten an C und O zum Sintern eingesetzt wird. Es erwies sich als notwendig, bei der Wahl von Sintertemperatur und -druck den eingezeichneten Sinterbereich (gestrichelte Linie) nicht zu verlassen.

Das auftretende Uranmetall ist als flüssige Phase eine gute, wenn auch im Kernbrennstoff unbrauchbare Sinterhilfe. Bild 7 zeigt einen fast porenfrei gesinterten, von U-Metall eingeschlossenen Kristalliten. In inerter Atmosphäre, bzw. Atmosphäre mit niedrigem  $N_2$ -Partialdruck muß die Dissoziation zu sinkendem N-Gehalt und damit zu freiem Uran im fertigen Sinterkörper führen. Bild 17 bestätigt diesen Sachverhalt durch niedrigen N-Gehalt beim Sintern in Argon oder Wasserstoff, Bild 16 durch den Dichteanstieg. In Atmosphären mit höherem  $N_2$ -Partialdruck sind die Verhältnisse nicht so einfach überschaubar: Mit steigendem  $N_2$ -Druck im Rezipienten fällt die Sinterdichte stärker als in inerter Atmosphäre, der O- und C-Gehalt der Pellets nimmt ab, der N-Gehalt zu. Das kann nur aus der Überlagerung mehrerer Prozesse verstanden werden:

Der Stickstoff wird nach [40] mit zunehmendem Druck beweglicher. Dabei reagieren vorhandenes Urankarbid, bzw. -karbonitrid, und Uranoxid unter Bildung von Urannitrid und CO (Gleichungen nach [91] auf Seite 74). Das bei der Reaktion entstehende CO-Gas entweicht und verhindert, während sich die Poren schließen, in zunehmendem Maße das Dichtsintern derartiger "reaktionsgesintertter" Pellets. Im niedrigen Druckbereich sinterförderndes Uranmetall spielt dagegen keine Rolle mehr.

Die maßgebliche Rolle kommt nach diesen Überlegungen dem Stickstoff und dem CO-Abtransport zu, da ein ähnlicher Ablauf in inerter Atmosphäre unterbleibt.

Ab. 17 zeigt für Wasserstoff- und Argonatmosphäre keinerlei Verschiebungen im N-, C- und O-Gehalt trotz Wechsel im Druck von 400 bis 1 Torr.

Der gesamte Ablauf steht im Einklang mit dem, was in Kap. 5.2 zum Sintern mit Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalten gesagt wurde. Dort ergab sich allerdings wegen des Sinterns in Stickstoff bei allen Untersuchungen kein Hinweis auf die große Bedeutung gerade dieser Stickstoffatmosphäre.

#### 5.6 Sintern von UN-Pellets aus unterschiedlich gemahlten Pulvern

Die Auftragung von Sinterdichte gegen Mahldauer der verwendeten Pulver in Bild 12 zeigt deutlich, daß es optimale Sinterdichten bei mittlerer Mahldauer gibt; nach deren Überschreiten fällt die Sinterdichte wieder ab. Außerdem sintern Pulver besser, die in einem ungekühlten Mahlgefäß sich während des Mahlens erhitzen. Die chemische Analyse gibt dazu einige Auskünfte (Bild 13). Mit steigender Mahldauer nimmt der O-Gehalt der Sinterproben zu, ohne Kühlung stärker als mit Kühlung des Mahlgefäßes.

Mit steigender Mahldauer ohne Kühlung nimmt der C-Gehalt der Sinterproben zu. Mit Kühlung ist die Tendenz nicht einheitlich.

Mit steigender Mahldauer nimmt der N-Gehalt ab, ohne Kühlung stärker als mit Kühlung.

Da mit steigender Mahldauer auch die BET-Pulveroberfläche (Tab. 3) und die Feinheit der Pulverpartikel kontinuierlich zunahm, läßt sich keine umfassende Erklärung für das Optimum

der Sinterdichte bei etwa dreistündiger Mahldauer angeben. Es läßt sich jedoch sagen: Erhöhter O- und C-Gehalt fördern die Sinterung in einem bestimmten mittleren Bereich - eine Aussage - die sich mit Kap. 5.2 sowie mit Abb. 18 und Abb. 22 in Einklang befindet.

Es sei darauf hingewiesen, daß alle Unterschiede in der Sinterdichte, wie sie sich aus verschiedenen Mahlbehandlungen ergeben, gering sind im Vergleich zu der außerordentlichen Verbesserung der Sinterfähigkeit überhaupt, sobald man auf Feinstpulver im Bereich einiger  $\mu\text{m}$  mittlerer Partikelgröße übergeht.

## 7. Literaturverzeichnis

- [ 1] O. Götzmann, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK-985 (Juli 1969)
- [ 2] J. L. Bates, USAEC Report BNWL-989 (1969)
- [ 3] J. L. Bates, National Bureau of Standards, Special Publication 302, Report CONF-67 1110 (1968) 477-89
- [ 4] J. A. Leary, R. L. Thomas, A.E. Ogard, G. C. Wonn, Carbides in Nuclear Energy, Vol. 1 (1964) 365 - 72, Macmillan, London
- [ 5] J. Bugl, A. A. Bauer, Spec. Report 13 (1964) 215-24, 463-75, Met. Soc., Am. Inst. Mining, Met. Petrol Engrs., Inst. Met. Div.
- [ 6] R. Benz, M. G. Bowman, LA-2942 (1964) 225; J. Am. Chem. Soc. 88,2 (1966); J. Nucl. Mat 36 (1970) 135-46
- [ 7] Nucleonics, 22 (1964) 64, mitgeteilt in Reactor Fuel Processing 7 (Spring 1964) 149-50
- [ 8] K. A. Gingerich, J. Chem. Phys. 47 (Sept. 1967) 2192-3
- [ 9] E. Gebhardt, F. Thümmeler, Seghezzi, Reaktorwerkstoffe, Teubner, Stuttgart 1969
- [10] F. Anselin, Carbides in Nuclear Energy, Vol. 1 (1964) 143, Macmillan, London
- [11] R. Benz, USAEC Report LA-DC-10417 (1969) Los Alamos Scientific Lab., mitgeteilt in Reactor Mater 12 (Winter 1969-70) 226
- [12] P. Blum, J. Laugier, J. Martin, Compt. Rend., Ser. C, 268 (1969) 148-51
- [13] D. L. Keller, USAEC Report BMJ-1872 (Oct. 1969)
- [14] T. Kubota, S. Takahashi, Nippon Kinzoku Gakkaishi, 32,7 (July 1968) 665-9
- [15] K. A. Gingerich, Naturwissenschaften 54 (1967) 646



- [16] A. Benadik, J. Krivy, F. Skvor, Ceskoslovenska Akademie Ved, Rez, Ustav Jaderneho Vyskumu, UJV-1962 (April 1968)
- [17] Y. Baskin, Trans. AIME, 239 (Nov.1967) 1708-12
- [18] J. R. McLaren, R.J. Dicker, J.D.L. Harrison, L.E.Russell, 2. Symposium über Pulvermetallurgie, Stuttgart (Mai 1968), Vortrag 8.4
- [19] W. O. Harms, W. C. Thurber, R. A. Potter, ORNL-3870 (1966)
- [20] J. L. Scott, W. O. Harms, ORNL-4370 (1968)
- [21] D. L. Keller, J. Bugl, BMJ-X-10 019 (1962)
- [22] F. Thümmeler, H. Wedemeyer, C. Politis, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK-1023 (Aug. 1969)
- [23] F. Thümmeler, H. Wedemeyer, C. Politis, Science of Ceramics, Proc. of the 5th Int. Conf. at Ronneby, (April 1969)
- [24] A. T. Churchman, R. S. Barnes, A. H. Cottrell, J. Nucl. Energy 7 (1958) 88
- [25] G. W. Greenwood, J. Nucl. Mat. 6 (1962) 26
- [26] D. Kramer, W. V. Johnson, C. G. Rhodes, J. Inst. Metals 93 (1964-65) 104-52
- [27] R. S. Barnes, J. Nucl. Mat. 11 (1964) 135-48
- [28] R. R. Vandervoort, W. L. Barmore, C. F. Cline, Trans. Met. Soc. AIME, 242 (July 1968) 1466-67
- [29] R. M. Dell, V. J. Wheeler, E. J. McIver, Trans. Farad. Soc. 62 (Dec. 1966) 3591-3606
- [30] R. M. Dell, V. J. Wheeler, E. J. McIver, UKAEA Reports AERE R - 4600 (1967) und AERE R - 4985
- [31] D. L. Keller, J.M. Fackelman, E. O. Speidel, S. J.Paprocki, Powder Metallurgy of Uranium Carbide and Uranium Nitride, vorgelegt beim 4. Planseeseminar Reutte, Tirol, 20. - 24. Juni 1961

- [32] D. L. Keller, J. M. Fackelman, E. O. Speidel,  
S. J. Paprocki, Plansee Proc. (1962) 387
- [33] P. E. Evans, T. J. Davies, J. Nucl. Mat. 10 (1963) 43-55
- [34] W. M. Pardue, R. A. Smith, BMJ-1809 (July 1966-June 1967)
- [35] M. U. Goodyear, R. A. Smith, W. M. Pardue, D. E. Kizer,  
BMJ-1819 (Oct. 1967)
- [36] P. Chiotti, J. Amer.Chem.Soc. 35 (1952) 123
- [37] M. Allbutt, A. R. Junkison, R. G. Carney, AERE  
R-4903 (1965)
- [38] A. Nishiyama, T. Kasamatsu, K. Itani, H. Katsuya,  
Sumitomo Denki 87 (Jan. 1965) 123-30, englisch als  
UCRL-trans-10074 (1966)
- [39] A. J. Rothman, UCID-15238, Pt.1 (1967)
- [40] UCRL - 50 004 - 67 - 4, Pt. 1 (1967)
- [41] Französ. Patent 1, 437, 046 (8. Juni 1965)
- [42] R. A. Craig, US-Patent 3, 345, 436 (Oct. 1967)
- [43] D. L. Keller, BMJ - 1851 (1968)
- [44] D. L. Keller, W. Chubb, BMJ - 1857 (1968)
- [45] D. L. Keller, BMJ - 1862 (1969)
- [46] R. A. Craig, US-Patent 3, 213, 161 (Oct. 19. 1965)
- [47] R. A. Potter, V. D. Frechette, ORNL-4170 (1967)
- [48] D. L. Keller, BMJ - 1791 (1967)
- [49] J. P. Hammond, Deutsche Patentauslegeschrift 1 259 100  
(29. Okt. 1964)
- [50] Brit. Patent 1, 105, 252 (6. März 1968)
- [51] D. L. Keller, BMJ - 1798 (1967)
- [52] US-Patent 411, 166 (Nov. 13. 1964)
- [53] F. Thümmeler, G. Ondracek, K. Dalal, Z. Metallk., 56  
(1965) 535-42

- [54] K. M. Taylor, C. A. Lenie, P. E. Doherty, L. N. Harley, T. J. Keaty Carborundum Co., Niagara Falls, 3rd Quaterly Report, Nov. 1959
- [55] R. W. Dayton, C. R. Tipton Jr., BMJ-1514 (1961)
- [56] D. L. Keller, BMJ-1845 (July 1967 - June 1968)
- [57] J. Molinari, CEA-Report 2103 (1962)
- [58] M. U. Goodyear, R. A. Smith, D. E. Kizer, Trans. Amer. Nucl. Soc. 11 (Nov. 1968) 521
- [59] P. Patriarca, Oak Ridge National Lab., Juni 1968, nicht veröffentl., mitgeteilt in Reactor Mater 11,4 (Winter 1968-69)
- [60] J. T. Lowder, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, nicht veröffentl., mitgeteilt in Reactor Mater 11,4 (Winter 1968-69)
- [61] J. Bugl, A. A. Bauer, USAEC - Report BMJ-1692, EURAEC-1210 (1964)
- [62] L. E. Russell, Powder Metallurgy, Vol. 10, 20 (1967)239-63
- [63] F. Anselin, CEA - R - 2988 (1966)
- [64] S. Moench, N. Claussen, Sci.Ceram. 4 (1968) 459-64
- [65] J. R. McLaren, P. W. M. Atkinson, J. Nucl. Mat. 17 (1965) 142-8
- [66] E. T. Weber, BNWL-CC-761 (1966) 3.1 - 3.2
- [67] J. R. McLaren, P.W.M.Atkinson, AERE R - 4662 (1968)
- [68] W. M. Pardue, F. A. Rough, R. A. Smith, BMJ, Nuclear Metallurgy Symposium, Phoenix, 4.-6. Okt. 1967, AED-Conf.-67-293-007
- [69] P. Patriarca, J. Scott, ORNL-4390 (1968) 34-57
- [70] L. E. J. Roberts, J. Williams, Harwell, AERE, März 1965, unveröffent. mitgeteilt in Reactor Mater, 8 (1965/66)189

- [71] J. R. McLaren, Brit. Patent 1,053,786 (Jan. 4, 1967)
- [71a] V.J. Tennery, T.G. Godfrey, R.A. Potter, J.Amer.Ceram. Soc., 54 (1971) 327
- [72] A. Accary, R. Caillat, Recent Advances in Reaction Sintering, vorgelegt beim Amer.Ceram.Soc. Symposium, Toronto (1961)
- [73] P. Pariarca, ORNL - 4880 (Feb. 1970)
- [74] N. W. Dayton, C. R. Tipton, BMJ-1480 (Nov. 1960)
- [75] R. A. Smith, W. M. Pardue, D. E. Kizer, BMJ-1778 (1966)
- [76] Reactor Mater 12 (Winter 1969-70) 228
- [77] H. Wedemeyer, U. Förster, Kernforschungszentrum Karlsruhe, IMF, unveröffentlichter Bericht (1968)
- [78] J. L. Scott, W. O. Harms, ORNL-3970 (1966)
- [79] W. Hein, H. Schneider, H. Schumann, Kernforschungszentrum Karlsruhe, IMF, KFK-501 (1966)
- [80] W. Musser, u. a., EUR - 2 228 (1965)
- [81] W. Siebmanns, Kernforschungszentrum Karlsruhe, IMF, KFK-1049 (1969)
- [82] H. Schumann, Metallographie, Fachbuchverlag Leipzig, (1958)
- [83] C. Politis, H. Wedemeyer, F. Thümmeler, J. Nucl. Mat. 32 (1969) 181-92
- [84] J. A. Christensen, HW - 76 559 (1963)
- [85] F. Thümmeler, W. Thomma, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK-615, Juni 1967
- [86] Reactor Materials, Vol. 11, Nr. 2 (1968) 87-88
- [87] USAEC Report, ORNL-4170 (1967) 97-99
- [88] C. E. Price, J. H. Warren, Inorgan. Chem., 4 (1965) 115
- [89] D. L. Keller, USAEC-EUR Report BMJ-X 10083, EURAEC-1033 (1964)

- [90] R. Benz, G. Balog, B. H. Braca, High Temperature Science 2 (1970) 221-251
- [91] A. Naoumidis, JUL - RW - 472 (1967)
- [92] S. Imoto, H. H. Stöcker, Bericht SM - 66/14 IAEA Symposium on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Materials and Atomic Transport in Solids, Wien, Juli 1965
- [93] D. L. Keller, BMI - X - 10 073 (1963)
- [94] R. J. Beals, J. H. Handwerk, J. F. Schumar, ANL-6856 (1964)
- [95] H. Neff, Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstruktur-Analyse, erschienen im Verlag R. Oldenbourg, München (1962)
- [96] Laugier, Martin, CEA, J. Nucl. Mat. 28 (1968) 215-17
- [97] R. Rundle, N. Baenzinger, A. Wilson, R. McDonald, J. Amer. Chem. Soc. 70 (1948) 99

