

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

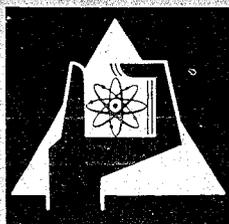
Januar 1969

KFK 922

Institut für Material- und Festkörperforschung

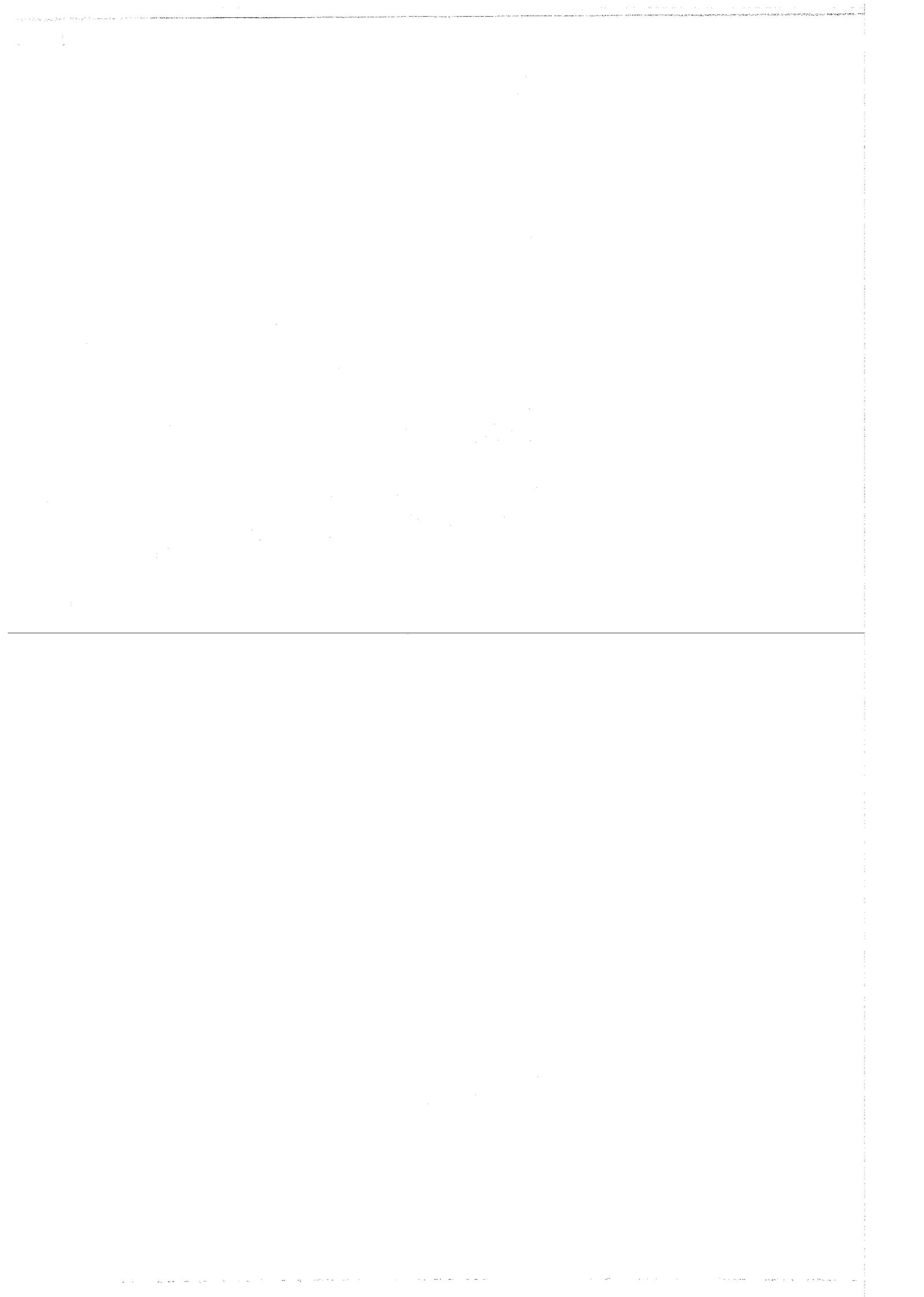
$U_3O_8$ -Al-Brennstoff für thermische Höchstflußreaktoren -  
eine instabile Cermetkombination

G. Ondracek, E. Patrassi, B. Schulz



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



Berichtigung zum KFK-Bericht Nr. 922

Literaturzitat 1) (Seite 617, Teil II) muß heißen:

Ondracek, G., Thümmeler, F.

2. Europäisches Symposium Pulvermetallurgie, Bd. II/III,

Ber. Nr. 5.1, Mai 1968

---

# Die instabile Cermetkombination Triuranoktaoxid-Aluminium

## I. Technologie von $U_3O_8$ -Al-Cermets

Von G. Ondracek und B. Schulz \*)

Mitteilung aus dem Kernforschungszentrum, Institut f. Material- und Festkörperforschung, Karlsruhe

Teilweise vorgetragen von G. Ondracek anl. der Gemeinschaftstagung DPG-DGG-DKG  
„Spannungszustände und Verformungsvorgänge bei keramischen Stoffen und Gläsern“  
am 20. 10. 1967 in Erlangen

### Zusammenfassung:

Die Verdichtung von  $U_3O_8$ -Al-Cermets wird beschrieben. Eigene Messungen werden mit den verfügbaren Literaturdaten verglichen. Die Erörterungen beginnen mit der Pulvercharakteristik der Cermetkomponenten. Beim Mischvorgang werden z. B. die Methode der „sedi-

mentativen Anpassung“ und Versuche zur Ermittlung des Verteilungsgrades beschrieben. Außer dem Kaltpressen und Sintern zur Verdichtung der Mischungen wird auch die Bearbeitung von  $U_3O_8$ -Al-Formkörpern durch Walzen, Strangpressen und Bilderrahmentchnik erörtert. Die Dichtefunktionen werden mitgeteilt.

### The unstable cermet combination of $U_3O_8$ and aluminium, I: The technology of $U_3O_8$ -Al cermets

### Summary:

Compaction of  $U_3O_8$ -Al cermets is described. Authors' own measurements are compared with those reported in the literature. The component powders are first characterized. With regard to mixing the method of "sedimentation adjustment" and experiments on deter-

mining the degree of dispersion are described. The shaping methods discussed include the following: cold pressing, sintering, rolling, extrusion and "picture-frame" technique. The factors influencing density are discussed.

### La combinaison instable de cermet d'octoxyde de triuranium-aluminium, I: Technologie de fabrication de cermets de $U_3O_8$ -Al

### Résumé:

La densification de cermets de  $U_3O_8$ -Al est décrite. Les mesures des auteurs sont comparées aux données disponibles de la littérature. Les considérations de l'article commencent avec les caractéristiques de la poudre des constituants du cermet. En ce qui concerne le mélange, sont décrits notamment la méthode d'ajustement par sédi-

mentation et les essais faits en vue d'obtenir le degré de répartition. En dehors du pressage à froid et du frittage pour la densification des mélanges est également traité l'élaboration de pièces de forme en  $U_3O_8$ -Al par laminage, étirage et pressage. Les modes de densification sont indiqués.

## 1. Einleitung

Mit dem vorliegenden Aufsatz sollen neue Meßergebnisse mitgeteilt und vorhandene zusammengefaßt werden über eine Cermetkombination, die bereits mehrfach als Reaktorbrandstoff eingesetzt worden ist. Hinzu kommt, daß diese Cermetkombination im Sinn der im zweiten Teil dieser Arbeit gegebenen Klassifizierung „instabil“ ist. Es gibt, auch im technologischen Sinn, bisher kaum allgemein gültige „Rezepte“ oder Regeln, nach denen sich solche instabilen Verbundwerkstoffe behandeln lassen. Deutlich wird andererseits, besonders am vorliegenden Beispiel, daß Instabilität allein kein

Kriterium dafür ist, ob solche Cermets sinnvoll angewendet werden können oder nicht. Im Fall der in Höchstflußreaktoren verwendeten  $U_3O_8$ -Al-Kombination soll daher zunächst durch vollständige Erfassung technologischer Ergebnisse ein klarer Überblick geschaffen werden.

## 2. Herstellung von $U_3O_8$ -Al-Formkörpern

Das Ziel der Technologie von  $U_3O_8$ -Al-Cermets ist die Herstellung hochdichter Formkörper. Der Wechselwirkung zwischen den Komponenten wurde dabei zunächst noch keine besondere Beachtung geschenkt.

### 2.1 Pulvercharakteristik

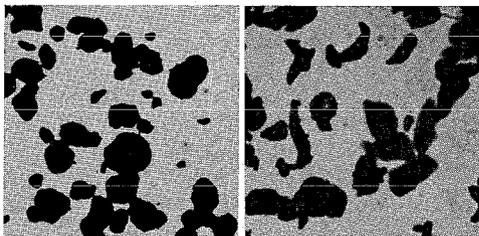
Zur Charakterisierung der Cermetkomponenten sind in Tabelle I die Darstellungsbedingungen des  $U_3O_8$ -

\*) Dr. G. Ondracek und Dipl.-Ing. Brigitte Schulz, Kernforschungszentr., Inst. f. Material- u. Festkörperforsch., Karlsruhe, Postfach 3640

Tabelle I  
Darstellung des  $U_3O_8$ -Pulvers

Darstellungsbedingungen		Literaturangaben				eigene Untersuchungen	
Ausgangsmaterial		$UO_2 \cdot xH_2O$ <sup>3, 4)</sup>	$UF_6$ <sup>1)</sup>	ADU <sup>5)</sup>	$UO_2$ <sup>6, 7)</sup>	$UO_2$ <sup>6, 7)</sup>	ADU
Wärmebehandlung	Temperatur [°C]	900 <sup>3, 4)</sup>		875 <sup>5)</sup>	1200 <sup>6)</sup>	600 <sup>7)</sup>	1. 400 2. 800—850
	Dauer [h]	2 <sup>4, 8)</sup>		2 <sup>8)</sup>	15 <sup>8)</sup>	2 <sup>8)</sup>	1. 24 2. 24
	Atmosphäre	Luft <sup>8)</sup>			sauerstoffhaltig <sup>6, 7)</sup>		Luft
Nachglühung	Temperatur [°C]	100 <sup>9)</sup>		155 <sup>7)</sup>			950
	Dauer [h]	12 <sup>9)</sup>					170
	Atmosphäre			Luft <sup>7, 9, 10)</sup>			Luft
Zerkleinerung	Gerät	Porzellengefäß <sup>9, 10)</sup>		Kugelmühle mit Gummiauskleidung <sup>5)</sup>			
	Dauer [h]	12 <sup>9, 10)</sup>		0,25 <sup>5)</sup>			

Tabelle II  
Pulvercharakteristik der Komponenten von U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Al-Cermets

Pulvercharakteristik	Literaturangaben		eigene Untersuchungen	
	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Al	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Al
Chemische Zusammensetzung (max. Mengenteile der Verunreinigungen in ppm)	Al	10		99·5000
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1000	6160
	B	0,2	50	
	Ba	10		
	Be	0,2		
	C	12		
	Ca	50		
	Cd	0,5		
	Co	3		
	Cr	15		
	Cu	20	1200	100
	F	10		
	Fe	100	4700	≤ 10
	Ga		500	
	K	20		
	Li	1		
	Mg	100	980	
	Mn	5	160	
	Na	5		
	Ni	25	1200	
P	100			
Pb		100		
Si	50	820	700	
Sn	10			
Ti		120		
UO <sub>2</sub>	10 000			
V	2			
u. Sonstiges	U teilweise angereichert	2200	O/U-Verhältnis 2,67	
BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	<0,05 <sup>1)</sup>			
Partikeldichte nach Toluolpyknometer [g/cm <sup>3</sup> ]	≥8,2 <sup>1)</sup>		7,70	
Partikelgestalt V=200×	unregelmäßig <sup>1), 2)</sup>	unregelmäßig <sup>2), 5), 6), 12-14, 16)</sup> und flockig <sup>15)</sup>		
Partikeldurchmesser [μm]	≤ 12 <sup>6)</sup> ≤ 44 <sup>5), 13)</sup> ≤ 44 [10 <sup>9</sup> /g] + ≥ 44 ≤ 88 <sup>1)</sup> ≤ 149 <sup>9), 14-17)</sup> ≤ 44 ≤ 149 <sup>2), 12)</sup> ≤ 177 <sup>18)</sup> ≤ 210 <sup>3)</sup>	≤ 3 [10 Gew.0/0] + + ≥ 3 ≤ 7 [50 Gew.0/0] + + ≥ 7 ≤ 30 [40 Gew.0/0] <sup>15)</sup> ≤ 7 <sup>19)</sup> ≤ 12 <sup>6)</sup> ≤ 44 <sup>7), 13)</sup> ≤ 44 [75 Gew.0/0] + + ≥ 44 ≤ 149 [25 Gew.0/0] <sup>12)</sup> ≤ 44 ≤ 149 <sup>17)</sup> ≤ 149 <sup>2), 5), 16)</sup> ≤ 210 <sup>3)</sup>	Mittelwert 22	Mittelwert 18,6

<sup>1)</sup> A. M. Adamson und J. R. McWerther: ORNL-TM-902, 1964

<sup>2)</sup> M. J. Graber, G. W. Gibson und Mitarbb.: IDO-16 958, 1964

M. J. Graber und W. F. Zelesny: IDO-17 037, 1964

<sup>3)</sup> J. Kittl, R. E. Machado und Mitarbb.: 2. UN Genf. Konf. 6, 1958, 531

<sup>4)</sup> R. C. Waugh und R. J. Beaver: CF-57-9-60, 1967

<sup>5)</sup> T. D. de Souza-Santos, H. M. Haydt und C. T. Freytas: A/Conf. 28/P/486, 1964

Pulvers und in Tabelle II sowie in Bild 1 die Pulvercharakteristiken des Al- und des U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Pulvers wiedergegeben. Die in Tab. I erwähnten Nachglühungen für U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Pulver haben den Zweck, eine vollständige Trocknung und Stöchiometrie herbeizuführen. Solche Nachglühungen zwecks Trocknung wurden auch für Al-Pulver angewendet (560 bis 590 °C; 4 Std.; 7 · 10<sup>-4</sup> Torr)<sup>1, 2)</sup>.

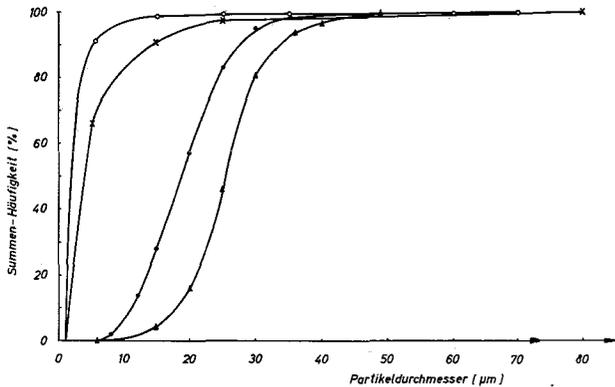


Bild 1. Summenhäufigkeit der Pulver der Cermetkomponenten; ○—○ U<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>6)</sup>, ×—× Al<sup>6)</sup>, ▲—▲ U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (eigene Messung) ●—● Al (eigene Messung)

Die Analysendaten über die Mengenanteile von Fremdstoffen (Tab. I) in den Cermetkomponenten sind Maximalwerte. Sie wurden aus Angaben für mehrere U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>- (HFIR, ATR) und Al-Sorten (Alcoa 101, Al 1100, X-8001 u. a.) zusammengestellt. Von Bedeutung sollen die Verunreinigungen an Kupfer, Magnesium und Silizium sein. Cu soll bei tieferen (<100 °C), Mg bei höheren Temperaturen korrosionsfördernd wirken<sup>11)</sup>. Si soll die mechanischen Eigenschaften des Aluminiums als Matrix verschlechtern<sup>11)</sup>.

2.2 Mischung

Zur Kombination der Komponenten diene meistens die mechanische Mischung. Es handelt sich meist um Cermets mit Einlagerungsstruktur. Die Mischbedingungen sind in Tabelle III zusammengestellt. Wichtigstes Kriterium für die Beurteilung des Mischprozesses ist die erreichte Gleichmäßigkeit der Verteilung. Als Verteilungsgrad wurde die folgende Beziehung gewählt<sup>12, 20)</sup>:

$$v [ \% ] = \left[ 1 - \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N [(x/y)_{real} - (x/y)_{ideal}] \cdot h [(x/y)_{real}]} }{(x/y)_{ideal}} \right] \cdot 100 \quad (1)$$

(x/y)<sub>ideal</sub> = eingewogenes Verhältnis der Komponenten;

<sup>6)</sup> L. Baker, S. D. Bingle und Mitarbb.: ANL-6800, 1963, 390

<sup>7)</sup> E. S. Bomar und J. N. Cunningham: CF-53-9-179, 1953

<sup>8)</sup> T. E. Cole: ORNL-CF-60-33

<sup>9)</sup> C. F. Reinke: ANL-6665, 1963

<sup>10)</sup> Bergua, R. Friddle und Mitarbb.: Nucl. Fuel Elements 1959, Kap. 11

<sup>11)</sup> J. P. Schwartz: SPM 1965, 867

<sup>12)</sup> A. M. Adamson, R. J. Beaver und J. E. Cunningham: Powder Metallurgy, Plansee Proc. 1963, 61

<sup>13)</sup> R. L. Eiss: SCNC-257, 1958

<sup>14)</sup> J. D. Fleming und J. Johnson: Nucleonics 21 (1963), 84

<sup>15)</sup> J. D. Fleming und J. Johnson: TID-7642

<sup>16)</sup> R. A. Noland, D. E. Walker und L. C. Hymes: ASTM Spec. Techn. Publ. 276, 1960, 336

<sup>17)</sup> E. S. Bomar und J. N. Cunningham: CF-53-5-190, 1953

Tabelle III  
Mischbedingungen für U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Al-Pulver-Gemenge

		Literaturangaben	eigene Untersuchungen
Mischgefäß	Geometrie	Zylinder <sup>2, 5-7, 13, 16-18, 21)</sup> Kugel <sup>22)</sup> Konus <sup>22)</sup>	Zylinder
	Material	Glas <sup>2, 6, 7, 13, 17, 21)</sup> Porzellan <sup>14, 18)</sup> Stahl <sup>20)</sup> Gummi auskleidung <sup>5)</sup>	Polyvinylchlorid
Mischgefäß-einlagen	Geometrie	sphärisch <sup>5-8, 16, 18)</sup> gitterförmig <sup>21)</sup> Schaufeln <sup>14, 15, 19)</sup>	
	Material	Hartgummi <sup>5, 6, 18)</sup> Porzellan <sup>16)</sup> Stahl <sup>7, 17)</sup> Plastik <sup>14, 15, 19)</sup>	keine
Mischmedien		Luft <sup>2)</sup> , Aceton <sup>7, 17)</sup> Zusätze [0,1-1 Gew.-%] von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O <sup>14, 15, 19)</sup>	Luft
Mischdauer [h]		2 <sup>7, 13, 17, 18, 21)</sup> ; 3 <sup>2)</sup> 8 <sup>14, 15, 19)</sup> ; 24 <sup>16)</sup>	12
Mischgeschwindigkeit [U/min]		50 <sup>16)</sup>	70

(x/y)<sub>real</sub> = gemessenes Verhältnis der Komponenten in Proben mit konstantem Gewicht; N = Zahl der Messungen; h[(x/y)<sub>real</sub>] = Häufigkeit der gemessenen Konzentrationsverhältnisse.

Die Dispergenten-Konzentrationen in anderen Arbeiten wurden chemisch oder röntgenographisch ermittelt<sup>7, 17)</sup>. Allerdings stimmen die Ergebnisse nach beiden Verfahren nur in einem mehr oder weniger großen Streubereich überein (z. B. röntgenographisch vollständige Homogenität, chemisch 8 % Inhomogenität<sup>7, 17)</sup>). Ein störender Effekt für die Erreichung eines hohen Verteilungsgrades ist die Neigung der U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Pulver zur Agglomeration<sup>3, 12, 13)</sup>. Feine Pulver agglomerieren besonders stark oberhalb bestimmter Konzentrationen (z. B. >37 Vol.-% U<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>12)</sup>). Beim Aluminium sollen grobe Pulver zu schlechterer Verteilung führen<sup>5)</sup>. Geringe Beimengungen von hydratisiertem Aluminiumoxid verbessern die Verteilung des Dispergenten in der Matrix<sup>14, 15, 19)</sup>. Dies geht vermutlich auf die abstoßende Wirkung von OH-Gruppen zurück. Die Mischgefäßformen scheinen keinen wesentlichen Einfluß auf den Verteilungsgrad zu haben. Vergleichende Untersuchungen zwischen Kugel- und Konus-Gefäßen ergaben keinen Unterschied in der Verteilung<sup>6)</sup>. Dagegen soll das Verhältnis zwischen dem Volumen eingelegter Porzellankugeln, dem Pulvervolumen und dem Volumen des verbleibenden freien Raumes im Mischgefäß wichtig sein<sup>16)</sup>. Mit den günstigen Werten V<sub>Kugel</sub> : V<sub>Pulver</sub> : V<sub>Arbeitsraum</sub> = 2 : 1 : 1<sup>16)</sup> erreicht man bessere Verteilung.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde der Verteilungsgrad durch quantitative metallographische Analyse am Probekörper festgestellt (Meßfläche ≈

<sup>18)</sup> G. Bockstiegel und J. Hewing: Arch. Eisenhüttenwes. 36 (1965), H. 10

<sup>19)</sup> J. D. Fleming, J. Johnson und S. H. Bomar: TID-19 057, 1963

<sup>20)</sup> A. Sesse und G. Ondracek: Zeiss-Informationen, Januar 1969

<sup>21)</sup> W. C. Francis und S. E. Craig: IDO-16 574, 1960

<sup>22)</sup> W. C. Francis und G. W. Gibson: IDO-16 827, 1962

<sup>23)</sup> S. Peterson; Nucl. Safety 6 (1964), 41

1 mm<sup>2</sup>)<sup>20, 23</sup>). Die Werte wurden nach Gleichung (9) berechnet und sind als Konzentrationsfunktion in Bild 2 wiedergegeben (Matrixwechsel bei 60 Vol.-% Al).

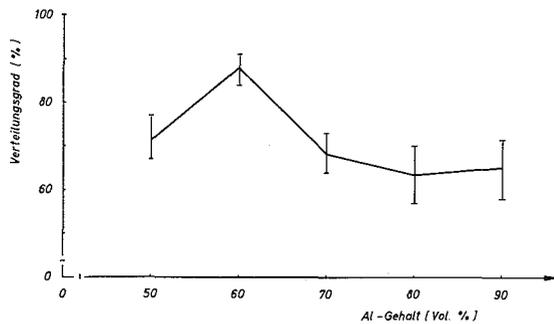


Bild 2. Verteilungsgrad in  $U_3O_8$ -Al-Formkörpern nach metallographischer Analyse und Gleichung (1)

Der Nachteil mechanischer Trockenmischung von Pulvergemengen besteht darin, daß sich dabei die Pulvercharakteristik, d. h. insbesondere Partikelgröße und -gestalt, durch Reibung verändern. Man kann diesen Nachteil umgehen, wenn man „naß“ mischt, d. h. wenn man das Pulvergemenge in einer Suspension mischt. Die Flüssigkeit kann nach der Mischung abfiltriert oder verdunstet werden. Bei solchen Naßmischungen beliebiger Pulverfraktionen der Cermetkomponenten tritt allerdings während des Absetzens der Pulver Entmischung auf, weil die Komponenten unterschiedliche Dichten haben. Da sich die Pulvergemenge nicht entmischen sollen, müssen sie „sedimentativ angepaßt“ werden. Grundlage dieser Anpassung ist das Stokesche Gesetz, nach dem die Sinkgeschwindigkeiten der Partikel verschiedener Stoffe angeglichen werden können durch Wahl der Partikelgröße. Für sphärische Teilchen gilt

$$r_{U_3O_8} = r_{Al} \sqrt{\frac{\rho_{U_3O_8} - \rho_{Flüssigkeit}}{\rho_{Al} - \rho_{Flüssigkeit}}} \quad (2)$$

Für nichtsphärische Teilchen müssen die Partikelfraktionen der Komponenten mit gleicher Sinkgeschwindigkeit experimentell ermittelt werden. Dies geschieht in der Sedimentationswaage durch Aufnahme der Sinkgeschwindigkeitskurven, d. h. der Funktion „abgesetzte Menge der Komponente = f(Absetzdauer)“. Als sedimentativ angepaßt gelten jene Fraktionen, deren Sinkgeschwindigkeitskurven kongruent sind. Ihre Naßmischung vermeidet weitgehend Entmischungserscheinungen bei unveränderter Pulvercharakteristik der Komponenten. Die Versuche mit  $U_3O_8$ -Al-Pulvermischungen zeigten befriedigende Ergebnisse. Wichtig ist die Vermeidung von Agglomeraten durch geeignete Zusätze zum Mischmedium (z. B. hydratisiertes Aluminiumoxid, siehe vorn)<sup>24, 25</sup>.

Um den mechanischen Mischprozeß zu umgehen, kann man andere Kombinationsmethoden anwenden. So wurden beispielsweise Al-Pulver elektrochemisch mit  $U_3O_8$ -Schichten überzogen<sup>26</sup>). Der Versuch soll zu einem guten Ergebnis geführt haben.

### 2.3 Pressen

Die Verdichtung der Pulvergemische geschah durch Kaltpressen und Sintern. In Tabelle IV sind die benutz-

<sup>23</sup>) A. Jesse und G. Ondracek: The Microscope Vol. 16, Second quarter, April 1968

<sup>24</sup>) W. Dawihl und B. Frisch: Ber. Dtsch. Keram. Ges. 44 (1967), 44

<sup>25</sup>) B. Frisch: Ber. Dtsch. Keram. Ges. 42 (1965), 149  
G. W. Gibson und W. C. Francis: IDO-16 799, 1962

<sup>26</sup>) A. Langer und C. Wilson: WAPD-RM-22, 1950

Tabelle IV  
Verdichtungsdaten für  $U_3O_8$ -Al-Pulvermischungen

	Literaturangaben	eigene Untersuchungen	
Kaltpressen	Gleitmittel	$H_2O$ [ $\approx 3$ Gew.-%] <sup>6, 15</sup> C <sup>17</sup> )	
	Preßlingsgeometrie	zylindrisch <sup>15, 16</sup> quaderförmig <sup>5, 18</sup> waffelförmig <sup>7</sup> )	quaderförmig
	Matrzenschmierung	Stearin in $CCl_4$ <sup>2, 27</sup> )	Stearin in Petroläther
	Druckaufbringung	einseitig <sup>15, 17</sup> doppelseitig <sup>2</sup> ) durch Vibration (drucklos) <sup>3</sup> )	doppelseitig
	Preßdruck [Mp/cm <sup>2</sup> ]	0,3–2,1 <sup>3, 14, 15, 18</sup> 4,2–5,75 <sup>2, 6, 17, 28, 29</sup> )	3
Sintern	Temperatur [°C]	400 <sup>29</sup> ); 580 <sup>5</sup> ); 590 <sup>2</sup> ); 600 <sup>17</sup> )	500
	Dauer [h]	1 <sup>17, 29</sup> ); 1,5 <sup>7</sup> ); 2 <sup>2</sup> )	15
	Erhitzungs- geschw. [°C/h]	200 <sup>5</sup> ); 1800 <sup>17</sup> )	1000
	Abkühlungs- geschw. [°C/h]	150 <sup>5</sup> )	$\approx 500$
Atmosphäre	Stickstoff <sup>17</sup> ); Luft <sup>7, 17, 29</sup> ) Vakuum ( $5 \cdot 10^{-5}$ Torr) <sup>2, 17</sup> )	Luft	

ten Verdichtungsdaten zusammengestellt. Eine genauere Untersuchung des Zusammenhanges Preßlingsdichte – Preßdruck ergab die in Bild 3 doppelt-logarithmisch dargestellten Kurven. Sie lassen sich näherungsweise durch die Gleichung

$$\log \rho_p = \log a + 0,141 \log p \quad (3)$$

( $\rho_p$  = Preßlingsdichte;  $p$  = Preßdruck;  $a$  = konzentrationsabhängige Konstante) beschreiben<sup>5</sup>). Beachtet man, daß den Werten der verschiedenen Autoren unterschiedliche Pulvercharakteristiken und Mischbedingungen zugrunde liegen, so ist die Übereinstimmung der Verdichtungsfunktion hinreichend. Der Wert der Gl. (3) besteht allerdings lediglich darin, daß man die mittlere Dichte aus dem Preßdruck ungefähr berechnen kann.

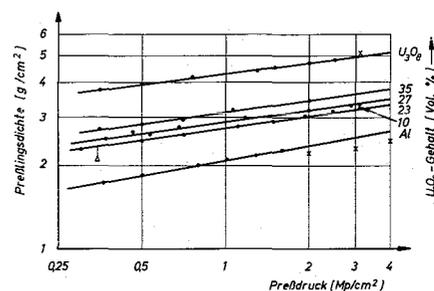


Bild 3. Beziehung zwischen Preßdruck und Preßlingsdichte für  $U_3O_8$ -Al-Cermets;  $\blacktriangle$  Literaturwerte<sup>3, 5</sup>),  $\times$  eigene Messungen

Sie dürfte außerdem nur in einem gewissen Druckbereich gültig sein. Eine physikalische Deutung für den Verdichtungsprozess beim Kaltpressen von Pulvern in starren Preßformen liefert sie nicht<sup>18</sup>). Es bleibt auch

<sup>27</sup>) J. A. Swartout, A. L. Bock und Mitarbb.: A/Conf. 28 P 221, 1964

<sup>28</sup>) W. J. Kucera, C. F. Leitten und R. J. Beaver: ORNL-3458, 1963

<sup>29</sup>) C. F. Leitten und W. J. Kucera: CF-58-10-30, 1958

W. R. Martin und S. R. Weir: ORNL 3557, 1967

unklar, welche Faktoren außer der Konzentration der Komponenten die Größe der Konstante bestimmen. Probengröße und -geometrie sollen keinen meßbaren Einfluß haben<sup>5)</sup>. Andere Methoden dagegen können niedrige (Vibrationsverdichten bei 25 Vol.-%  $U_3O_8$ -Al-Mischungen =  $1,9 \text{ g/cm}^3$ )<sup>3)</sup> oder höhere Preßlingsdichten liefern (isostatisches Kaltpressen [z. Z. laufende Untersuchungen]).

#### 2.4 Sintern

Das Sintern der Preßlinge ist dadurch gekennzeichnet, daß die  $U_3O_8$ -Phase unterhalb des Schmelzpunktes der Al-Phase kaum sintert. Andererseits ist die Benetzung zwischen den Phasen mäßig<sup>30)</sup>. Es handelt sich um eine instabile Cermetkombination, bei der oberhalb einer bestimmten Temperatur die Sinterung durch den Reaktionsprozeß beeinflusst wird. Dies wird im 2. Teil dieser Arbeit näher erörtert. Es ist bei den gegebenen Sinterbedingungen nach diesen Überlegungen also nicht zu erwarten, daß die  $U_3O_8$ -Phase wesentlich verdichtet.

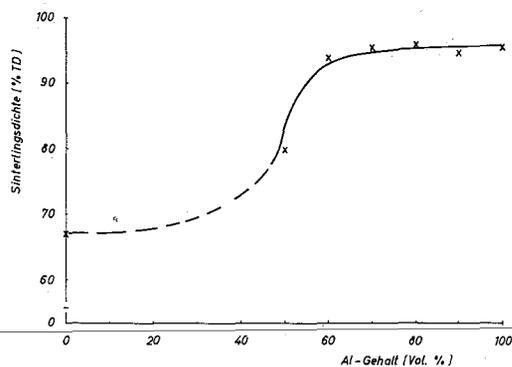


Bild 4. Konzentrationsfunktion der Sinterlingsdichte von  $U_3O_8$ -Al-Formkörpern (500 °C; 12 Std., Luft)

In Bild 4 ist die Kurve der Konzentrationsfunktion der Sinterlingsdichte von  $U_3O_8$ -Al-Formkörpern wiedergegeben. Der Wendepunkt zeigt den Übergang von metallischer zu oxidischer Matrix an. Seine Lage kann im vorliegenden Fall nicht nur von der Geometrie der Partikel und ihrer Konzentration, sondern auch vom Grad der  $U_3O_8$ -Al-Reaktion abhängen.

<sup>30)</sup> G. Ondracek und F. Thümmeler: 2. Europ. Symposium ü. Pulvermetallurgie, Stuttgart, 1968

#### 2.5 Bearbeitung

Da  $U_3O_8$ -Al-Cermets für Brennstoffelemente in verschiedenen Reaktoren verwendet werden, müssen sie umhüllt werden. Die Umhüllung besteht aus Aluminium<sup>1, 5, 12, 13)</sup>. Sie kann durch Eingießen der Cermetformkörper aufgebracht werden<sup>5, 10)</sup>. Meistens wurde jedoch die Bilderrahmentchnik verwendet<sup>2, 4, 5, 13, 18)</sup>. Die Al-6061-Platten wurden dazu teilweise mit Al-1100 einseitig plattiert<sup>1)</sup>. Man erreicht damit evtl. eine bessere Bindung zwischen Hülle und Matrix (Al-1100)<sup>1, 12)</sup>.

Die umhüllten Cermets wurden durch Strangpressen oder Heißwalzen auf vorgegebene Querschnitte reduziert. Beim Strangpressen wurden konische Formen verwendet<sup>3, 16)</sup>, wobei der Konuswinkel (z. B.  $\text{tg } \alpha = 1,312$ )<sup>3)</sup> wichtig ist. Er hat Einfluß auf die gleichmäßige Verteilung der Komponenten. Die Strangpreßformen wurden 4 Std. vorgewärmt<sup>3)</sup>, bevor die ebenfalls vorgewärmten Strangpreßlinge (12 bis 14 Std., 450 bis 480 °C<sup>3, 9, 16)</sup>) hindurchgeführt wurden. Als Gleitmittel diente Graphit<sup>3)</sup>.

Temperatur (360 bis 420 °C; 454 °C<sup>20)</sup>; 480 °C<sup>9)</sup>), Preßkraft (750 Mp<sup>3)</sup>) und Strangpreßgeschwindigkeit (1 bis 2 m/min) sind entscheidend für die erfolgreiche Durchführung des Prozesses. Von starkem Einfluß ist außerdem die Oxidkonzentration. Niedrigere Gehalte (< 40 Gew.-%  $U_3O_8$ ) führen zu erheblichen Verteilungsunregelmäßigkeiten, höhere Gehalte (> 48 Gew.-%  $U_3O_8$ ) setzen die Verformbarkeit herab<sup>3)</sup>. Die größere Verformbarkeit des Aluminiums gegenüber dem Oxid verursacht außerdem den sog. „Dog-Boning-Effekt“<sup>3, 10)</sup>. Diese Abweichungen von der gleichmäßigen Verteilung führen zu Schwankungen der Dichte und der „Uranbelastung“ in Strangpreßlingen.

Anstelle des Strangpressens wurde vielfach heißgewalzt<sup>4, 5, 10, 12, 13, 29)</sup> (450 °C<sup>12)</sup>; 590 bis 600 °C<sup>4, 13, 29)</sup>). Auch hier wurden die Proben vorgewärmt (20 bis 30 Min.<sup>5)</sup>; 45 Min.<sup>2)</sup>). Die Querschnittsreduktion (insgesamt  $\approx 80\%$ ) erfolgte in mehreren Walzgängen ( $\approx 20\%$  Querschnittsreduktion/Walzgang<sup>2)</sup>). Hohe Walztemperaturen (> 500 °C) hatten leichte Blasenbildung zur Folge. Sie wurde durch anschließendes Kaltwalzen beseitigt<sup>2)</sup>. Dem Kaltwalzen ( $\approx 7\%$  Querschnittsreduktion) kann eine Zwischenglühung (600 °C/1 Std.<sup>26)</sup>) zur Beseitigung von Spannungen vorausgehen.

Eingegangen am 27. 6. 1968

# Die instabile Cermetkombination Triuranoktaoxid-Aluminium

## II. Reaktionsverhalten und Eigenschaften von $U_3O_8$ -Al-Cermets \*)

Von G. Ondracek und E. Patrassi \*\*)

Mitteilung aus dem Kernforschungszentrum, Institut f. Material- und Festkörperforschung, Karlsruhe

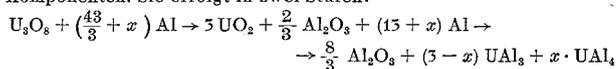
Teilweise vorgetragen von G. Ondracek anl. der Gemeinschaftstagung der DFG-DGG-DKG

„Spannungszustände und Verformungsvorgänge bei keramischen Stoffen und Gläsern“

am 20. 10. 1967 in Erlangen

### Zusammenfassung:

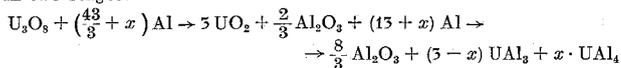
Einleitend wird eine Klassifizierung von Cermets in stabile, metastabile und instabile Kombinationen gegeben. Die Reaktionen zwischen den Komponenten von  $U_3O_8$ -Al-Cermets werden beschrieben. Eigene Messungen werden mit den verfügbaren Literaturdaten verglichen. Die Instabilität des Systems besteht in der Reaktion seiner Komponenten. Sie erfolgt in zwei Stufen:



### The unstable cermet combination $U_3O_8$ and aluminium, II: The reactivity and properties of $U_3O_8$ -Al cermets

#### Summary:

At first the classification of cermets into stable, metastable and unstable is explained. Then the reactions between the components of  $U_3O_8$ -Al cermets are described. Author's own measurements are compared with the data from the literature. The instability of the system is due to a reaction occurring between its components, which proceeds in two stages:



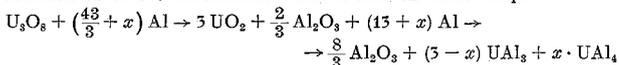
Reaktionsgleichungen, -beginn und -ablauf wurden polarisationsmikroskopisch, röntgenographisch, durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen, chemische Analysen und thermochemische Untersuchungen ermittelt. Vermutlich treten die Reaktionsprodukte ( $Al_2O_3$ ,  $UAl_3$ ) miteinander in Wechselwirkung. Bei den Eigenschaften werden mechanische Festigkeitswerte mit Randwinkelmessungen vergleichend betrachtet. Es wird über Konzentrations- und Temperaturfunktionen der Zugfestigkeit, des Elastizitätsmoduls und des elektrischen Widerstandes zusammenfassend berichtet.

The reactions were studied by polarization microscopy, X-ray, by electrical-conductivity measurements, chemical analyses and by thermo-chemical investigations. The reaction products ( $Al_2O_3$ ,  $UAl_3$ ) occur presumably together and have a mutual effect on each other. Of the properties the values for mechanical strength are discussed with particular reference to the measurements of the contact angle. Finally a synoptic account is given of the concentration and temperature functions of tensile strength, modulus of elasticity and electrical resistivity.

### La combinaison instable de cermet d'octaoxyde de triuranium-aluminium, II: Réactions et propriétés de cermets de $U_3O_8$ -Al

#### Résumé:

Pour commencer les auteurs fournissent une classification de cermets en composés métastables et instables. Les réactions entre les constituants des cermets de  $U_3O_8$ -Al sont décrites. Les mesures faites par les auteurs sont comparées aux données publiées dans la littérature disponible. L'instabilité du système réside dans la réaction entre ses constituants. Elle a lieu en deux temps:



Les équations de réaction, le début et le déroulement de la réaction ont été déterminés au microscope polarisant, aux rayons X, à l'aide de mesure de la conductibilité électrique, d'analyses chimiques et d'études thermo-chimiques. Il est vraisemblable que les produits de réaction ( $Al_2O_3$ ,  $UAl_3$ ) réagissent entre eux. En ce qui concerne les propriétés, on procède à des comparaisons entre les valeurs déterminées pour la résistance mécanique et les mesures des angles de contact. Pour terminer l'influence de la concentration et de la température sur la résistance à la traction, le module d'élasticité et la résistance électrique est discutée.

## 1. Einleitung

Mit dem vorliegenden Aufsatz sollen neue Meßergebnisse mitgeteilt und vorhandene zusammengefaßt werden über eine Cermetkombination, die im Sinn der nachfolgenden Klassifizierung „instabil“ ist. Wie bekannt, sind Cermets Materialkombinationen, die aus mindestens einer Phase mit überwiegend metallisch gebundenem Gitter und mindestens einer Phase mit überwiegend nichtmetallischer Gitterbindung bestehen. Man kann diese Cermets nach ihrem Aufbau in drei Gruppen unterteilen <sup>1)</sup>

- a) instabile Cermets
- b) metastabile Cermets
- c) stabile Cermets.

Instabile Cermets sind solche, deren Phasen sich bei Änderung bestimmter Zustandsvariabler, etwa der Temperatur, ihrer chemischen Zusammensetzung oder auch

ihrer Struktur nach verändern. Solche Veränderungen können entweder durch Wechselwirkung zwischen den Phasen, also Reaktion oder Löslichkeit, zustande kommen oder auch durch Phasenumwandlung oder Zersetzung.

Metastabile Cermets liegen dann vor, wenn löslichkeitshemmende Faktoren die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Phasen verhindern. Dies kann z. B. gelten, wenn Grenzphasen entstehen, die jede weitere Wechselwirkung unterbinden. Solche Grenzphasen können auch durch Bedampfung der Partikeln einer Phase erzeugt werden. Metastabile Cermets entstehen außerdem, wenn ihre Phasen die Gleichgewichtszusammensetzung nicht erreichen, weil die dazu notwendige Aktivierungsenergie fehlt.

Stabile Cermets sind solche, deren Phasen bei beliebiger Änderung der Zustandsgrößen in Zusammensetzung und Struktur nicht veränderlich sind.

Aus diesen Definitionen folgt bereits, daß die Behandlung instabiler Cermets kinetische Betrachtungen nötig macht, die bei stabilen bzw. metastabilen Kombinationen weitgehend entfallen. Es gibt kaum allgemeine Regeln und wenig theoretische Ansätze, nach denen sich solche instabilen Verbundstoffe behandeln

\*) Teil I: Ber. Dtsch. Keram. Ges. 45 (1968), H. 10, 509—513

\*\*) Dr. G. Ondracek und Dr. E. Patrassi, Kernforschungszentr., Inst. f. Material- u. Festkörperforsch., Karlsruhe, Postfach 3640

<sup>1)</sup> R. A. Noland, D. E. Walker und L. C. Hymes: ASTM Spec. Techn. Publ. 276, 1960, S. 336

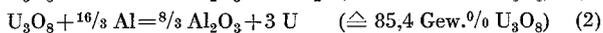
lassen. Ein Schritt in dieser Richtung ist die vollständige Erfassung experimenteller Ergebnisse über Systeme, deren Cermet-Kombination instabil ist, wie es nachfolgend für  $U_3O_8$ -Al-Cermets geschehen soll.

## 2. Reaktionen der Komponenten

Die Untersuchungen über den Aufbau (Feinstruktur, Gefügestruktur) einer instabilen Cermetkombination müssen zwangsläufig die Wechselwirkungen der Komponenten (Löslichkeiten, Reaktionen) einschließen.

Es wurden chemische<sup>2)</sup>, metallografische<sup>3-5)</sup>, röntgenografische<sup>6, 7)</sup>, differentialthermoanalytische<sup>6-11)</sup> und Mikrosondenuntersuchungen<sup>6)</sup> durchgeführt. Bei chemischen Analysen hat sich eine Methanol-Jod-Lösung zur Abtrennung nichtoxidischer Anteile besonders bewährt<sup>2)</sup>. Zur metallografischen Präparation wurden die Proben mit MgO-Suspensionen bei hohen Geschwindigkeiten poliert und mit Flußsäure (0,5 %ig) geätzt ( $UAl_4$  erscheint blau)<sup>3-5, 12)</sup>.

Es ist nicht bekannt, wie der Temperatur-Konzentrations-Schnitt zwischen  $U_3O_8$  und Al im U-O-Al-Zustandsdiagramm aussieht. Die Untersuchungen ergaben keine Anhaltspunkte für größere Löslichkeiten, wohl aber über Reaktionen. Möglich wären folgende Reaktionsgleichungen:



Nach thermochemischen Rechnungen scheidet Gl. (1) aus<sup>13)</sup>. Da freies Uran als Reaktionsprodukt nicht festgestellt werden konnte, dürfte Gl. (2) ebenfalls ausscheiden. Errechnet man außerdem den Oxidgehalt im Reaktionsprodukt für mehrere  $U_3O_8$ -Al-Konzentrationen mit den Gl. (1) bis (5) und vergleicht mit experimentellen Werten, so ergeben sich die Gl. (3), (4) und (5) als diejenigen, welche die tatsächlichen Reaktionen am besten wiedergeben<sup>2, 13)</sup>. Für diese Gleichungen sprechen auch thermochemische Versuche<sup>7, 8, 11, 13, 14)</sup>. Die Reaktionswärme der  $U_3O_8$ -Al-Reaktion läßt sich aus differentialthermoanalytischen Messungen ermitteln und als Konzentrationsfunktion darstellen<sup>7, 8, 13)</sup>. Für stöchiometrischen Umsatz, entsprechend den Gl. (4) oder (5), erhält man ein Maximum der Reaktionswärme (8 bis

16 kcal/mol  $U_3O_8$ -Al-Mischung<sup>13)</sup>, 28 kcal/kg  $U_3O_8$ <sup>7)</sup>, das allerdings vermutlich noch durch Löslichkeiten der Reaktionsprodukte beeinflusst wird.

Zum gleichen Ergebnis führen die Betrachtungen in bezug auf die Temperaturen, bei denen die Selbsterhitzung beginnt (minimal 910 °C bei stöchiometrischem Umsatz<sup>6, 8, 9, 11, 15-18)</sup>. Die Reaktion ohne meßbare Selbsterhitzung soll allerdings schon bei tieferen Temperaturen anfangen (500 bis 600 °C)<sup>4, 5, 19-22)</sup>. Sie bleibt bei solchen Temperaturen und kurzer Wärmebehandlung (1,5 Std./650 °C<sup>21)</sup>; 144 Std./600 °C<sup>5)</sup>; 511 Std./550 °C<sup>4)</sup>) unvollständig. Vollständige Umsetzung der Ausgangsstoffe ist erst bei sehr großen Glühzeiten (3000 Std./600 °C<sup>22)</sup>) zu erwarten. Versuche zur Frage des Reaktionsbeginns wurden mit Hilfe elektrischer Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Die Proben (80 Vol.%  $U_3O_8$  + Al; 70 Vol.%  $U_3O_8$  + Al) wurden bis zu einer Maximaltemperatur (550 °C) erhitzt, isotherm geglüht (15 Std.) und wieder abgekühlt. Der elektrische Widerstand ändert sich mit Temperatur (Bild 1) und Glühdauer (Bild 2). Aufheiz- und Abkühlkurve sind nicht identisch, weder in ihren Werten, noch in ihrem Verlauf. Es ist also eine Veränderung im Aufbau der Probe erfolgt. Mögliche Ursachen der Widerstandserniedrigung wären eine Reaktion zwischen den Phasen und/oder fortschreitende Sinterung. Um festzustellen, ob Reaktionsprodukte entstanden sind, wurde das Gefüge der Probe polarisationsoptisch untersucht. Die Reaktionsprodukte Aluminiumoxid und Uranetraaluminid müßten aufgrund ihrer nichtkubischen Gitterstruktur Licht polarisieren. Obwohl die erreichte Schliffqualität nicht optimal war, konnte polarisations-

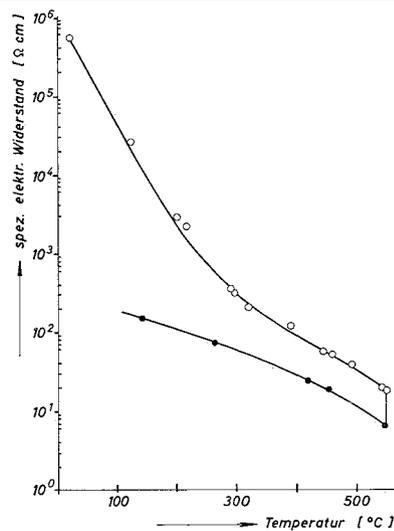


Bild 1 Temperaturfunktion des spezifischen elektrischen Widerstandes von  $U_3O_8$ -Al-Cermets (80 Vol.%  $U_3O_8$ ); —○— Aufheizkurve, —●— Abkühlkurve

<sup>2)</sup> L. Baker, S. D. Bingle und Mitarbb.: ANL-6800, 1963, S. 390

<sup>3)</sup> J. D. Fleming, J. Johnson und S. H. Bomar: TID-20 026, 1963

<sup>4)</sup> C. F. Reinke: ANL-6665, 1963

<sup>5)</sup> R. C. Waugh und R. J. Beaver: CF-57-9-60, 1967

<sup>6)</sup> J. D. Fleming und J. Johnson: TID-7642

<sup>7)</sup> J. D. Fleming, J. Johnson und S. H. Bomar: Final Rep., Proj. Nr. B-153, Fask II Georgia Institute of Technology and TID-21 311, 1964

<sup>8)</sup> J. D. Fleming und J. Johnson: Nucleonics 21 (1963), Nr. 5, 84

<sup>9)</sup> J. D. Fleming, J. Johnson und S. H. Bomar: TID-18 286, 1963

<sup>10)</sup> J. D. Fleming, J. Johnson und S. H. Bomar: TID-18 891, 1963

<sup>11)</sup> J. D. Fleming, J. Johnson und S. H. Bomar: TID-19 057, 1963

<sup>12)</sup> G. Ondracek, B. Leder und C. Politis: Z. prakt. Metallgr. 5 (1968), 71

<sup>13)</sup> G. Ondracek und F. Thümmler: Vortrag anl. 2. Europäisches Symposiums über Pulvermetallurgie v. 8. bis 10. 5. 1968 in Stuttgart

<sup>14)</sup> S. Peterson: Nucl. Safety 6 (1964), 41

<sup>15)</sup> V. A. Crewe, S. Lawroski und Mitarbb.: ANL-6749, 1963

<sup>16)</sup> V. A. Crewe, S. Lawroski und Mitarbb.: ANL-6808, 1963

<sup>17)</sup> V. A. Crewe, S. Lawroski und Mitarbb.: ANL-6860, 1964

<sup>18)</sup> V. A. Crewe, S. Lawroski und Mitarbb.: ANL-6923, 1964

<sup>19)</sup> A. M. Adamson, R. L. Beaver und J. N. Cunningham: Powder Metallurgy, Plansee Proc. 1963, 61

<sup>20)</sup> R. J. Beaver und J. N. Cunningham: TID-7559, 1959, S. 45-48

<sup>21)</sup> R. L. Eiss: SCNC-257, 1958

<sup>22)</sup> R. C. Waugh, J. N. Cunningham und R. J. Beaver, in J. Belle:  $UO_2$ . USAEC, Naval Reactors, Div. of React. Developm., 1961

optisch ein Saum um die Al-Partikeln beobachtet werden. Es darf somit angenommen werden, daß die Reaktion bei den Bedingungen der Widerstandsmessung (550 °C; 15 Std.) bereits begonnen hat. Der röntgenografische Nachweis von Reaktionsprodukten war nicht zweifelsfrei möglich, da sich nahezu alle Linien der möglichen Reaktionsprodukte und Ausgangsstoffe überlagern oder sehr eng benachbart sind.

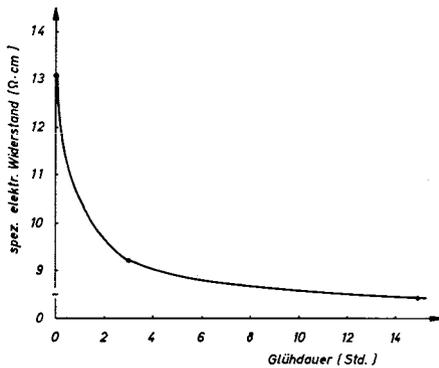
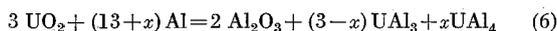
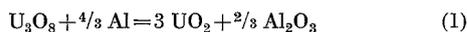


Bild 2. Isotherme Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes von  $U_3O_8$ -Al-Cermets (70 Vol.-%  $U_3O_8$ ) mit der Glühdauer (Glühtemperatur 550 °C)

Nach diesen Erörterungen geben die Gl. (4) und (5) die bisher mitgeteilten Meßergebnisse am besten wieder. Nicht erklären können sie dagegen die Tatsache, daß sich unter den nachgewiesenen Reaktionsprodukten Urandioxid befindet<sup>2, 4-6, 8, 9</sup>). Es bildet sich vermutlich schon bei relativ niedrigen Temperaturen ( $\leq 210$  °C<sup>4</sup>). Seine Menge nimmt mit Glühdauer<sup>5</sup>) und -temperatur<sup>4</sup>) zu. Bei steigendem Al-Gehalt verringert sich die  $UO_2$ -Menge und wird bei großen Konzentrationen ( $\geq 65$  Gew.-% Al) teilweise nicht mehr nachweisbar<sup>6, 21</sup>). Um das Auftreten von  $UO_2$  zu erklären, müßte man also die Gl. (1), (4) und (5) kombinieren. Dies gelingt bei Annahme einer zweistufigen Reaktionsfolge:



Gl. (6) gilt exakt nur unter der unbewiesenen Voraussetzung, daß für Urantri- und -tetraaluminid keine Homogenitätsbereiche bzw. Löslichkeiten mit Aluminiumoxid existieren. Ein solcher Hinweis ist insofern angebracht, als in einem Fall (90 Gew.-%  $U_3O_8$  + 10 Gew.-% Al) über sehr harte, nicht identifizierbare Reaktionsprodukte berichtet wird<sup>15-17</sup>).

Eigene Gefügeanalysen und Mikrohärtmessungen lassen ebenfalls vermuten, daß die Reaktionsprodukte ( $Al_2O_3$ ,  $UAl_4$ ) in Wechselwirkung miteinander treten. Die nicht näher identifizierte Phase war härter (385 kp/mm<sup>2</sup>) als die  $UAl_4$ -Phase (322 kp/mm<sup>2</sup>; Belastung 60 p).

Im Modell sieht der Reaktionsablauf nach Gl. (1) und (6) folgendermaßen aus: Nach Gl. (1) bildet sich an den Phasengrenzen eine ( $UO_2 + Al_2O_3$ )-Schicht<sup>7, 11</sup>). Gleichzeitig setzt die Reaktion zwischen  $UO_2$  und Al gemäß Gl. (6) ein. Es bildet sich eine zweite Reaktionsschicht<sup>6</sup>). Durch das parallele Wirken der beiden Reaktionen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit erreicht die  $UO_2$ -Bildung ein zeit- und temperaturabhängiges Maximum<sup>7</sup>). Danach müßte die  $U_3O_8$ -Al-Reaktion schneller ablaufen, was durch vergleichende Untersuchungen bestätigt wurde<sup>5, 21</sup>). Damit ist die erste Reaktionsstufe abgeschlossen. Sie führt zur Bildung von

$UO_2$  aus mehr als der Hälfte der  $U_3O_8$ -Menge (65 Gew.-%) und zur Bildung von Uranaluminid (aus 15 Gew.-%  $U_3O_8$ <sup>7, 18, 23</sup>)).

Die Reduktion des verbleibenden  $U_3O_8$ -Restes (2. Reaktionsstufe) ist diffusionsbestimmt und verläuft langsamer<sup>7, 18</sup>). Das Aluminium bewegt sich durch einen Porenraum. Dieser ist in der äußeren Schicht um die  $U_3O_8$ -Reste dadurch entstanden, daß die Reaktionsprodukte der  $UO_2$ -Al-Reaktion weniger Volumen einnehmen als das entsprechende  $UO_2$  und Al. Die erste Reaktionsschicht ist porös, weil die  $U_3O_8$ -Al-Reaktion ebenfalls mit Volumenschwund ( $-12$  %) verbunden ist<sup>1, 7</sup>). In der zweiten Reaktionsstufe gehen die  $UO_2$ -Al-Reaktionen und die  $U_3O_8$ -Reduktion etwa mit gleicher Geschwindigkeit vor sich. Die  $U_3O_8$ -Reduktion soll der kubischen Zeitfunktion<sup>7</sup>)

$$M = M_0 + \frac{4}{3} \pi \cdot \rho \cdot (r_0 - k \cdot t)^3 \quad (7)$$

folgen ( $M = U_3O_8$ -Menge zur Zeit  $t$ ;  $M_0 = U_3O_8$ -Menge zu Beginn der zweiten Reaktionsstufe;  $\rho = U_3O_8$ -Dichte;  $r_0 = U_3O_8$ -Partikelradius zu Beginn der zweiten Reaktionsstufe;  $k =$  Konstante).

Reaktionsschema und -mechanismus sind nach diesen Ausführungen im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen, die allerdings z. T. beträchtlich streuen. Dies wird mindestens teilweise durch Faktoren verursacht, deren Einfluß auf die Reaktion abschließend kurz erörtert werden soll:

Die Partikelgrößenverteilung des  $U_3O_8$ - und Al-Pulvers ist ein solcher Parameter. Feinere Pulver haben nicht nur eine größere Oberflächenenergie, sondern führen auch zu einer größeren integralen Berührungsfläche zwischen den Cermetphasen. Infolgedessen tritt die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen ein und verläuft schneller<sup>5-7, 11, 15-17, 23, 24</sup>). Dies zeigt sich bei Messungen der Temperatur des Selbsterhitzungsbeginnes, der Größe der Selbstüberhitzung ( $\geq 400$  °C bis zu Maximaltemperaturen zwischen 1800 und 2400 °C<sup>2, 6-8, 18, 23, 25</sup>) und ihrer Geschwindigkeit ( $> 150$  °C/s<sup>2</sup>)).

Auch mit der Probedichte steigt die integrale Berührungsfläche. Daher ist die Reaktionsfreudigkeit von unterhalb des Reaktionsbeginns gesinterten Proben höher als diejenige von Preßlingen<sup>18, 23</sup>). Stärker verdichtete Preßlinge (85,4 Gew.-%  $U_3O_8$ ; Preßdruck 1,5 bis 1,9 bis 2,25 Mp/cm<sup>2</sup>) zeigen niedrigere Temperaturen des Selbsterhitzungsbeginns (960 bis 950 bis 920 °C<sup>6</sup>)).

Für die Messung von Reaktionseffekten sollte die Erhitzungsgeschwindigkeit kleiner sein als die Reaktionsgeschwindigkeit<sup>11</sup>). Ein Einfluß der Atmosphäre (Argon, Vakuum, Luft), z. B. Änderung des Sauerstoffgehaltes im Vakuum beim  $U_3O_8 \rightarrow UO_2$ -Übergang, konnte nicht festgestellt werden<sup>6, 8, 23</sup>). Vorgeglühte Al-Pulver setzen allerdings die Reaktionsfreudigkeit in  $U_3O_8$ -Al-Cermets herab<sup>23</sup>). Offenbar ist dies auf die Bildung von  $Al_2O_3$ -Schichten zurückzuführen. Geringe Zusätze von Borkarbid ( $\approx 0,14$  Gew.-%<sup>9</sup>) und hydratisiertem Aluminiumoxid (bis 1 Gew.-%<sup>6, 11, 24</sup>) sollen keinen Einfluß auf die Reaktionsverhältnisse haben. Wasser (2,6 bis 3,3 bis 4,0 Gew.-%<sup>6</sup>) dagegen erniedrigt in Preßlingen die Temperatur des Reaktionsbeginns

<sup>23</sup>) L. Baker und S. B. Bingle: ANL-6900, 1964, S. 298

<sup>24</sup>) J. D. Fleming, J. Johnson und S. H. Bromar: TID-17 530, 1962

<sup>25</sup>) V. A. Crewe, R. C. Vogel und Mitarbb.: ANL-6764, 1963

( $\approx 40^\circ\text{C}^6$ ), ohne an der Reaktion selbst teilzunehmen<sup>2)</sup>. Da Wasser als Gleitmittel wirkt, wird vermutet, daß die Vergrößerung der integralen Berührungsfläche im Formkörper die Verschiebung des Reaktionsbeginns verursacht<sup>6)</sup>.

### 3. Eigenschaften

#### 3.1 Mechanische Festigkeit

Qualitative Untersuchungen an gewalzten  $\text{U}_3\text{O}_8$ -Al-Formkörpern (17 Vol.-%  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) haben ergeben, daß solche Cermets auch oberhalb des Al-Schmelzpunktes (732 bis 1015  $^\circ\text{C}$ ) noch zusammenhalten<sup>7)</sup>. Die Festigkeit dieses Zusammenhalts wurde wie folgt geprüft: Ein hochtemperaturfestes Rohr wurde einseitig mit einer flachen Cermetprobe vakuumdicht verschlossen. Die geschlossene Seite wurde im nicht evakuierten Rezipienten eines DTA-Ofens erhitzt. Dann wurde die Röhre evakuiert. Bei einer bestimmten Druckdifferenz „sackt“ die Cermetprobe durch. Die entsprechende Spannung wurde als Maß des Zusammenhaltes ermittelt. Bei diesen Versuchen wurde festgestellt, daß die Festigkeit ( $0,06 \pm 0,02 \text{ kp/cm}^2$ ) vor dem Beginn einer starken Reaktion ( $\geq 900^\circ\text{C}$  und Glühzeiten  $\geq 3 \text{ min}$ ) niedriger ist als die Festigkeit nach Reaktion ( $> 0,28 \text{ kp/cm}^2$ ).

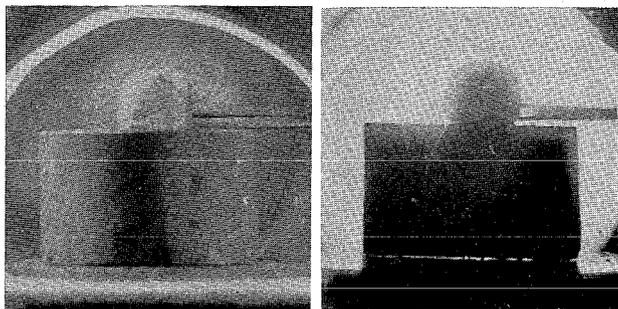
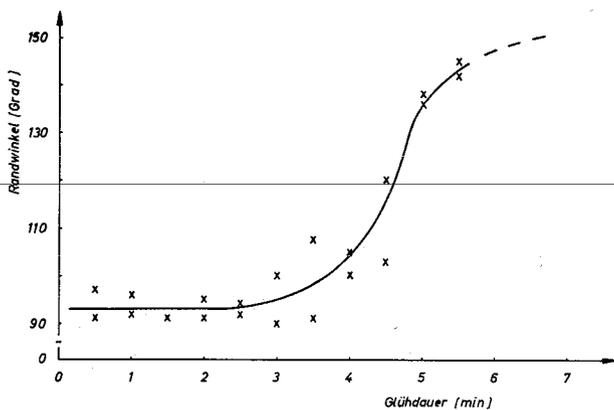


Bild 3. Abhängigkeit des Randwinkels zwischen festem Triuran-  
oktaoxid und flüssigem Aluminium bei isothermer Glühung  
( $700 \pm 10^\circ\text{C}$ ). Unten: Ansicht des Benetzungswinkels im Versuch

Dieser Befund wird durch das Benetzungsverhalten der Cermetkomponenten bestätigt. Gemessen wurde der Randwinkel oberhalb des Al-Schmelzpunktes (Vakuum,  $700 \pm 10^\circ\text{C}$ ) nach der Methode des liegenden Tropfens in Abhängigkeit von der Glühdauer. Die Versuche wurden, wie mehrfach in der Literatur beschrieben<sup>26)</sup>, durchgeführt und ausgewertet. In Bild 3 sind die gemessenen Randwinkel ( $\varphi$ ) über der Glühdauer aufge-

<sup>26)</sup> L. Žagar und W. Bernhardt: Forschungsber. d. Landes NRW Nr. 1733, 1966

tragen. Mit den extrapolierbaren Werten für die un-reagierte Grenzfläche ( $\approx 93^\circ$ ) und für den Zustand nach Reaktion ( $\approx 150^\circ$ ) kann man die Adhäsionsenergie ( $E_A$ ) ausrechnen:

$$E_A = \sigma_1 (\cos \varphi + 1) \quad (8)$$

( $\sigma_1$  = Oberflächenenergie des Aluminiums bei Versuchstemperatur =  $850 \text{ erg/cm}^2$ ,<sup>27)</sup>).

Danach ist die Adhäsionsenergie vor der Reaktion ( $1,5 \text{ erg/cm}^2$ ) um zwei Größenordnungen kleiner als diejenige danach ( $114 \text{ erg/cm}^2$ ). Dieser Befund stimmt qualitativ mit der erwähnten Festigkeitssteigerung durch Reaktion überein.

Über die Konzentrationsfunktion der Zugfestigkeiten von  $\text{U}_3\text{O}_8$ -Al-Cermets wurde bereits berichtet<sup>13)</sup>. Die Bruchfestigkeitswerte fallen mit der  $\text{U}_3\text{O}_8$ -Konzentration sehr steil ab (gesintertes Aluminium:  $\approx 2 \text{ kp/mm}^2$ ; Al + 20 Vol.-%  $\text{U}_3\text{O}_8$ :  $0,05 \text{ kp/mm}^2$ ) und verändern sich dann nur noch geringfügig. Ein solcher Verlauf scheint bei instabilen Cermets immer dann vorzuliegen, wenn die Bindung einer Grenzfläche (Matrix-Dispergent im un-reagierten Zustand; Matrix-Reaktionsprodukt und/oder Reaktionsprodukt-Dispergent) sehr schwach ist und die Reaktion zu Porenbildung führt.

Temperaturfunktionen der mechanischen Eigenschaften von  $\text{U}_3\text{O}_8$ -Al-Cermets sind nur indirekt durch Messungen an Al-umhüllten Platten ermittelt worden<sup>28-31)</sup>. Der Querschnitt dieser Platten war rechteckig ( $0,72 \text{ cm}^2$ ), der  $\text{U}_3\text{O}_8$ -Al-Kern ( $0,29 \text{ cm}^2$ ) war vollständig von Aluminium umhüllt. Betrachtet man eine solche Probe als Cermet, dessen oxidischer Dispergent in den Randzonen des Querschnitts nicht auftritt, so muß man den Oxid-

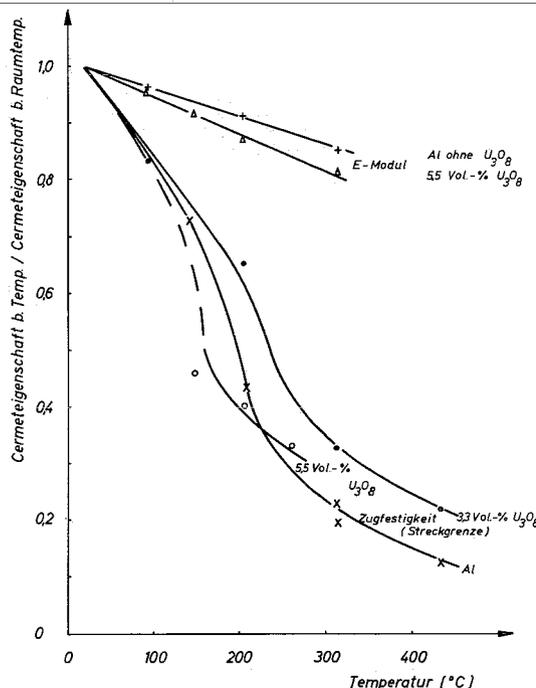


Bild 4. Temperaturfunktionen mechanischer Eigenschaften von  
 $\text{U}_3\text{O}_8$ -Al-Cermets, ermittelt aus Literaturangaben<sup>28-31)</sup>

<sup>27)</sup> L. Kubitschek, in D. Altenpohl: *Aluminium und Aluminiumlegierungen*. Springer-Verlag, Berlin 1965

<sup>28)</sup> W. C. Francis und G. W. Gibson: IDO-16 827, 1962

<sup>29)</sup> G. W. Gibson und W. C. Francis: IDO-16 799, 1962

<sup>30)</sup> M. J. Graber und W. F. Zelesny: IDO-17 037, 1968

<sup>31)</sup> W. R. Martin und S. R. Weir: ORNL-3557, 1967

gehalt der Dispersion auf die umhüllte Gesamtprobe umrechnen (Oxidgehalt der Probe =

$$\frac{\text{Querschnittanteil der Dispersion} \times \text{Oxidgehalt der Dispersion}}{\text{Gesamtplattenquerschnitt}}$$

Diese Umrechnung wurde mit Literaturdaten<sup>28-31</sup> vorgenommen. Man setzt dabei voraus, daß der Einfluß des Verteilungsgrades geringer ist als der Streubereich der Messungen. Um den Einfluß einer unterschiedlichen Zusammensetzung oder Bearbeitung vor allem des Aluminiums einzuschränken, wurden die Meßwerte außerdem auf die jeweiligen Raumtemperaturwerte normiert. Die so erhaltenen Kurven der Temperaturfunktionen sind in Bild 4 aufgetragen. Zugfestigkeit und Streckgrenze zeigen, im Rahmen der Meßgenauigkeit, denselben Verlauf mit der Temperatur. Der normierte Elastizitätsmodul ist näherungsweise linear temperaturabhängig. Auf die indirekte Ermittlung und damit Unsicherheit dieser Werte sei jedoch nochmals hingewiesen. Ebenfalls an Platten ermittelte isochrone Spannungs-Dehnungs-Kurven sind in Bild 5 wiedergegeben<sup>31</sup>). Sie vermitteln eine erste Vorstellung über das Kriechverhalten bei zwei Temperaturen. Die obere Grenze des jeweiligen isochronen Bereiches ist die Spannungs-Dehnungs-Kurve für die niedrigere (205 °C), die untere Grenze für die höhere Versuchstemperatur (260 °C).

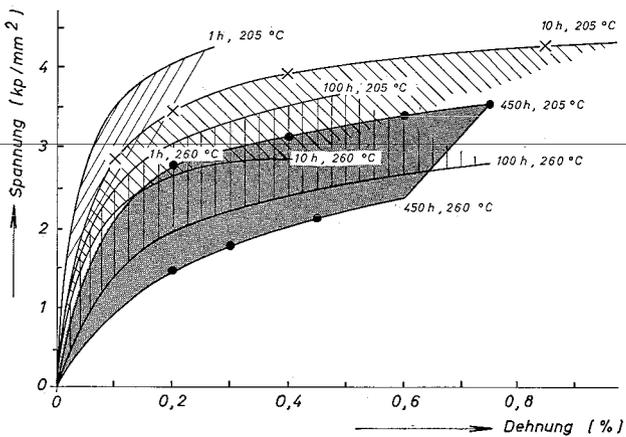


Bild 5. Kriechkurven von  $U_3O_8$ -Al-Cermets, ermittelt aus Messungen an Platten<sup>31</sup>)

### 3.2 Elektrische Eigenschaften

Die Kurve der Konzentrationsfunktion des spezifischen elektrischen Widerstandes von  $U_3O_8$ -Al-Cermets bei Raumtemperatur zeigt erwartungsgemäß einen stei-

len Abfall bis zum Matrixwechsel (Bild 6). Sie liegt zwischen den errechenbaren Werten für Parallel- und Reihenanordnung der Komponenten. Werte für andere Temperaturen bei zwei Konzentrationen sind in Bild 6

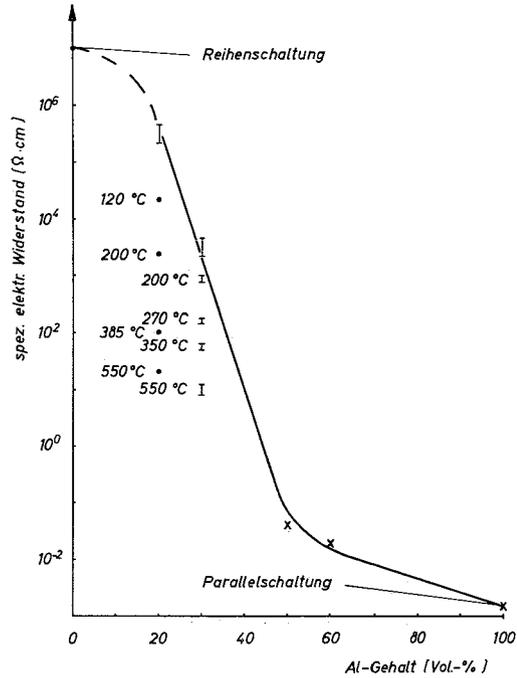


Bild 6. Spez. elektr. Widerstand von  $U_3O_8$ -Al-Cermets

ebenfalls eingetragen. Der Vergleich mit Bild 1 zeigt, daß diese Werte für den unreaktierten Zustand gelten. Da die Dichten der Proben (s. Bild 8, Teil I d. Arbeit) je nach Matrix sehr unterschiedlich waren, ist der Kurvenverlauf nicht allein bestimmt durch die Konzentration. Messungen über den Einfluß der Porosität auf die Leitfähigkeit sind im Gange. Ebenfalls in Angriff genommen sind thermische Leitfähigkeitsmessungen an  $U_3O_8$ -Al-Cermets. Außerdem liegen Daten über das Bestrahlungsverhalten solcher Cermets vor, was an anderer Stelle<sup>32</sup>) ausführlich beschrieben ist.

Fräulein U. Ludwig sowie die Herren J. Bürkin und S. Nazaré haben die vorliegende Arbeit unterstützt. Prof. Dr. F. Thümmler hat das Manuskript beider Teile kritisch durchgesehen und wertvolle Anregungen gegeben. Die Verfasser bedanken sich dafür vielmals.

<sup>32</sup>) W. Dienst: KFK-Externer Bericht -6/67-1, 1967

Eingegangen am 27. 6. 1968