

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

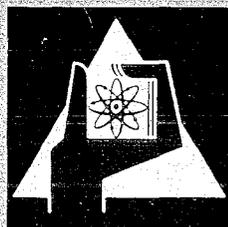
September 1969

KFK 1049

Institut für Material- und Festkörperforschung

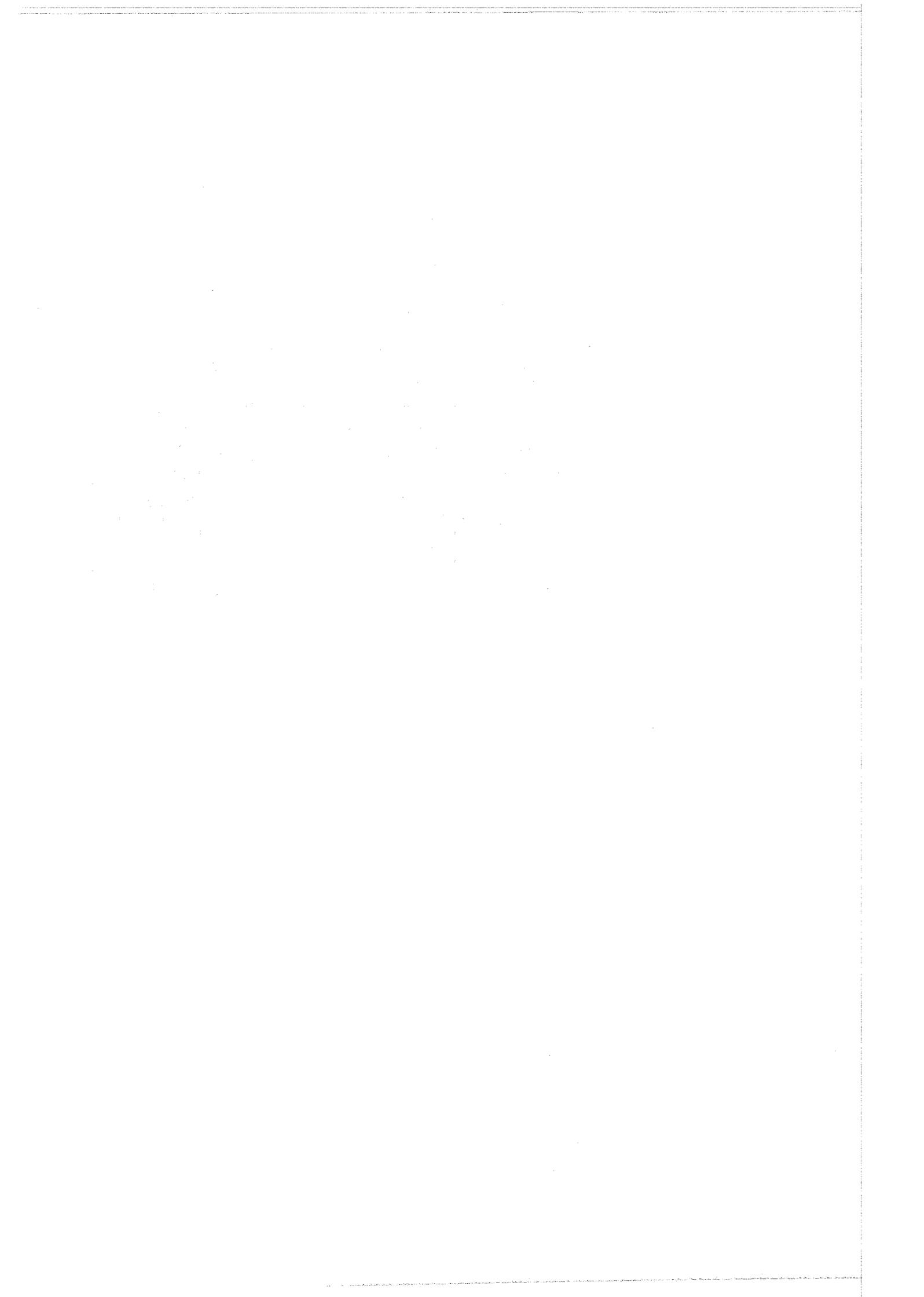
Herstellung von Uranmononitrid-Pellets verschiedener
Dichte durch Kaltpressen und Sintern

W. Siebmanns



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

September 1969

KFK 1049

Institut für Material- und Festkörperforschung

Herstellung von Uranmonitrid-Pellets verschiedener
Dichte durch Kaltpressen und Sintern

von

W.Siebmans

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Zusammenfassung

Es ist möglich, die bekannten Sinterschwierigkeiten bei Uranmonitrid zu beheben. Verwendet man ein gegen Oxidation geschütztes Feinpulver mit Teilchengrößen um oder unter 1 - 6 μm , so kann sowohl auf eine aufwendige Technik in hochreinem Inertgas, als auch auf extrem hohe Sintertemperaturen verzichtet werden. Ausschlaggebend ist neben der richtigen mittleren Teilchengröße die Wahl einer geeigneten Teilchenverteilung. Kaltpressen an offener Atmosphäre und Sintern in Stickstoffatmosphäre liefern UN-Pellets von $\leq 95\%$ TD, deren einzige Verunreinigung UO_2 ist. Pelletdichten von 85 - 90% TD können bei 1700 - 1800°C und Sinterzeiten von 6 - 12 h erreicht werden. Homogene Pellets geringer Dichte lassen sich durch Zusatz des Uransesquinitrids erreichen.

Abstract

It is possible to remove the sintering difficulties of uranium mononitride by using a fine powder of particle size of approximately 1 - 6 μm protected against oxidation; thus avoiding a complicate technique in very pure inert gas, as well as extremely high sintering temperatures. It is important to have the correct medium particle size, but even more so, to have a convenient choice of particle distribution. UN-pellets of 95% TD whose only impurity was uranium dioxide, were made by cold pressing in air and sintering in nitrogen. On can obtain pellet densities of 85 -90% TD at 1700 - 1800°C and sintering times of 6 - 12 hrs. Homogeneous pellets of low density can be obtained by adding uranium sesquinitride.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Aufgabenstellung	1
2. Literaturübersicht	2
3. Herstellung reiner Pellets	4
3.1 Ausgangsmaterial	4
3.2 Pulvervorbereitung	4
3.3 Pressen	6
3.4 Sintern	7
3.5 Untersuchungen am fertigen Pellet	9
4. Einfluss von zweiten Phasen auf die Sinterfähigkeit von UN	11
5. Diskussion der Ergebnisse	13
Literaturangaben	15

1. Aufgabenstellung

In späteren Generationen schneller Brutreaktoren wird voraussichtlich ein anderer Kernbrennstoff als $(U,Pu)O_2$ eingesetzt werden. Unter den in Frage kommenden Uran- und Plutoniumverbindungen hat sich wegen seiner höheren Metalleichte und besseren Wärmeleitfähigkeit das Mischkarbid in den Vordergrund geschoben. In mancher Hinsicht vorteilhafte Eigenschaften zeigt auch Nitrid-Brennstoff, der in einigen Punkten dem Karbid sogar überlegen zu sein scheint.

Jedenfalls erscheint das Uranmononitrid, UN, interessant genug, eine Laboratoriumstechnologie zur Herstellung von Brennstoffpellets auszuarbeiten^{x)}. Für Bestrahlungsuntersuchungen wurden verschiedene Eigenschaften verlangt: Definiert einstellbare Dichte von 85 - 95% der theoretischen Dichte, Freiheit von schmelzpunkterniedrigenden Bestandteilen, Form- und Maßhaltigkeit und nicht zuletzt ein Herstellungsverfahren, das ohne extreme Bedingungen Wirtschaftlichkeit bei hohen Stückzahlen gewährleistet. Die Tatsache, dass UN erst bei $2850^{\circ}C$ und Drücken über 2,5 atm N_2 unzerstört schmilzt, lässt eine -technisch mögliche- Schmelzmetallurgie hinter pulvermetallurgischen Techniken zurücktreten.

In Abschnitt 2 wird ein Überblick über den bisherigen Stand der Sintertechnologie gegeben.

x) Die Herstellung und Verarbeitung von $(U,Pu)N$ ist im IMF zur Zeit noch nicht möglich.

2. Literaturübersicht

Sinterversuche mit UN nach herkömmlichen pulvermetallurgischen Methoden zeigten die ausgesprochen schlechte Sinterfähigkeit des Materials. Man war gezwungen, auf ungewöhnlich hohe Sintertemperaturen im Bereich von 1900 - 2300°C mit mehrstündigen Sinterzeiten auszuweichen [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Dieses Verfahren ist durch mehrere Umstände begrenzt:

- a) Durch die zunehmende Deformation der Pellets beim Sintern,
- b) durch den zunehmenden Zersetzungsdruck des UN, der einen Stickstoffüberdruck beim Sintern erfordert,
- c) durch Verdampfungserscheinungen [6],
- d) durch die mangelnde Verträglichkeit des UN mit den Sinterunterlagen
und
- e) durch wirtschaftliche Gesichtspunkte bei der Wahl der Öfen.

Die Umschau nach geeigneten Sinterhilfen führte zur Erprobung von Be- oder Al-Dampfatmosfera beim Sintern [7], zum Zuschlag von UAl_2 , UAl_3 , UBe_{13} , U_3Si_2 [4] und zu Überlegungen, wie die als sinterhemmend erkannten [2, 8] Oxide des Urans -hauptsächlich UO_2 und UO - entfernt werden könnten. Nach anderen Arbeiten sollte ein absichtlicher Grafitzusatz oder Restkohlenstoffgehalt nach der Herstellung [2, 9] eine "Desoxidation" der Presslinge bewirken. Allen derartigen Sinterhilfen ist bis jetzt kein rechter Erfolg beschieden gewesen; Dichtesteigerungen von 3 - 6% [7, 10] stehen in keinem Verhältnis zum Mehraufwand.

Man darf heute als bewiesen annehmen, dass dünne Oxidfilme auf den UN-Partikeln die Sinterung entscheidend behindern [8, 11, 11a, 12, 13]. Daher wurde die gesamte Technologie vom Nitrieren bis zum fertigen Pellet in einem geschlossenen Inertgas-System mit möglichst geringem Wasserdampf- und Sauerstoffgehalt erprobt. Eine Reihe von Autoren erzielte gute Ergebnisse [5, 6, 8, 11, 11a, 12, 14] mit Pellets, die durch Herstellung in reinstem Argon oder Stickstoff um oder zum Teil wesentlich unter 400 ppm Sauerstoff enthielten und bei 1550 - 1800°C wenige Stunden in Ar oder N₂ gesintert wurden. Die Dichten solcher Pellets lagen meist bei 85 - 95% TD. Die pulvermetallurgische Herstellung von Formkörpern in geschlossenen, hochreinen Schutzgassystemen bedeutet jedoch eine wesentliche Verteuerung und Erschwerung.

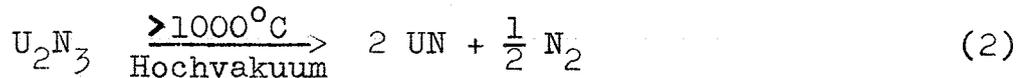
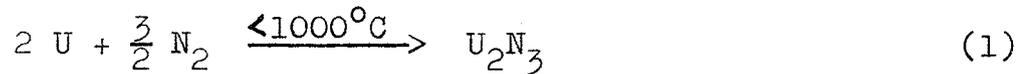
Einen weiteren Ausweg aus den Sinterschwierigkeiten boten UN-Pulver mit grosser spezifischer Oberfläche, also hoher Oberflächenenergie, sowie gut abgestimmte Teilchencharakteristik. Ein entsprechender Hinweis findet sich in vielen Berichten über UN-Pellet-Herstellung in Schutzgassystemen mit zum Teil höheren O₂/H₂O-Gehalten [4, 7, 13, 15, 16, 17]. Bei längerer Mahldauer von 16 - 36 h in Kugel(schwing)mühlen ergeben sich trotz Sauerstoffgehalten von zehntel Prozenten günstige Sinterergebnisse bei mittleren Teilchengrössen um 1 µm. Die Verarbeitung derartiger, hochpyrophorer Pulver ist allerdings schwierig.

In vorliegender Arbeit wurde daher ein Weg erprobt, ohne Schutzgassystem Feinstpulver handhaben zu können; sie wurden mit einem möglichst geschlossenen Schmiermittelfilm zum Schutz gegen Abbrand überzogen.

3. Herstellung reiner UN-Pellets

3.1 Ausgangsmaterial

Das Ausgangsmaterial wurde in zwei Schritten durch H. Wedemeyer und U. Förster [18] dargestellt:



In Sonderfällen wurde ein weiterer Schritt vorangestellt:



Darauf wird in Abschnitt 3.5 (Seite 9) näher eingegangen werden.

Die chemische Untersuchung ergab als typische Analysenwerte:

	5,52	Gew.-%	N
	420	ppm	C
ca. 1000	ppm		O

Die röntgenografische Untersuchung ergab keine Verunreinigung durch UO_2 , U_2N_3 oder UC. Die Gitterkonstante war reproduzierbar $a = 4,889 \pm 0,001 \text{ \AA}$.

Die mittlere Teilchengröße betrug 35 - 40 μm [18].

3.2 Pulvervorbereitung

Nach anfänglichen Versuchen mit dem Originalpulver wurde eine spezielle Mahltechnik entwickelt. Es zeigte sich nämlich, dass erst Pulver unter 5 μm mittlerer Teilchengröße

mit hohem Feinstanteil unter 1 μm unter wirtschaftlich vernünftigen Bedingungen gesintert werden konnten.

Es wurde immer nass gemahlen. Als Mahlflüssigkeiten wurden erprobt:

1. Trichloräthylen
2. Methanol
3. Tetrachlorkohlenstoff
4. Azeton
5. Tetrahydronaphthalin (Tetralin)
6. Dekahydronaphthalin (Dekalin)

Die ersten vier erschweren wegen ihrer hohen Verdunstungsrate das Ausbringen der Pulver. Dadurch kann es zu einem Abbrennen des Pulvers an Luft kommen. Tetralin zersetzt sich im Lauf der Zeit und oxidiert teilweise. Dekalin eignet sich wohl am besten; allerdings muss es unter Vakuum zurückdestilliert werden

(Dampfdruck des trans-Dekalins bei 40°C 7,5 Torr
bei 208°C 760 Torr).

Gemahlen wurde in einer Kugelschwingmühle aus gehärtetem Stahl mit einer Kugel aus kobaltgebundenem Wolframkarbid-Hartmetall. Um die Oxidation während des Mahlens gering zu halten, wurde der Mahltopf nach Befüllen -mit Mahlgut und -flüssigkeit zu etwa $3/4$ seiner Höhe- evakuiert und durch eine aufgelötete Kühlschlange während des Mahlens auf $15 - 20^{\circ}\text{C}$ gehalten. Messungen hatten Temperaturen um 80°C an der Aussenwand des Mahltopfes ohne Kühlung ergeben. Das lässt auf Erhitzung des Mahlgutes an Punktkontakten auf mehrere hundert Grad schliessen und erklärt die Oxidation beim Mahlen (Anstieg des Sauerstoffgehaltes von 1000 ppm vor dem Mahlen auf etwa 3000 ppm

mit Kühlung, auf 4000 - 7000 ppm ohne Kühlung nach dem Mahlen). Auf die Wirkung dieser Behandlung auf die Sinterfähigkeit wird im Abschnitt 3.4 eingegangen werden.

Als Schmiermittel für den nachfolgenden Pressvorgang wurde bereits in die Mühle Stearinsäure beigegeben. Sie hat neben der Presserleichterung eine zweite Funktion: Derart feinstgemahlenes Pulver kann trocken an Luft gehandhabt werden.- Die Mahldauer betrug 1 - 6 h. Bild 2 zeigt die Sedimentationsanalyse des fertigen Pulvers in Abhängigkeit von der Mahldauer.

Durch schonendes Destillationstrocknen bei 40°C unter Vakuum von 3 - 5 Torr wird nur die Mahlflüssigkeit -Dekalin- entfernt. Die zurückbleibende Stearinsäure umschliesst als Schutzfilm alle Pulverpartikel und verhindert eine Reaktion mit dem Luftsauerstoff. Als ausreichend für beide Funktionen -Schutz gegen Oxidation, Schmiermittel beim Pressen- erwiesen sich 0,5 - 1,0 Gew.-% des trockenen Mahlgutes an Stearinsäure.

Nachteilig wird die Rieselfähigkeit des Pulvers durch den Stearinsäurezusatz beeinflusst. So muss im Laborbetrieb mit Passieren durch ein 1 mm-Sieb, andernfalls durch eine Granuliermaschine für kugelige Agglomerate des Pulvers, gesorgt werden. Sie werden durch Sieben vom Feingut unter 0,5 mm getrennt; der Rest wird erneut granuliert.

3.3 Pressen

Zum Verpressen aller Pulvertypen, insbesondere der bevorzugten Feinstpulver (3 bzw. 6 h Mahldauer, siehe Bild 2) wurden vorzugsweise Schwebematrizen aus gehärtetem Stahl mit Preßstempeln aus dem gleichen Material verwendet(Einseitig wirkender Pressdruck führte

stets zu Presskegeln und Pressrissen). Es genügten Pressdrücke von ca. 2 t/cm^2 bei 20 sec Haltezeit für die Pulver des genannten Typs zur Erzielung optimaler Gründichten von ca. 70% TD ohne Pressfehler und ohne Dichteinhomogenität. Die Beobachtung von Weber [13], dass die Dichte von Pressdruck und mittlerer Teilchengrösse nur geringfügig beeinflusst wird, liess sich bestätigen. Allenfalls benötigen ^{höhere} gröbere Pulver/Drücke zur Verdichtung. Nach früheren Beobachtungen [3] betragen die Schwankungen der Gründichte bei gleichwertigen Pellets $67,0 \pm 2,5\%$ TD. Wegen der schwierigen Handhabung ungesinterter Pellets wurden die Gründichten nicht mehr bestimmt.

3.4 Sintern

Im Gegensatz zu früheren Versuchen [3] mit gröberen Pulvern sind aus den genannten Feinstpulvern gefertigte Pellets entwachsbar, ohne ihren inneren Zusammenhalt zu verlieren. Es wurde jedoch wegen der geringen Einsätze je Sintercharge (10 Pellets) meist darauf verzichtet, einen getrennten Arbeitsgang für das Entwachsen durch langsames Erwärmen der Pellets auf 350°C im Hochvakuum durchzuführen und das abdampfende Schmiermittel in einer Kühlfalle zu kondensieren. In der Regel genügte ein langsames Erwärmen im Sinterofen mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ unter Hochvakuum zur völligen Austreibung des Schmiermittels. Die Kontrolle dazu war der unverändert niedrige C-Gehalt der gesinterten Pellets.

Um die Presslinge von Gasen und Schmiermitteldampf zu befreien, wurden sie nach dem Schema - Bild 1 in einem Wolfram-Kurzschlussöfen mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 1250 (-1500) $^\circ\text{C}$ im Hochvakuum aufgeheizt und bei dieser

Temperatur bis zum Wiedererreichen des Hochvakuums -meist ca. 1 h- gehalten. Dieses Vorgehen verhindert auch das Entstehen höherer Nitride. Nach der Behandlung wurde eine deutliche Erhöhung der Festigkeit, insbesondere der Kantenfestigkeit der Pellets beobachtet, ohne dass die Dichte über die Gründichte anstieg.

Nach Erreichen des Hochvakuums wurde reinster Stickstoff eingelassen (400 Torr) und weiter mit $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf die Sintertemperatur aufgeheizt. Der Stickstoffdruck sollte die Zersetzung des UN zu freiem U und N_2 verhindern, da im Vakuum oberhalb 1500°C meist freies Uran beobachtet wurde. Die Sintertemperaturen betragen bis zu 2250°C [3]. Bei höheren Temperaturen verformten sich die ursprünglich zylindrischen Pellets tonnenförmig unter ihrem Eigengewicht. Bei der Verwendung von Pulvern mit Teilchengrößen von 1 - 5 μm ohne starken Oxidanteil ist es nicht mehr nötig, höher als 1800°C zu sintern, um Dichten bis 96% TD zu erreichen. Bild 3 gibt eine Übersicht über erreichte Dichten bei 1720 und 1800°C mit verschiedenen Sinterzeiten.

Weiter wurde der Einfluss verschiedener Pulvervorbehandlung, insbesondere verschiedener Mahldauer auf die Sinterdichte und auf das metallografische Gefüge untersucht. Bild 4 zeigt die Dichte gesinterter Pellets abhängig von der Mahldauer und als Parameter die Wirkung der Kühlung des Mahlgefäßes auf die Dichten.

Schliffe dieser Pellets zeigen einen unterschiedlichen Sintergrad (Bild 8 und 9): Eine Stunde Mahldauer unter den gewählten Bedingungen reicht nicht zur Erzielung gleichmässig gesinterter Pellets aus. Charakteristische "Inseln" dichten Materials und Zonen grober Poren können auch durch längere Wärmebehandlung nicht zu

einem homogenen Gefüge versintert werden.- Längeres Mahlen der Pulver führt zu günstigerem Sinterverhalten, wie die Ergebnisse mit drei Stunden gemahlenem Pulver zeigen. Über drei Stunden in ungekühlter Mühle gemahlenes Pulver enthält nach dem Sintern metallisches Uran (Bild 9). Das Sinterverhalten gekühlt gemahlener Pulver ist bei langem Mahlen deutlich schlechter (Bild 4).

Eine Sedimentationsanalyse des Feinstanteiles solcher Pulver (unter $7 \mu\text{m}$ mittlere Teilchengrösse) gibt einen Hinweis für das beobachtete optimale Sinterverhalten bei mittlerer Mahldauer. Der anfänglich geringe Anteil von Teilchen um $4 - 6 \mu\text{m}$ mittleren Durchmessers nimmt bei einer Mahldauer von 3 h stark zu, um bei längerem Mahlen durch Bildung von Agglomeraten wieder auf geringere Werte reduziert zu werden. Pulver mit einer Charakteristik, wie sie Bild 2 für 3 Stunden gemahlenes Pulver zeigt, erwiesen sich als besonders sinterfähig. Die gute Sinterverdichtung ungekühlt gemahlener Pulver, wie sie aus Bild 4 hervorgeht, wurde feinstverteiltem freien Uran zugeschrieben und daher vermieden.

3.5 Untersuchungen am fertigen Pellet

Metallografische Untersuchung:

Die Kornflächenätzung von UN mit Flußsäure und wenigen Tropfen kalter Phosphorsäure [3] zeigt die verschiedenen Kristallite in orange-rot-braunen Tönen und lässt Einschlüsse unberührt (Bild 5a - b). - Eine Kornflächenätzung nach W.Musser [20] wurde mit einer wässrigen Milchsäure/Salpetersäure/Flußsäurelösung durch Intervallätzen (abwechselnd ätzen und polieren) zur Korngrenzätzung abgewandelt [21].

Freies Uran im Gefüge findet sich stets als helle Phase an den Korngrenzen (ungeätzt, poliert). Es begünstigt in hohem Masse Kornwachstum und Porenschwund (Bild 6). (Siehe dazu auch R.A.Potter [6]). Aufgrund des Zer-
setzungsdruckes von UN ist bei dem angewandten Sinter-
schema keine Ausscheidung freien Urans zu erwarten
(Bild 1 und 7). Es kann jedoch

1. durch ungeeignete Mahlbedingungen nicht nur zur Oxidation des Mahlgutes, sondern auch zur Zersetzung von UN kommen. Örtliche Punktkontakte des Mahlgutes erhitzen sich während des Zerkleinerns auf hinreichend hohe Temperaturen. Bild 8 und 9 zeigen Sinterergebnisse analog Bild 4. Deutlich sichtbar ist das Auftreten freien Urans bei Mahldauer ab 6 h; sogar die Kühlung ist nicht mehr ausreichend wirksam.
2. Weiter wurde beobachtet, dass bei einem über das Uranhydrid hergestellten -nitrid sich kein freies Uran zeigte. Damit ist wohl die Auffassung von Potter [6] bestätigt, wonach vorangegangenes Hydrieren die völlige Nitrierung durch Aktivieren solcher Uranmetallpartikel fördert, die durch Anschmelzen reaktionsträge geworden waren.

Uranoxid trifft man als zweite, graue Phase im ungeätzten UN-Gefüge bei Gehalten von mehr als ca. 3 Mol% [22] als UO_2 an. Es verhindert das ausgeprägte Kornwachstum von UN (Bild 5a). Völlige Freiheit von UO_2 konnte bei der dieser Arbeit zugrundeliegenden pulvermetallurgischen Technik in der Regel nicht erreicht werden.

Höhere Nitride (UN_2 , U_2N_3) konnten nach der Herstellung nur dann beobachtet werden, wenn beim Aufheizen und Abkühlen der Sintercharge durch zu raschen Wechsel von Hochvakuum zu Stickstoffdruck (vgl. Abschnitt 3.4 und Bild 1) und umgekehrt die Dissoziation der Nitride beeinträchtigt wurde. In diesem Falle sind sie im ungeätzten Schliff als hellblaue, oft den Oxideinschlüssen angelagerte Phase zu beobachten.

Chemische Untersuchung:

Die chemische Analyse ergab die Gehalte an Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff. Dabei wurden Stickstoff nach einer Methode von Hein, Schneider und Schumann [23], Kohlenstoff coulometrisch und Sauerstoff gaschromatografisch nach vorheriger Heissextraktion [23] bestimmt. An den gesinterten Pellets wurden folgende typische Analysenwerte ermittelt:

N	=	5,4 - 5,5 Gew.-%
O	=	0,2 Gew.-%
C	=	0,1 Gew.-%

Röntgenografische Untersuchung:

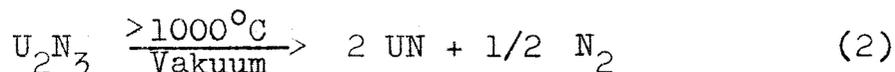
Sie erfolgte anhand von Goniometeraufnahmen. In allen Fällen konnten als einzige Verunreinigungen nur Interferenzmaxima von UO_2 identifiziert werden.

4. Einfluss von zweiten Phasen auf die Sinterfähigkeit von UN

Metallisches Uran verbessert die Sinterdichte von UN, aber auch die Grobkornbildung. Korrosionswiderstand und Festigkeit werden stark herabgesetzt. Da sich ausser-

dem eine niedrigschmelzende Phase, wie Uran (Schmelzpunkt 1130°C), im Brennstoff von selbst verbietet, wurde diesem Einfluss nicht weiter nachgegangen. Bei der Präparation der Pulver und der Sinterung wurde immer darauf geachtet, kein freies Uran entstehen zu lassen (vgl. Abschnitt 3.5 und Bild 7).

Höhere Nitride des Urans überstanden die üblichen Sinterbedingungen nicht. Erhöhte Porosität beim Zusatz von U_2N_3 zum UN-Pulver wurde dem Entweichen von Stickstoff nach



zugeschrieben.

Hier ergibt sich eine neue Möglichkeit, die Porosität zu dosieren und niedrigere Dichtewerte einzustellen. So wurden Dichten von reinen UN-Presslingen durch Zugabe von 0,25 Gew.-% U_2N_3 bei der Pulverherstellung von einem Durchschnittswert der Sinterdichte von 91,8% TD auf 86,6% TD, von 90,1% TD auf 85,3% TD, also um jeweils etwa 5% TD herabgesetzt. Die auf die beschriebene Art eingebrachte Porosität schwindet erst wieder bei Langzeitsinterungen (48 h/ 1720°C).

Uranoxide wurden lediglich in Form von UO_2 verwendet. Ein Zusatz in Höhe von weniger als 1 Gew.-% zu UN verursachte eine geringe aber deutliche Dichtesteigerung von ca. 1 - 3 % TD. Der Effekt tritt bei der Verwendung von mit UO_2 -Zusatz vermahlenem UN auf, nicht jedoch bei der Verwendung eines UN-Materials mit gleich hohem Sauerstoffgehalt wie das mechanisch erzeugte Gemisch. Die Ursachen dieses Verhaltens sind noch ungeklärt. Möglicherweise beeinflusst das zugegebene UO_2 das Zerkleinerungsverhalten von UN.

Urankarbid als UC wird gegenwärtig in seiner Wirkung auf das Sinterverhalten von UN untersucht.

5. Diskussion der Ergebnisse

Bei der vorliegenden pulvermetallurgischen Arbeit wurde bewusst von vornherein auf eine Hochtemperaturtechnik mit Temperaturen um 2000°C , auf die Verarbeitung von reinstem UN mit Verunreinigungen in Höhe von nur wenigen hundert ppm und auf die dadurch bedingte Herstellung in schutzgasgefüllten Handschuhkästen verzichtet. Es bot sich ein Ansatzpunkt in der Verwendung von Feinstpulvern, die sich durch Umhüllen mit Stearinsäure als Schutzfilm in unerwartet gutem Masse handhaben liessen. Teilchenverteilung und mittlere Teilchengrösse solcher Pulver beeinflussen die Sinterergebnisse entscheidend.

Beim Mahlen muss, abgesehen von der Oxidation des Mahlgutes, noch beachtet werden, dass eine Dissoziation von UN zu metallischem Uran und Stickstoff bei längerem Mahlen und dadurch bedingter Erwärmung des Mahlgutes auftritt. Der Einfluss von Sintertemperatur und Sinterzeit trat hinter dem Einfluss der Mahlbehandlung zurück. Es liessen sich bei Temperaturen von $1700 - 1800^{\circ}\text{C}$ und Sinterzeiten von wenigen Stunden Pellets der geforderten Dichte von 85 - 95% TD herstellen. Schwierigkeiten machte es, geringe Dichten bei homogener Dichteverteilung durch Senkung der Sintertemperatur und Zeit zu erzielen. Die Zugabe von U_2N_3 , das beim Sintern zu UN und Stickstoff dissoziiert, erwies sich als guter Ausweg. Die mit der beschriebenen Technik hergestellten Pellets enthalten in der Regel einige Zehntel Prozente Sauerstoff in Form von UO_2 an den Korngrenzen.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen soll festgestellt werden, inwieweit durch dritte Komponenten die zur Zeit noch unumgängliche Zweiphasigkeit des Materials vermieden, die Sinterfähigkeit weiter verbessert und über Art und Wirkungsweise der sinterhemmenden und sinterfördernden Prozesse eine Aussage gemacht werden kann.

Für die chemische und metallografische Auswertung der Proben sei Frau Dr. Schneider und Frau Jesse, IMF, gedankt.

Literaturübersicht

- [1] A.Nishiyama, T.Kasamatsu, K.Itani, H.Katsuya;
Sumitomo Electr. Techn.Rev.Nr.5 (1965)
- [2] R.A.Potter, ORNL-3870, 164-170 (1966)
- [3] W.Siebmans, unveröffentl.Bericht Kernforschungs-
zentrum Karlsruhe, (1968)
- [4] M.V.Goodyear, R.A.Smith, W.M.Pardue, D.E.Kizer,
BMI-1809, (1967)
- [5] Contribution to the 25th Meeting of the High-
Temperature Fuels Committee, Dec.5-7 (1967) at
General Atomic, S.Diego, Calif. UCID 15.238 Pt 1
- [6] R.A.Potter, V.D.Frechette, ORNL-4170,(1967)
- [7] J.P.Hammond, US-Patent 3.213.032
- [8] J.R.McLaren, P.W.M.Atkinson, J.Nucl.Mat.17,
142-148,(1965)
- [9] N.W.Dayton, C.R.Tipton, BMI-1480,(1960)
- [10] J.P.Hammond, ORNL-3870, 99-101,(1966)
- [11] L.E.Russell, AERE-R 5410,(1967)
- [11a] L.E.Russell, Powder Met. Vol.10,No.20,(1967)
- [12] J.R.McLaren, P.W.M.Atkinson, Reactor Mater.9,
151 - 165,(1966), auch [8]
- [13] E.T.Weber, BNWL-CC-761, 3.1 - 3.2 (1966)
- [14] D.E.Lozier, BMI; Reactor Mater. Vol.11, No.2,
87-88,(1968)
- [15] M.V.Goodyear, R.A.Smith, W.M.Pardue, D.E.Kizer,
BMI-1819,(1967)
- [16] J.R.McLaren, British Patent No.1,053,786,
Jan.4, (1967)
- [17] M.V.Goodyear, R.A.Smith, D.E.Kizer, BMI-1837,(1967)
- [18] H.Wedemeyer, U.Förster, unveröffentl.Bericht
Kernforschungszentrum Karlsruhe, (1968)
- [19] C.A.Alexander, Batelle Memorial Institute, Columbus,
Ohio, private communication, may 1967
- [20] W.Musser u.a., EUR-2228, (1965)
- [21] H.Krautwedel, unveröffentl.Bericht, Kernfor-
schungszentrum Karlsruhe
- [22] F.Anselin et al., Carbides in Nuclear Energy,
Bd.1, S.143, (1964)
- [23] W.Hein, H.Schneider, H.Schumann, KFK-501, Kern-
forschungszentrum Karlsruhe, (1966)

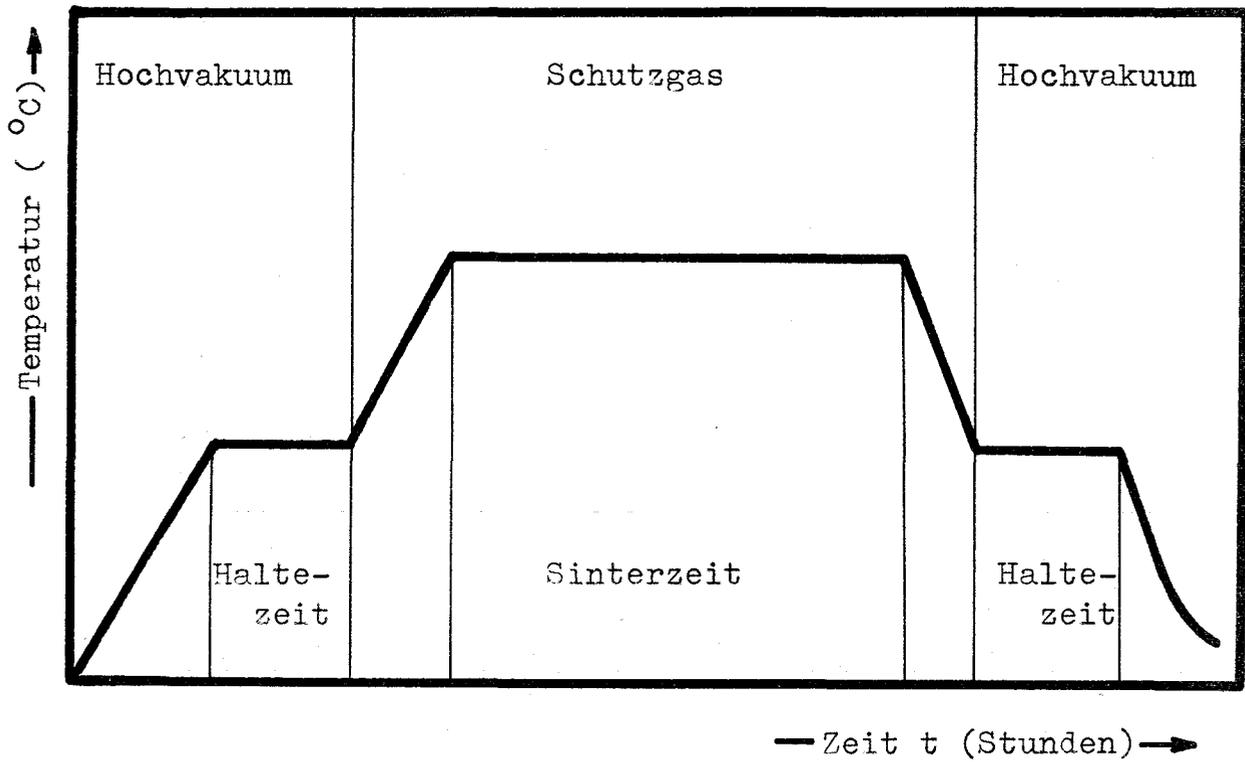


Bild 1 : Sinterverlauf (schematisch)

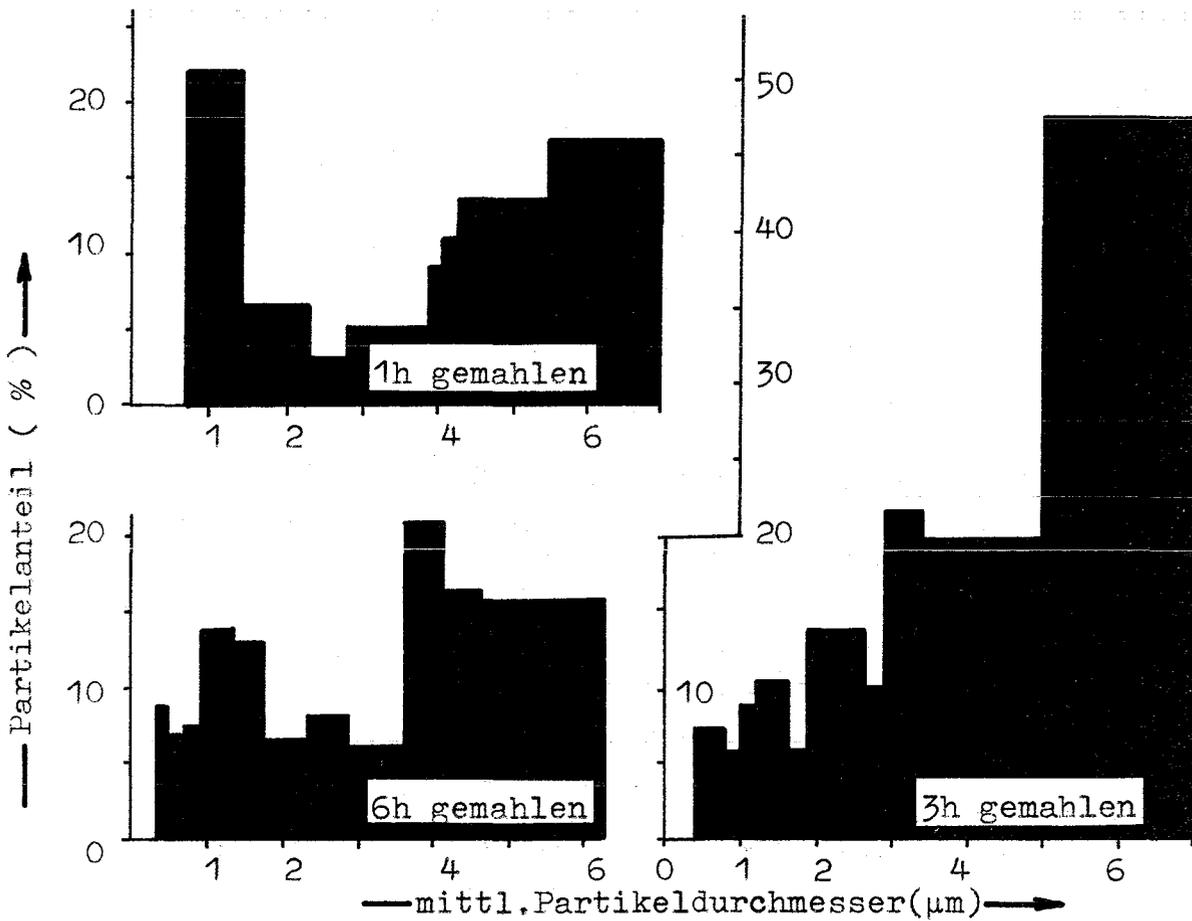


Bild 2 : Sedimentationsanalyse verschieden lang gemahlener UN - Pulver bis zu Partikelgrößen von 7µm

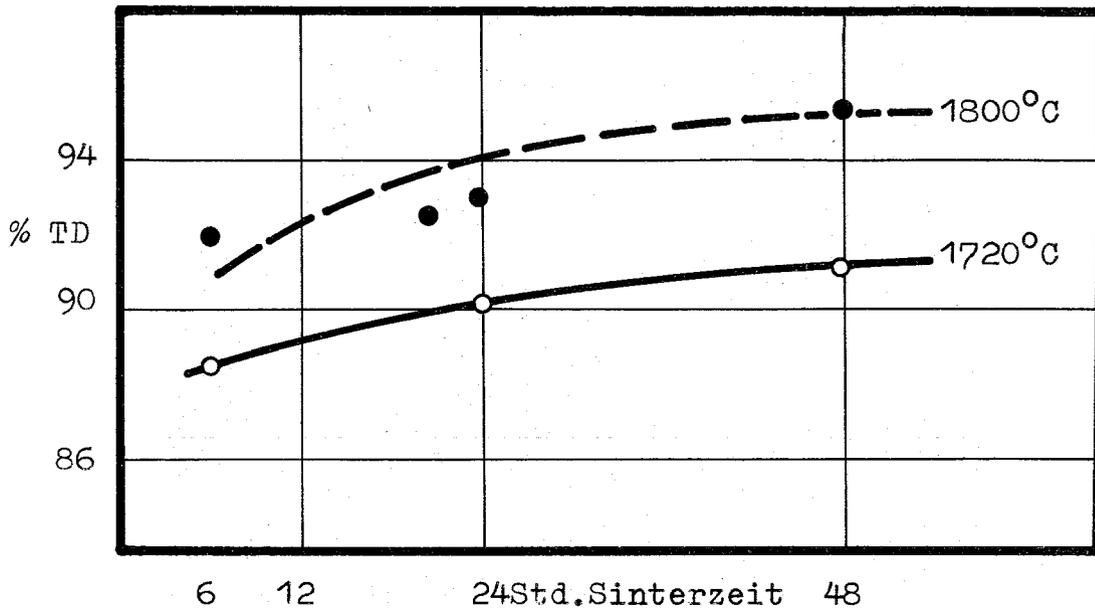


Bild 3 : Sinterdichte in Abhängigkeit von Sinter -
temperatur und Sinterzeit.

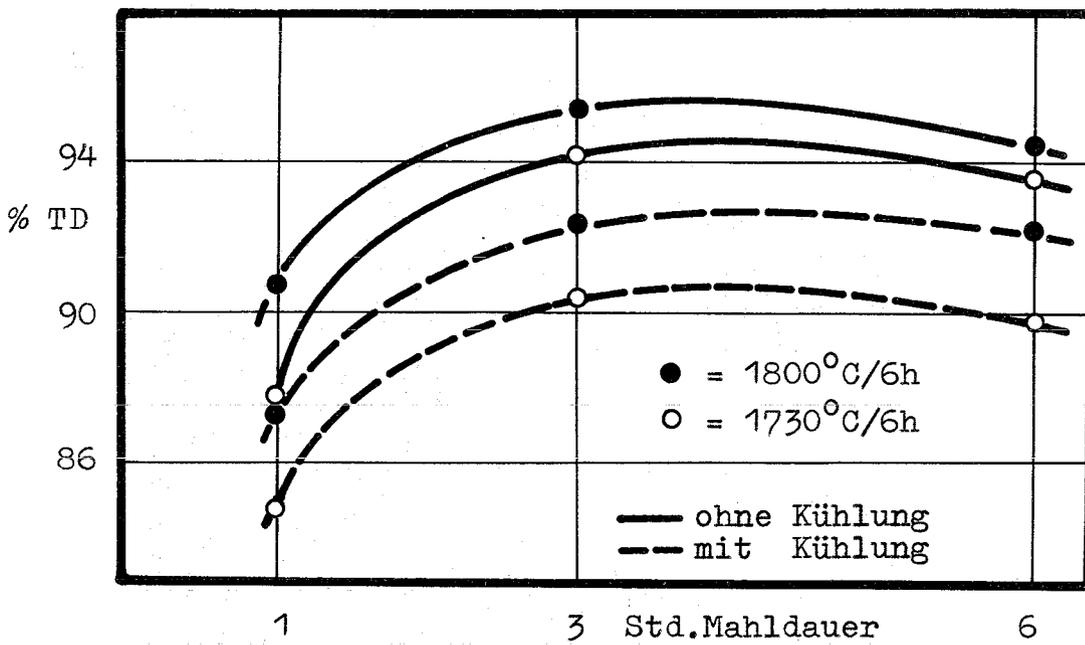


Bild 4 : Sinterdichte in Abhängigkeit von der
Mahldauer und der Kühlung

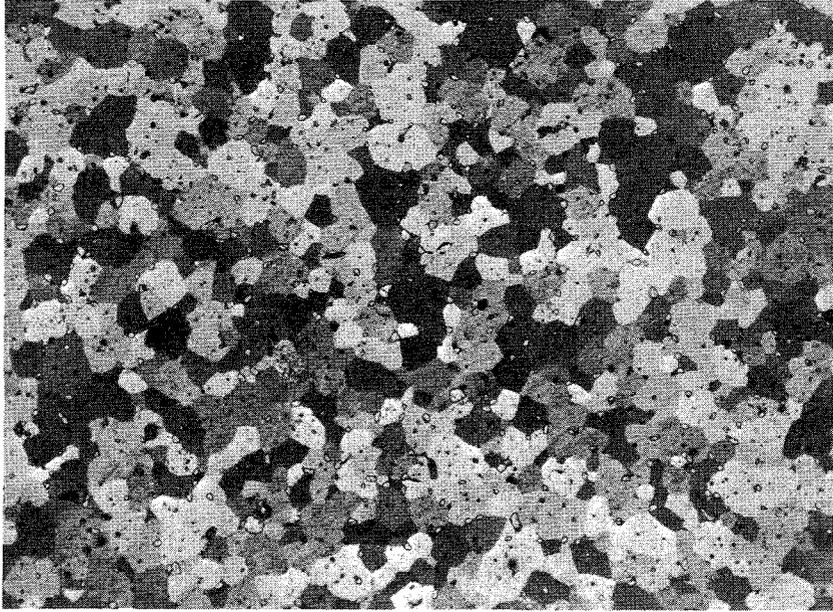


Bild 5a : Kornflächenätzung von UN mit UO_2 (zweite, graue Phase an den Korngrenzzwickeln) 500x

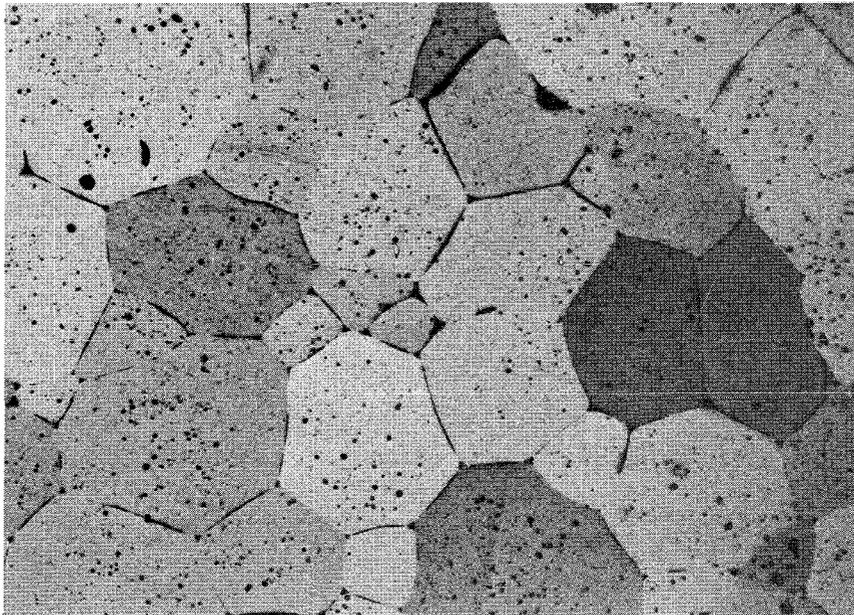


Bild 5b : Kornflächenätzung von UN ohne zweite Phase

500x

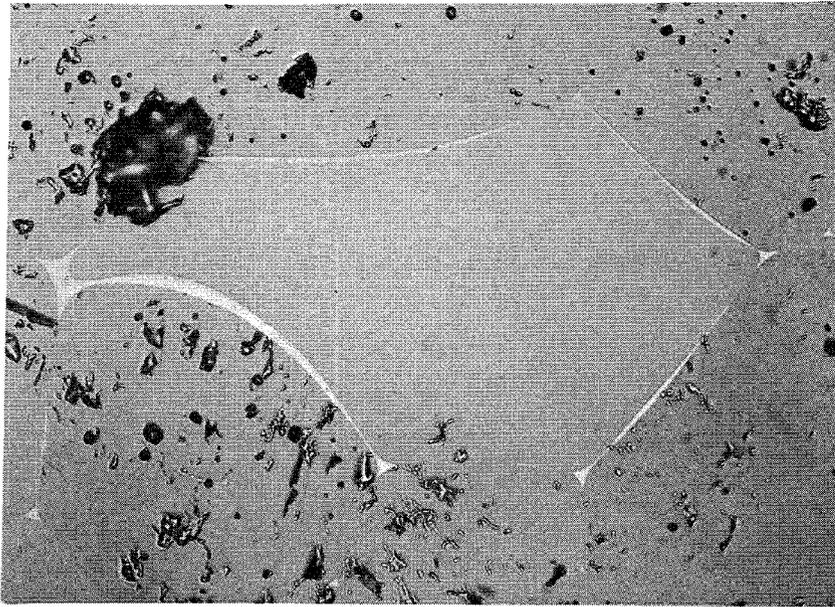


Bild 6 : Freies Uranmetall im UN 500x, ungeätzt

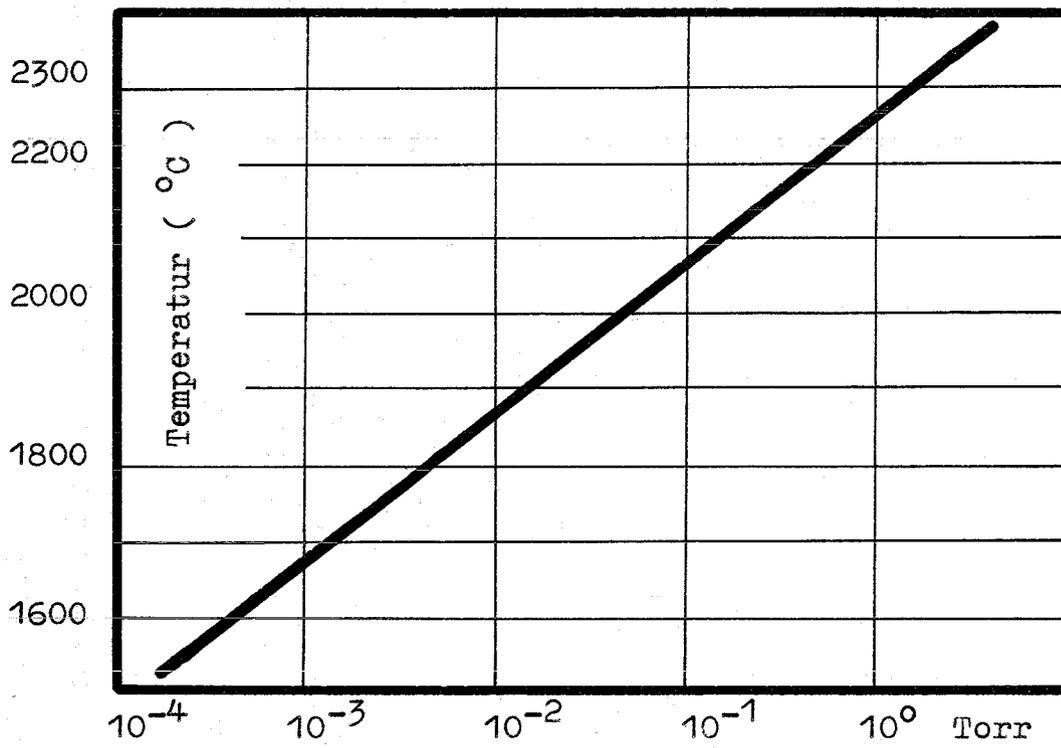
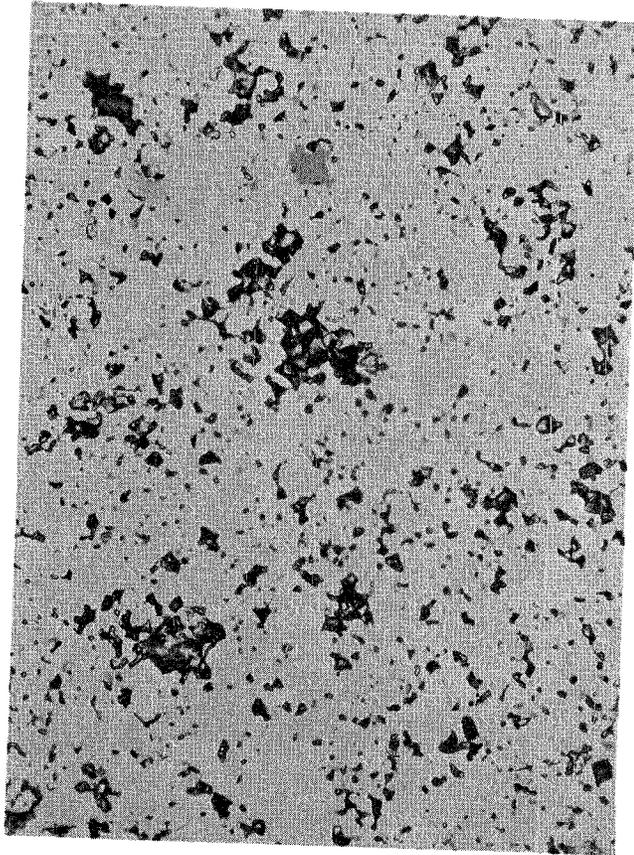
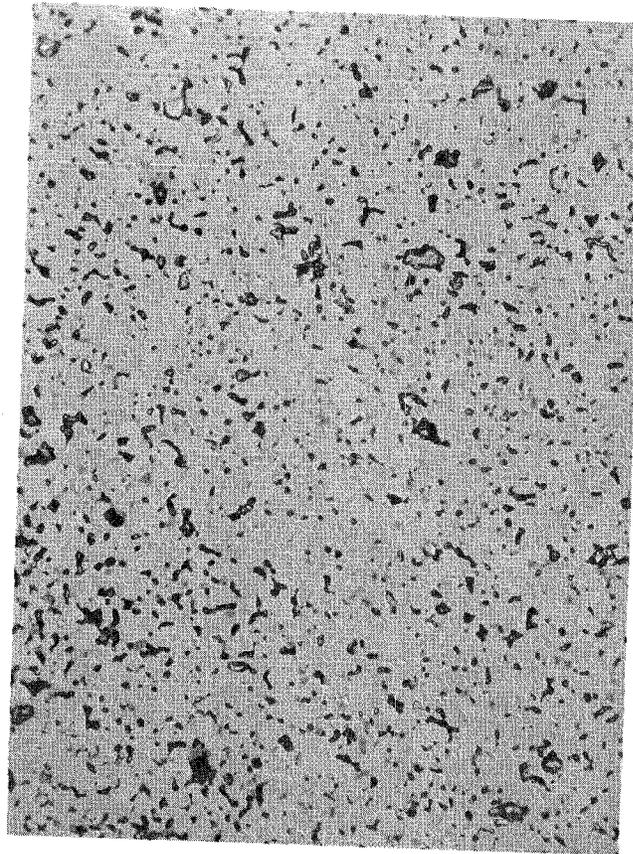


Bild 7 : Zersetzungsdruk von UN



500x, ungeätzt

1 Stunde



500x, ungeätzt

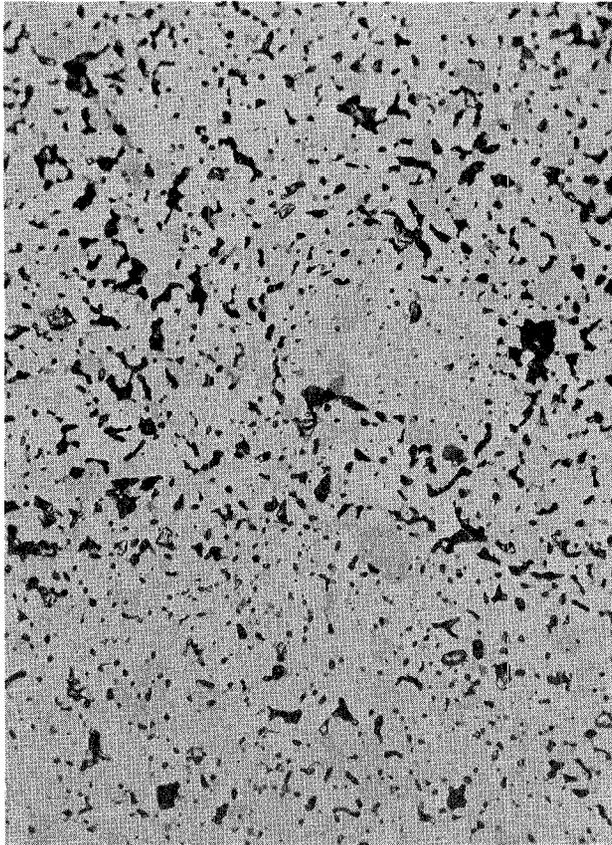
3 Stunden



500x, ungeätzt

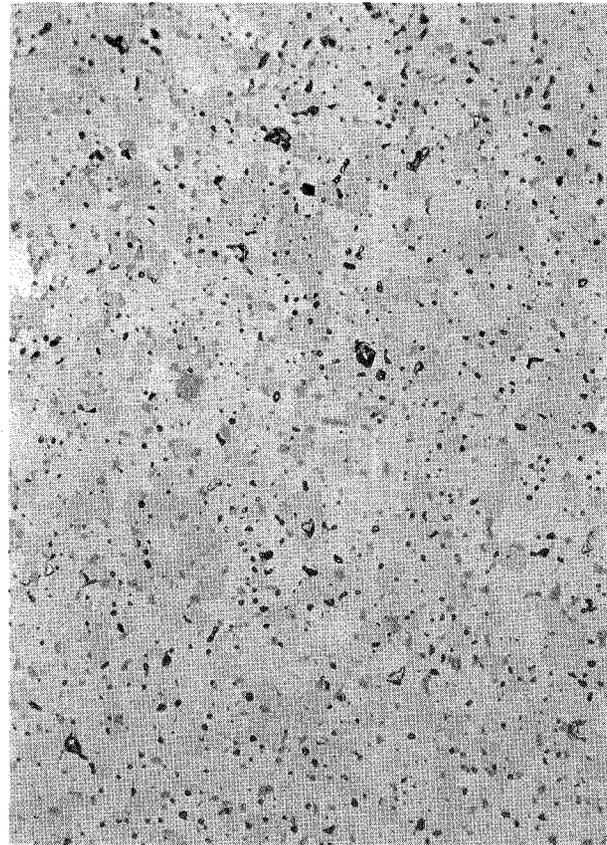
6 Stunden

Bild 8 : Schliffbilder von Sinterpellets aus 1,3 und 6h gekühlt gemahlene Pulvern
Sinterung 6h bei 1720°C



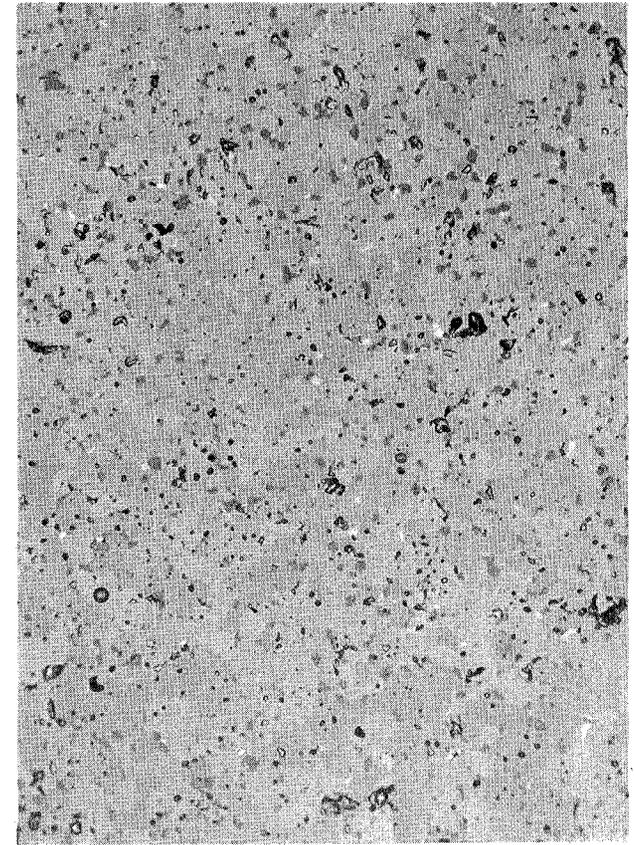
500x, ungeätzt

1 Stunde



500x, ungeätzt

3 Stunden



500x, ungeätzt

6 Stunden

Bild 9 : Schliffbilder von Sinterpellets aus 1,3 und 6 Stunden ungekühlt gemahlene Pulvern
Sinterung 6h bei 1720°C

