

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

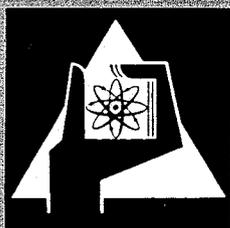
August 1970

KFK 1252

Institut für Material- und Festkörperforschung

$UAl_3$ -Al als Dispersionsbrennstoff für Höchstflußreaktoren

S. Nazaré, G. Ondracek, F. Thümmeler



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

August 1970

KFK 1252

Institut für Material- und Festkörperforschung

UAl<sub>3</sub>-Al als Dispersionsbrennstoff für Höchstflußreaktoren

von

S.Nazaré, G.Ondracek, F.Thümmler

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

---

13.8.1970



## Zusammenfassung

Der Kenntnisstand der Technologie, des Aufbaues und der Eigenschaften von  $UAl_3$ -Al-Dispersionen als Brennstoff für Forschungsreaktoren wird umrissen. Die experimentellen Untersuchungen werden auch in dieser Reihenfolge dargelegt.

Zunächst wird die schmelzmetallurgische Darstellung von fast einphasigem  $UAl_3$  und dessen pulvermetallurgische Verarbeitung zu Dispersionen mit Al beschrieben (28,43 Vol.-%  $UAl_3$   $\triangleq$  50 Gew.-%  $UAl_3$ ). Ferner wird die Herstellung von Al-umhüllten Brennelementplatten durch Warmwalzen (Bilderrahmentchnik) behandelt. Metallographische und röntgenographische Untersuchungen werden u.a. zur Qualitätskontrolle angewendet.

Die Reaktion zwischen  $UAl_3$  und Al läuft erst ab  $450^\circ C$  mit merklicher Geschwindigkeit ab und führt zur Bildung von  $UAl_4$ . Die Kinetik dieser Reaktion wurde qualitativ durch Heitzschmikroskopie und quantitativ durch Dilatometrie und quantitative Gefügeanalyse verfolgt. Die Aktivierungsenthalpie beträgt etwa 60 kcal/Mol. Der Reaktionsverlauf kann in einem mittleren Umsatzbereich durch Modelle (Jander, Carter) beschreiben werden. Zusätze wie Si (3 Gew.-%) können die Reaktion weitgehend unterdrücken.

Einige Eigenschaften dieser Dispersionen (thermische Ausdehnung, thermische und elektrische Leitfähigkeit, Elastizitätsmodul, 0,2%-Streckgrenze und Bruchfestigkeit) wurden -meist in Abhängigkeit von der  $UAl_3$ -Konzentration- gemessen. Auch der Einfluss der Reaktion zwischen den Komponenten wurde in einzelnen Fällen untersucht. Die Streckgrenze und die Bruchfestigkeit von umhüllten Brennelementplatten (28,43 Vol.-%  $UAl_3$ ) wurde auch als Temperaturfunktion gemessen. Die Ergebnisse werden an hand bestehender theoretischer Ansätze diskutiert.

## Abstract

The status of the technology, interaction between the phases and the properties of  $UAl_3$ -Al dispersions -a potential fuel for research reactors- is reviewed. The experimental work is also described in this sequence.

At the outset, the preparation of almost single phased  $UAl_3$  by melting and its powdermetallurgical processing to fuel dispersions with Al (28,43 vol.-%  $UAl_3$   $\hat{=}$  50 wt.-%  $UAl_3$ ) is presented. In addition the hot rolling (pictureframe technique) of Al-clad fuel element plates of this dispersion is dealt with. Metallographic and x-ray methods are used to control the quality of such fuel plates.

The reaction between  $UAl_3$  and Al has a substantial pace at about  $450^\circ C$  and leads to the formation of  $UAl_4$ . The kinetics of this reaction have been studied qualitatively with a hot stage microscope and quantitatively with a dilatometer as well quantitative metallography. The activation energy of the reaction is about 60 kcal/mol. The course of the reaction can be described in an intermediate range with models (Jander, Carter). Addition of ternary elements, eg. Si (3 wt.%) can almost effectively suppress the reaction.

Some properties of such dispersions (thermal expansion, thermal and electrical conductivity, Young's modulus, 0,2% proof stress and tensile strength) have been mainly measured as a function of the  $UAl_3$ -concentration. The influence of the reaction on properties has been dealt with. The 0.2% proof stress and tensile strength of Al-clad fuel plates (~28 vol.-%  $UAl_3$ ) have been obtained as a function of the temperature. The results are discussed in the light of existing theories.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Literaturübersicht	3
2.1 Darstellung von $UAl_3$	3
2.1.1 Schmelzverfahren	3
2.1.2 Reaktionsverfahren	5
2.2 Herstellung von $UAl_3$ -Al-Formkörpern und Brennelementplatten	6
2.3 Aufbau und Eigenschaften des Systems $UAl_3$ -Al	7
3. Eigene Untersuchungen	10
3.1 Darstellung von $UAl_3$	10
3.2 Herstellung von $UAl_3$ -Al-Formkörpern	21
3.3 Herstellung von $UAl_3$ -Al-Bestrahlungstestplatten	27
4. Untersuchung der Reaktion zwischen $UAl_3$ und Al	31
4.1 Qualitative Untersuchungen	34
4.2 Quantitative Untersuchungen	40
4.3 Reaktionsverlauf in Brennelementplatten	52
5. Eigenschaften von $UAl_3$ -Al-Dispersionen	54
5.1 Allgemeines	54
5.2 Thermische Ausdehnung	55
5.3 Thermische Leitfähigkeit	
5.4 Elektrische Leitfähigkeit	59
5.5 Mechanische Eigenschaften	62

	Seite
6. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	73
Literaturverzeichnis	75

## 1. Einleitung

Seit einiger Zeit werden Forschungsreaktoren gebaut mit dem Ziel, höchste und möglichst gleichmäßige Neutronenflüsse zu erzeugen. Einen hohen Neutronenfluß ( $\sim 15 \text{ n/cm}^2 \text{ s}$ ) benötigt man zur Materialprüfung, Erzeugung von Transplutoniumelementen und für neutronenphysikalische Experimente.

Die Steigerung des Neutronenflusses führt zwangsläufig zu einer Erhöhung der Spaltstoffkonzentration im Brennelement. Damit erhöht sich aber auch die Wärmeproduktion. Um die Ableitung der Wärme zu begünstigen, werden in Höchstflußreaktoren plattenförmige Brennelemente verwendet.

Als Brennstoff für solche Reaktoren haben sich Uran-Aluminium-Legierungen bewährt. Aluminium wird dabei meistens als Hüllwerkstoff verwendet. Bis ca 25 Gew.-% Uran können U-Al-Legierungen durch Schmelzen und Gießen hergestellt und durch Warmwalzen ohne Schwierigkeiten zu umhüllten Brennelementplatten verarbeitet werden.

Höhere Urankonzentrationen erschweren sowohl die homogene Verteilung des Spaltstoffes als auch den Warmwalzvorgang. Durch Zugabe von Silizium (ca 3 Gew.-%) ist es zwar gelungen, Brennelemente durch konventionelle Schmelz- und Walzverfahren herzustellen [1]; bei der chemischen Wiederaufbereitung treten jedoch wegen der Anwesenheit von Silizium Schwierigkeiten auf [2].

Um dennoch zu höheren Uranbeladungen der Brennelementplatten zu gelangen, wurden in neuerer Zeit durch Anwendung pulvermetallurgischer Verfahren Dispersionsbrennstoffe auf Al-Basis entwickelt, die sich inzwischen als befriedigend erwiesen haben. Diese Verfahren gewährleisten die homogene Verteilung des Spaltstoffes und der abbrennbaren Neutronengifte (z. B.  $\text{B}_4\text{C}$ ), die zur Reaktivitätskontrolle dienen. Durch die pulvermetallurgische Verarbeitung verbleibt ferner eine Restporosität, welche die Schwellrate durch Aufnahme von Spaltgasen zu reduzieren scheint [3].

Als erster Dispersionsbrennstoff auf Al-Basis wurde im HFIR und ATR ein  $U_3O_8$ -Al-Cermet (ca 40 Gew.-%  $U_3O_8$ ) eingesetzt. Trotz guten Betriebsverhaltens solcher Brennelemente sind sie aus mehreren Gründen nicht als optimal anzusehen: Bei wesentlich höheren Neutronen- und Wärmeflüssen bzw. Brennelementtemperaturen ist ein Brennstoff mit höherer Wärmeleitfähigkeit und wenig störenden Reaktionen mit der Matrix viel günstiger und würde deshalb den Abbrand und die zulässige Betriebstemperatur des Brennelementes verbessern.

Eine Alternative bietet das an sich naheliegende U-Al-System, dessen drei intermetallische Verbindungen ( $UAl_2$ ,  $UAl_3$  und  $UAl_4$ ) als mögliche Dispergenten in einer Al-Matrix in Frage kommen.  $UAl_2$  hat zwar den höchsten U-Anteil ( $6,64 \text{ g/cm}^3$ ), ist aber hauptsächlich wegen seiner Pyrophorität vorerst wenig beachtet worden.  $UAl_4$  hat den geringsten U-Anteil ( $5,07 \text{ g/cm}^3$ ) und ist außerdem wegen der niedrigen peritektischen Temperatur ( $730^\circ\text{C}$ ) schwierig als einphasiges Produkt zu erhalten. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Dispersion  $UAl_3$ -Al. Im ersten Teil wird die Darstellung von  $UAl_3$  und dessen pulvermetallurgische Weiterverarbeitung zu  $UAl_3$ -Al-Brennelementplatten beschrieben. Diese Platten sollten die Qualität aufweisen, welche für Bestrahlungsversuche gefordert wird [4].

Der zweite Teil behandelt die Kinetik der Festkörperreaktion zwischen  $UAl_3$  und Al. Die Kenntnis dieser Kinetik ermöglicht es, den Einfluß der Bestrahlung auf den Reaktionsverlauf abzuschätzen. Schließlich wird im dritten Teil über einige Eigenschaften der  $UAl_3$ -Al-Dispersionen und der Al-umhüllten Brennelementplatten berichtet.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, daß beabsichtigt wird,  $UAl_3$ -Al-Dispersionen als Brennstoff in dem deutsch-französischen Höchstflußreaktor einzusetzen.

## 2. Literaturübersicht

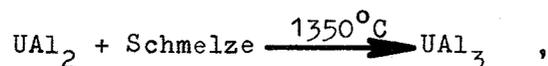
### 2.1 Darstellung von $UAl_3$

Das U-Al-Zustandsdiagramm [5] (Bild 1) zeigt keine nennenswerte Löslichkeit zwischen Uran und Aluminium im festen Zustand. Über die Homogenitätsbereiche der auftretenden drei intermetallischen Verbindungen ergibt sich folgendes Bild:

$UAl_2$  und  $UAl_3$  scheinen stöchiometrisch aufzutreten, obwohl bei  $UAl_3$  ein Homogenitätsbereich  $[> 2,7 \text{ Gew.-% U}]$  nicht auszuschließen ist [6].  $UAl_4$  dagegen entspricht eher der Formelzusammensetzung  $UAl_{4+x}$ . Über die Breite des Homogenitätsbereiches dieser Verbindung herrscht noch Unklarheit [7, 8, 9].

Die Darstellung von möglichst einphasigem  $UAl_3$  wird z. B. beim Schmelzen durch zwei Faktoren erschwert:

Einerseits entsteht  $UAl_3$  durch eine peritektische Reaktion:



die zur Vervollständigung einer längeren Homogenisierungsglühung bedarf. Andererseits sind die Verdampfungsverluste von Aluminium wegen dessen hohen Dampfdruckes sehr viel höher als die des Urans. Beim Schmelzpunkt des Urans ( $1133^\circ\text{C}$ ) beträgt der Dampfdruckunterschied etwa 5 Größenordnungen ( $P_{Al} : P_U = 10^{-2} : 10^{-7} \text{ Torr}$ ) [10]. Dies hat zur Folge, daß bei stöchiometrischer Einwaage der Komponenten der Uragehalt der Schmelze zunimmt und damit die Zusammensetzung sich in das Zweiphasengebiet ( $UAl_2$  und  $UAl_3$ ) verschiebt.

Die bisherigen Versuche zur  $UAl_3$ -Darstellung lassen sich in Schmelz- und Reaktionsverfahren aufteilen:

#### 2.1.1 Schmelzverfahren

Beim Induktions- oder Lichtbogenschmelzen werden Uran und Aluminium in stöchiometrischer Zusammensetzung eingesetzt. Als Tiegelmaterial

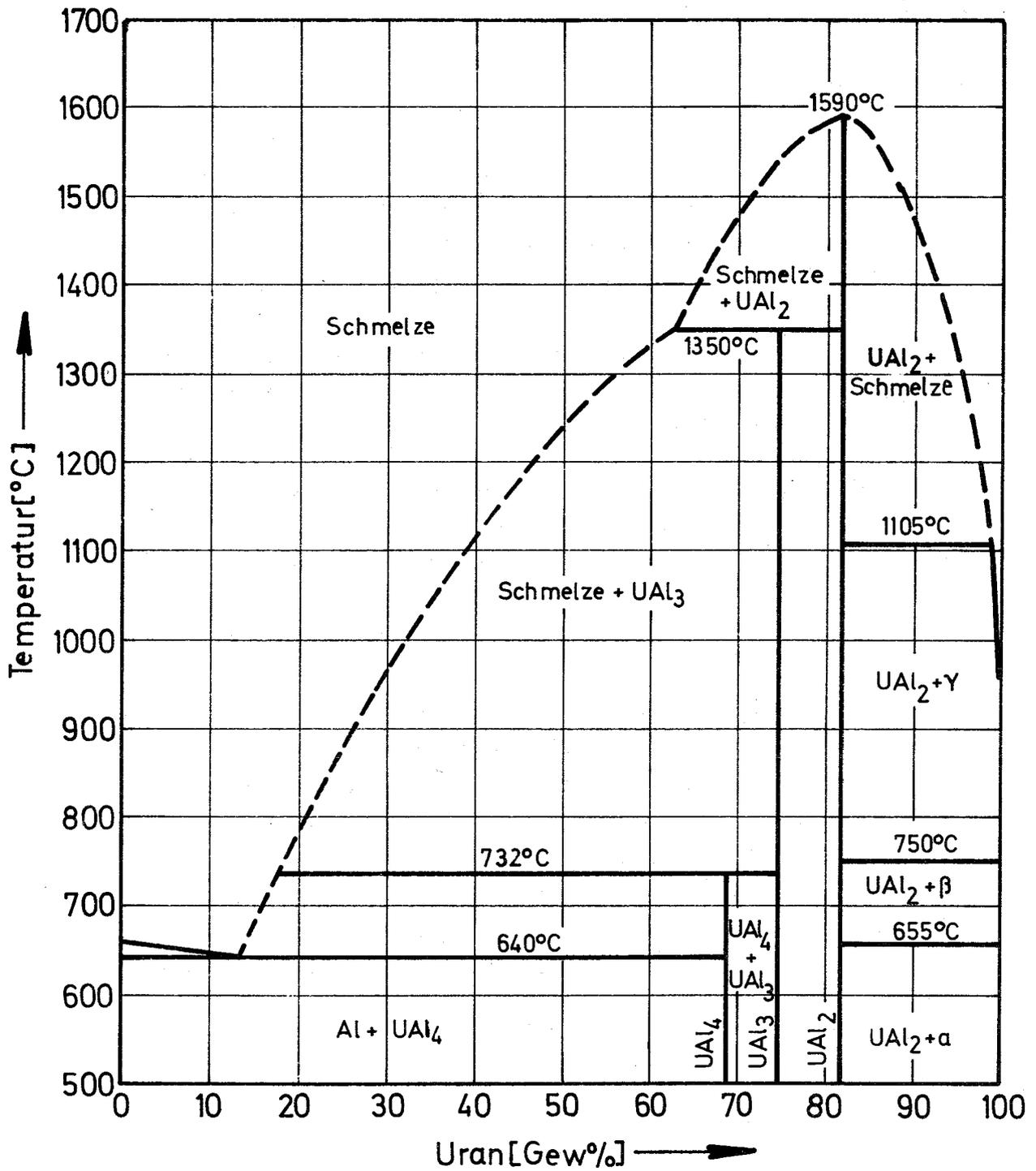


Bild 1

Das Uran - Aluminium - Zustandsdiagramm

wird beim induktiven Schmelzen Graphit bzw. Graphit mit einem Überzug aus Magnesiumzirkonat verwendet. Beim Lichtbogenschmelzen verwendet man wassergekühlte Cu-Tiegel. Das Erschmelzen geschieht in Luft, Vakuum ( $5 \times 10^{-3}$  Torr) oder Schutzgas (Argon). Im Falle des induktiven Schmelzens wird in Graphit- bzw. vorgewärmte Stahlkokillen abgegossen, während beim Lichtbogenschmelzen die Homogenisierung durch wiederholtes Erschmelzen geschieht [8, 11, 12, 13, 14, 15]. Die Kohlenstoffaufnahme der Schmelze beträgt 0,1 - 0,4 Gew.-%. Die Gesamtverluste, die durch Verdampfung und Eindringung in das Tiegelmaterial entstehen, betragen ca 10 Gew.-% [12].

### 2.1.2 Reaktionsverfahren

Diese Verfahren sind etwas aufwendiger als die Schmelzverfahren, sollen aber die Darstellung von sehr reinem und einphasigen  $UAl_3$  ermöglichen. Dabei erhebt sich die Frage, ob der Aufwand - insbesondere für die Brennelementproduktion - gerechtfertigt ist. Wegen der Anwesenheit von Al in der Dispersion laufen schon während des Warmwalzvorganges Reaktionen zu  $UAl_{4+x}$  teilweise ab.

Beim Hydridverfahren [12, 16] wird Uranhydrid mit der stöchiometrischen Menge Al-Pulver vermischt und unter Vakuum in Graphittiegeln erhitzt ( $700^\circ\text{C}$ , 4 h). Dabei reagiert das flüssige Aluminium mit dem feinstverteilten, durch Hydridersetzung entstandenem Uran zu  $UAl_3$ . Eine anschließende Glühung ( $1300^\circ\text{C}$ , 13 h) unter Schutzgas (Argon) dient der Homogenisierung des Reaktionsproduktes. Die Nachteile dieses Verfahrens sind:

1. Pyrophorität von Uranhydrid
2. Hoher Gasgehalt des Produktes (z. B. 0,25 Gew.-%  $H_2$ ), bedingt durch den freiwerdenden Wasserstoff
3. Probleme bei der Wiederverwendung des Feinstanteiles bzw. fehlerbehaftete Brennelementplatten, weil diese erst über Uranhydrid zum Uranaluminid aufgearbeitet werden müssen.

In einem anderen Verfahren [17] wird statt Uranhydrid Urantetrafluorid verwendet. Die Reaktion mit Al (900°C - 1200°C) führt zur Bildung von  $UAl_3$ . Das entstehende Aluminiummonofluorid wird abgedampft (Vakuum, 1200°C).

Beim Fließbettverfahren [18] wird sphärisches Al-Pulver in ein Reaktionsgefäß bei 350°C in Luft mit einer Lösung von Uranyl-nitrat ( $UO_2(NO_3)_2$ ) eingesprüht. Das zunächst entstehende  $UO_3$  schlägt sich an den Al-Teilchen nieder. Das Einsprühen wird so lange fortgesetzt, bis sich das für die  $UAl_3$ -Bildung notwendige U/Al-Verhältnis eingestellt hat. Danach wird das  $UO_3$  mit einem Gemisch aus Argon und Methanol ebenfalls bei 350°C zu  $UO_2$  reduziert. Hierdurch werden Nebenreaktionen während der anschließenden Chlorierung vermieden. Diese erfolgt im Strom von Argon und Tetrachlorkohlenstoff. Dabei setzt sich die  $UO_2$ -Schicht bei 350°C zu  $UCl_3$  um. Schließlich wird Argon eingeleitet und die Temperatur auf 600°C erhöht. Dabei findet folgende Reaktion statt:



Die entstandenen  $UAl_3$ -Teilchen sind annähernd sphärisch, aber innen hohl. Sie könnten in einem Plasmaverfahren verdichtet werden, wenn auch das inkongruente Schmelzen von  $UAl_3$  zu einem mehrphasigen Produkt führen dürfte. Die Vorteile des Fließbettverfahrens liegen in der Umgehung des Zerkleinerungsprozesses, der Steuerung von Partikelgröße und -gestalt und vor allem in der Möglichkeit, bei der Wiederaufbereitung auf die Zurückgewinnung des Urans als Metall verzichten zu können.

## 2.2 Herstellung von $UAl_3$ -Al-Formkörpern und Brennelementplatten

Da außer beim Fließbettverfahren die  $UAl_3$ -Verbindung massiv vorliegt, wird für die weitere pulvermetallurgische Verarbeitung in Kugel- oder Hammermühlen unter Schutzgas (Argon) bzw. Schutzflüssigkeit (Petroläther) zerkleinert [12, 19].  $UAl_3$ -Pulver (44 - 88  $\mu m$ ) und

Al-Pulver (ca 44  $\mu\text{m}$ ) werden trocken gemischt (4 h) und mit einem Druck von ca 5  $\text{Mp}/\text{cm}^2$  zu Formkörpern hoher Dichte gepreßt. Als Gleitmittel dient eine Lösung von Stearinsäure in Methanol [14].

Für die Verarbeitung von  $\text{UAl}_3$ -Al-Preßlingen zu umhüllten Brennelementplatten wird die bekannte Bilderrahmentchnik angewendet [14]. Der Bilderrahmen und die Deckbleche bestehen z. B. aus einer aushärtbaren Al-Legierung (Al 6061). Sie werden ein- oder beidseitig mit reinem Al plattiert (Auflageschichtdicke 5 % der Gesamthöhe). Dies geschieht um eine gute Bindung zwischen Brennstoff und Hülle zu gewährleisten. Das Walzpaket wird mit Nieten zusammengehalten und sowohl vorher ( $500^\circ\text{C}$ , 45 min) als auch zwischen jedem Walzstich ( $500^\circ\text{C}$ , 5 min) geglüht. Der gesamte Verformungsgrad beträgt ca 80 %; pro Walzstich ca 20 %. Durch anschließendes Kaltwalzen wird sowohl die gewünschte Endstärke als auch eine Erhöhung der Festigkeit erreicht. Durch Röntgengrobstrukturaufnahmen wird die Brennstoffzone markiert, anschließend werden die Platten auf Endmaße geschnitten, gerichtet und gereinigt.

Die Plattenqualität wird durch eine umfassende Prüfung sichergestellt. Der Urangehalt wird z. B. mittels  $\gamma$ -Absorption gemessen. Die Bindung zwischen Brennstoff und Hülle wird durch den visuellen Blasentest (Blistertest) überprüft. Bindungsfehler zeigen sich durch Auftreten von Blasen nach einer Wärmebehandlung ( $500^\circ\text{C}$ , 1 h). Durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff und in Methanol werden Bindungsdefekte an den Enden der Brennelementplatten erkannt [19]. Die Uranverteilung kann anhand der Röntgengrobstrukturaufnahmen photometrisch überprüft werden. Brennstoffverdickung an den Enden der Brennelementplatten (dog boning), die durch unterschiedliche Festigkeit zwischen Hülle und Brennstoff verursacht wird, kann im Röntgenfilm festgestellt und metallographisch untersucht werden.

### 2.3 Aufbau und Eigenschaften des Systems $\text{UAl}_3$ -Al

Die Komponenten  $\text{UAl}_3$  (Dichte  $6,8 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) und Al (Dichte  $2,7 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) haben ein kubisches Gitter und sind laut Zustandsdiagramm ineinander

unlöslich. Es liegen aber auch Messungen vor, die auf einen Homogenitätsbereich des  $UAl_3$  ( $>2,7$  Gew.-% U) hindeuten [6].

Folgende thermodynamische Daten [20, 21, 22] der  $UAl_3$ -Phase sind bekannt:

$$\text{Freie Bildungs-enthalpie: } \Delta G^\circ = - 26290 - 1,305 T \ln T + 10,60 T \quad [\text{cal/Mol}]$$

$$\text{Standardenthalpie: } \Delta H^\circ = - 26290 + 1,305 T \quad [\text{cal/Mol}]$$

$$\text{Reaktionsentropie: } \Delta S^\circ = - 9,30 + 1,30 \ln T \quad [\text{cal/}^\circ\text{C}]$$

Ein Vergleich mit der freien Bildungsenthalpie von  $UAl_4$   $\Delta G^\circ = - 32040 - 7,52 T \ln T + 59,07 T$  [cal/Mol] gibt bereits den Hinweis, daß  $UAl_3$  mit Al unter Bildung von  $UAl_4$  reagieren wird. In dieser Hinsicht bildet  $UAl_3$  mit Al eine instabile Dispersion. Die Kinetik der Reaktion ist sowohl an schmelzmetallurgisch als auch an pulvermetallurgisch hergestellten  $UAl_3$ -Al-Dispersionen metallographisch untersucht worden [23, 24]. Die Reaktion "beginnt" bei ca  $450^\circ\text{C}$ . Bei  $600^\circ\text{C}$  beträgt die Zeit für "vollständige" Umsetzung ca 1 Stunde. Es wurde festgestellt, daß die Reaktion zu einer Volumenvergrößerung (1,5 %) führt. Es ist mit verschiedenen ternären Zusätzen wie z. B. Si, Ge, Ti, Zr, Hf gelungen,  $UAl_3$  gegenüber Al zu stabilisieren. Die stabilisierende Wirkung dieser Elemente beruht auf der Bildung eines stabilen Gleichgewichtes zwischen  $UAl_3$  und Al in dem betreffenden Dreistoffsystem [2, 24, 25, 26, 27]. Über den Einfluß der Bestrahlung auf die Reaktion ist z. Zt. keine quantitative Aussage möglich, weil in den bisherigen Arbeiten [8, 14] keine Angaben über den  $UAl_3$ -Anteil vorliegen, der schon während des Warmwalzvorganges zu  $UAl_4$  reagiert hat.

Die Eigenschaften von  $UAl_3$ -Al-Dispersionen sind bisher wenig untersucht worden, obwohl einige Daten für die Komponenten bekannt sind (Tabelle I).

Tabelle I                      Eigenschaften von  $UAl_3$  und Al

Eigenschaft	$UAl_3$	Al
Gitterparameter [ $\text{\AA}$ ]	$4,254 \pm 0,001$ [5]	4,0496 [28]
Schmelzpunkt [ $^{\circ}\text{C}$ ]	1350 [5]	660 [28]
Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	6,8 [8]	2,7 [28]
Wärmeleitfähigkeit [ $\text{cal}/^{\circ}\text{C cm sec}$ ] (abgeschätzt durch Extrapolation von Werten für U-Al-Legierungen)	$0,02 \pm 0,01$ [30] (bei $65^{\circ}\text{C}$ )	0,55 [28] (bei $20^{\circ}\text{C}$ )
Spezifischer elektrischer Widerstand [ $\Omega \text{cm}$ ] bei Raumtemperatur	$2,56 \cdot 10^{-4}$ [31]	$2,65 \cdot 10^{-6}$ [28]
Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient [ $1/\text{grd}$ ] 0 - $300^{\circ}\text{C}$ 0 - $400^{\circ}\text{C}$ 0 - $500^{\circ}\text{C}$ 0 - $600^{\circ}\text{C}$	$16,8 \cdot 10^{-6}$ $15,8 \cdot 10^{-6}$ $15,2 \cdot 10^{-6}$ $14,9 \cdot 10^{-6}$	$25,8 \cdot 10^{-6}$ $26,8 \cdot 10^{-6}$ $27,9 \cdot 10^{-6}$ $28,5 \cdot 10^{-6}$

### 3. Eigene Untersuchungen

#### 3.1 Darstellung von $UAl_3$

Das Ziel dieser Untersuchungen war die Darstellung von möglichst einphasigem  $UAl_3$  und dessen pulvermetallurgische Weiterverarbeitung zu Al-umhüllten Brennelementplatten mit 50 Gew.-%  $UAl_3$  bzw. 37,3 Gew.-% Uran im Brennstoff. Die Platten sollen eine Qualität aufweisen (Uranverteilung, Dimensionen, Bindung, Oberflächenbeschaffenheit), die für Bestrahlungsexperimente gefordert wird [4].

Zur Darstellung von  $UAl_3$  wurde das induktive Schmelzen gewählt und zwar aus folgenden Erwägungen:

- a) Es ist technisch leicht durchführbar und im Vergleich zum Lichtbogenschmelzen möglich, ohne erhöhten Aufwand größere Chargen herzustellen.
- b) Es bietet eine größere Flexibilität gegenüber den Reaktionsverfahren, insbesondere bei der Abfallaufarbeitung und evtl. Zugabe von ternären, stabilisierenden Zusätzen (z. B. Si, Sn).

Vorversuche sollten klären, welches Tiegelmaterial die beste Verträglichkeit mit der Schmelze aufweist.

Erprobt wurden:

Graphit mit  $MgO \cdot ZrO_2$ -Überzug (aufgesprüht),

Graphit mit  $Al_2O_3$ -Überzug (aufgesprüht),

Aluminiumoxid.

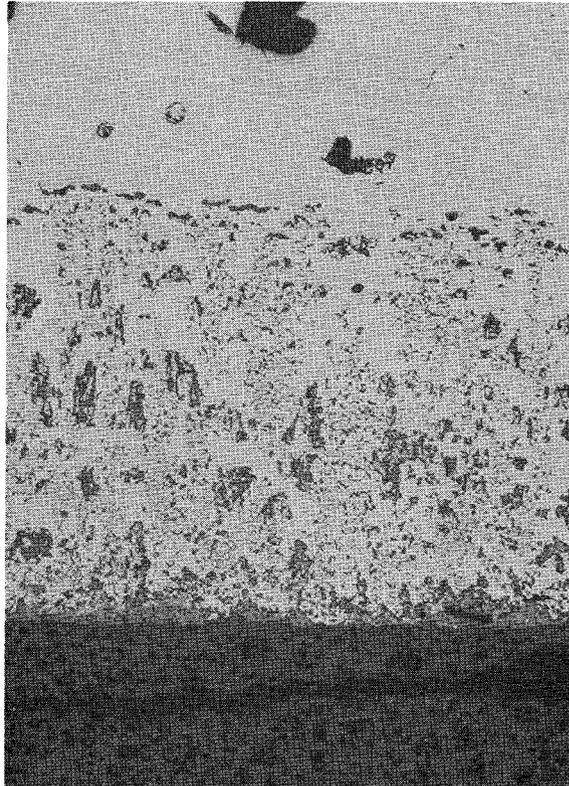
Die Versuche wurden mit kleineren Chargen (150 g) aus Uranspänen und Al-Bleichen durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß bei der höheren Schmelztemperatur ( $1600^\circ C$ ) sowohl  $MgO \cdot ZrO_2$ - als auch  $Al_2O_3$ -Überzüge der thermischen Beanspruchung, vor allem während der exothermen Reaktion, nicht standhalten. Die Folge davon ist eine Verunreinigung der Schmelze durch das Überzugsmaterial. Außerdem reagiert dann die

Schmelze direkt mit dem Graphit. Graphit mit Überzügen ist daher kein günstiges Tiegelmateriale.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel verhielten sich dagegen zufriedenstellend, wenn sie vor dem Einsatz im Vakuum geglüht wurden ( $10^{-5}$  Torr;  $1550^\circ\text{C}$ ); ohne Vakuumglühung reagieren die Bindemittel des Tiegelwerkstoffes mit der Schmelze (Bild 2).

Für die weiteren Versuche zur  $\text{UAl}_3$ -Darstellung wurde daher stets ausgeglühtes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Tiegelmateriale verwendet. Das metallische Uran (Stäbe bzw. Späne) wurde mit Tetrachlorkohlenstoff und Aceton gewaschen und mit Salpeter- und Essigsäure (1:1) gebeizt. Die Menge des zugesetzten Aluminiums (Bleche) war wegen der hohen Abdampfungsverluste mehr, als der Stöchiometrie (25, 37 Gew.-% Al) entspricht und wurde empirisch ermittelt. Bei verschiedenen Chargen (150 - 1000 g) war mit nachstehender Schmelzföhrung ein Überschuß von 0,5 Gew.-% Al ausreichend. Um Seigerungen nicht zu begünstigen, wurde das Aluminium am Tiegelboden eingesetzt und das Uran darauf geschichtet. Folgende Schmelzbedingungen erwiesen sich als günstig:

Atmosphäre:	Helium, (400 Torr)
Erhitzungsgeschwindigkeit:	$50^\circ\text{C}/\text{min}$
Schmelztemperatur:	$1620^\circ\text{C}$
Homogenisierung:	$1250^\circ\text{C}$ , 5 Stunden
Abkühlungsgeschwindigkeit:	beliebig

Die Dichteunterschiede sowohl zwischen Uran ( $18,9 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) und Aluminium ( $2,7 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) als auch der Uranaluminide untereinander können Schwerkraftseigerungen in der Schmelze hervorrufen. Der Al-Gehalt des Schmelzgutes würde dann von unten nach oben zunehmen. Um dies zu überprüfen, wurden zwei Proben aus der Schmelze chemisch analysiert. Die bodennahe Probe zeigte einen sehr geringen Unterschied (0,15 Gew.-% Al) gegenüber der Probe an der Schmelzgutoberfläche.



Schmelze

Reaktionsprodukt

Tiegelwand

75 x

Bild 2

Reaktion zwischen ungeglühtem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Tiegel mit der Schmelze

Repräsentative Proben aus der Schmelze wurden auch metallographisch untersucht. Die verschiedenen Aluminide unterscheiden sich nach der Ätzung durch ihre Farbe [34]. Im wesentlichen waren drei Erscheinungen im Gefüge zu beobachten (Bild 3):

- a) Völlig einphasiges  $UAl_3$  (Bild 3a)
- b) Überwiegend  $UAl_3$  mit geringem Anteil von  $UAl_4$  an den Korngrenzen (Bild 3b)
- c) Überwiegend  $UAl_3$  mit  $UAl_4$ -Al-Eutektikum an den Korngrenzen (Bild 3c).

Zur Kontrolle wurde das Schmelzgut röntgenografisch untersucht. Um repräsentative Proben zu erhalten, wurde die feinste Fraktion ( $< 36 \mu m$ ) des gemahlten Produktes verwendet. Durch Goniometeraufnahmen ( $Cu K_{\alpha}$ -Strahlung) konnte eine zweite Phase (z. B.  $UAl_4$ ) nicht festgestellt werden, da der Mengenanteil zu gering war. Durch die Mikrosonde konnten an den Korngrenzen sowohl  $UAl_4$  als auch  $UAl_3$  neben Al festgestellt werden.

Um die weitere pulvermetallurgische Behandlung durchführen zu können, mußte das erschmolzene Produkt zunächst zerkleinert werden. Ziel war es, eine große Ausbeute in einem möglichst engen Korngrößenbereich zu erhalten. Die Forderung ergibt sich aus den folgenden Überlegungen:

Für das optimale Betriebsverhalten von Dispersionsbrennelementen ist es erforderlich, daß während der ganzen Betriebsdauer eine kontinuierliche Metall-Matrix vorhanden ist. Sie kann aber durch folgende zwei Vorgänge zerstört werden:

1. Die Spaltfragmente gelangen von dem Spaltstoff in die Matrix und bilden um jeden Spaltstoffpartikel eine strahlungsgeschädigte Zone (Recoilzone). Die Stärke dieser Zone beträgt z. B. in Al  $13,7 \mu m$  [35].

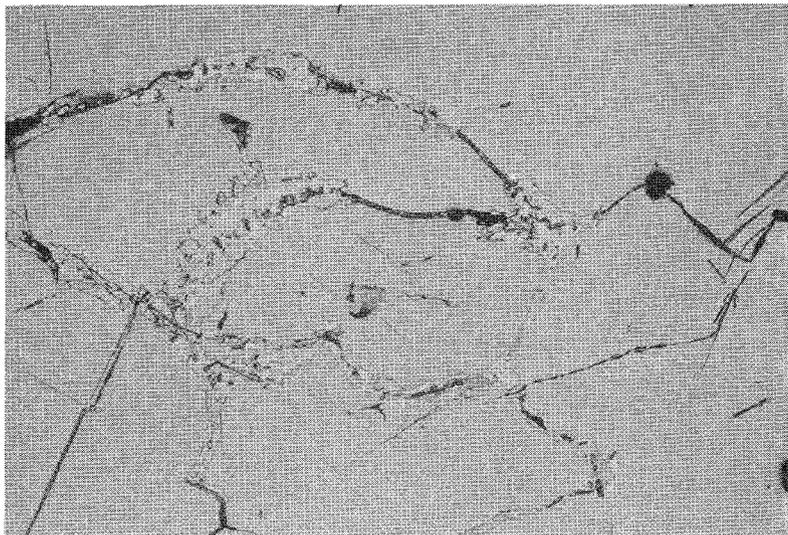
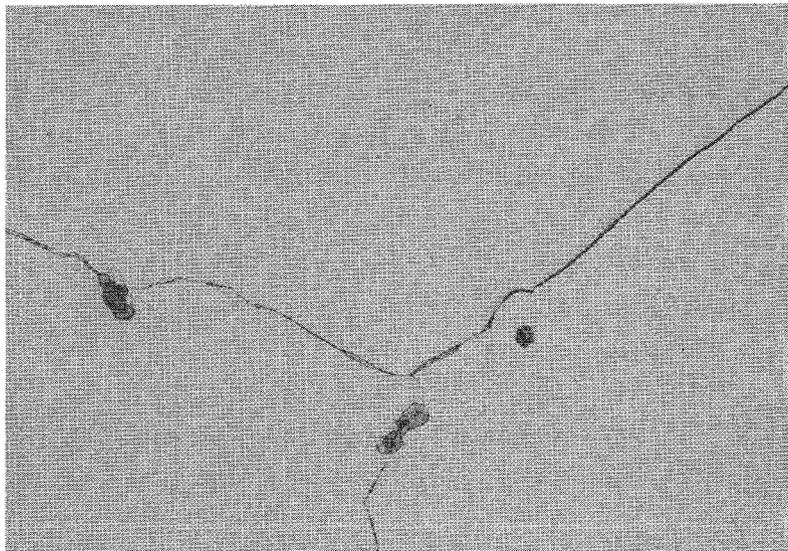
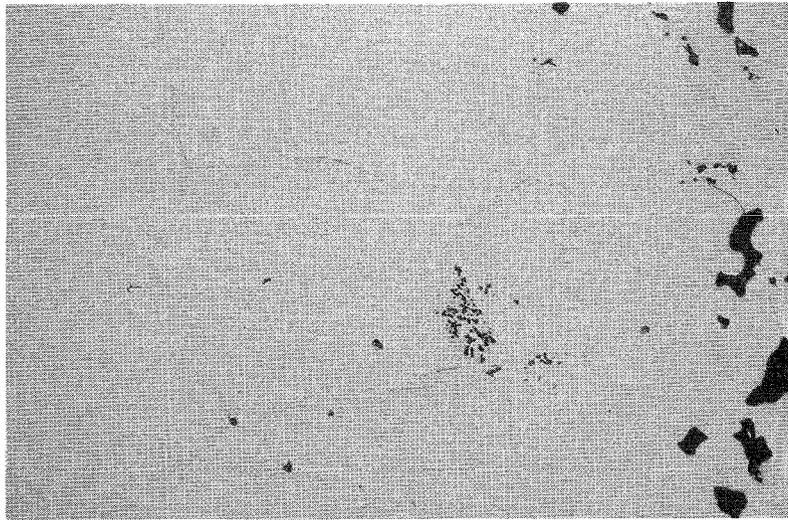


Bild 3

150 x

Gefüge von schmelzmetallurgisch hergestelltem  $UAl_3$

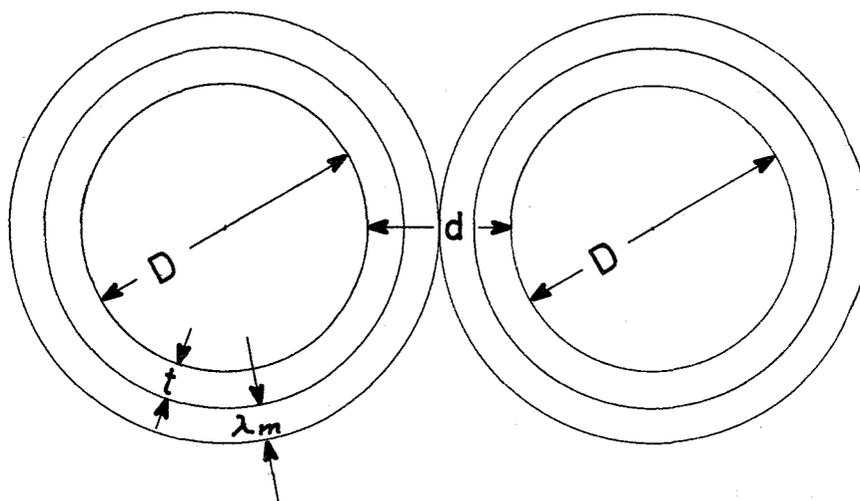
a) einphasiges  $UAl_3$  (geätzt mit 50%iger  $HNO_3$ -Lösung)

b)  $UAl_3$  mit  $UAl_4$  als Fremdphase (elektrolyt. Ätzung)

c)  $UAl_3$  mit  $UAl_4$ -Al-Eutektikum (geätzt mit 50%iger  $HNO_3$ -Lösung)

2. Eine zusätzliche Verminderung der Al-Matrix wird durch die Reaktion zwischen  $UAl_3$  und Al ( $UAl_3 + Al \rightarrow UAl_4$ ) verursacht. Die Folge ist eine Verringerung der Abstände zwischen den eingelagerten  $UAl_3$ -Teilchen.

Um der Forderung nach einer intakten Al-Matrix zu genügen, ergibt sich bei jeder Volumenkonzentration des Dispergenten unter Berücksichtigung von Recoil- und Reaktionszonen eine minimale Partikelgröße, die sich folgendermaßen berechnen läßt [36]:



Bei Annahme kugelförmiger Dispergenten ist der Abstand zwischen den Partikeln gegeben durch

$$d = \left[ \left( \frac{\pi}{3\sqrt{2} V_f} \right)^{1/3} - 1 \right] D \quad (1)$$

worin bedeuten:

- $D$  = Partikel-Durchmesser
- $d$  = Partikel-Abstand
- $V_f$  = Volumenanteil des Dispergenten
- $t$  = Dicke der Reaktionszone
- $\lambda_m$  = Dicke der Recoilzone
- $\rho$  = Dichte

Läßt man zunächst die Reaktion zu  $UAl_4$  unberücksichtigt und betrachtet man nur die Recoilzonen, so muß gelten:

$$d \geq 2 \lambda_m$$

Die Dicke der Recoilzonen in Aluminium ist bekannt ( $\lambda_m = 13,7 \mu m$ ). Mit  $V_f = 28,47 \text{ Vol.-% } UAl_3$  (50 Gew.-%  $UAl_3$ ) ergibt sich ein  $UAl_3$ -Partikeldurchmesser von  $71 \mu m$ .

Die Reaktion zwischen  $UAl_3$  und Al hat eine Verringerung der Partikelabstände zur Folge. Berücksichtigt man die Reaktions- und Recoilzonen so ergibt sich:

$$d \geq 2 \lambda_m + 2 t$$

Der Al-Anteil, der durch vollständige Reaktion verbraucht wird, läßt sich wie folgt abschätzen:

Masse eines  $UAl_3$ -Partikels:  $\frac{1}{6} \pi D^3 \rho_{UAl_3}$

Bei vollständiger Reaktion zu  $UAl_4$  ist:

Masse des verbrauchten Aluminiums:  $= \frac{1}{6} \pi D^3 \rho_{UAl_3} \cdot \frac{27}{319}$

Volumen von Aluminium:  $= \frac{1}{6} \pi D^3 \frac{\rho_{UAl_3}}{\rho_{Al}} \cdot \frac{27}{319}$

$$= 0,213 \frac{\pi}{6} D^3 = \frac{\pi}{6} \left[ (D+t)^3 - D^3 \right]$$

Da  $t \ll D$ , ergibt sich durch Linearisierung:  $t \sim 0,07 D$

Daraus errechnet sich ein kleinster Partikeldurchmesser unter Berücksichtigung von Recoil- und Reaktionszonen (bei vollständiger Reaktion) von etwa  $116 \mu m$ . Allerdings stellt dieser einen Extremfall dar, weil eine vollständige Reaktion unter den später beschriebenen Herstellungsbedingungen nicht stattfindet. Im Realfall sind etwas kleinere Partikel

durchaus zulässig. Sie haben den Vorteil bei dem Walzvorgang nicht zerstört zu werden. Daher wurde für die Herstellung von Brennelementplatten zunächst eine  $UAl_3$  Siebfraktion von 63 - 90  $\mu m$  (mittlere Partikel-Durchmesser = ca 80  $\mu m$ ) gewählt.

Die endgültige Spezifikation bezüglich der optimalen Partikelfraktionen kann nur anhand von Bestrahlungsuntersuchungen gewonnen werden. Die Herstellungstechnologie läßt aber genügend Raum, solche Änderungen ohne wesentliche Beeinträchtigung der Brennelementplattenqualität durchzuführen.

Um eine große Ausbeute innerhalb dieser relativ engen Kornklasse (63 - 90  $\mu m$ ) zu erzielen, wurde die Zerkleinerung von  $UAl_3$  in einer Scheibenschwingmühle unter verschiedenen Mahlbedingungen untersucht. Zur Vermeidung der Oxydation wurde naß gemahlen (mit Dekalin). In Tabelle II sind die Versuchsergebnisse dargestellt. Es ist zu erkennen, daß eine verhältnismäßig hohe Ausbeute nur durch die aufwendige Siebung des Mahlgutes nach möglichst kurzer Mahldauer zu erreichen ist. Der Feinanteil (< 63  $\mu m$ ) kann entweder durch Schmelzen oder durch Drucksintern erneut in den Herstellungsprozeß einbezogen werden.

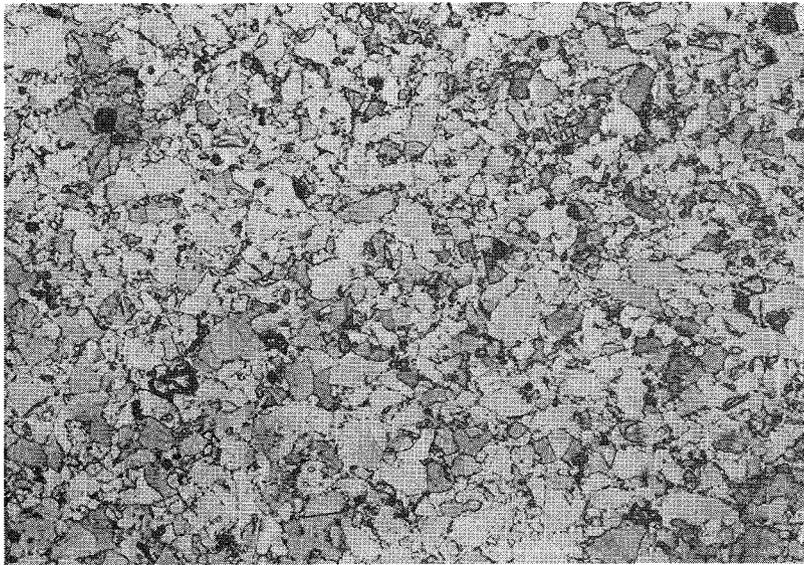
Für das Drucksintern von feinem  $UAl_3$ -Pulver (< 63  $\mu m$ ) in Graphitmatrizen ist es vorteilhaft, wegen der Kohlenstoffaufnahme, möglichst niedrige Sintertemperaturen zu wählen. Die Mindesttemperatur, bei der ein  $UAl_3$ -Preßling (Preßdruck 5  $Mp/cm^2$ , Durchmesser 8 mm, Kornklasse 36 - 63  $\mu m$ ) eine merkliche Schwindung (0,2 %) aufweist 377 wurde dilatometrisch ermittelt und beträgt etwa 960°C. Durch Drucksintern in Graphit-Matrizen bei dieser Temperatur (960°C, Preßdruck 0,19  $Mp/cm^2$ , Sinterzeit 1 min) erhält man Sinterkörper hoher Dichte (96 % T.D.). Die metallographische Untersuchung des Sinterlings (Bild 4) zeigt einen relativ porenfreien Körper mit sehr geringem Anteil von  $UAl_4$ .

Nach der Zerkleinerung des schmelzmetallurgisch hergestellten  $UAl_3$  ergibt sich eine Pulvercharakteristik, die in Tabelle III dargestellt ist. Diese Tabelle enthält auch die entsprechenden Daten des Al-Pulvers (Alcoa 101), welche die andere Komponente der Dispersion bildet.

Tabelle II

Mahlbedingungen (mit Dekalin als Schutzflüssigkeit)

Partikeldurchmesser ( $\mu\text{m}$ )	Ohne Zwischensiebungen		Mit Zwischensiebungen	
	Mahldauer: 30 sec. Einlagen: Zylinder ohne Ring, anschließend 10 sec. mit Ring.	Mahldauer: 60 sec. Einlagen: Zylinder und Ring Mahlflüssigkeit Dekalin	Mahldauer: 3x15sec. mit Ring 2x20 sec mit Ring und Zylinder 2x10 sec mit Ring und Zylinder	Mahldauer: 3x15sec. mit Ring 2x15 sec mit Ring und Zylinder 2x10 sec mit Ring und Zylinder
Häufigkeit $\sqrt{\text{Gew.-%}}$				
> 125	54,2	15,9	0,4	3,5
125 - 90	10,5	14,7	10,3	10,9
90 - 63	8,4	18,4	35,7	44,9
63 - 45	7,3	18,4	46,1	19,5
45 - 36	4,3	11,5	7,5	6,7
< 36	15,3	21,1	0,0	14,5

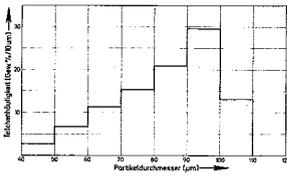
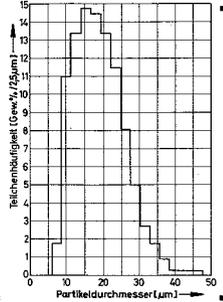
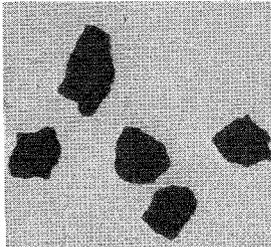
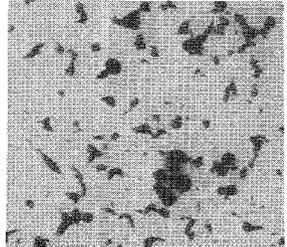


200 x

Bild 4

Gefüge eines  $UAl_3$ -Drucksinterlings (Hergestellt aus Feinstanteil)  
(Geätzt mit 50%iger  $HNO_3$ -Lösung)

Tabelle III

Chemische Zusammensetzung [Gew.-%]	UAl <sub>3</sub>	Al (Alcoa 101)
Al	25,15	99,5
U	72,43	—
O <sub>2</sub>	0,88	0,29
N <sub>2</sub>	0,0225	—
H <sub>2</sub>	0,0088	0,011
Fe	—	0,13
Si	—	0,07
Cu	—	0,01
Rückstände	1,33	—
U:Al-Verhältnis (Sollwert: 2,94)	2,88	—
UAl <sub>3</sub> -Anteil [Gew.-%] berechnet mit Hebelgesetz	93,42	—
Partikeldurchmesser [µm] (nach Siebanalyse)	63-90	18,6 (Mittelwert)
Partikelcharakteristik		
Partikelgestalt (x50)		

Der Anteil von  $UAl_4$  wurde aus der chemischen Analyse unter Anwendung des Hebelgesetzes berechnet. Dabei wurde angenommen, daß im Gefüge nur  $UAl_4$  neben  $UAl_3$  vorkommt. Der geringe Aluminium-Anteil der vorliegt, wenn  $UAl_4$  neben Al als Eutektikum erscheint, wird nicht berücksichtigt. Die sich ergebenden Werte sind Mittelwerte, die örtliche Schwankung der Phasenanteile zulassen.

### 3.2 Herstellung von $UAl_3$ -Al-Formkörpern

Es wird eine möglichst gleichmäßige Verteilung der  $UAl_3$ -Partikel in der Al-Matrix angestrebt. Naß- und Trockenmischen wurden erprobt. Für die Beurteilung der Mischgüte wurde der Verteilungsgrad  $\overline{[38]}$  ermittelt, der wie folgt definiert ist:

$$V_g = \left[ 1 - \frac{|f|}{\bar{x}_s} \right] \cdot 100 \quad \overline{[ \% ]} \quad (2)$$

mit

$$f = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_1^N (x_1 - \bar{x}_s)^2}$$

f = mittlere Abweichung

N = Gesamtzahl der Messungen

$x_1 = C_D/C_M$  = Konzentrationsverhältnis zwischen der dispergierten Phase D und der Matrix M nach einer Einzelmessung

$\bar{x}_s$  = Nominalwert des Konzentrationsverhältnisses der Komponenten

Das tatsächliche Verhältnis der Komponenten ( $x_1$ ) wurde durch chemische Analyse von jeweils 5 Proben (0,5 g) ermittelt. Damit wird der so ermittelte Verteilungsgrad von der eingewogenen Menge der Proben abhängig. Der erzielte Verteilungsgrad ist in Bild 5 dargestellt. Es ist ersichtlich, daß beim Trockenmischen eine ausreichende Homogenität der Mischung schon nach kurzer Mischdauer (3 h) erzielt wird. Dagegen tritt beim Naßmischen in Trichloräthylen mit zunehmender Mischdauer eine Segregation der Komponenten auf. Dies ist auf die Unterschiede in der Dichte und der Partikelgröße der Komponenten zurückzuführen und drückt sich in einem negativen Verteilungsgrad aus, weil die

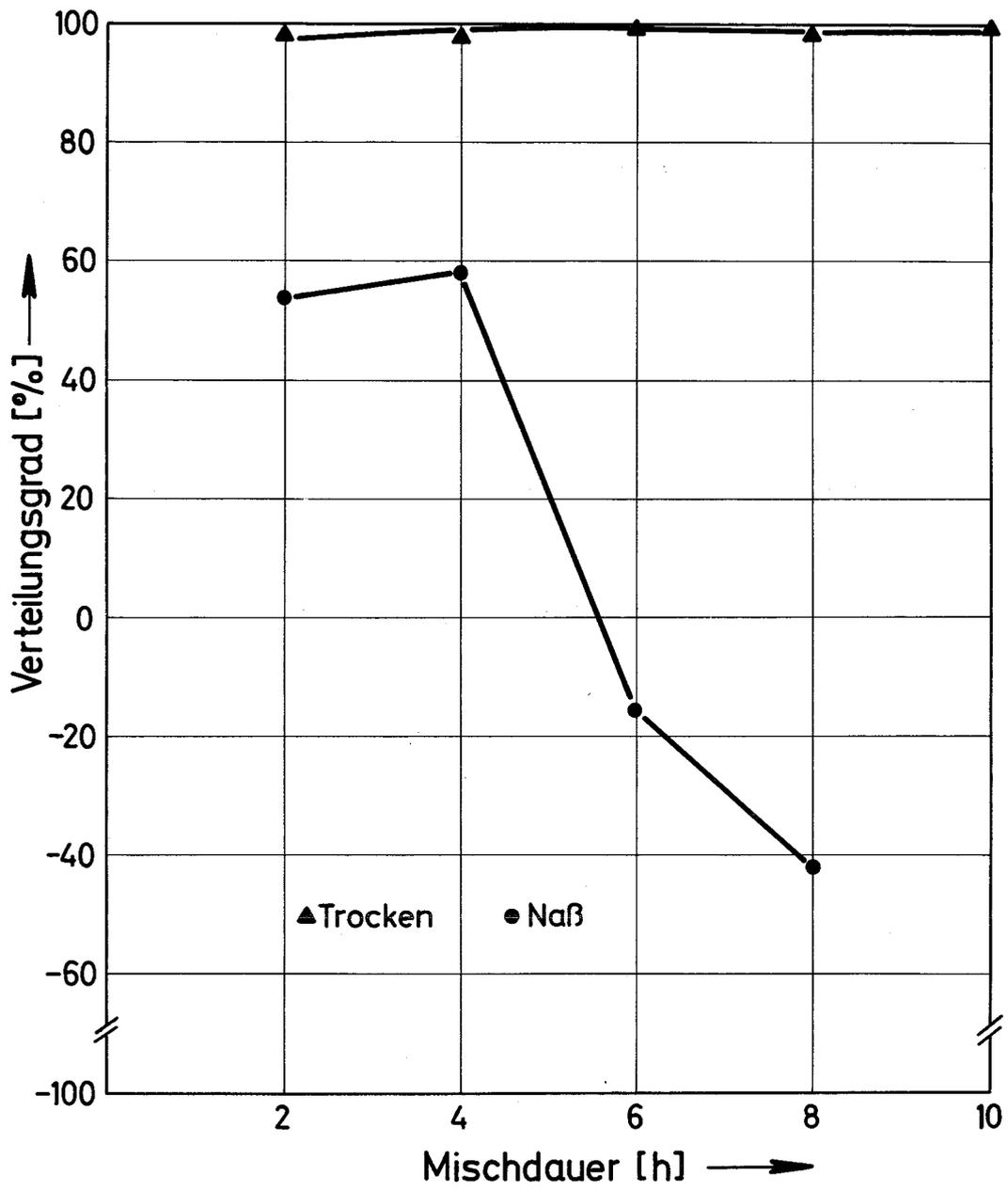


Bild 5

Verteilungsgrad von  $UAl_3$  - Al - Pulvermischungen

mittlere Abweichung größer wird als die nominale Zusammensetzung. Eine Verbesserung des Verteilungsgrades wäre z. B. durch Anpassung der Teilchengröße der Komponenten für gleiche Sinkgeschwindigkeiten zu erreichen. Da die  $UAl_3$ -Partikelgröße aufgrund der Recoil- und Reaktionszonen bereits festliegt (63 - 90  $\mu m$ ), wäre eine Anpassung nur durch Erhöhung der Aluminium-Partikelgröße (150  $\mu m$ ) möglich. Diese Al-Partikelgröße würde sowohl die Kaltverdichtung als auch die Brennelementherstellung durch warmwalzen nachteilig beeinflussen. Da durch das Trockenmischen eine befriedigende Homogenität erzielt wird, konnte auf Naßmischen verzichtet werden.

Das Verdichtungsverhalten einer  $UAl_3$ -Al-Dispersion (50 Gew.-% = 28,4 Vol.-%  $UAl_3$ ) wurde an zylindrischen Preßlingen (10 mm  $\varnothing$ ) und im Hinblick auf die Herstellung von Brennelementplatten nach der Bilderrahmentchnik auch an quaderförmigen Preßlingen (40 x 30 x 2,5 mm) untersucht. Als Gleitmittel wurde eine gesättigte Lösung von Stearinsäure in Petroläther verwendet. Die Dichte dieser Formkörper in Abhängigkeit vom Preßdruck zeigt Bild 6. Es ist ersichtlich, daß die durch Kaltpressen erzielte Verdichtung ausreicht, um die Formkörper ohne Sintern mit der Bilderrahmentchnik zu Al-umhüllten Platten zu verarbeiten.

Ferner zeigen quaderförmige Preßlinge ein günstigeres Verdichtungsverhalten als zylindrische. Der Grund dafür liegt in den geometrischen Abmessungen. Eine starke Veränderung der Homogenität der Dispersion durch den Preßvorgang konnte dabei nicht festgestellt werden (Bild 7).

Die Erhöhung des Dispergenten-Anteiles in der Al-Matrix ist höchstens bis zu der  $UAl_3$ -Konzentration möglich, bei welcher ein Matrixwechsel auftritt. Dieser hängt von der Partikelgröße und -gestalt der Ausgangspulver ab. Zur Feststellung des Matrixwechsels wurde die Preßlingsdichte als Funktion der  $UAl_3$ -Volumenkonzentration bei konstantem Preßdruck (5  $Mp/cm^2$ ) gemessen (Bild 8). Die Unstetigkeit im Kurvenverlauf bei etwa 40 Vol.-%  $UAl_3$  deutet auf den Übergang von einer Al- zu einer  $UAl_3$ -Matrix hin.

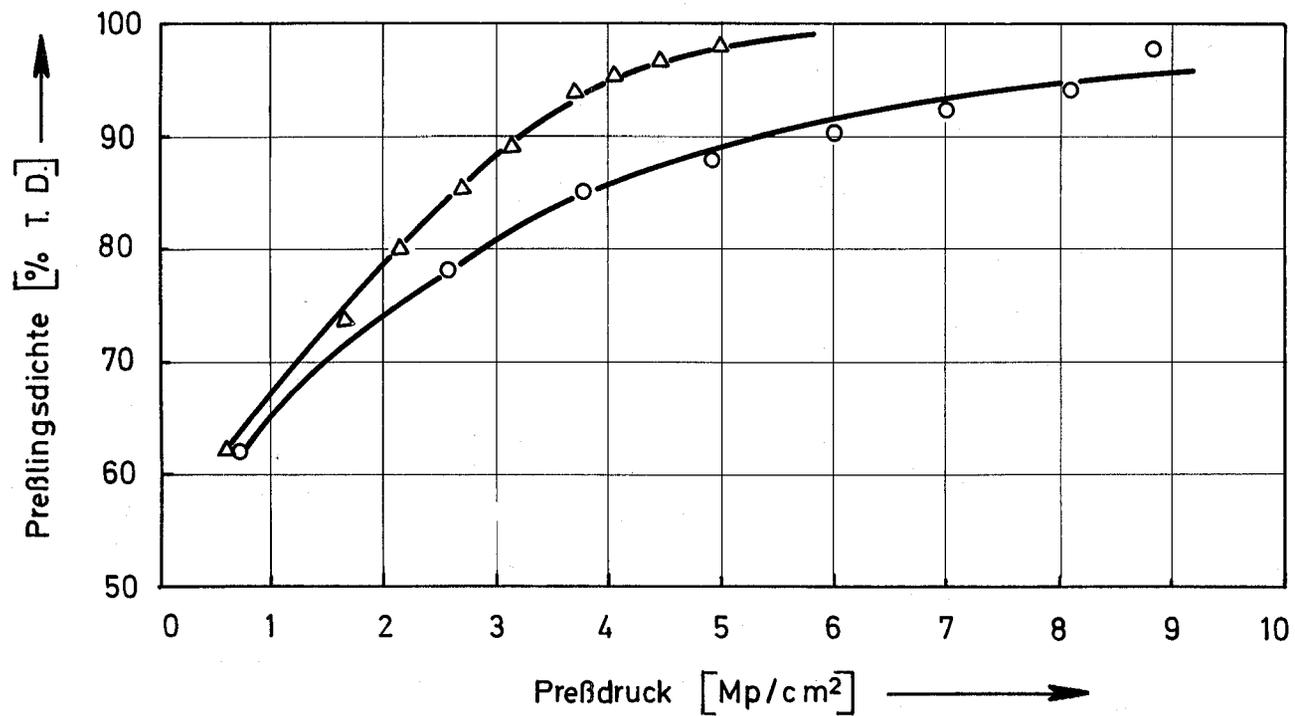
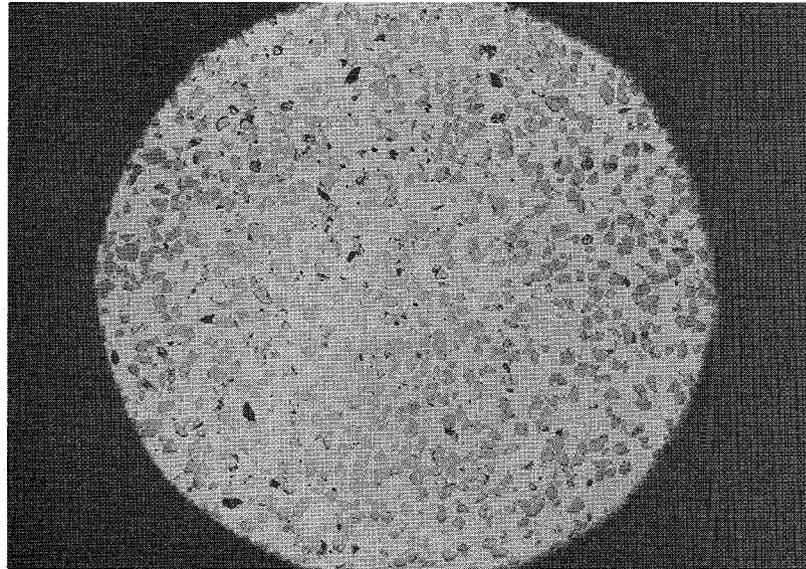


Bild 6 Verdichtungsverhalten einer 28,4 Vol.-%  $UAl_3$ -Al-Dispersion  
 ○ zylinderförmige Preßlinge H:D = 1  
 △ quaderförmige Preßlinge 30 x 40 x 2,5



23 x

Bild 7

Gefüge einer  $\text{UAl}_3$  - Al - Dispersion (28,4 Vol.-%  $\text{UAl}_3$ ) ungeätzt

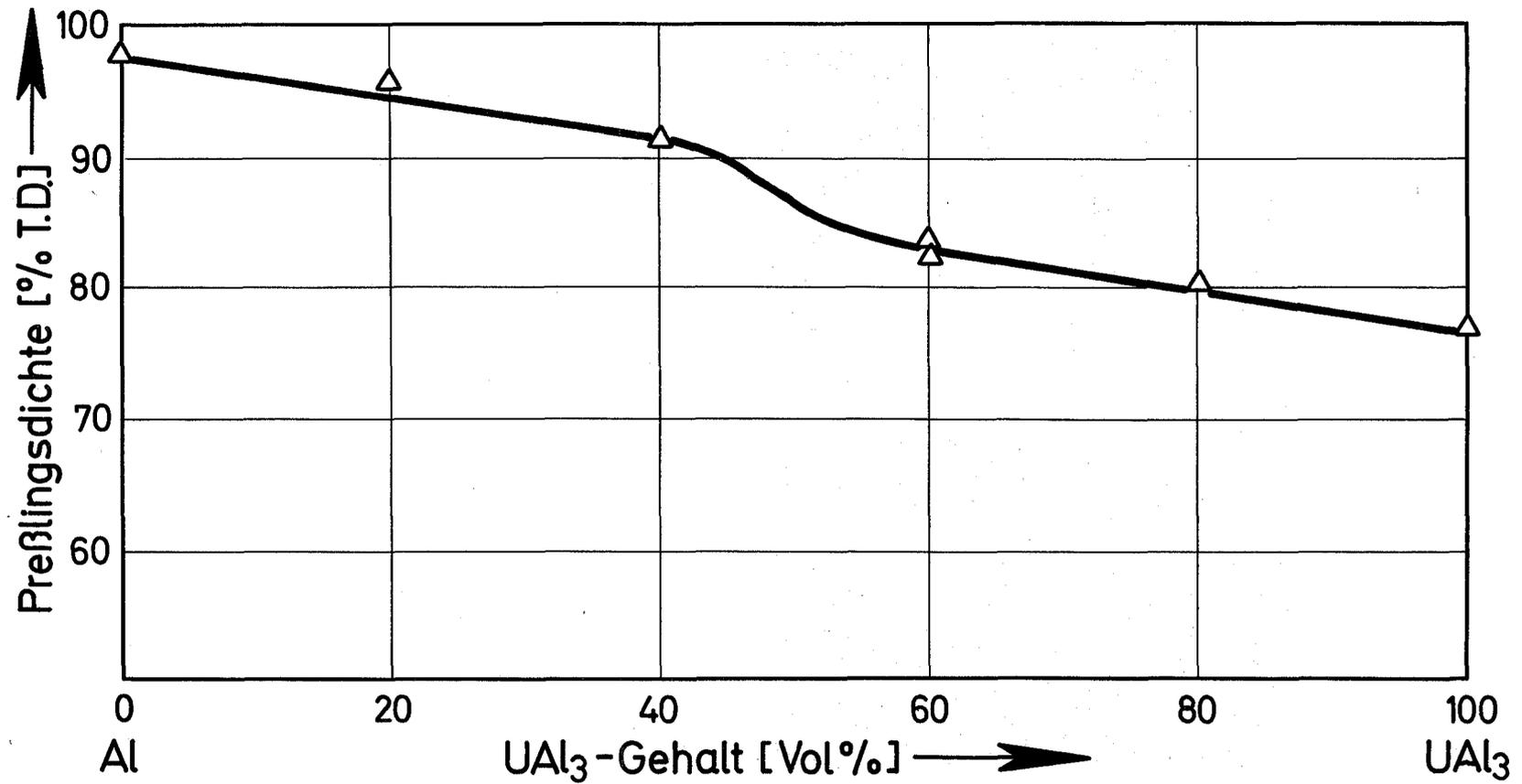


Bild 8 Prellingsdichte als Funktion der UAl<sub>3</sub>-Konzentration (Gemessen an zylindrischen Preßlingen mit  $H/D = 1$  und konstantem Preßdruck von  $5 \text{ Mp/cm}^2$ )

### 3.3 Herstellung von $UAl_3$ -Al-Bestrahlungstestplatten

Für die Bestrahlungsversuche sind folgende Plattenabmessungen vorgesehen:

Plattendimensionen: 220 x 40 x 1,3 (mm)

Brennstoffdimensionen: 200 x 30 x 0,5 (mm)

Der  $UAl_3$ -Anteil soll zunächst 50 Gew.-% (= 28,47 Vol.-%) betragen. Als Hüllwerkstoff ist reines Aluminium vorgesehen. Erwogen wird auch die Anwendung von AlMg2 als Hüllmaterial wegen seiner höheren Festigkeit und seines günstigeren Korrosionsverhaltens. Deshalb wurden Brennelementplatten sowohl mit Al als auch mit AlMg2 als Hülle hergestellt. Eine gute Bindung zwischen Brennstoff und Hülle kommt bei AlMg2 nur dann zustande, wenn man Al-plattierte (5 %) Bleche verwendet. In jeder anderen Hinsicht unterscheiden sich die Herstellungsverfahren nur unwesentlich. Sie sind in Bild 9 dargestellt.

Die hergestellten Brennelementplatten wurden mehreren Prüfungen unterworfen. Dies ist notwendig, um einerseits sicherzustellen, daß sie für Bestrahlungsversuche geeignet sind und andererseits Vergleichsdaten für die Untersuchungen nach Bestrahlung zu gewinnen. Im einzelnen wurden folgende Untersuchungen durchgeführt [39].

#### a) Urangehalt

Der gesamte Urangehalt im Preßling, der durch die Einwaage der Komponenten im Mischprozeß ist, wurde durch  $\gamma$ -Zählung mit Hilfe eines Spektrometers mit Szintillationszähler (Telefunken) kontrolliert. Gemessen wurde die Zeit für  $10^6$  Impulse im gesamten Energiebereich. Eine Abweichung von  $\pm 1$  % des Mittelwertes in einer Preßlingsserie wurde toleriert.

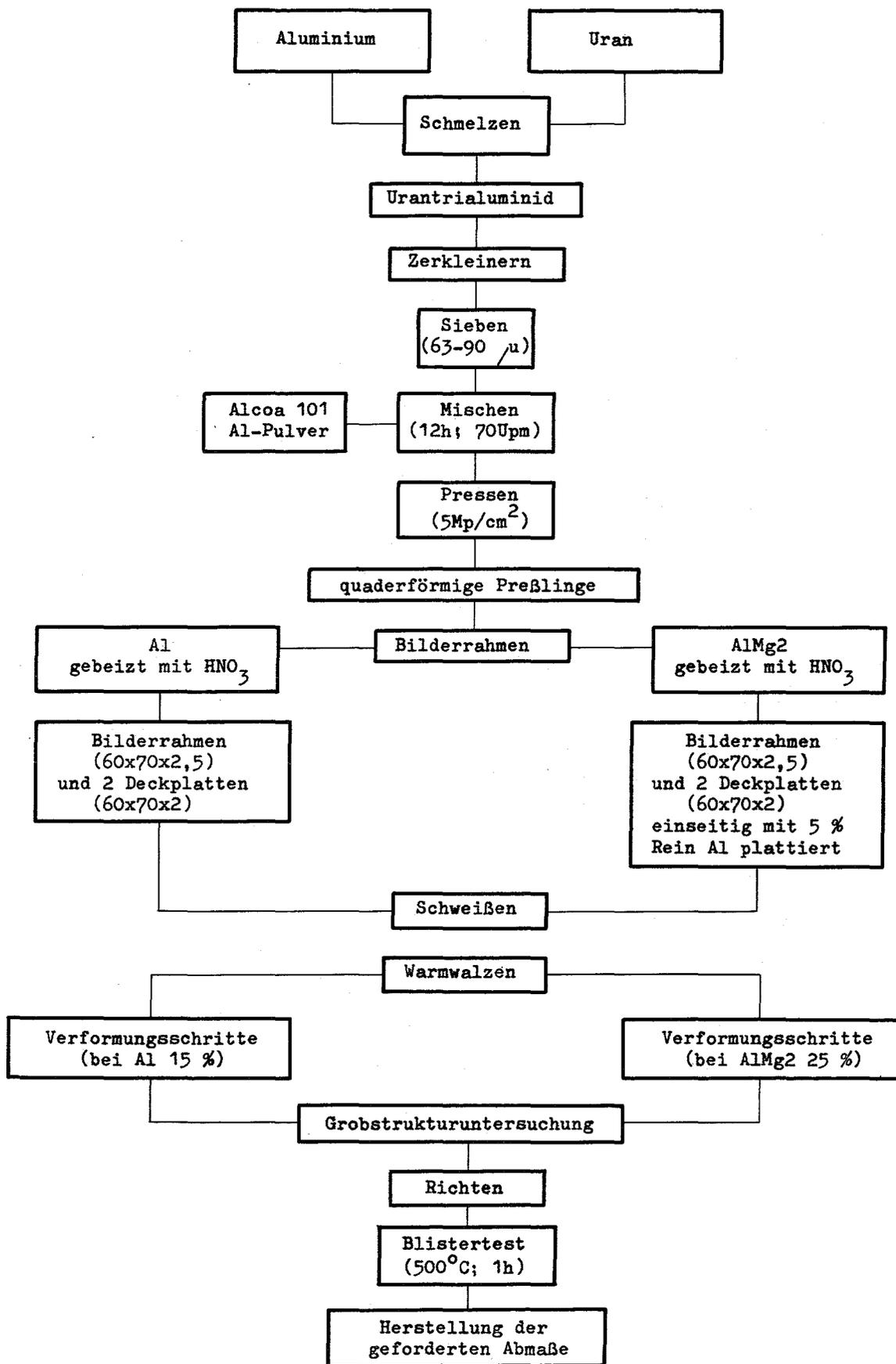


Bild 9 Schema der Brennelementherstellung

b) Blasentest (Blister-Test)

Die Bindung zwischen Brennstoff und Hülle wurde durch eine Glühung an Luft bei 500°C (1 h) überprüft. Bindungsdefekte lassen sich durch Aufbaulen der Hülle visuell erkennen. Solche Platten wurden als ungeeignet aussortiert.

c) Röntgengrobstrukturuntersuchung

Durch diese Untersuchung wurden zunächst Lage und Dimensionen des Brennstoffes in der Brennelementplatte festgestellt. Weiter wurde durch die photometrische Auswertung der Röntgenaufnahmen (Bild 10) die Homogenität der Uranbelegung kontrolliert. Spaltstoffagglomeration bzw. Enddefekte wie z. B. Brennstoffverdickung (dog-boning) können zu erhöhter lokaler Wärmeerzeugung führen und durch Überhitzung (hot spots) Brennelementschäden verursachen. Die Spezifikation bezüglich der Uranverteilung stellt naturgemäß einen Kompromiß zwischen der Reaktorsicherheit und den Herstellungsgegebenheiten dar. In Anlehnung an andere Bestrahlungsversuche [40, 41, 19] von Dispersionsbrennelementen wie z. B.  $U_3O_8$ -Al wurde eine Urangelaltsschwankung von  $\pm 20\%$  innerhalb eines Kreises von 2 mm Durchmesser als zulässig angesehen. Dies bedeutet bei einer Röntgenrohrensinnung von 60 kV einen Schwärzungsunterschied von etwa  $\pm 25\%$  [39].

Um eine vergleichbare photometrische Auswertung der Röntgenfilme zu gewährleisten, wurden sämtliche Röntgengrobstrukturaufnahmen unter stets gleichen Bedingungen durchgeführt:

Röhrensinnung:	60 kV
Röhrenstrom	2,3 mA
Belichtungszeit	1,5 min
Entwicklungszeit	3,5 min
Entwicklertemperatur	18°C
Mittlere Schwärzung	1

Aus Bild 10 ist zu erkennen, daß die hergestellten Brennelementplatten den geforderten Toleranzen entsprechen.

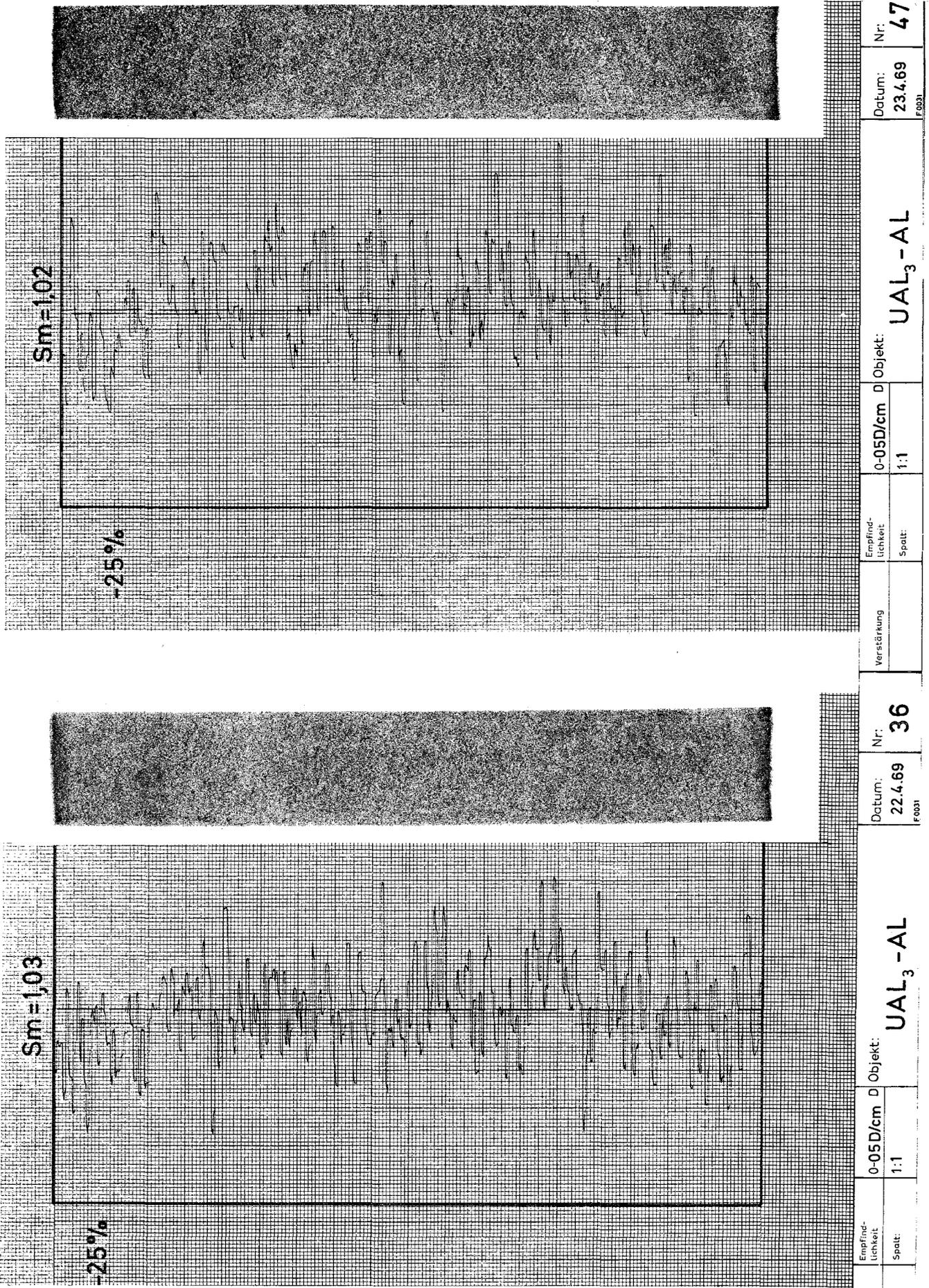


Bild 10 Röntgengrobstrukturaufnahmen und Schwärzungskurven von Al-umhüllter Brennelementplatten  
( $UAl_3$ -Gehalt in der Dispersion 50 Gew.-% = 28,47 Vol.-%)

#### d) Metallographische Untersuchung

Einige Brennelementplatten wurden auch metallographisch sowohl in Walzrichtung als auch senkrecht dazu untersucht (Bild 11). In Übereinstimmung mit der Röntgengrobstrukturuntersuchung ist auch hier eine geringe Verdickung des Brennstoffes an den Enden zu erkennen.

#### e) Dimensionskontrolle

Für den Einbau der Brennelementplatten in die Bestrahlungsvorrichtung ist es notwendig, daß ihre Dimensionen innerhalb enger Toleranzen liegen. Folgende Dimensionen sind für die Brennelementplatten vorgesehen:

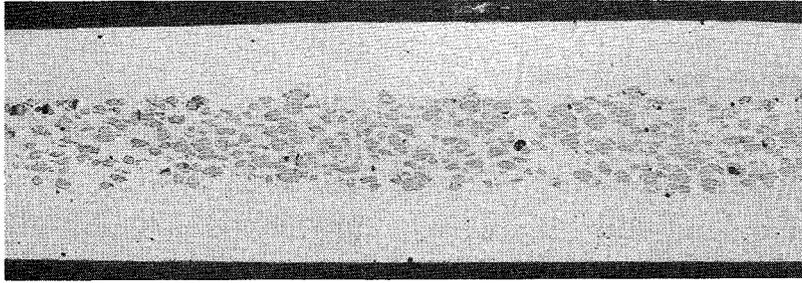
Länge:        220,0 ± 0,1    mm  
Breite:        40,0 ± 0,1    mm  
Dicke:        1,30 ± 0,050 mm

Die Dimensionskontrolle wurde auf einer Meßbank mit registrierender Einrichtung durchgeführt. Bild 12 zeigt, daß z. B. die Plattendicke innerhalb der vorgesehenen Grenze liegt.

Abschließend sei noch bemerkt, daß die geschilderten Verfahren für die Herstellung von Brennelementplatten mit höchstangereichertem Uran (93 %  $U_{235}$ ) angewendet werden können. Bestrahlungsversuche an solchen Platten werden zur Zeit im FR 2 durchgeführt.

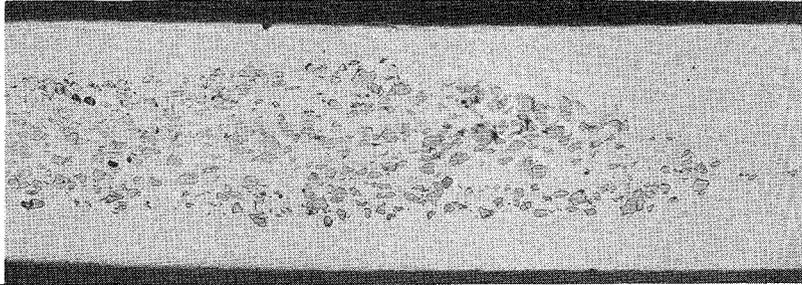
#### 4. Untersuchung der Reaktion zwischen $UAl_3$ und Al

Abgesehen von den geringen Löslichkeiten zwischen den Komponenten  $UAl_3$  und Al tritt zwischen diesen eine Reaktion auf, die zur Bildung von  $UAl_{4+x}$  führt. In dieser Hinsicht ist die  $UAl_3$ -Al-Dispersion instabil. Der Ablauf dieser Reaktion ist für die Technologie im Hinblick auf die Steuerung des Warmwalzvorganges von Bedeutung. Die Kinetik dieser Reaktion unter thermischer Bedingung ist außerdem Voraussetzung für



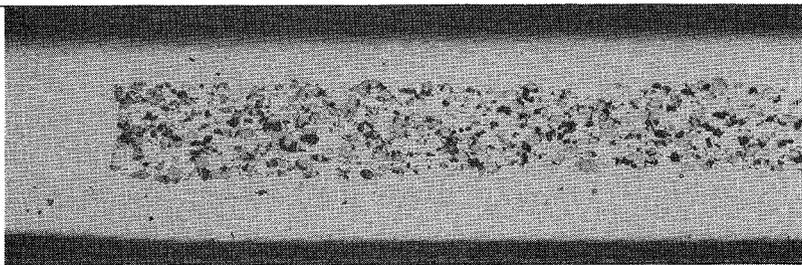
a

quer



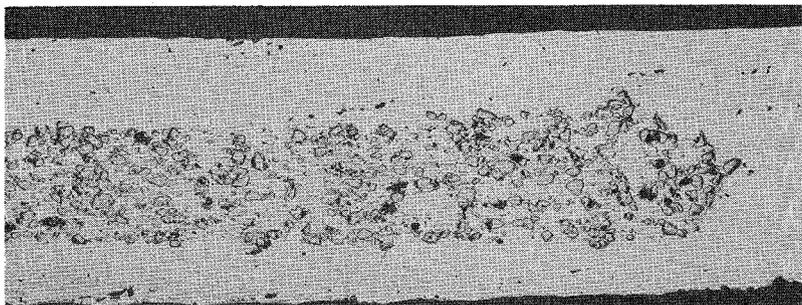
b

längs



c

quer



d

längs

25 x

Bild 11 .

Gefüge von warmgewalzten Brennelementplatten (ungeätzt)  
a) und b) mit Al-Hülle, c) und d) mit AlMg<sub>2</sub>-Hülle

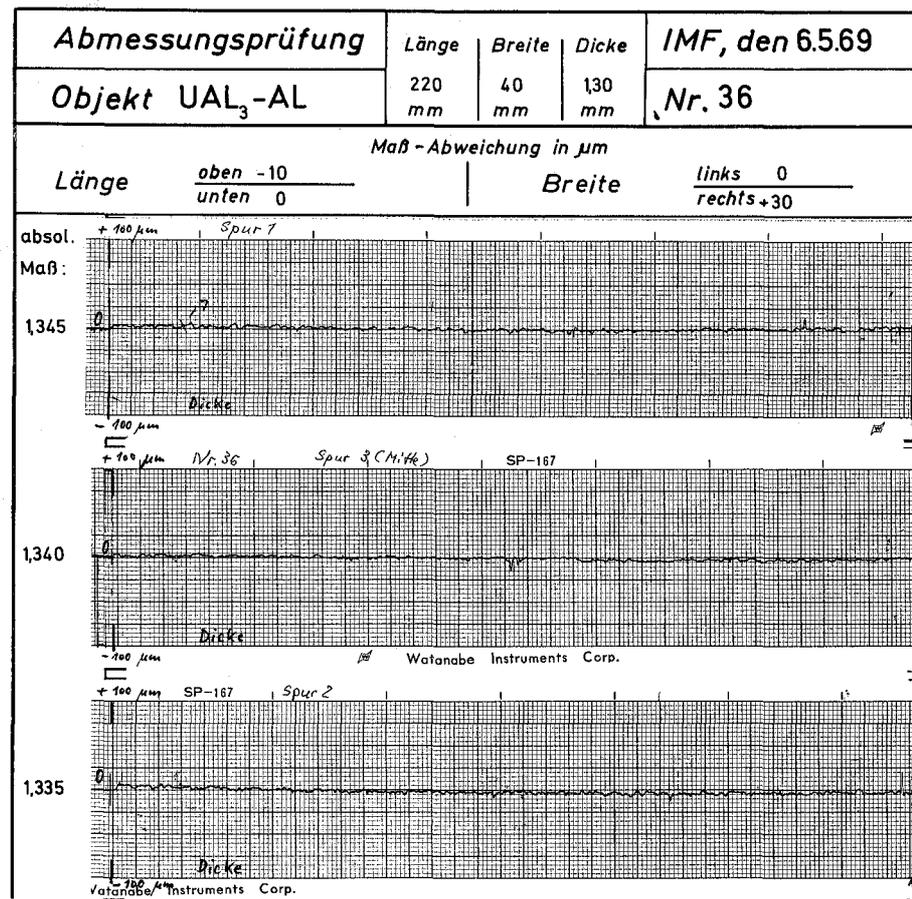
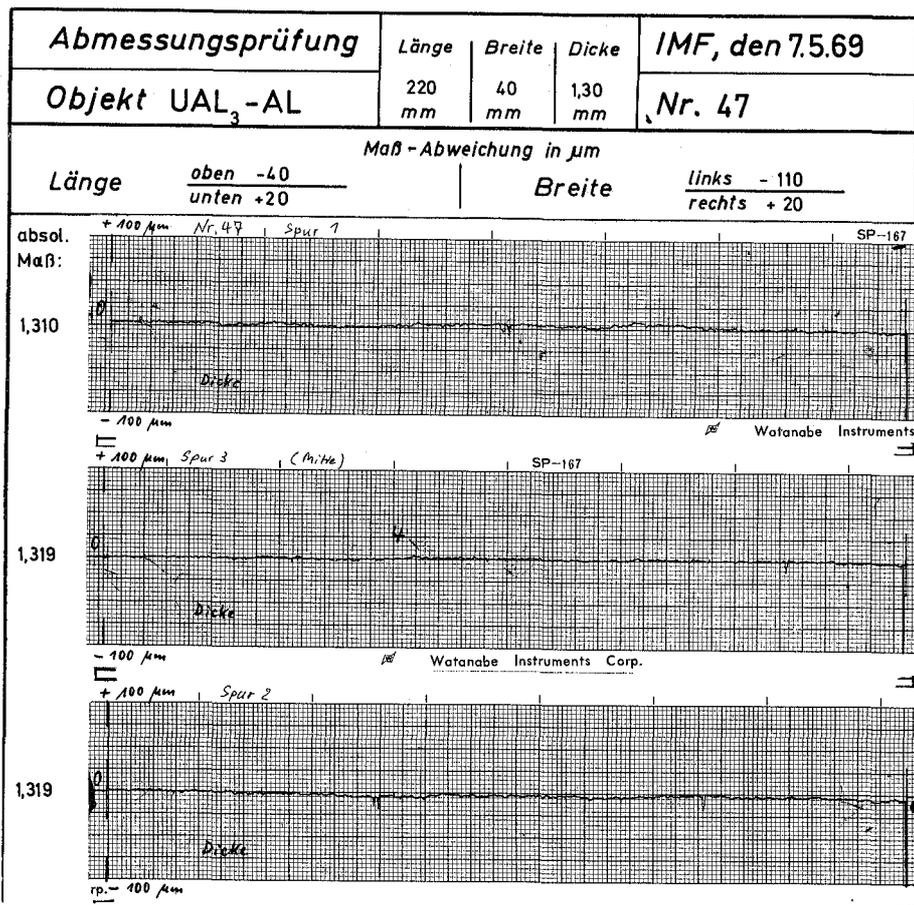


Bild 12 Abmessungsprüfung der Al-umhüllten Brennelementplatten

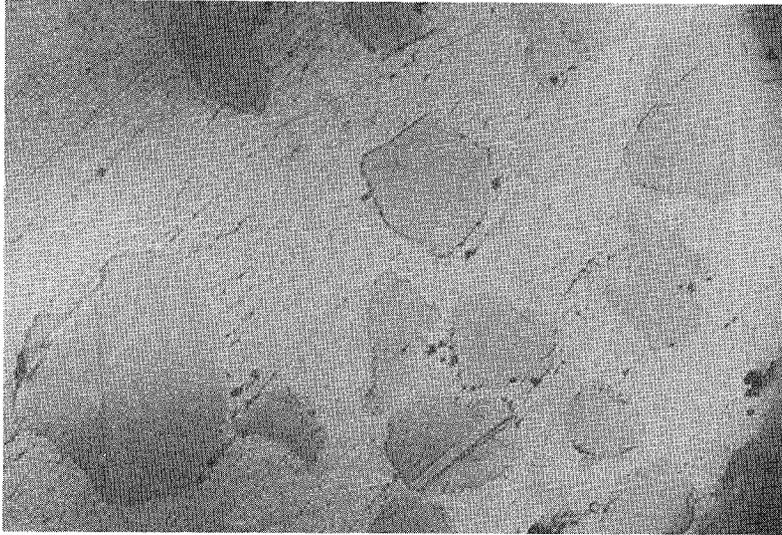
die Abschätzung des Einflusses der Bestrahlung. Unter Bestrahlung dürfte die Reaktion schon bei tieferen Temperaturen mit erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen.

In diesem Abschnitt wird die Kinetik der Festkörperreaktion zwischen  $UAl_3$  und Al sowohl qualitativ als auch quantitativ behandelt.

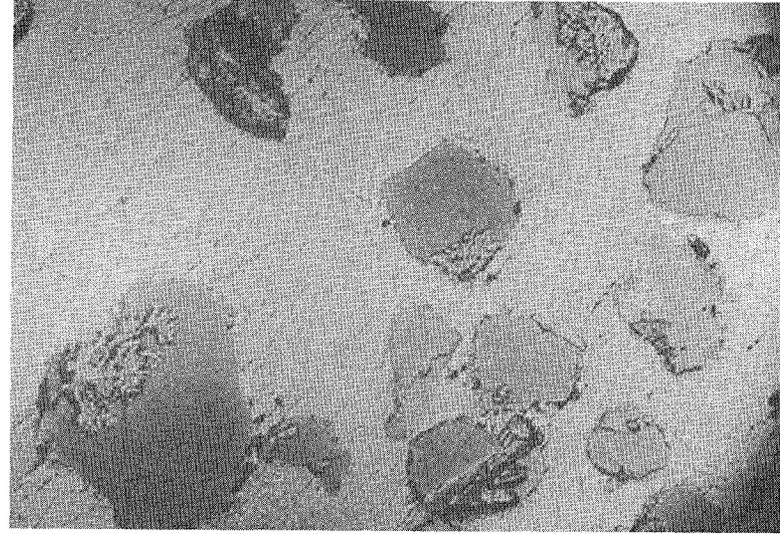
#### 4.1 Qualitative Untersuchungen

Um die Gefügestruktur in den Brennelementplatten weitgehend zu simulieren, wurden die folgenden Untersuchungen an  $UAl_3$ -Al-Preßlingen (50 Gew.-% = 28,42 Vol.-%  $UAl_3$ , Rest Al, Kornklasse von  $UAl_3$  63-90  $\mu$ m) durchgeführt. Die  $UAl_3$  Partikel waren daher stets von den im Überschuß vorhandenen Aluminium umgeben. Für die qualitativen Untersuchungen wurde die Heiztischmikroskopie angewandt. Der optische Kontrast zwischen  $UAl_3$ ,  $UAl_4$  und Al ist ausreichend, um auftretende Veränderungen an den Phasengrenzflächen festzustellen. Die Untersuchung wurde im Vakuum ( $< 10^{-4}$  Torr) durchgeführt. Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines Thermoelementes (Pt-PtRh), welches direkten Kontakt zur Probe hatte. Die Bilderserie Nr. 13a-d zeigt den Reaktionsverlauf. Mit der verwendeten Partikelgröße treten bei etwa 400°C, nach einer gewissen Inkubationszeit, die ersten optisch feststellbaren Reaktionsprodukte auf. Bei dieser Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch gering, so daß eine Erhöhung der Temperatur erforderlich wurde, um den weiteren Verlauf in angemessener Zeit zu beobachten. Bei 500°C ist die Reaktion bei feinen Partikeln sehr weit fortgeschritten, während bei den groben die ersten Reaktionsanzeichen auftreten. Aus der Bildserie ist auch ersichtlich, daß die Reaktion an bestimmten bevorzugten Stellen beginnt und von dort bis zur vollständigen Reaktion fortschreitet. Das bei Pulverreaktionen übliche Auftreten einer geschlossenen Reaktionszone wurde in diesem Falle nicht festgestellt. Die Reaktion wird durch die freiwerdende Wärme beschleunigt. Wird vorausgesetzt, daß die entstehende Wärme (6 kcal/Mol) nicht durch die Al-Matrix abgeführt wird und legt man für  $UAl_{4+x}$  eine molare spezifische Wärme von 30 cal/Mol·grad zugrunde, dann würde in der unmittelbaren Umgebung der  $UAl_3$ -Partikel

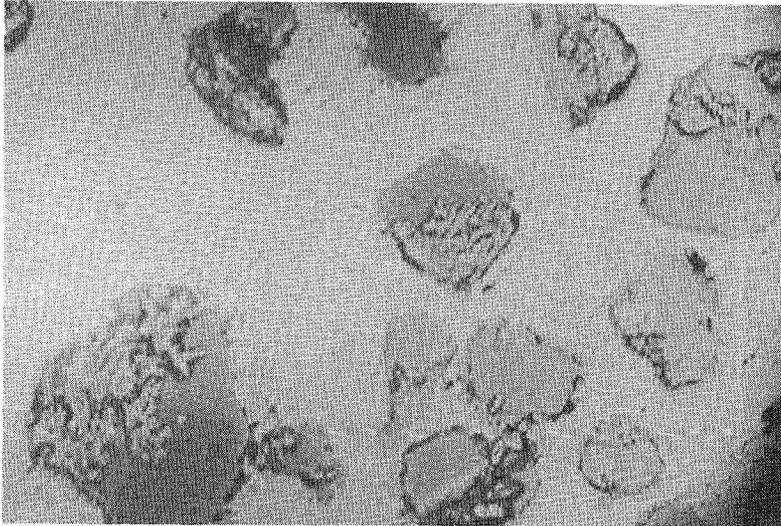
a



b



c



d

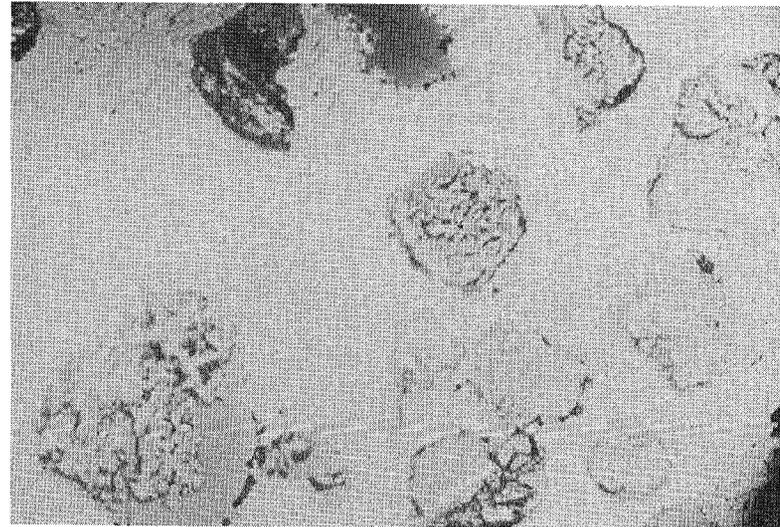


Bild 13 Heiztischuntersuchungen an einer 20 Vol.-%  $UAl_3$  - Al - Dispersion

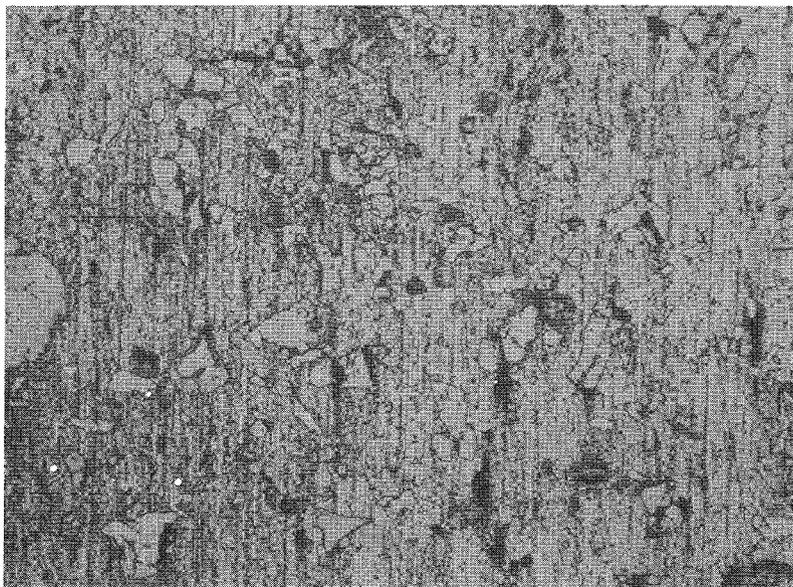
a) Raumtemperatur, b)  $410^{\circ}C$ , c)  $500^{\circ}C$ , d)  $520^{\circ}C$

eine Temperaturerhöhung von  $200^{\circ}\text{C}$  auftreten. Bei Heitztischversuchen sind Temperaturerhöhungen bei Reaktionsbeginn von etwa  $30^{\circ}\text{C}$  gemessen worden [23].

Anschließend wurde das Reaktionsprodukt auch metallographisch untersucht. Die verschiedenen Aluminide unterscheiden sich nach einer elektrolytischen Ätzung durch ihre Farbe voneinander [34]. Das Reaktionsprodukt ist im Bild 14 als blaue-blaugraue Phase zu erkennen. Die Untersuchung mit der Mikrosonde (Bild 15) bestätigte den metallographischen Befund.

Bei der Herstellung von  $\text{UAl}_3$ -Al-Dispersionen auf dem Schmelzwege (durch Abschrecken erhält man die  $\text{UAl}_3$ -Phase metastabil neben Al) kann die Reaktion zu  $\text{UAl}_{4+x}$  durch ternäre Zusätze (Si, Sn, Pd, Zr, Ge) unterdrückt werden [24, 26]. Ob diese stabilisierende Wirkung auch bei pulvermetallurgisch hergestellten  $\text{UAl}_3$ -Al-Dispersionen auftritt wurde ebenfalls mit der Heitztischmikroskopie untersucht. Dazu wurde die  $\text{UAl}_3$ -Phase, wie bereits beschrieben, mit einem Zusatz von 3 Gew.-% Si schmelzmetallurgisch hergestellt, zerkleinert und durch Zugabe von Al-Pulver (80 Vol.-%) zu einer Dispersion verarbeitet.

Aus Bild 16 geht hervor, daß durch die Anwesenheit von Silizium, die  $\text{UAl}_3$ -Phase selbst bis zum Schmelzpunkt von Aluminium stabil bleibt. Von den anderen aufgezählten ternären Zusätzen ist eine ähnliche Wirkung zu erwarten. Allerdings wird der Einsatz von stabilisiertem  $\text{UAl}_3$  in pulvermetallurgisch hergestellten Brennelementplatten zur Zeit nicht erwogen, da die Beimengungen die chemische Wiederaufbereitung erschweren [19]. Hinzu kommt, daß die Bildung der  $\text{UAl}_4$ -Phase zu einem günstigen Bestrahlungsverhalten führt, weil in ihrem Defektgitter die Spaltfragmente mindestens teilweise aufgenommen werden [14].



200 x

Bild 14

Metallographische Untersuchung des Reaktionsproduktes  
(elektrolyt. geätzt)

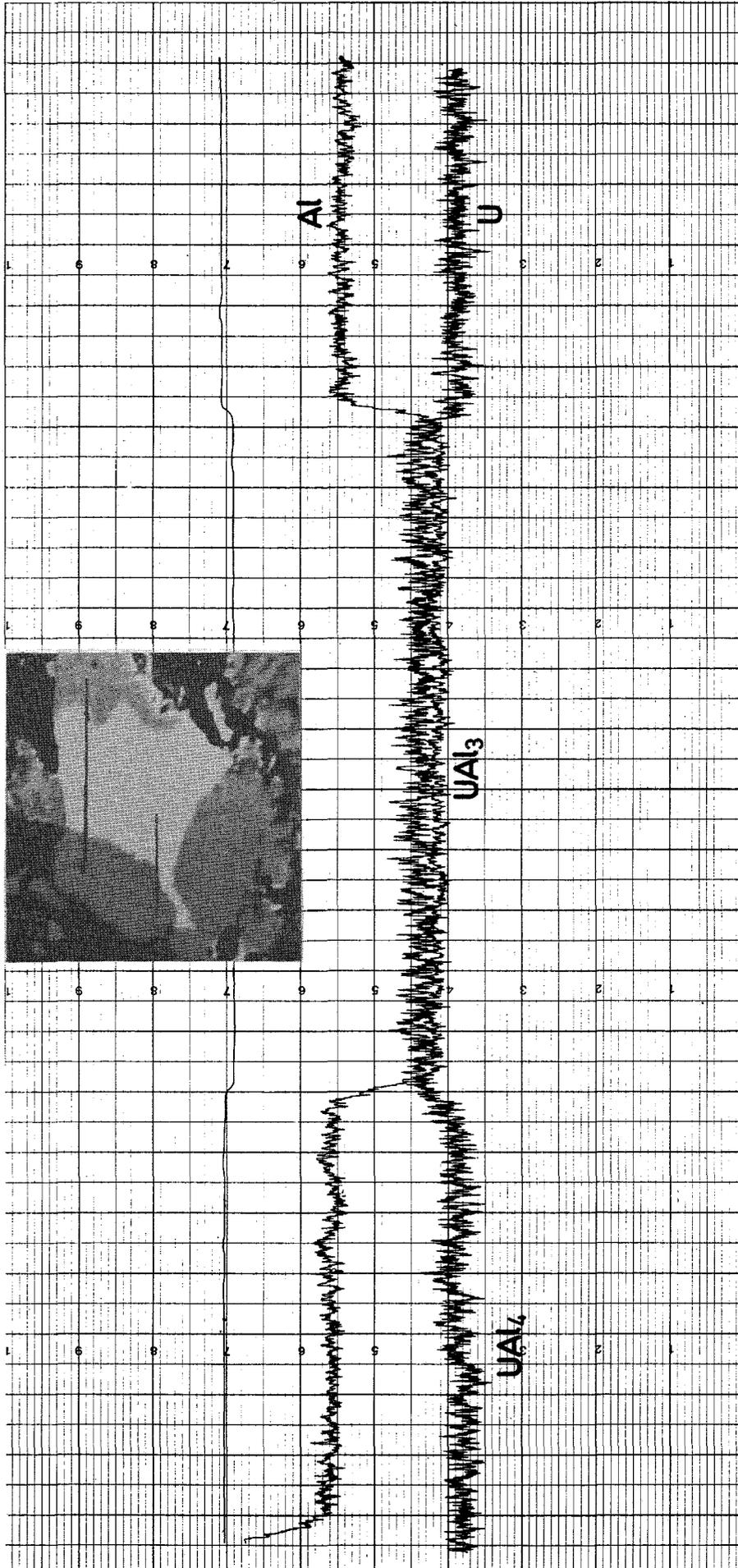
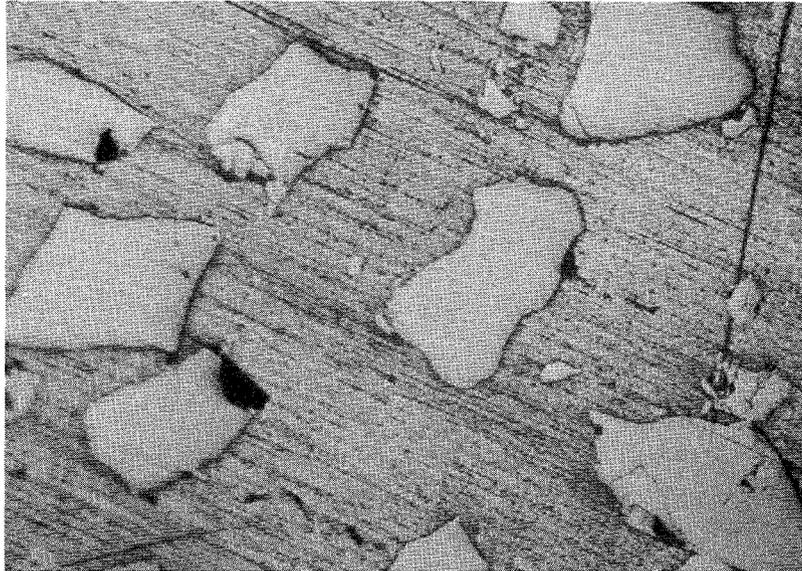
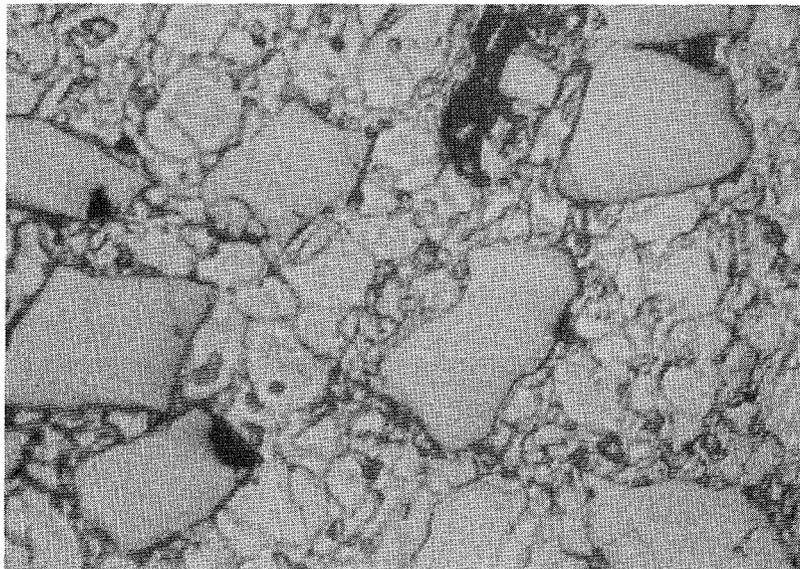


Bild 15 Untersuchung des Reaktionsproduktes mit der Mikrosonde



a)



b)

200 x

Bild 16

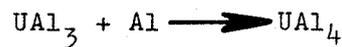
Heiztischuntersuchung einer  $UA_{13}$  - Al - Dispersion mit 3 Gew.-% Si

a) Raumtemperatur      b)  $660^{\circ}C$

#### 4.2 Quantitative Untersuchungen

Die quantitativen Untersuchungen wurden zuerst mit einem Dilatometer an hochverdichteten (98 % T.D.) zylindrischen Preßlingen (50 Gew.-%  $UAl_3$ , Kornklasse 63 - 90  $\mu m$ ) durchgeführt. Zur Ermittlung des Umsatzes als Funktion der Zeit wurde die Volumen- bzw. Längenänderung, die als Folge der Reaktion eintritt, bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Eine theoretische Abschätzung dieser Volumenänderung läßt sich folgendermaßen vornehmen:

Unter Zugrundelegung der Reaktionsgleichung



ist die Volumenänderung ( $\Delta V$ ) die Differenz der Volumina des Reaktionsproduktes und der Reaktionspartner.

$$\Delta V = \frac{346}{\rho_{UAl_4}} - \left[ \frac{319}{\rho_{UAl_3}} + \frac{27}{\rho_{Al}} \right] \quad [cm^3/mol] \quad (3)$$

Die prozentuale Volumenzunahme bezogen auf die Anfangsvolumina der Reaktionspartner ergibt sich aus Gleichung (3).

$$\frac{\Delta V}{V_A} = \left( \frac{\frac{346}{\rho_{UAl_4}} - \left[ \frac{319}{\rho_{UAl_3}} + \frac{27}{\rho_{Al}} \right]}{\left[ \frac{319}{\rho_{UAl_3}} + \frac{27}{\rho_{Al}} \right]} \right) \times 100 \quad [\%] \quad (4)$$

Die in der Literatur angegebenen Dichtewerte der  $UAl_4$ -Phase sind sehr verschieden [8, 9]. Dieses scheint durch die Anwesenheit von  $UAl_3$  bzw. Al als Fremdphasen bedingt zu sein. Die Herstellung von einphasigem  $UAl_4$  ist wegen der niedrigen peritektischen Umsetzungstemperatur (730°C) schwierig. Setzt man in Gleichung (4) die nachfolgenden Dichtewerte ein:

$$\rho_{\text{UAl}_4} = 5,8 \text{ g/cm}^3$$

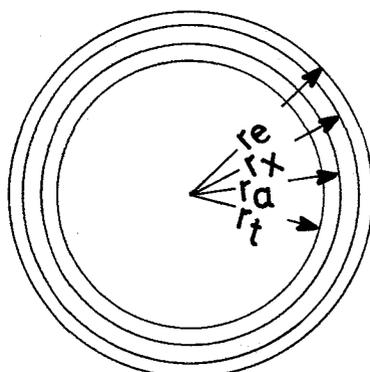
$$\rho_{\text{UAl}_3} = 6,8 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{Al}} = 2,7 \text{ g/cm}^3$$

so erhält man eine Volumenzunahme durch die Reaktion von 4,8 %. Die in dieser Arbeit experimentell bestimmte Volumenzunahme betrug 4,06 %.

Um festzustellen, ob andere Faktoren wie z. B. Sintern, Gasfreisetzung und Kirkendall-Effekt zur Volumenänderung beitragen, wurde eine siliziumstabilisierte  $\text{UAl}_3$ -Al-Dispersion im Dilatometer bei  $550^\circ\text{C}$  (73 h) untersucht. Dabei wurde keine Längenänderung festgestellt. Im vorliegenden Fall dürften also Sintern und Gasausbrüche nicht zur Volumenbilanz beitragen. Der Einfluß von Kirkendall-Porosität läßt sich quantitativ nicht erfassen und wurde daher nicht berücksichtigt.

Die Längenänderung der Probe ( $\Delta l$ ) steht mit dem Umsatz (x) in einfacher Beziehung. Dieser Zusammenhang ergibt sich aus den folgenden Überlegungen:



$r_a$  = Radius der  $\text{UAl}_3$ -Partikel vor der Reaktion

$r_t$  = Radius der  $\text{UAl}_3$ -Partikel nach der Zeit t

$r_x$  = Radius von unreaktiertem  $\text{UAl}_3$  + reagiertem  $\text{UAl}_3$  + verbrauchtem Al

$r_e$  = Radius von unreaktiertem  $\text{UAl}_3$  + gebildetem  $\text{UAl}_4$  mit Volumenzunahme

Die gemessene Längenänderung ergibt sich aus:

$$\Delta l = r_e - r_x$$

$\Delta V$  = Volumenzunahme durch Schwellung

$$\begin{aligned} \Delta V &= \frac{4}{3} \pi \left[ r_e^3 - r_x^3 \right] & (5) \\ &= \frac{4}{3} \pi r_e^3 \left[ 1 - \left( \frac{r_x}{r_e} \right)^3 \right] \end{aligned}$$

Mit  $r_x = r_e - \Delta l$  und  $\frac{r_x}{r_e} = \frac{r_e - \Delta l}{r_e}$  folgt

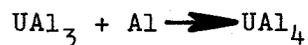
$$\left( \frac{r_x}{r_e} \right)^3 = \left[ \frac{r_e - \Delta l}{r_e} \right]^3$$

Da  $\Delta l \ll r_e$  folgt durch Linearisierung

$$\Delta V = \frac{4}{3} \pi \cdot r_e^3 \left( 1 - 1 + \frac{3 \Delta l}{r_e} \right)$$

$$\Delta V = 4 \pi r_e^2 \cdot \Delta l \quad (6)$$

Mit der Reaktionsgleichung



ergibt sich mit  $x$  als Umsatz

$$x = \frac{\text{Volumen von reagiertem UAl}_3}{\text{Volumen von UAl}_3 \text{ vor Reaktionsbeginn}}$$

$x \cdot (\text{Molvolumen von } \text{UAl}_3) + x (\text{Grammatomvolumen von Al}) + \Delta V(x) =$   
 $x (\text{Molvolumen von gebildetem } \text{UAl}_4).$

Daraus folgt nach Einsetzen der Molekulargewichte:

$$\Delta V(x) = x \cdot \left[ \frac{346}{\rho_{\text{UAl}_4}} - \left( \frac{319}{\rho_{\text{UAl}_3}} \frac{27}{\rho_{\text{Al}}} \right) \right] \quad (7)$$

$$\Delta V(x) = x \cdot C$$

Da aber die Volumenänderung ihrerseits der gemessenen Längenänderung direkt proportional ist, ist auch der Umsatz der Längenänderung  $\Delta l$  direkt proportional.

Im Bild 17 ist für 4 Isothermen (450, 500, 550 und 600°C) der Umsatz als Funktion der Reaktionsdauer aufgetragen. Die Aktivierungsenthalpie läßt sich aus diesen Isothermen nach zwei Verfahren berechnen [42, 43, 44]. Mit einem Geschwindigkeitsgesetz der allgemeinen Form:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot f(x) \quad (8)$$

ergibt sich nach Trennung der Variablen die integrierte Gleichung:

$$k \cdot t = F(x) \quad (9)$$

welche die Zeit als Funktion des Umsatzes für eine beliebige Temperatur angibt. Aus den gemessenen Isothermen lassen sich für jeden gewählten Gleichwertsumsatz  $\xi$  die Gleichwertszeiten ermitteln. Für zwei Isothermen gilt nach Gl. (9)

$$F(\xi) = k_1 \cdot \tau_1 = k_2 \cdot \tau_2 \quad (10)$$

Daraus folgt:

$$k_1 : k_2 = \tau_2 : \tau_1 \quad (11)$$

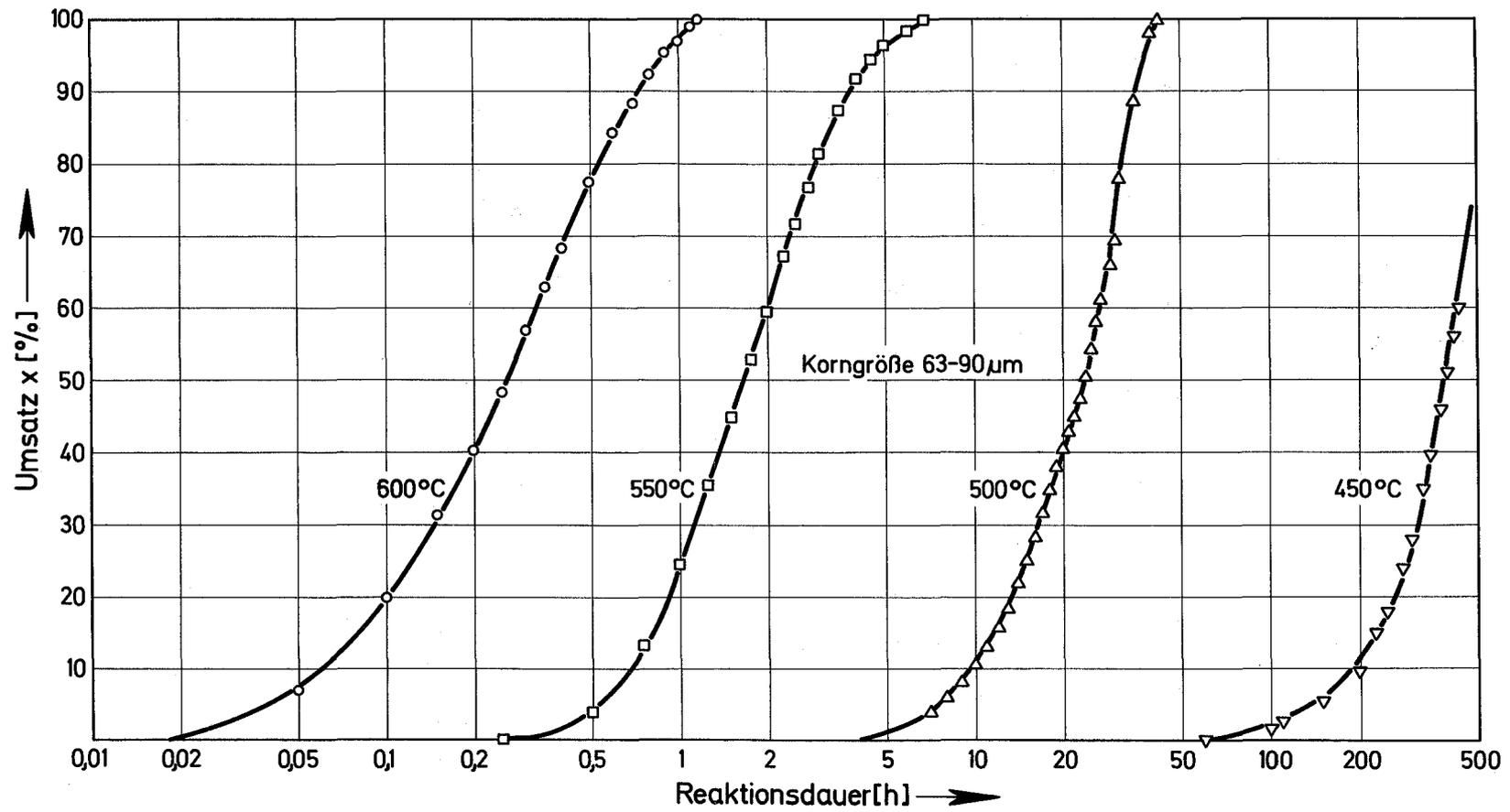


Bild 17 Isothermen zur Bildung von  $UAl_4$  aus  $UAl_3$  (Kornklasse 68 - 90  $\mu m$ ) und Al

Die gemessenen Gleichwertszeiten stehen also im umgekehrten Verhältnis zu den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten. Durch Anwendung der Arrheniusbeziehung:

$$k_i = k_o \cdot \exp \left( - \frac{q}{RT_i} \right) \quad (12)$$

auf Gl. (12) ergibt sich:

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{k_1}{k_2} = \exp \left[ - \frac{q}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (13)$$

daraus folgt die Aktivierungsenthalpie:

$$q = \frac{2,303 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{\Delta T} \cdot \log \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad (14)$$

Ermittelt man aus den Reaktionsisothermen die Gleichwertszeiten graphisch und trägt diese gegen die reziproke absolute Temperatur auf, so ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung die Aktivierungsenthalpie berechnet werden kann. Sie beträgt in diesem Fall 60,6 kcal/Mol (Bild 18).

Diese Auswertmethode ist nur dann gültig, wenn keine Reaktion mit einem anderen Mechanismus der Hauptreaktion vorgelagert ist. Sollten Vorreaktionen auftreten, so ist die berechnete Aktivierungsenthalpie nicht mehr für den gewählten Gleichwertsumsatz gültig, sondern ein Mittelwert über den ganzen Umsatzbereich.

Dagegen führt die Methode nach Gleichwertsgeschwindigkeiten zu einer Aktivierungsenthalpie, die von Vorreaktionen unabhängig ist und für den gewählten Gleichwertsumsatz gilt.

Aus dem Geschwindigkeitsgesetz folgt:

$$\left( \frac{dx}{dt} \right)_{x=\xi} = k \cdot f(\xi) \quad (15)$$

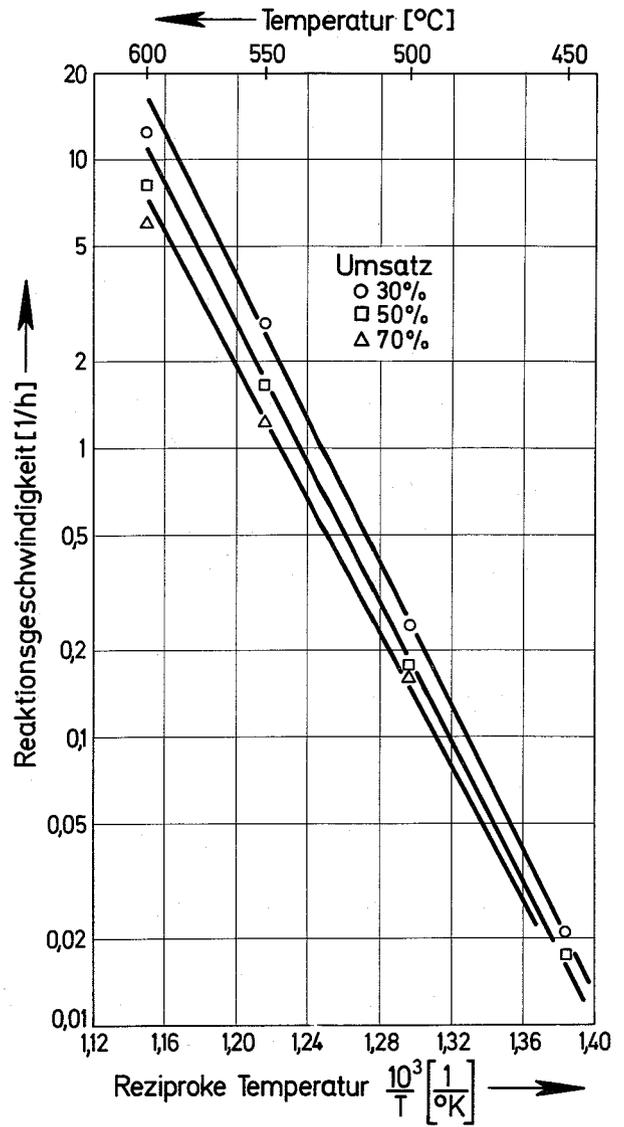
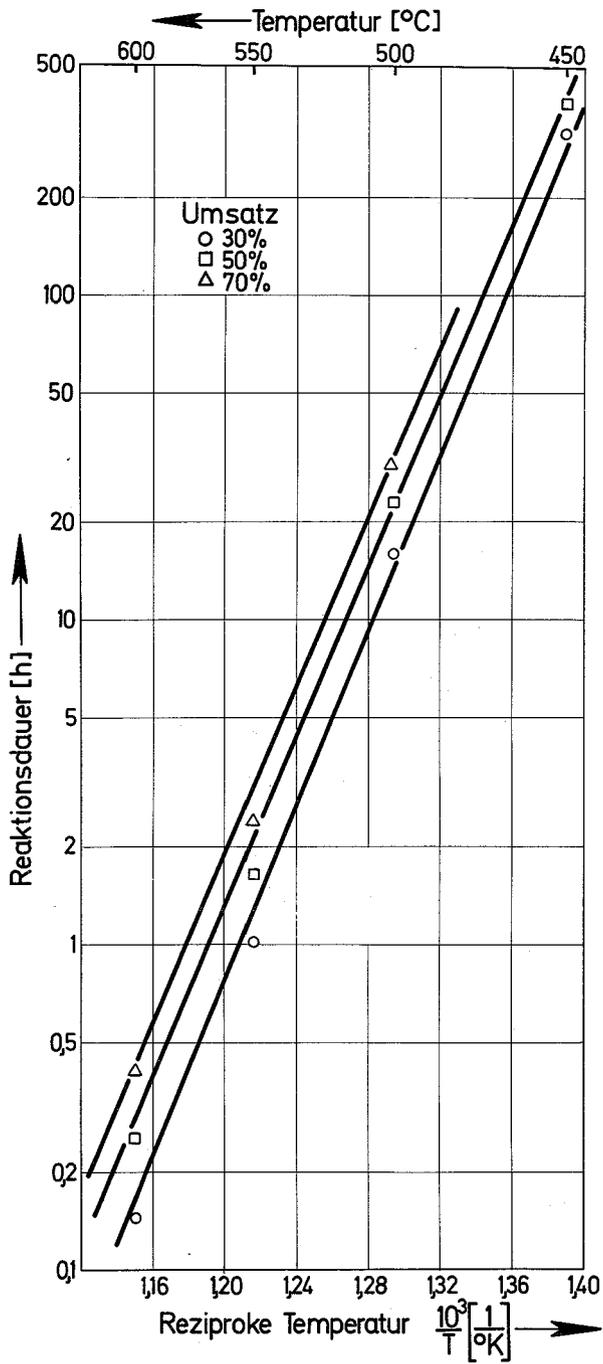


Bild 18

Bestimmung der Aktivierungsenthalpie nach Gleichwertszeiten und Gleichwertsgeschwindigkeiten

Aus zwei Isothermen erhält man für einen gewählten Gleichwertsumsatz mit:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{x=\xi} = \xi$$

$$\frac{\xi_1}{\xi_2} = \frac{k_1}{k_2} = \exp \left[ -\frac{q}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (16)$$

Daraus ergibt sich die Aktivierungsenthalpie:

$$q = \frac{2,303 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{\Delta T} \log \frac{\xi_1}{\xi_2} \quad (17)$$

Im Bild 18 ist  $\xi$  gegen  $1/T$  für verschiedene Gleichwertsumsätze aufgetragen. Aus der Steigung der Geraden wurde ebenfalls die Aktivierungsenthalpie bestimmt. Nach dieser Methode ergibt sich  $q = 56,4$  kcal/Mol.

Aus dem Verlauf der Isotherme ergibt sich, daß die Reaktion in 3 Stufen abläuft. In Übereinstimmung mit den mikroskopischen Beobachtungen am Heiztisch, wird bei allen Temperaturen eine Inkubationsperiode festgestellt, die erwartungsgemäß mit steigender Temperatur abnimmt. Es treten während der Inkubationszeit an der Grenzfläche der  $UAl_3$ -Partikel Keime der neuen Phase auf und zwar bevorzugt an Stellen, die energetisch günstig sind. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß an diesen Stellen ein besonders guter Kontakt zwischen  $UAl_3$  und Al vorliegt. Auch die dünne  $Al_2O_3$ -Schicht um die Al-Partikel könnte hemmend auf den Reaktionsbeginn wirken. Die zweite Stufe charakterisiert das Wachstum der gebildeten Keime und damit die Erhöhung der Umsatzrate. Der exotherme Charakter der Reaktion dürfte hier eine beschleunigende Wirkung ausüben, derart, daß durch die lokalen Temperaturerhöhungen die Beweglichkeit der Reaktionspartner erhöht wird. Die dritte Stufe schließlich zeigt das allmähliche Abklingen der Reaktion, infolge Verminderung der  $UAl_3$ -Konzentration.

Für den Reaktionsmechanismus ist die Diffusion der Al-Atome durch die gebildete  $UAl_4$ -Phase ausschlaggebend. Dadurch entsteht das Reaktionsprodukt an der  $UAl_3$ -Seite der ursprünglichen Grenzfläche (Bild 19). Für den weiteren Verlauf der Reaktion ist der Aluminiumtransport durch die gebildete  $UAl_4$ -Phase wegen deren Homogenitätsbereich gewährleistet. Die vorausgesetzte höhere Beweglichkeit der Al-Atome gegenüber Uran-Atomen in dem betrachteten Temperaturbereich ist auf den niedrigeren Schmelzpunkt von Aluminium ( $T_{s_{Al}} = 660^\circ$ ;  $T_{s_U} = 1133^\circ C$  und dem geringeren Al-Atomradius ( $r_{Al} = 1,35 \text{ \AA}$ ;  $r_U = 1,54 \text{ \AA}$ ) zurückzuführen.

Es ist anhand von Modellen versucht worden [45, 46, 47, 48], eine Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit aufzustellen, die den Reaktionsablauf über den gesamten Umsatzbereich erfaßt. So entwickelte z. B. JANDER, ohne Kenntnis des Reaktionsmechanismus, eine Gleichung, die nur formal den Umsatz als Funktion der Zeit bei isothermem Verlauf wiedergibt. Es wurde dabei angenommen, daß sphärische Partikel der Komponente A in einem Überschuß der Komponente B eingelagert sind. Nach der Reaktionszeit  $t$  beträgt das Volumen des unreaktierten Teiles der Kugel:

$$V = \frac{4}{3} \pi (r - d)^3 \quad (18)$$

Worin bedeuten:

$r$  = mittlerer Radius der sphärischen Partikel

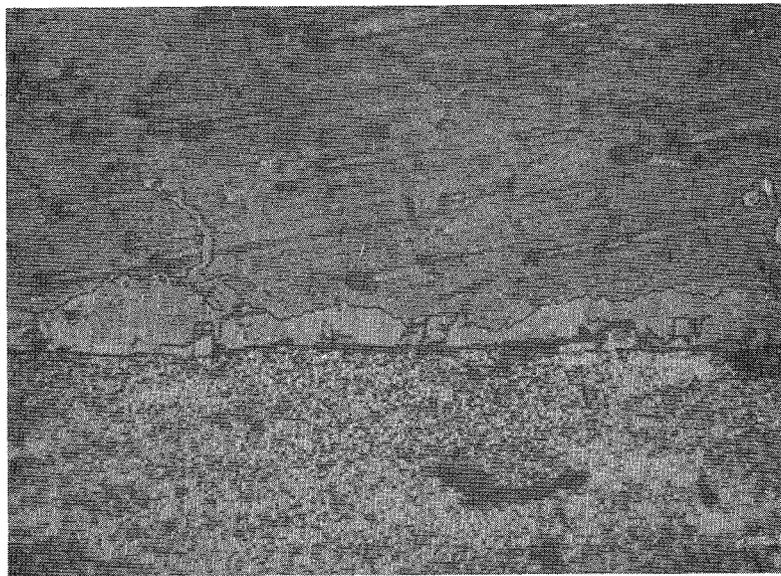
$d$  = Dicke der gebildeten Reaktionsschicht

Aus dieser Gleichung ergibt sich der Umsatz:

$$x = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 - \frac{4}{3} \pi (r - d)^3}{\frac{4}{3} \pi r^3} \quad (19)$$

Durch Auflösung nach  $d$  folgt:

$$d = r(1 - \sqrt{1 - x}) \quad (20)$$



$UAl_3$

$UAl_4$

Al

1000 x

Bild 19

Reaktionsschicht - Bildung durch Diffusion von Al in  $UAl_3$

Unter Anwendung der Tamman'schen Beziehung:

$$d^2 = 2 D \cdot t \quad (21)$$

ergibt sich:

$$\frac{2 D \cdot t}{r^2} = k_r \cdot t = (1 - \sqrt[3]{1-x})^2 \quad (22)$$

Diese Gleichung wurde aus zwei Gründen kritisiert [46]:

1. Die Tamman'sche Beziehung gilt nur für ebene Flächen
2. Die Gl. (19) setzt voraus, daß äquivalente Volumina des Reaktionsproduktes und der Komponente A gleichwertig sind.

Unter Berücksichtigung dieser zwei Faktoren erhält Carter [46] die nachstehende Gleichung:

$$\sqrt[3]{1 + (Z-1)x}^{2/3} + (Z-1)(1-x)^{2/3} = Z+2(1-Z) \cdot \frac{k \cdot t}{r_0} \quad (23)$$

Darin bedeuten:

Z = Verhältnis äquivalenter Volumina des Reaktionsproduktes zur Komponente A

r<sub>0</sub> = Ausgangsradius der Komponente A

Obwohl die Gleichung von Carter eine Verbesserung gegenüber der Jander'schen Formel darstellt, sind beide nur in einem mittleren Umsatzbereich auf die Reaktion zwischen UAl<sub>3</sub> und Al anwendbar (Bild 20). Dies dürfte vor allem durch die verschiedene Partikelgröße (63 - 90 μm) und die nichtsphärische Partikelgestalt bedingt sein. Bei der verwendeten Partikelgröße, die in den Brennelementplatten vorliegt, ist das Volumenverhältnis von größtem zu kleinstem Partikel etwa 2,8. Daraus ergibt sich, daß die Reaktion anfangs viel schneller abläuft als zu einem späteren Zeitpunkt, wo nur noch die groben Partikel an der Reaktion beteiligt sind. Außerdem setzen

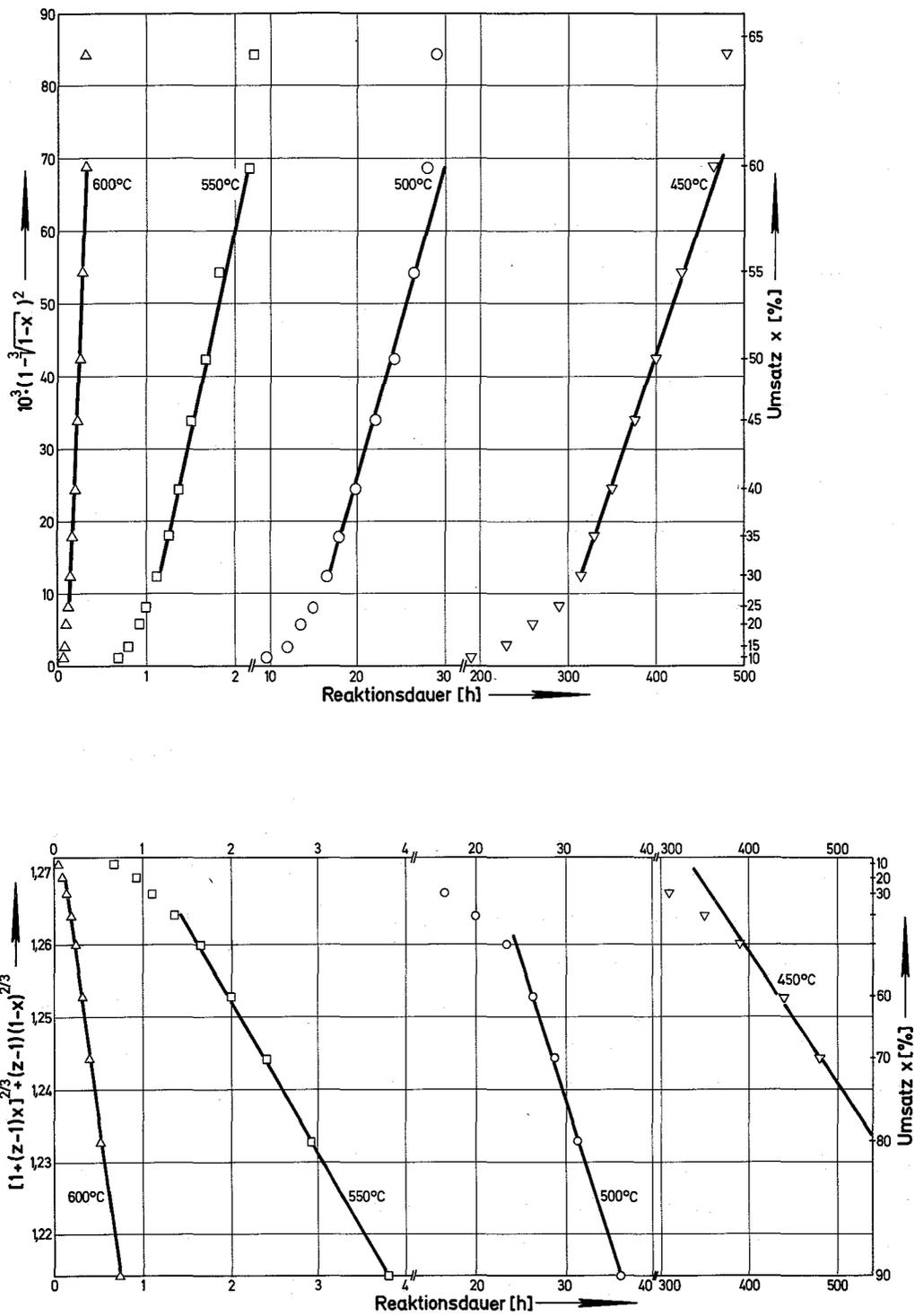


Bild 20

Darstellung des Reaktionsverlaufes nach Modellen von JANDER und CARTER

die Modelle sphärische Partikel voraus. Die unregelmäßige Gestalt der Partikel und die daraus resultierende größere Oberfläche führt also wiederum zu einem schnelleren Reaktionsablauf im Bereich kleiner Umsätze.

#### 4.3 Reaktionsverlauf in Brennelementplatten

Die Brennelementplatten werden mit der Bilderrahmen-Technik durch Warmwalzen ( $550^{\circ}\text{C}$ ) hergestellt. Mit der notwendigen Vorerwärmung des Walzpaketes und Glühungen zwischen den Walzstichen dauert der Warmwalzvorgang etwa eine Stunde. Während dieser Zeit ist aufgrund der Ergebnisse der isothermen Kinetik mit einer Teilreaktion zu  $\text{UAl}_4$  zu rechnen. Ihr Verlauf kann aber von demjenigen, der an Preßlingen ermittelt wurde, verschieden sein; denn hier dürfte der während der Verformung aufgebrachte Druck Einfluß haben. Um diese Frage zu klären, wurden Brennelementplatten sowohl während verschiedener Fabrikationsstufen als auch nach einer Glühbehandlung metallographisch untersucht.

Durch die bereits erwähnte elektrolytische Ätzung lassen sich  $\text{UAl}_3$  (gelb) und  $\text{UAl}_4$  (blau-blaugrau) farblich unterscheiden. Die Ermittlung des Umsatzes geschah mit Hilfe der quantitativen Gefügeanalyse. Dabei wurden jeweils getrennt der Gesamtphasenanteil ( $\text{UAl}_3 + \text{UAl}_4$ ), die Porosität und der unreaktierte Anteil ( $\text{UAl}_3$ ) gemessen. In Bild 21 ist der Umsatz als Funktion der Reaktionsdauer aufgetragen. Zwecks Vergleichs ist auch der durch Dilatometermessungen an Preßlingen ermittelte Umsatz dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Reaktion in Brennelementplatten etwas schneller abläuft als im Falle von kaltgepreßten und geglühten Dispersionen. Der Grund dürfte in dem während der Verformung aufgebrachten Druck liegen. Er führt einerseits zu einem besseren Kontakt zwischen den Reaktionspartnern, andererseits zerstört er die reaktionshemmende Oxidschicht der Al-Partikel. Er führt daher insgesamt zu einem schnelleren Reaktionsablauf. Ähnliche Effekte wurden auch im Reaktionsverlauf zwischen  $\text{UO}_2$  und Aluminium beobachtet [49].

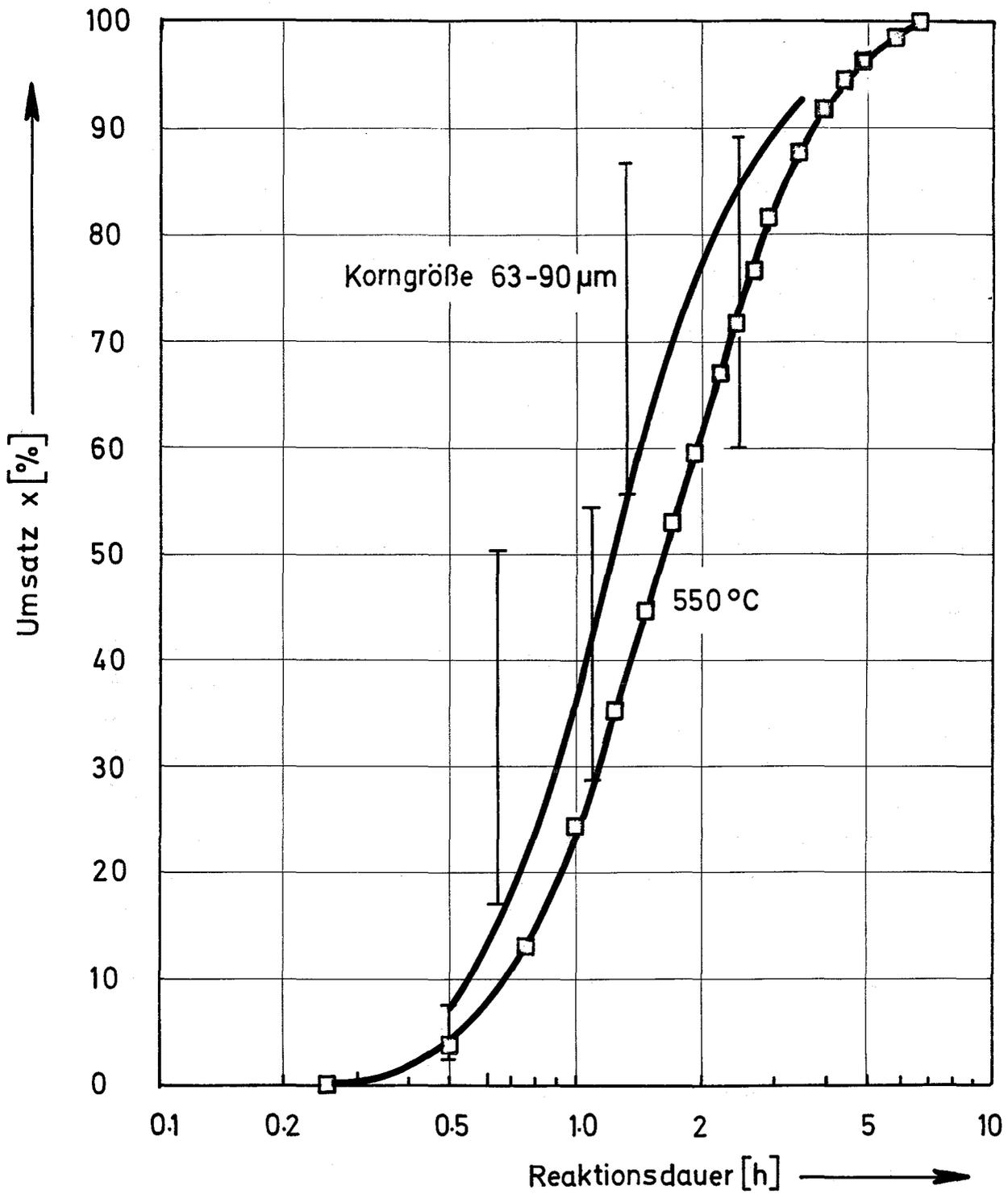


Bild 21 Reaktionsverlauf in Brennelementplatten (bei 550°C)

□ Preßling

┃ Al-umhüllte Brennelementplatte

Die Reaktion zwischen  $UAl_3$  und Al ist sowohl für die Technologie als auch für das Bestrahlungsverhalten nicht störend. Im Vergleich zu der ebenfalls instabilen  $U_3O_8$ -Al-Dispersion, deren schlecht leitendes Reaktionsprodukt ( $Al_2O_3$ ) den Wärmetransport hemmt, dürfte das Reaktionsprodukt  $UAl_4$  kaum ungünstig wirken. Dessen Wärmeleitfähigkeit ist nämlich besser als diejenige des  $UAl_3$  (bei  $93^\circ C$  ist  $\lambda UAl_4 = 0,040$  und  $\lambda UAl_3 = 0,025$  cal/grd.cm sec) [50]. Um zu überprüfen, ob die Brennelementplatten durch die auftretende Reaktion Volumenänderungen aufweisen, wurden diese einer zyklischen Wärmebehandlung unterzogen ( $530^\circ C$ , 6 Zyklen jeweils 1 h). Die Volumenänderung, bezogen auf die umhüllte Platte, betrug etwa 0,2 % und dürfte für das Betriebsverhalten im Reaktor unbedeutend sein.

## 5. Eigenschaften von $UAl_3$ -Al-Dispersionen

### 5.1 Allgemeines

Die Kenntnis der Eigenschaften von  $UAl_3$ -Al-Dispersionen in Abhängigkeit von der Konzentration bzw. Temperatur ist für die optimale Auslegung eines Reaktorbrennelementes von Bedeutung und bildet außerdem die Grundlage für die Abschätzung der Veränderung, die infolge der Bestrahlung auftreten. Sieht man von der Wechselwirkung zwischen den Komponenten ab, so sind allgemein die Eigenschaften von Dispersionen sowohl von der Konzentration als auch von dem stereometrischen Aufbau der Komponenten abhängig. Partikelgröße- und -gestalt, Verteilungsgrad und Orientierung haben hier einen Einfluß. Treten zwischen den Komponenten noch Reaktionen auf so ändert sich oberhalb der Reaktionstemperatur je nach Umsatz nicht nur die Konzentration der Komponenten sondern auch durch Auftreten neuer Phasen deren Anzahl. Bei  $UAl_3$ -Al-Dispersionen ist dies mindestens oberhalb von etwa  $400^\circ C$ , wo die Reaktion zu  $UAl_4$  merklich stattfindet, der Fall. Die Herstellung von Formkörpern über den gesamten Konzentrationsbereich wird durch den unterschiedlichen Schwindungsbeginn (0,2 % Schwindung) von Al (ca  $300^\circ C$ ) und  $UAl_3$  ( $960^\circ C$ ) zusätzlich erschwert, und führt

dazu, daß beim Sintern der Formkörper unterhalb der Reaktionstemperatur nur der Teil mit Al-Matrix gesintert ist während derjenige mit der  $UAl_3$ -Matrix ungesintert bleibt. Eine Wärmebehandlung bei  $969^\circ C$  wäre mit einer vollständigen Reaktion zu  $UAl_4$  verbunden und käme auch wegen des Aluminium-Schmelzpunktes nicht in Betracht. Aus diesem Grunde wurde in den meisten Fällen auf eine Wärmebehandlung verzichtet und die Untersuchungen an  $UAl_3$ -Al-Preßlingen durchgeführt. Bei allen untersuchten Eigenschaften wurden  $UAl_3$ - und Al-Pulver, deren Charakteristika aus Tabelle III zu entnehmen ist, verwendet. Diese Ausgangspulver liegen auch in den Brennelementplatten vor.

## 5.2 Thermische Ausdehnung

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient wurde an Preßlingen (8 mm  $\varnothing$ ) hoher Dichte ( $\sim 92\%$  T.D.) in einem Dilatometer mit induktivem Wegaufnehmer zwischen  $20^\circ C$  und  $500^\circ C$  im Vakuum ( $10^{-5}$  Torr) gemessen. Um eine Reaktion zu  $UAl_4$  zu vermeiden, wurden die Messungen mit hoher Aufheizgeschwindigkeit ( $5^\circ C/min$ ) durchgeführt. In Bild 22 ist der thermische Ausdehnungskoeffizient als Konzentrationsfunktion aufgetragen. Die geringe Porosität (7 - 8 %) der Proben wurde nicht berücksichtigt, weil der thermische Ausdehnungskoeffizient weitgehend von Poren unbeeinflusst bleibt [51]. Der gemessene Ausdehnungskoeffizient nimmt mit steigendem  $UAl_3$ -Gehalt stetig ab. Dies ist dadurch bedingt, daß im Bereich der Al-Matrix die dispergierten  $UAl_3$ -Partikel, die einen geringeren Ausdehnungskoeffizienten besitzen, eine Druckspannung in der Al-Matrix erzeugen. Der umgekehrte Fall tritt auf, wenn eine  $UAl_3$ -Matrix vorliegt. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient der Dispersion setzt sich also aus dem der Matrix und ihrer mechanischen elastischen Dehnung bzw. Stauchung durch den Dispergenten zusammen. Dabei muß vorausgesetzt werden, daß die durch die unterschiedliche Dehnung erzeugte Spannung die Bruchfestigkeit der Phasengrenzfläche nicht überschreitet, damit es nicht zur vollständigen Trennung an der Phasengrenzfläche kommt. Bei vollständiger Trennung der Phasengrenzflächen wären die Einlagerungen als Poren zu behandeln und demnach würde der gemessene lineare thermische Ausdehnungskoeffizient

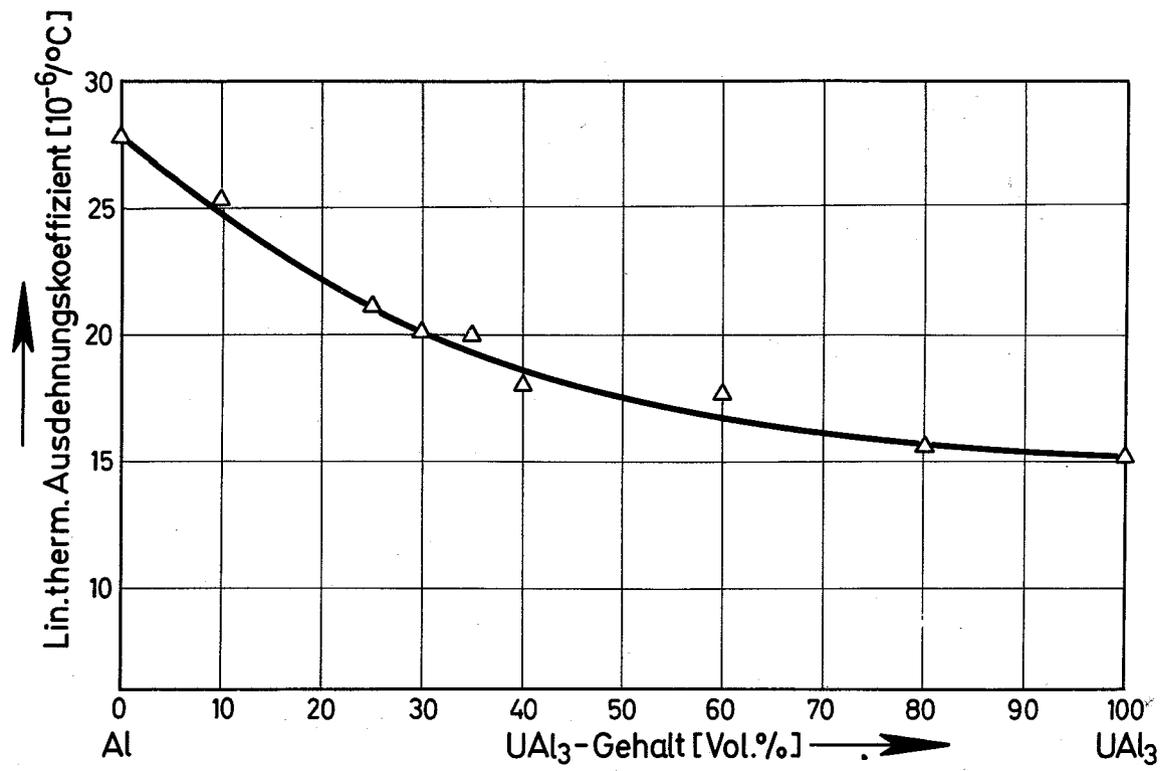


Bild 22

Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von UAl<sub>3</sub>-Al-Dispersionen (20 - 500°C)

dem der jeweiligen Matrix entsprechen. Die stetige Abnahme des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit steigender  $UAl_3$ -Konzentration deutet indirekt darauf hin, daß die in dem betreffenden Temperaturbereich auftretenden Spannungen nicht ausreichen, um die dispergierten Partikel von der Matrix zu trennen.

### 5.3 Thermische Leitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit von  $UAl_3$ -Al-Dispersionen wurde mit einer Apparatur, die nach dem Verdampfungsprinzip arbeitet [52], bei  $94^\circ C$  gemessen. Verwendet wurden wiederum Preßlinge, so daß die Messung durch Reaktion zwischen  $UAl_3$  und Al nicht beeinflusst wurde. Die gemessene Wärmeleitfähigkeit (Bild 23) wurde mit Hilfe der folgenden Gleichung für Porosität korrigiert [53]

$$\lambda_{\text{Korr}} = \frac{(2 + V_p) \lambda_{\text{gemessen}}}{2 (1 - V_p)} \quad (24)$$

Worin bedeuten:

$V_p$  = Porenvolumenanteil  
 $\lambda$  = Thermische Leitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit nimmt mit steigendem  $UAl_3$ -Gehalt stark ab.

Es liegen mehrere Ansätze vor, die Leitfähigkeit von Dispersionen über die der Komponenten zu berechnen. Nach dem Stand einer noch nicht vollständig abgeschlossenen Arbeit [54] ist derjenige von Maxwell [53] zur Wiedergabe experimenteller Werte meistens geeignet. Er wurde unter Anwendung der elektrostatischen Feldtheorie abgeleitet und lautet:

$$\lambda = \lambda_M \frac{[2 \lambda_M + \lambda_D - 2 V_D (\lambda_M - \lambda_D)]}{(2 \lambda_M + \lambda_D) + V_D (\lambda_M - \lambda_D)} \quad (25)$$

Es bedeuten:

$\lambda$  = Leitfähigkeit der Dispersion  
 $\lambda_M$  = Leitfähigkeit der Matrix  
 $\lambda_D$  = Leitfähigkeit des Dispergenten  
 $V_D$  = Volumenanteil des Dispergenten

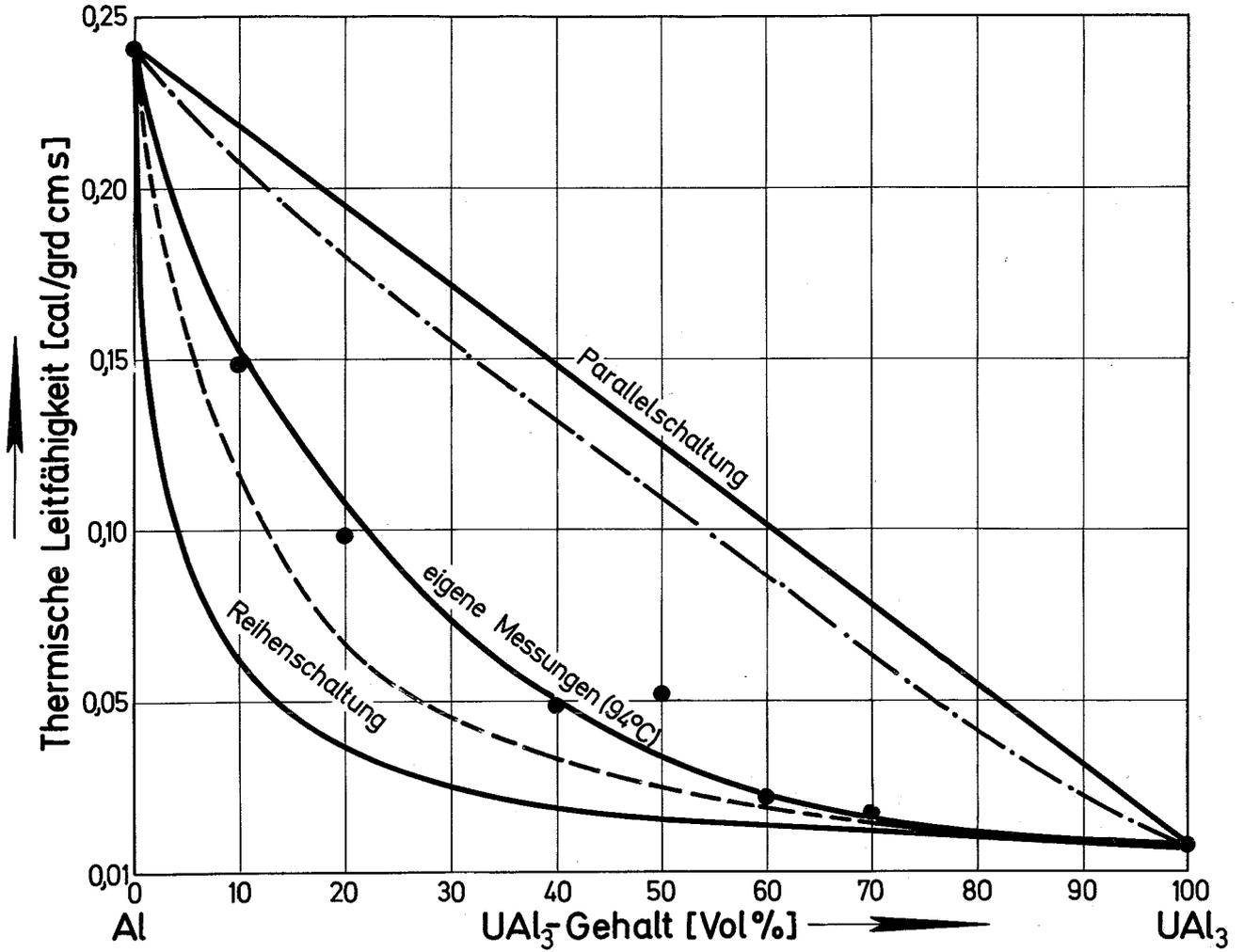


Bild 23 Thermische Leitfähigkeit von  $UAl_3$ -Al Dispersionen

--- durchgehende Al-Matrix berechnet nach Maxwell [53]  
- - - durchgehende  $UAl_3$ -Matrix

Aus theoretischer Sicht läßt sich ohne einschränkende Annahme die Lage des Bereiches, in dem die Al-Matrix in eine  $UAl_3$ -Matrix übergeht, nicht festlegen. Nimmt man daher einmal durchgehende Al-Matrix zum anderen durchgehende  $UAl_3$ -Matrix an, so ergeben sich aus Gleichung 25 zwei Grenzkurven. Sie sind im Bild 23 eingezeichnet. Erwartungsgemäß liegen die gemessenen Werte in dem durch Grenzkurven eingeschlossenen Bereich.

Die gemessene Leitfähigkeit für die Komponenten liegt aber weit unterhalb derjenigen, die man beim erschmolzenen Körper ermittelt ( $\lambda_{Al} = 0,53 \text{ cal/}^\circ\text{C, cm}\cdot\text{sec}$ ;  $\lambda_{UAl_3} = 0,02 \text{ cal/}^\circ\text{C cm}\cdot\text{sec}$ ). Dies dürfte sowohl durch die  $Al_2O_3$ -Schicht, welche die Al-Partikel umgibt, als auch durch den schlechten Wärmeübergang an den Phasengrenzflächen im Preßling bedingt sein. Beide Einflüsse sollten die elektrische Leitfähigkeit noch stärker beeinflussen.

#### 5.4 Elektrische Leitfähigkeit

Der spezifische elektrische Widerstand wurde ebenfalls aus Preßlingen mit einer Präzisions-Meßbrücke (Tettex/Zürich) bei Raumtemperatur gemessen. Die Preßlingsdichten lagen meist bei 90 % T.D.. Der gemessene Widerstand wurde mit der Gleichung, die bereits für die thermische Leitfähigkeit angewendet wurde, auf Porosität korrigiert (Bild 24). Die gemessenen Werte für die Komponenten liegen hier weit über denen, die man beim erschmolzenen Körper ermittelt ( $\rho_{UAl_3} = 2,56 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ;  $\rho_{Al} = 2,9 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ ). Im vorliegenden Fall ändert sich der spezifische elektrische Widerstand mit steigendem  $UAl_3$ -Gehalt nur wenig, so daß eine Berechnung anhand von Modellen hier keinen Aufschluß über deren Gültigkeit geben kann.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Temperaturkoeffizienten des spezifischen elektrischen Widerstandes. Dieses wurde ebenfalls an Preßlingen bei niedrigen Temperaturen (20 - 120°C) gemessen. Dadurch wurde eine etwaige Beeinflussung durch Sintern und Reaktionen während der Messung verhindert. Wie Bild 25 zeigt, ist der Temperaturkoeffizient stark vom  $UAl_3$ -Gehalt abhängig.

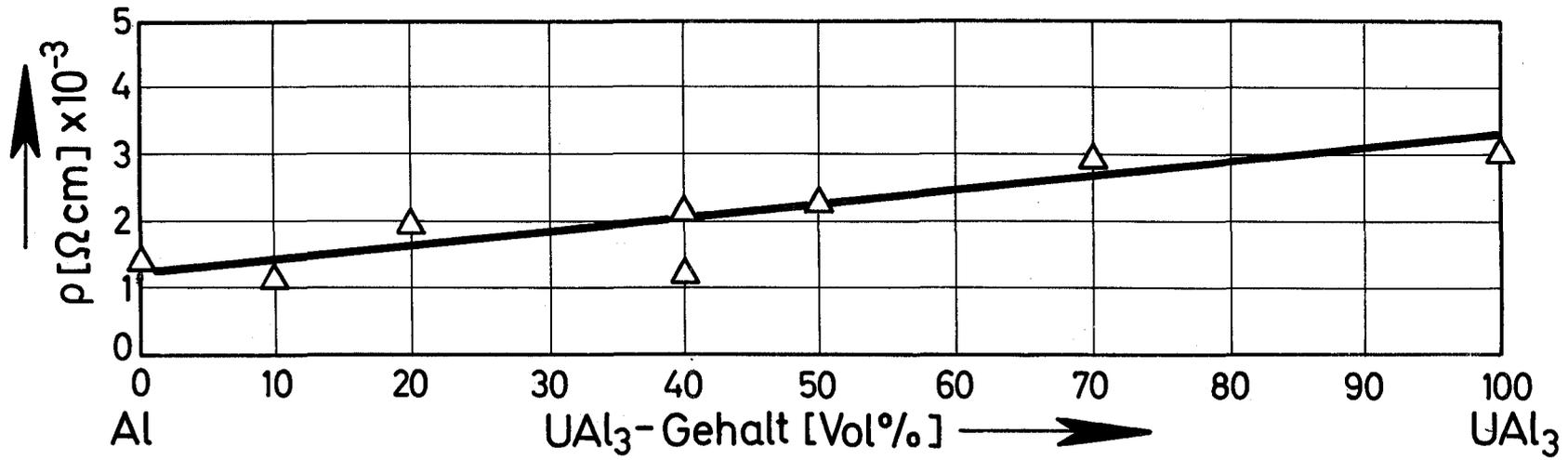


Bild 24 Spezifischer elektrischer Widerstand von UAl<sub>3</sub>-Al Preßlingen (Raumtemperatur)

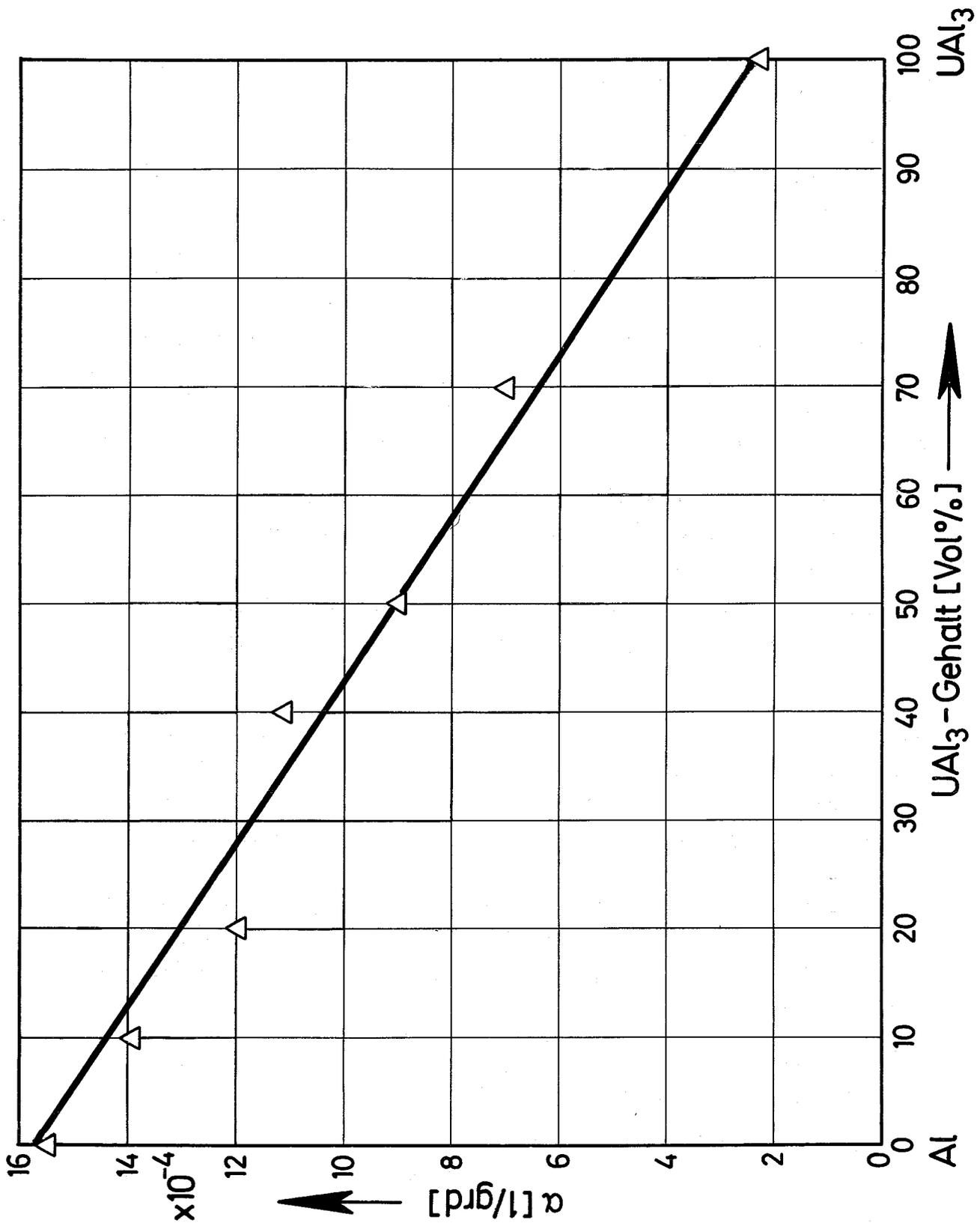


Bild 25 Temperaturkoeffizient des spezifischen elektrischen Widerstandes von  $UAl_3$ -Al Preßlingen (20 - 120°C)

### 5.5 Mechanische Eigenschaften

Für die Dimensionierung eines Reaktorbrennelementes ist die Kenntnis der Festigkeit sowohl von der Dispersion als auch von umhüllten Brennelementplatten erforderlich.

Die Zugfestigkeit ( $\sigma_B$ ) von Dispersionen als Funktion der  $UAl_3$ -Konzentration wurde an Sinterlingen (Flachproben  $80 \times 10 \times 2,5$ ) bei Raumtemperatur ermittelt. Ausgehend von den Ergebnissen der isothermen Kinetik wurden diese Proben bei  $550^\circ C$  so gesintert, daß der Umsatz an  $UAl_4$  etwa 10 bzw. 50 % betrug. Dafür waren Sinterzeiten von 0,7 (bei 10 %) und 1,8 h (bei 50 %) erforderlich. Durch die verschiedenen Sinterzeiten treten zwei konkurrierende Erscheinungen auf.

- a) Einerseits nimmt die Festigkeit der Al-Matrix mit steigender Sinterdauer zu. Bei 0,7 h beträgt sie  $2,5 \text{ kp/mm}^2$  und steigt auf  $4,7 \text{ kp/mm}^2$  bei 1,8 h Sinterzeit.
- b) Andererseits sind durch die Reaktion Veränderungen der Zugfestigkeit zu erwarten, da der Anteil der Al-Matrix verringert wird.

Um diese Erscheinungen voneinander zu trennen, wurde die an jeweils 5 Proben gemessene Festigkeit immer auf die der reinen Al-Matrix bezogen. Dabei wurden die Al-Proben unter gleichen Bedingungen wie die Dispersion gesintert. Die Porosität der Proben betrug etwa 4 - 5 %.

Diese normierten Festigkeiten sind in Bild 26 aufgetragen. Zum Vergleich wurde auch die Festigkeit von  $UAl_3$ -Al Dispersionen gemessen, in denen das eingelagerte  $UAl_3$  durch Zugabe von Silizium (3 Gew.-%) stabilisiert war.

Die gemessene Festigkeit einer stabilen Dispersion kann durch folgende Gleichung beschrieben werden 55, 56:

$$\frac{\sigma_D}{\sigma_M} = \frac{1 - 1,209 c^{2/3}}{1 + 0,437 c + 2,41 c^{5/3}} \quad (26)$$

Worin bedeuten:

$\sigma_D$  = Festigkeit der Dispersion

$\sigma_M$  = Festigkeit der Matrix

c = Volumenanteil des Dispergenten

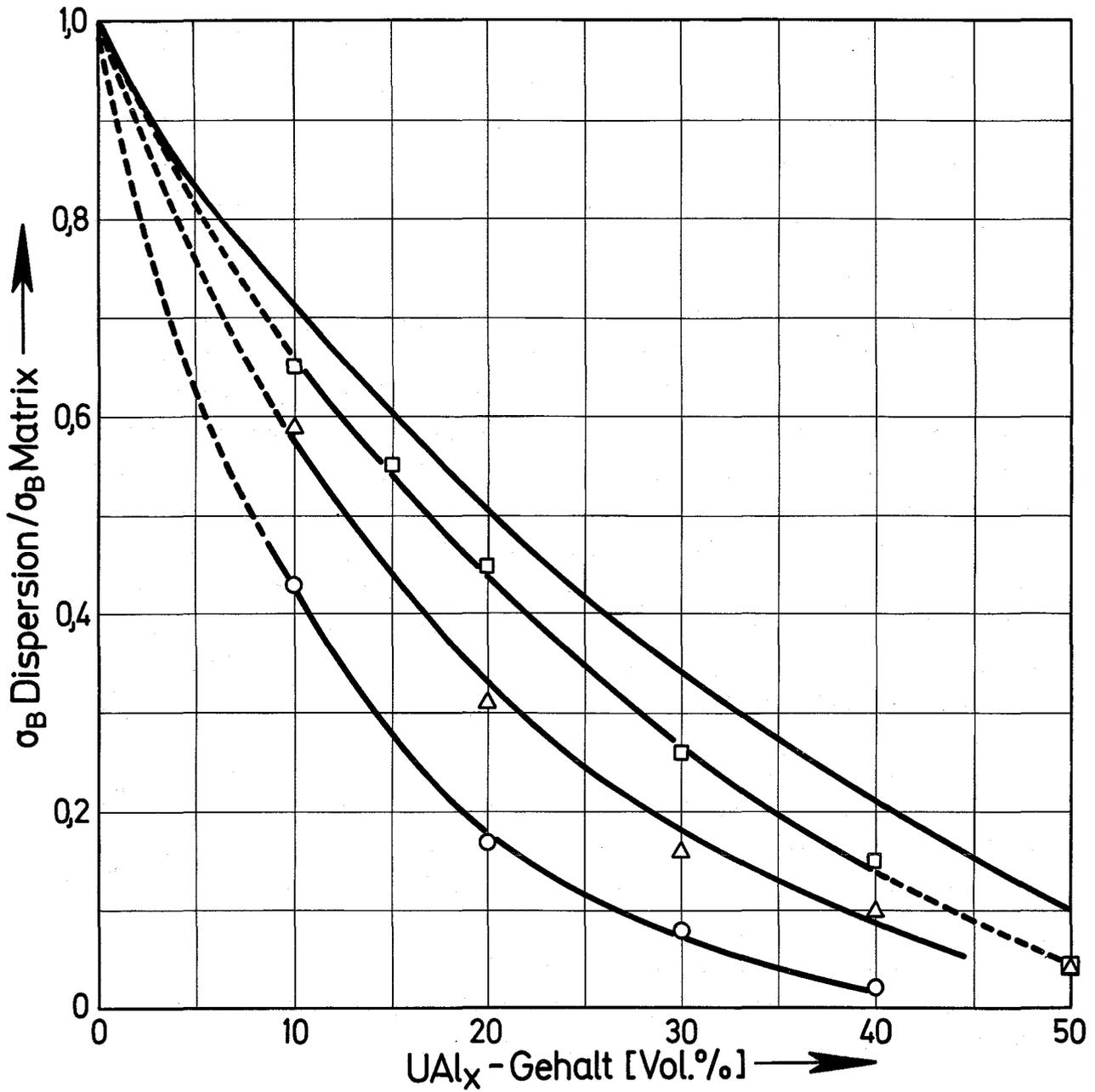


Bild 26 Normierte Zugfestigkeit von  $\text{UAl}_3$ -Al Dispersionen  
— theoretische Kurve nach McAdam 567  
□ mit stabilisiertem  $\text{UAl}_3$  (mit 3 Gew.-% Si)  
△ nach 10 % Umsatz zur  $\text{UAl}_4$   
○ nach 50 % Umsatz zur  $\text{UAl}_4$

Dabei wird vorausgesetzt, daß keine Bindung zwischen den Komponenten herrscht. Der Dispergent wird als Pore betrachtet, wodurch er den effektiv tragenden Querschnitt der Matrix vermindert. Die damit verbundenen Kerbwirkungen führen zu lokalen Spannungserhöhungen, die über der gemessenen Nominalspannung liegen. Diese Kerbwirkungen werden durch ein Korrekturglied im Nenner der Gl. (26) berücksichtigt. Aus Bild 26 ist ersichtlich, daß die Reaktion zu  $UAl_4$  die Festigkeit der Dispersion herabsetzt. Dieses kann nicht allein durch die Verminderung der Al-Matrix erklärt werden (bei 50 % Umsatz beträgt dieser etwa 3 Vol.-%), sondern dürfte auch auf die durch Reaktion auftretenden Gefügeänderungen zurückzuführen sein. Die Reaktion erzeugt eine zusätzliche Mikroporosität in der Al-Matrix in der Umgebung der dispergierten Partikel. Dadurch wird das tragende Skelet aus Aluminium weiter geschwächt und die Festigkeit der Dispersion herabgesetzt. Ein Nachweis dieser Porosität ist metallographisch jedoch schwierig, weil die weiche Al-Phase bei der Präparation die Poren durch Verformung schließt. Bild 27 zeigt eine Zerreißprobe mit 50 % Umsatz. In der Umgebung der  $UAl_4$ -Partikel sind diese Mikroporen zu erkennen.

Der Elastizitätsmodul von  $UAl_3$ -Al-Dispersionen wurde in Abhängigkeit vom  $UAl_3$ -Gehalt mit der Ultraschalldurchstrahlungsmethode (40 kHz) gemessen. Die Proben wurden so gesintert, daß im einen Fall keine Reaktion zu  $UAl_4$  stattfand ( $390^\circ C$ ; 6 h) im anderen ein Umsatz von 50 % vorlag ( $550^\circ C$ ; 1,8 h).

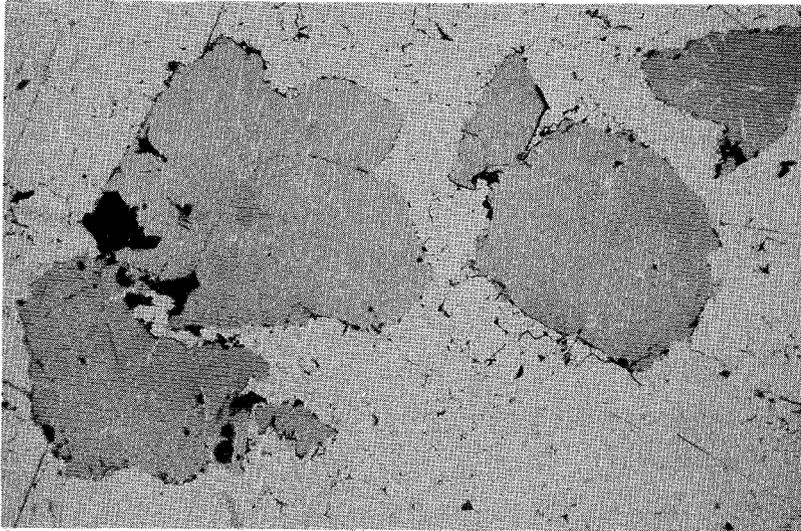
Für die Berechnung des adiabaten E-Moduls aus der Schallgeschwindigkeit konnte aufgrund der Probenabmessungen ( $H/D = 1,5$ ) die Beziehung für Dehnwellen zugrundegelegt werden [57]:

$$E_{ad} = \rho \cdot \alpha^2 \quad (27)$$

Worin bedeuten:

$\rho$  = Probendichte

$\alpha$  = Schallgeschwindigkeit



250 x

Bild 27

Entstehung von Mikroporosität als Folge der Reaktion

Durch Messung an jeweils 3 Proben verschiedener Porosität wurde der ermittelte E-Modul auf porenfreie Körper durch lineare Extrapolation umgerechnet.

In Bild 28 ist der gemessene E-Modul, wiederum normiert auf den der Al-Matrix aufgetragen. Erwartungsgemäß nimmt der E-Modul mit steigendem Dispergentenanteil ab. Außerdem tritt durch die Reaktion zu  $UAl_4$  eine weitere Verringerung ein, die durch die erwähnte Mikroporosität bedingt sein dürfte.

Der E-Modul einer Dispersion kann durch folgende Beziehung beschrieben werden [58]

$$\frac{E_D}{E_M} = \left[ 1 - \frac{(1 - \nu) (27 + 15 \nu)}{2 (7 - 5 \nu)} \cdot C \right] \quad (28)$$

worin bedeuten:

$E_D$  = E-Modul der Dispersion

$E_M$  = E-Modul der Matrix

$C$  = Volumenanteil des Dispergenten

$\nu$  = Poissons'sche Zahl der Matrix

Dabei wird der Dispergent wiederum als sphärische Pore betrachtet, wodurch der den effektiv tragenden Querschnitt der Matrix vermindert und Kerbspannungen verursacht.

Mit  $\nu = 0,33$  für die Al-Matrix vereinfacht sich diese Beziehung zur:

$$\frac{E_D}{E_M} = 1 - 2 P. \quad (29)$$

Zum Vergleich mit den gemessenen Werten wurde diese Beziehung in Bild 28 aufgetragen.

Da die E-Module im Ultraschallverfahren gemessen wurden, sind sie nicht eindeutig auf Druck- oder Zugbeanspruchung zu beziehen. Eine Entscheidung über die Phasenbindung - wie sie aus der Kurve für die thermischen Ausdehnungskoeffizienten gezogen werden konnte - ist aus E-Modul-Kurven nur dann zu ziehen, wenn diese aus Zugversuchen

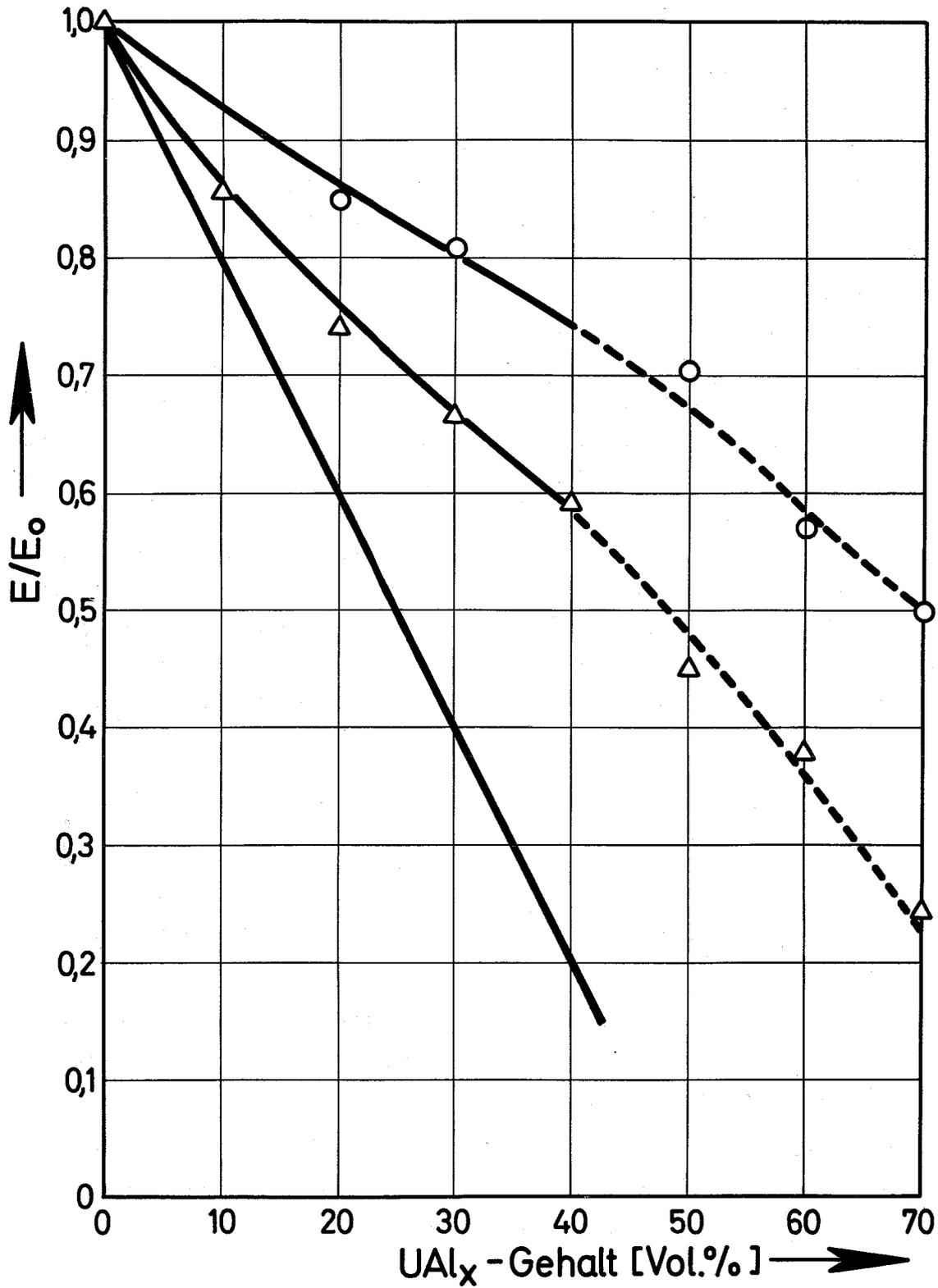


Abb. 28 Normierter E-Modul von  $UA1_3$ -Al-Dispersionen

○ ohne Reaktion zur  $UA1_4$

△ mit 50 % Umsatz zur  $UA1_4$

— theoretische Kurve nach Rossi [58]

hervorgegangen sind. Was jedoch den Unterschied zwischen unreaktierten und reaktierten Proben angeht, so kann man klar erkennen, daß die Reaktion zur Erniedrigung des normierten E-Moduls bei allen Konzentrationen führt. Die Lage der Kurve für reaktierte Dispersionen nähert sich damit der theoretischen Kurve, d. h., die Kerbspannung - und Abnahme der Matrix - wächst, was infolge der Reaktionsporosität zu erwarten ist.

Die Festigkeit von umhüllten Brennelementplatten (50 Gew.-%  $UAl_3$  = 28,47 Vol.-% im Core) wurde im Kurzzeitversuch bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Die Proben wurden von gewalzten Brennelementplatten derart ausgestanz, daß der Brennstoff nur auf zwei Seiten von der Hülle umgeben war. Als Vergleich wurde die Zugfestigkeit der Hülle (Al bzw. AlMg<sub>2</sub>) gemessen.

Im Bild 29 ist die Zugfestigkeit der umhüllten Platten in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Bei der Brennelementplatte wurde die gemessene Bruchlast auf den gesamten Querschnitt der Platte bezogen. In diesem Fall ist die Festigkeit der Brennelementplatte immer niedriger als die des Hüllmaterials. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Streckgrenze (Bild 30).

Man kann aber auch die Festigkeit der Brennelementplatten unter anderen Annahmen ausrechnen:

- a) Die Bruchlast der Platte wird nur auf den Querschnitt der Hülle bezogen; die Dispersion liefert damit keinen Beitrag zur Festigkeit der Platte.
- b) Die Bruchlast wird bezogen auf den Querschnitt der Hülle und den Al-Anteil in der Dispersion; die Al-Matrix liefert damit einen Beitrag zur Festigkeit der Platte.
- c) Die gesamte Platte wird als eine Dispersion behandelt - mit einem geringeren  $UAl_3$ -Gehalt (10,93 Vol.-%) - und die Festigkeit wird unter Anwendung der Gleichung 26 berechnet.

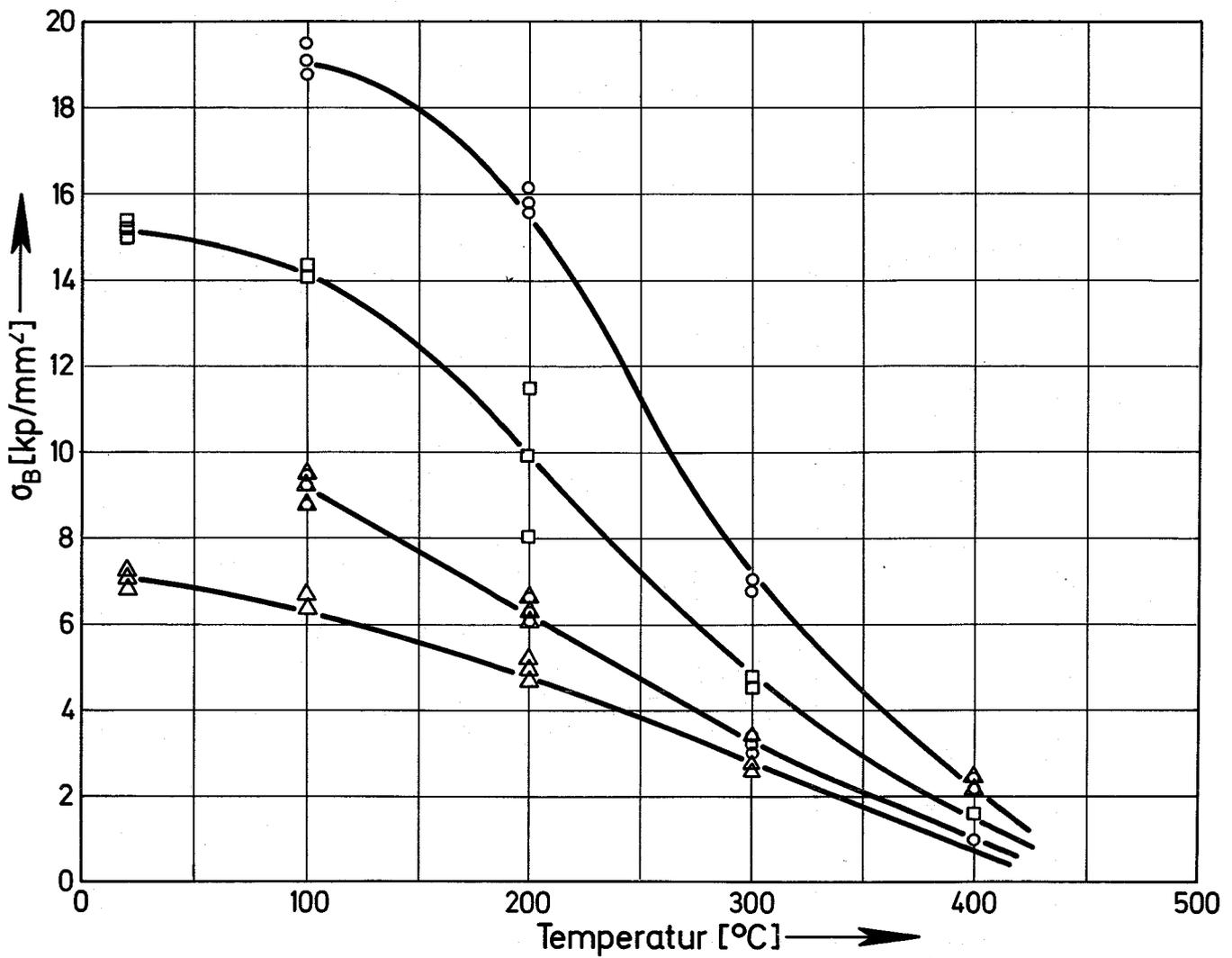


Bild 29 Zugfestigkeit von Hüllwerkstoff bzw. Brennelementplatten als Temperaturfunktion

- AlMg2 Hülle
- AlMg2 umhüllte Brennelementplatten
- ▲ Al Hülle
- △ Al umhüllte Brennelementplatten

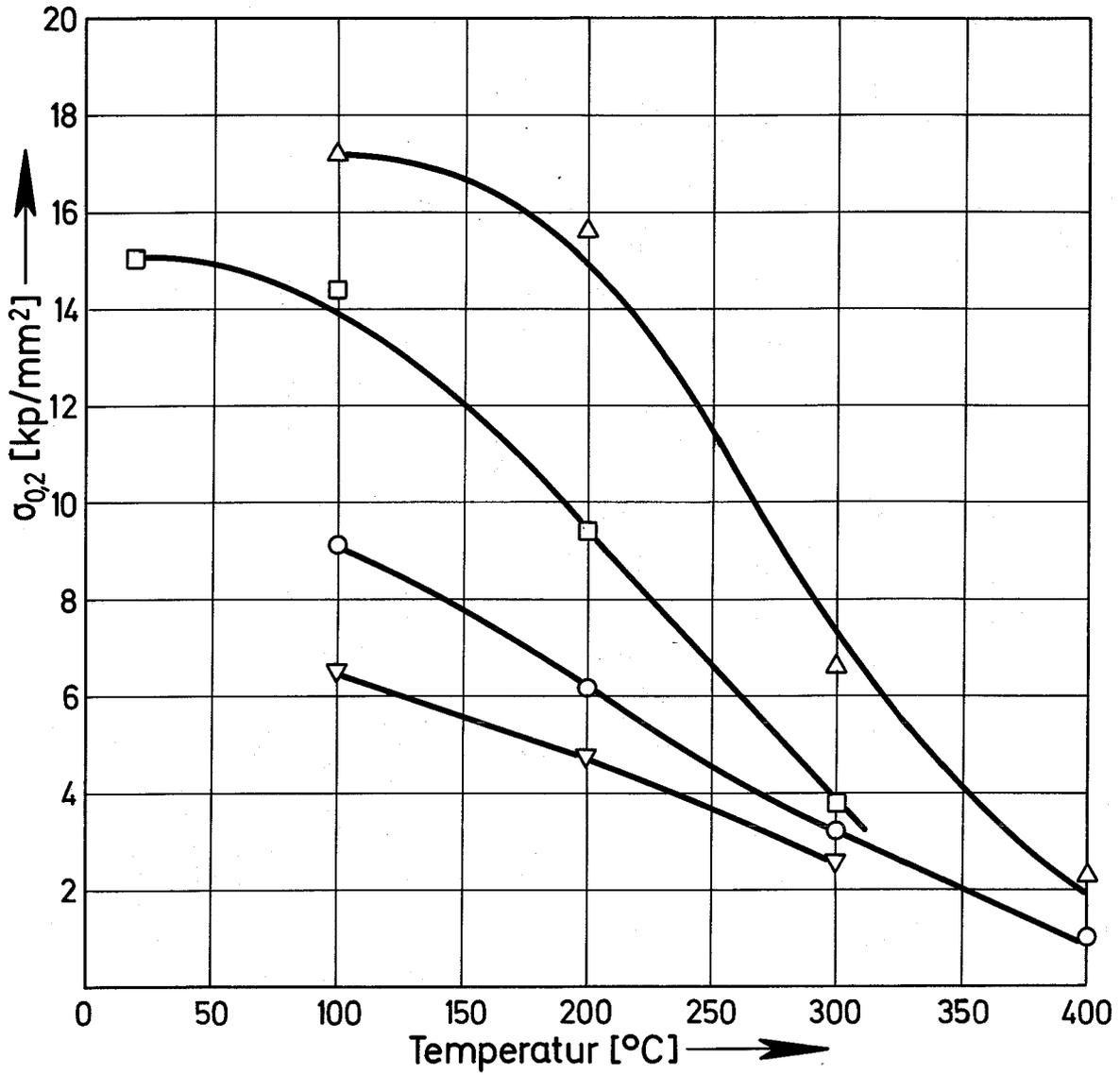


Bild 30 Streckengrenze ( $\sigma_{0,2}$ ) von Hüllwerkstoff bzw. Brennelementplatten als Temperaturfunktion

- △ AlMg2 Hülle
- AlMg2 umhüllte Brennelementplatten
- Al-Hülle
- ▽ Al umhüllte Brennelementplatten

Im Bild 31 sind die auf diese Weise errechnete Festigkeiten der Brennelementplatten mit Al-Hülle dargestellt. Die AlMg2 umhüllten Brennelementplatten wurden nicht berücksichtigt, weil die Al-Matrix und die Hülle in ihrer Festigkeit sehr verschieden sind. Man erkennt, daß die gemessene Festigkeit der Brennelementplatten etwa mit der der Hülle übereinstimmen, wenn man entweder die ganze Platte als eine Dispersion betrachtet (obere Grenze) oder die gemessene Bruchlast auf die der Hülle und die Al-Matrix bezieht (untere Grenze). Die Tatsache, daß die Festigkeit der Platte bezogen auf den Querschnitt der Hülle allein, die Aluminiumfestigkeit übersteigt, ist ein Indiz dafür, daß mindestens die Al-Matrix einen Beitrag zur Festigkeit der Brennelementplatte liefert.

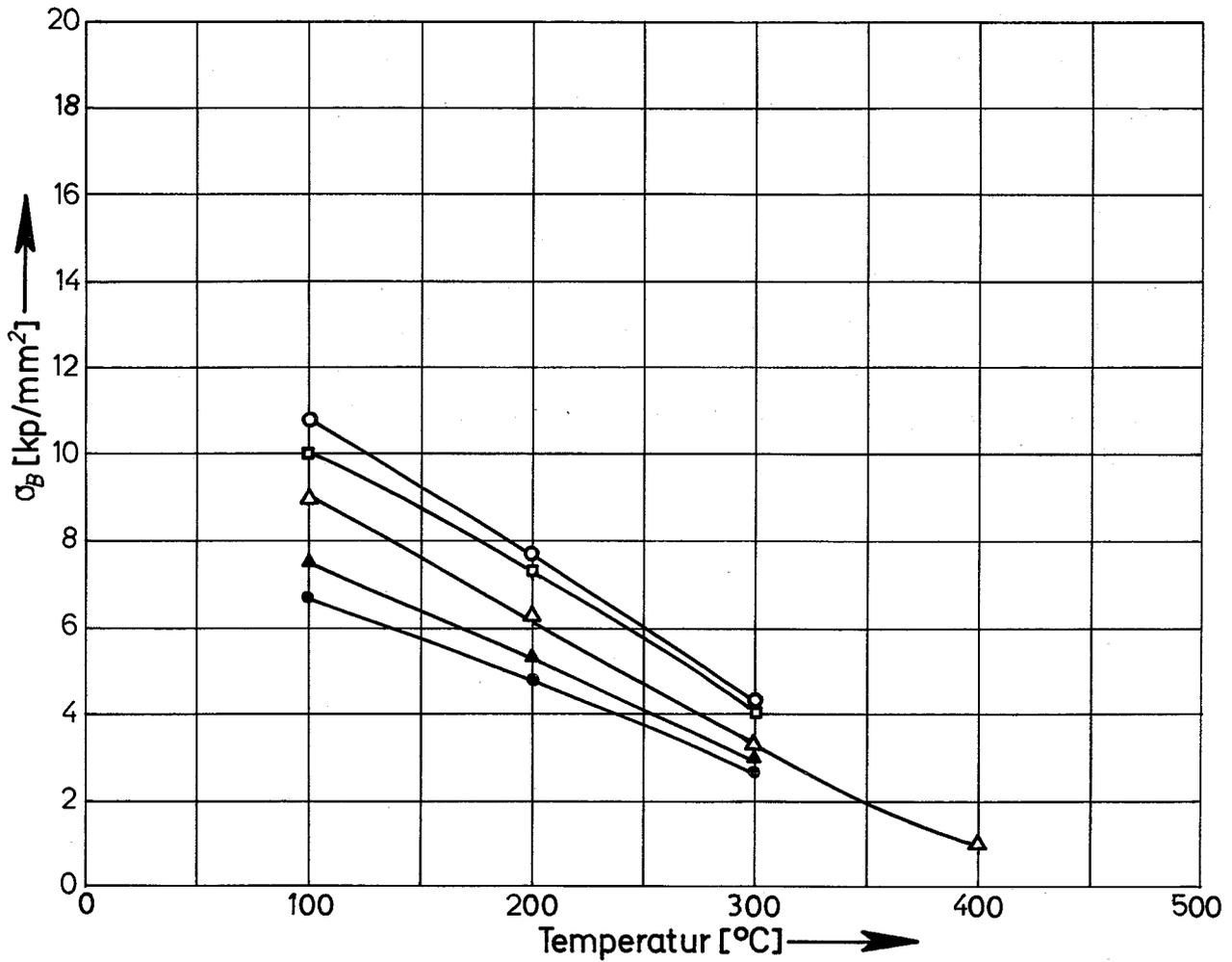


Bild 31 Festigkeit der Al-umhüllten Brennelementplatten

- bruchlast bezogen auf Hüllquerschnitt
- berechnet wenn Dispergent auf die ganze Platte verteilt ist (nach McAdam) [56]
- △ gemessene Festigkeit der Al-Hülle
- ▲ bruchlast bezogen auf Hüll- und Matrixquerschnitt
- gemessene Festigkeit der Al-umhüllten Brennelementplatten (Hülle und Dispersion)

## 6. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Durch induktives Schmelzen der Komponenten in Schutzgas und anschließende Homogenisierung kann  $UAl_3$  als reines und fast einphasiges Produkt (93 Gew.-%  $UAl_3$ ) hergestellt werden. Dabei muß Aluminium in Überschuß eingesetzt werden, um die Verdampfungsverluste während dem Erschmelzen zu kompensieren. Das erschmolzene Produkt läßt sich durch Zerkleinern z. B. in einer Scheibenschwingmühle in einer Partikelgröße überführen, die für Dispersionsbrennelemente geeignet ist. Es entsteht dabei ein Anteil von Feinstpulver, der entweder durch Schmelzen oder Drucksintern erneut in den Herstellungsprozeß einbezogen werden kann.

Durch Trockenmischen mit Al-Pulver, Kaltpressen und anschließendes Warmwalzen mit der bekannten Bilderrahmentchnik können Brennelementplatten (mit 50 Gew.-%  $UAl_3$ ; 28,47 Vol.-%) mit Al- bzw. AlMg2-Hülle und einer ausreichend homogenen Verteilung des Spaltstoffes hergestellt werden. Eine weitere Erhöhung der  $UAl_3$ -Konzentration dürfte technologisch möglich sein.

Die  $UAl_3$ -Al-Dispersion ist oberhalb etwa  $400^\circ C$  merklich instabil. Als Reaktionsprodukt entsteht  $UAl_4$ . Die Reaktion ist diffusionsgesteuert; die Aktivierungsenthalpie beträgt etwa 60 kcal/Mol. Im mittleren Umsatzbereich läßt sich der Reaktionsverlauf durch die Beziehungen von Jander bzw. Carter beschreiben. Als Folge der Reaktion tritt eine Volumenzunahme der Dispersion auf (4 % bei vollständiger Reaktion). Bei ausgewalzten Brennelementplatten führt sie jedoch nicht zu einer bedeutenden Dimensionsinstabilität, selbst dann nicht, wenn die Platten zusätzlich einer zyklischen Wärmebehandlung ( $530^\circ C$ , 1 h, 6 Zyklen) unterworfen wurden. Durch Zugabe von ternären Zusätzen, wie z. B. Si (3 Gew.-%) in die Schmelze, ist es möglich, die Reaktion mit Aluminium zu unterdrücken. Durch die Anwesenheit von Silizium treten aber Schwierigkeiten bei der chemischen Wiederaufbereitung auf. Außerdem wird das überlegene Bestrahlungsverhalten dieser Dispersion auf die schwellungsarme Spaltprodukteinlagerung im Defektgitter der  $UAl_4$ -Phase zurückgeführt, so daß die Reaktion zu  $UAl_4$  nicht unbedingt auf das Bestrahlungsverhalten nachteilig wirkt.

Verschiedene Eigenschaften von  $UAl_3$ -Al-Dispersionen und Brennelementplatten wurden meist in Abhängigkeit der  $UAl_3$ -Konzentration gemessen:

a) Thermische Ausdehnung

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient nimmt mit steigendem  $UAl_3$ -Gehalt ab. Aus dem Verlauf geht hervor, daß die Spannungen, welche durch die unterschiedliche Ausdehnung der Komponenten hervorgerufen werden, nicht ausreichen um eine Phasentrennung herbei zu führen.

b) Thermische und elektrische Leitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit nimmt mit zunehmendem  $UAl_3$ -Gehalt ab. Die gemessenen Werte liegen in einem Bereich, der durch Modelle beschrieben werden kann. Ferner wird durch den Oxid-Anteil auf den Ausgangspulvern die thermische Leitfähigkeit herabgesetzt. Dieser Einfluß ist für die elektrische Leitfähigkeit noch ausgeprägter.

c) Mechanische Eigenschaften

Die Bruchfestigkeit und der Elastizitäts-Modul von  $UAl_3$ -Al Dispersionen wird erwartungsgemäß durch die Dispergenten herabgesetzt. Die eingelagerten  $UAl_3$ -Partikel verhalten sich dabei näherungsweise wie Poren. Die Reaktion zwischen  $UAl_3$  und Al führt zur weiteren Abnahme der Bruchfestigkeit bzw. des E-Moduls. Die Festigkeitswerte von umhüllten Brennelementplatten deuten daraufhin, daß die Al-Matrix einen Beitrag zur Festigkeit der Platte liefert.

Anderorts durchgeführte Bestrahlungsversuche zeigen, daß Brennelementplatten mit einer  $UAl_3$ -Al-Dispersion als Brennstoff im Vergleich zu ähnlichen Platten mit  $U_3O_8$ - bzw.  $UO_2$ -Al-Dispersionen eine hohe Dimensionsstabilität und geringe Blasenbildung unter Bestrahlung aufweisen. Laufende Bestrahlungsversuche (im FR 2 Karlsruhe) werden die vorhandenen Ergebnisse ergänzen und Aufschluß über den Reaktionsablauf unter Bestrahlung geben. Als Vergleich ist es vorgesehen, Bestrahlungsversuche an  $UAl_2$ -Al bzw.  $UAl_4$ -Al [50, 59, 60] Dispersionsbrennelemente, die ebenfalls pulvermetallurgisch hergestellt werden, durchzuführen.

Literaturverzeichnis

- [1] THURBER, W.C. and BEAVER, R.J.  
ORNL - 2602 (1959)
- [2] GIBSON, G.W. and GRABER, M.J.  
IN - 1131 (1968)
- [3] de BOISBLANC, D.R. et al.  
IN - 1048 (1967)
- [4] HOBSON, R.G. et al.  
Nucl. Eng. Bulletin 3, 5 (1963)
- [5] ELLIOT, R.P.  
Constitution of Binary Alloys, First Supplement  
Mc Graw Hill Book Company, New York (1965)
- [6] CASTLEMAN, L.S.  
Journal of Nuclear Materials 3, 1 (1961)
- [7] RUNNALS, O.J., BOUCHER, R.  
Trans. Met. Soc. AIME 233, 1726 (1965)
- [8] FRANCIS, W.C.  
IDO - 17154 (1966)
- [9] BORIE, B.S.  
J. Metals Trans. AIME 191, 800 (1951)
- [10] KUBASCHEWSKI, EVANS, ALCOCK  
in Metallurgical Thermochemistry (4<sup>th</sup>ed) Pergamon Press,  
London (1967)
- [11] SNYDER, J., DUCKWORTH, W.H.  
BMI - 1223 (1957)
- [12] GIBSON, G.W., de BOISBLANC, D.R.  
Proceedings of the Int. Pow. Met. Conference New York (1965)  
Edited by H.H. Hausner Plenum Press (1966)

- [13] GRABER, M.J. et al.  
IDO - 17037 (1964)
- [14] WALKER, V.A. et al.  
IDO - 17157 (1966)
- [15] GRABER, M.J. et al.  
IDO - 16958 (1964)
- [16] EDING, J.W., CARR, E.M.  
ANL - 6339 (1961)
- [17] SEKI, Y., MITAMURA, N.,  
Genshiryoku Kogyo 11, 37 (1965)
- [18] GRIMMET, E.S. et al.  
A.E.D. Conf. 199-004 (1967)
- [19] GIBSON, G.W.  
IN - 1133 (1967)
- [20] RAND, M.H., KUBASCHEWSKI, O.  
Thermochemical properties of Uranium compounds, Oliver and  
Boyd Verlag (1963)
- [21] JOHNSON, I.  
in Compounds of interest in Nuclear technology, Edward Bros Inc.  
Michigan, USA (1964)
- [22] CHIOTTI, P., KATELEY, J.  
Journal of Nucl. Materials 31, demnächst (1969)
- [23] GREGG, J.L.  
ORNL - 4056 (1967)
- [24] BOUCHER, R.  
J. Nucl. Materials 1, 13 (1956)
- [25] THURBER, W.C. et al.  
ORNL - 2351 (1958)

- [26] GUALANDI, D. et al.  
Aluminio 28, 449 (1959)
- [27] PETZOW, G., EXNER, H.E.  
BMwF-FBK 67-88 (1967)
- [28] ALTENPOHL, D.  
Aluminium und Aluminiumlegierungen, Springer Verlag (1965)
- [29] RICE, W.L.R.,  
TID - 11295 (Pt II) (1964)
- [30] JONES, T.I. et al.  
Canadian Met. Quaterly 2, 53 (1963)
- [31] WARREN, I.H., PRICE, C.E.  
Canadian Met. Quaterly 3, 245 (1964)
- [32] PEARCE, R.J.  
RD/13/Nr. 451 (1965)
- [33] Aluminium Taschenbuch  
Aluminium Verlag GmbH, Düsseldorf (1964)
- [34] HILLS, R.F.  
Journal of the Institute of Metals 86, 438 (1958)
- [35] GURINSKY, D.H., DIENES, G.H.  
Nuclear Fuels, Van Nostrand Co (1956)
- [36] WHITE, D.W. et al.  
TID - 6546 (1957)
- [37] ONDRACEK, G., PETZOW, G.  
Z. Metallkunde 56, 498 (1965)
- [38] JESSE, A., ONDRACEK, G.  
Zeiss Informationen (1969)
- [39] DIENST, W. - private Mitteilung

- [40] BEAVER, R.J. et al.  
ORNL - 3632 (1964)
- [41] IMF-Bericht  
HF - S 50 (1966) -unveröffentlicht-
- [42] FRANK, A., SIZMANN, R.  
Chemiker Ztg. 86, 174 (1962); 87, 374 (1963)
- [43] KLEYKAMP, H. et al.  
Zeitschrift f. Phys. Chemie NF 44 (1965)
- [44] KLEYKAMP, H.  
Dissertation Universität München (1967)
- [45] JANDER, W.  
Zeitschrift Anorg. Chemie 163, 1 (1927)
- [46] CARTER, R.E.  
Journal Chem. Phys. 34, 2010 (1961)
- [47] SERIN, B., ELLICKSON, R.T.  
Journal Chemical Physics 9, 742 (1941)
- [48] GINSTLING, A.M., BROUNSHTEIN, B.I.  
Journal Chemical Physics 35, 1157 (1961)
- [49] WAUGH, R.C.  
ORNL - 2701 (1959)
- [50] JESSE, A.  
Dissertation Universität Karlsruhe (demnächst)
- [51] COBLE, R.L., KINGERY, W.D.  
Journal Am. Cer. Soc. 39, 377 (1956)
- [52] SCHRÖDER, J.  
Rev. Scientif Instruments 34, 615 (1963)

- [53] MAXWELL, J.C.  
A treatize on Electricity and Magnetism, Oxford Univ. Press (1904)
- [54] SCHULZ, B., ONDRACEK, G.  
private Mitteilung
- [55] EUDIER, M.  
Pow. Met 9, 278 (1962)
- [56] McADAM, G.D.  
Pow. Met. 10, 307 (1967)
- [57] BERGMANN, L.  
"Der Ultraschall", S. Hirzel Verlag Stuttgart (1954)
- [58] ROSSI, R.C.  
Journal of Am. Cer. Soc. 8, 433 (1968)
- [59] DIENST, W.  
KFK - Externer Bericht 6/67-1 (1967)
- [60] THÜMLER, F., LILIENTHAL, H.E., NAZARE, S.  
Pow. Met. Springissue 12, 1-29 (1969)

