

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

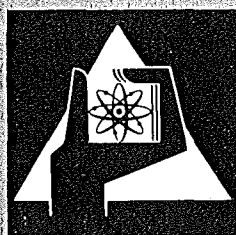
Juli 1973

KFK 1836

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Schneller Brüter

**Über das Sintern von  $UO_2$ - $PuO_2$ -Tablettenbrennstoff  
für Bestrahlungsexperimente**

Th. Dippel, H. Pollanz



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

**KARLSRUHE**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 1836

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Schneller Brüter

Über das Sintern von  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ -Tablettenbrennstoff  
für Bestrahlungsexperimente

---

von

Th. Dippel, H. Pollanz

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe



## Kurzfassung

### Über das Sintern von $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ -Tablettenbrennstoff für Bestrahlungsexperimente

Die Herstellungsmethode und die Herstellungsdaten von Uran-Plutonium-Mischoxid-Brennstofftabletten aus dem Plutonium-Laboratorium des Instituts für Material- und Festkörperforschung werden im Detail beschrieben und nach Bestrahlungs-Versuchsgruppen dokumentiert. Der Einfluß verschiedener Parameter auf den Herstellungsverlauf und das gesinterte Produkt wird diskutiert. Es wird eine Methode zur Vorausberechnung der Geometrie- und Dichteänderungen von Tabletten aus einem bekannten Ausgangspulver angegeben.

## Abstract

### Concerning the Sintering of $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ Pelletized Fuel for Irradiation Experiments

The fabrication method of uranium-plutonium mixed oxide fuel pellets produced in the Plutonium-Laboratory of the Institut für Material- und Festkörperforschung is described. Detailed fabrication data are presented under the title of the irradiation test groups. The influence of various parameters on the fabrication process and the sintered product is discussed. A method for the predetermination of changes in geometry and density is given for pellets made from a well-known powder feed material.

# I n h a l t

## 1. Einleitung

## 2. Tablettenherstellung

### 2.1 Ausgangspulver

### 2.2 Verfahrensschritte

## 3. Dokumentation zur Herstellung der Versuchsgruppen

## 4. Erläuterungen zur Tablettenherstellung

### 4.1 Vorbemerkung

### 4.2 Einfluß der Kalzinationstemperatur auf die spezifische Oberfläche

### 4.3 Einfluß der BET-Oberfläche auf das Preßverhalten

### 4.4 Einflüsse verschiedener Parameter auf den Entwachsungsprozeß

### 4.5 Einfluß der BET-Oberfläche auf die Sinterdichte

### 4.6 Beschreibung des Sinterproduktes

### 4.7 Standardabweichung und Reproduzierbarkeit beim Sintern

## 5. Diskussion und Beurteilung der geschilderten Fakten

### 5.1 Verfahrensschema

### 5.2 Vorausberechnung der Geometrie- und Dichteänderung beim Sintern

## 6. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

## Literatur

Dokumentation zu Pkt. 3: Bilder und Tabellen 1 bis 10

Tabelle 11

Bild 11 bis 19

Anlage 1

Anlage 2

Anlage 3

## 1. Einleitung

Die Untersuchung des Einflusses verschiedenster Parameter auf das Verhalten eines Brennstabes während des Abbrandes ist ein wesentlicher Gegenstand im Brennelement-Entwicklungsprogramm des Projektes Schneller Brüter. Dem Plutonium-Laboratorium des IMF fiel dabei die Aufgabe zu, für diese Untersuchungen einen Teil der Bestrahlungsproben und Brennstabprüflinge herzustellen. Hinsichtlich des jeweiligen experimentellen Ziels waren diese in Versuchsgruppen zusammengefaßt worden, die zwischen 3 und 30 Bestrahlungsproben bzw. Stabprüflinge enthielten. Im FR 2 kamen die Proben der Kapselversuchsgruppen 4a, 4b, 5a, 5b und der Loop-Versuchsgruppe 3 zur Bestrahlung [1,2,3,4]. Stabproben der Versuchsgruppen Mol-7A, Mol-8A [5, 6] und Mol-8C wurden im BR 2 in Mol bestrahlt, die der Versuchsgruppe Mol-7B befinden sich zum Zeitpunkt der Abfassung dieses Berichtes im BR 2. Unter weiteren Brennstoffsorten, die für Parameteruntersuchungen hergestellt worden waren, ist noch der Brennstoff für Versuchsgruppe 5c zu nennen.

Die Fertigungsberichte zu diesen Versuchsgruppen - ausgenommen Versuchsgruppe 5c - sind in Anlage 1 zusammengefaßt.

Die Nachbestrahlungsuntersuchung einzelner Versuchsgruppen ist im Gange und steht teilweise vor ihrem Abschluß. Dabei hat sich erwiesen, daß zur Beurteilung der Ergebnisse dieser Untersuchungen die Kenntnis der Herstellungsgeschichte des Brennstoffes von Bedeutung ist, eine zusammenfassende Beschreibung dafür jedoch fehlt. Dieser Bericht stellt daher die wesentlichen Aspekte der Herstellung des Tablettenbrennstoffes vor. Die eigentliche Herstellungsarbeit zu jeder Versuchsgruppe wird mit Hilfe der Sinterkurven und der Materialdaten erläutert.

Für eine quantitative Beschreibung des Sinterprozesses von  $UO_2$ - $PuO_2$ -Gemischen fehlt heute noch die hinreichende Kenntnis aller in eine "Sinterformel" eingehender Parameter. Man hat sich deshalb unter Berücksichtigung der jeweiligen Brennstoffspezifikationen die Herstellungsdaten von Sinteraufgabe zu Sinteraufgabe neu zu erarbeiten. Dabei sind eine Reihe von empirischen Beziehungen von außerordentlicher Hilfe. Nur mit ihnen kann ein durch die Brennstoffspezifikationen vorgegebenes Sinterziel erreicht werden. Nach Abschluß der Brennstoffherstellung für 9 Versuchsgruppen

liegt umfangreiches Datenmaterial vor. Mit ihm wird an typischen Beispielen die Gültigkeit der erwähnten Beziehungen belegt. Daran schließt sich der Versuch an, damit eine empirische Anleitung zum Sintern von Brennstofftablets vorzulegen.

## 2. Tablettenherstellung

### 2.1 Ausgangspulver

Als Ausgangspulver werden  $\text{UO}_2$ -Pulver mit Natururan bzw. verschieden hoher Anreicherung an Uran-235 sowie  $\text{PuO}_2$ -Pulver eingesetzt. Alle diese Pulver sind durch den Begriff "ceramic grade" oder "sinter-grade" gekennzeichnet. Zum Zweck ihrer ins einzelne gehenden Charakterisierung sind Spezifikationen ausgearbeitet worden (Anlage 2), denen die Pulver genügen müssen. Diese Spezifikationen umfassen im wesentlichen die chemische Reinheit, den Metallgehalt, die spezifische Oberfläche und das O/Me-Verhältnis, ferner werden Aussagen zu den Sinterbedingungen gemacht. Wiewohl die vorgegebenen Eigenschaften von Pulvern ausgewiesen werden, die aus verschiedenen Herstellungsprozessen stammen, hat die Auswahl unter dem Aspekt zu erfolgen, daß nur solche Pulver in Betracht gezogen werden, deren Herstellungsprozesse von technologischer Bedeutung sind. Das verwendete  $\text{UO}_2$ -Pulver mit Natururan ist ein aus Ammoniumdiuranat gewonnenes Produkt. Dies trifft auch auf das  $\text{UO}_2$ -Pulver mit Uran-235-Gehalten zu, wenn hohe Sinterdichten erzielt werden sollen. Dagegen werden für niedrige Sinterdichten  $\text{UO}_2$ -Pulver mit U-235 aus der direkten Konversion von  $\text{UF}_6$  einbezogen. Alles  $\text{PuO}_2$ -Pulver ist über die Fällung als Oxalat aus salpetersaurer Lösung und anschließender Kalzination zu  $\text{PuO}_2$  hergestellt worden. Mit Pulvern anderer Herkunft ist nicht gearbeitet worden.

Nicht berücksichtigt werden jene  $\text{UO}_2$ -Pulver, die über das Ammoniumuranylkarbonat gewonnen worden sind, ein Verfahren, welches in jüngerer Zeit erheblich an technologischer Bedeutung erlangt. Mit Ausnahmen, auf die noch eingegangen wird, werden die Pulver ohne weitere Vorbehandlung der Verarbeitung zugeführt.



## 2.2 Verfahrensschritte

### 2.2.1 Mischen

Das Vermischen der Ausgangspulver  $UO_2$  und  $PuO_2$  geschieht ausschließlich in einem Schaufelmischer (Lödige-Mischer, Fa. Gebr. Lödige Maschinenbau-GmbH., Paderborn) im trockenen Zustand. Die Mischzeit beträgt eine Stunde. In der Regel zeigen die anschließend durchgeführten naßchemischen Bestimmungen des Verhältnisses  $Pu/U+Pu$  das Vorliegen eines homogenen Pulvergemisches an. Bei älteren Arbeiten mußte in Einzelfällen bis zu 5 Stunden gemischt werden. Ein Nachmischen ist allenfalls zur Korrektur hinsichtlich der absoluten Höhe des  $Pu/U+Pu$ -wertes notwendig, da das Bemessen der Ausgangsmengen  $UO_2$  und  $PuO_2$  mit Hilfe empirischer Mengenkorrekturen vorgenommen wird, welche die Stöchiometrieverschiebung, Änderung des Feuchtigkeitsgehaltes u.a.m. berücksichtigen. Eine Berechnung dieses Mengenverhältnisses, lediglich mit der Mischungsregel, und mit Hilfe der Daten aus den Lieferzeugnissen genügt aus den erwähnten Gründen meist nicht.

Der Wert für das Verhältnis  $Pu/U+Pu$  ist je nach Spezifikation 6 bis 35 % Pu mit der zulässigen Abweichung von  $\pm 1$  % absolut. Die Einhaltung dieser Grenzen bereitet keine Schwierigkeiten. Daraus darf jedoch nicht ohne weiteres auf die Gleichverteilung des Plutoniums innerhalb einer Tablettenpartie geschlossen werden. Es besteht durchaus die Möglichkeit der teilweisen Entmischung während der weiteren Verarbeitungsschritte (Granulieren, Füllen des Preßwerkzeuges, Zwischenlagerung).

Beim Mischprozess kann ferner die Sinterfähigkeit der Pulvermischung durch Homogenisieren von Pulveranteilen verschiedener spezifischer Oberflächen reguliert werden. Dieses Ziel der Einstellung einer "mittleren BET-Oberfläche" kann ebenfalls durch Kalzinieren eines Teiles oder des ganzen Mischansatzes erreicht werden. Hierbei wird durch thermische Behandlung unter Schutzgas die spezifische Oberfläche verringert.

### 2.2.2 Granulieren

An das Mischen schließt sich das Granulieren der Pulvermischung an. Von mehreren Möglichkeiten wird das Granulieren mit wässriger

Polyvinylalkohollösung (Bindemittel) und alkoholischer Stearinsäurelösung (Gleitmittel) bevorzugt. Bezogen auf die zu granulierende Pulvermenge werden stets 1,0 Gew.-% Polyvinylalkohol und 1,2 Gew.-% Stearinsäure zugegeben. Teilweise ist die weitere Zugabe beider Lösungsmittel erforderlich, um ein genügend feuchtes, krümeliges Gemisch zu erhalten. Das Einbringen von Binde- und Gleitmittel geschieht nacheinander im erwähnten Mischer, wobei eine feuchte  $UO_2/PuO_2$ -Masse entsteht. Die fertige Mischung wird an offener Luft zum Vertrocknen stehen gelassen und dann durch ein Sieb von 0,5 mm Maschenweite gestrichen. Dadurch werden die Agglomerate zerteilt und vergleichmäßig. Die Hauptmenge der Lösungsmittel wird dann bei  $50^{\circ}C$  im Vakuum entfernt. Nach Passieren eines Siebes von 0,125 mm Maschenweite und nochmaligem kurzem Durchmischen hat das Granulat die erforderliche Rieselfähigkeit und ist somit preßbereit. Die reproduzierbare Einstellung der Restfeuchte als Funktion der spezifischen Oberfläche ist wünschenswert, weil dadurch das Preßverhalten des Granulats entscheidend beeinflusst wird. Wegen der unvermeidbaren Verstaubungsverluste beim Hantieren des Granulats ist eine strenge Kontrolle der Restfeuchte über den Gewichtsverlust nicht möglich. Der Vergleich zwischen dem Sollgewicht (als Summe des Gewichts von Pulver, Binde- und Gleitmittel) und dem Materialgewicht nach dem Trocknen gibt jedoch Hinweise darauf, daß keine wesentlichen Fehler beim Granulieren aufgetreten sein können.

### 2.2.3 Pressen der Tabletten

Bei allen hier beschriebenen Arbeiten wurde mit einer mechanischen Kniehebelpresse (Fa. Dorst, Keramikmaschinenbau, Kochel am See) gepreßt. Charakteristisch für diese Pressen ist, daß sie "auf gleiche Höhen" der Preßkörper pressen. Die beim Füllen des Preßwerkzeuges unvermeidlichen Schwankungen in der Menge des eingefüllten Granulates (Volumendosierung) schlagen sich daher in Schwankungen der Preßdichte nieder. Granulate des beschriebenen Typs werden zu Preßlingen mit Durchmesser zwischen 4,8 mm und 10 mm verpreßt. Solange Preßdichten von  $5,5 \text{ g/cm}^3$  nicht unterschritten und von  $6,5 \text{ g/cm}^3$  nicht überschritten werden, braucht man nicht mit Preßfehlern zu rechnen, sofern die Preßparameter dem Granulat angepaßt sind. Trotzdem sollte das Ver-

hältnis von Höhe zu Durchmesser des Preßkörpers den Wert von 1,3 bis 1,4 im allgemeinen nicht überschreiten. Größere Werte, d.h. hohe Tabletten erfordern sehr gut vorbereitete, gut gleitende Granulate und sorgfältige Anpassung der Preßparameter. Als Preßparameter sind zu nennen: Preßgeschwindigkeit, relative Bewegung zwischen Oberstempel und Matrize, Geschwindigkeitsverlauf des Oberstempels im Preßzyklus und der Preßdruck. Aus diesen Parametern ergeben sich (bezogen auf die zu pressende Tablette): die axiale Dichteverteilung, reibungs- und geschwindigkeitsabhängige Verdichtungsunterschiede als Folge der Reibung zwischen Granulat und Matrizenwand bzw. der Granulatteilchen unter sich und die integrale Preßdichte. Dieser Komplex läßt sich nicht quantitativ in seine Einzelabhängigkeiten zerlegen, so daß die "richtige" Wahl der Preßparameter nur über das Preßergebnis beurteilt werden kann. Das Fehlen typischer Preßfehler, z.B. von Preßdeckeln, Kantenausbrüche, Lamellierungen und die Formhaltigkeit nach dem Sintern, weisen auf die richtige Kombination aller Parameter hin.

#### 2.2.4 Entwachsen

Während des Entwachsungsprozesses wird das die Sinterung störende Binde- und Gleitmittel nach einem empirisch festgelegten Temperatur-Zeitprogramm entfernt.

Mit  $\text{CO}_2$  als Schutzgas werden die Tabletten vor Oxidation durch den Luftsauerstoff geschützt und gleichzeitig ein O/Me-Verhältnis auf eine geringe Überstöchiometrie (O/Me  $\approx$  2,03 bis 2,05) stabilisiert. Zum Entwachsen werden die Tabletten in einer Stunde auf  $400^\circ\text{C}$  aufgeheizt und bei dieser Temperatur eine Stunde gehalten. Dabei wird die Hauptmenge von Binde- und Gleitmittel ausgetrieben. Nach dieser Phase wird in einer Stunde die Ofentemperatur auf  $750^\circ\text{C}$  erhöht und diese Temperatur zwei Stunden gehalten. Dabei verflüchtigen sich die letzten Reste des Binde- und Gleitmittels. Anschließend wird der Ofen abgeschaltet. Das Abkühlen auf Raumtemperatur unter  $\text{CO}_2$ -Schutzgas erstreckt sich über ca. 4 Stunden.

Der Entwachsungsprozeß ist so zu führen, daß in den fertig gesinterten Tabletten nur Restkohlenstoffgehalte von 100 ppm und weniger gefunden werden. Dazu ist die Temperaturverteilung im Ofen zu

bestimmen bzw. als Funktion des Ortes im Ofen der Restkohlenstoffgehalt. Daraus ergibt sich die günstigste maximale Beladung des Ofens. Die Bestimmung des Gewichtsverlustes der entwachsenen Tabletten ist ein gutes Kriterium für den störungsfreien Verlauf der Entwachsung. Die Höhe dieses Wertes schwankt, bedingt durch die unterschiedlichen Restfeuchtigkeitsgehalte von Granulat zu Granulat. Wesentlich ist jedoch die gute Übereinstimmung der Werte innerhalb einer Ofenbeladung. Grobe Entwachsungsfehler zeigen sich bereits in der äußeren Tablettenform. Findet man nach dem Entwachsen zerbrochene, einseitig gerissene oder teilweise zu Pulver zerfallene Tabletten, so liegen massive Störungen des Entwachsungsprozesses vor, deren Ursachen in der Funktion des Ofens und der Schutzgas-spülung zu suchen sind.

#### 2.2.5 Sintern

Die nach dem genannten Schema fehlerfrei entwachsenen Tabletten, deren Restkohlenstoffgehalt hinreichend niedrig ist, können anschließend gesintert werden. Wiederum ist das genaue Einhalten eines Temperatur-Zeit-Programmes von wesentlicher Bedeutung für die Reproduzierbarkeit des Sinterprozesses. In der Regel wird wie folgt, in Anlehnung an die im technologischen Maßstab übliche Verfahrensweise, gearbeitet: Aufheizen des Ofens in vier Stunden auf die Sintertemperatur, Halten des Ofens bei dieser Temperatur für zwei Stunden, Abkühlen in zwei Stunden auf Raumtemperatur. Übliche Sintertemperaturen liegen in Abhängigkeit von der zu erzielenden Sinterdichte der Tabletten zwischen  $1450^{\circ}\text{C}$  und  $1650^{\circ}\text{C}$ . Obgleich zwischen Preßdichte und Sintertemperatur einerseits und der Sinterdichte andererseits ein fester Zusammenhang besteht, ist eine exakte Vorhersage des Sinterergebnisses von Ansatz zu Ansatz nicht möglich. Vielmehr muß man für jeden Ansatz die notwendige Sintertemperatur mit Hilfe einer "Vorserie" ermitteln. Dies geschieht in der Weise, daß Tabletten mit unterschiedlichen Preßdichten, die einen bestimmten Preßdichtebereich überstreichen, bei einer bestimmten Temperatur gesintert werden. Trägt man die solcherart ermittelten Sinterdichten gegen die Preßdichten auf, so erhält man eine "Sinterkurve", aus der man die zur gewünschten Sinterdichte gehörende Preßdichte entnehmen kann. Alle übrigen Tabletten sind dann

mit dieser Preßdichte zu pressen und bei der gleichen Temperatur zu sintern. Auf die Reproduzierbarkeit dieser Verfahrensweise wird in Abschnitt 4 eingegangen. Geht man davon aus, daß durch den Sinterprozeß auch sofort der spezifizierte Durchmesser und die Höhe der Tabletten erhalten werden soll - es handelt sich dann um Maßsintern -, so ist durch die Vorserie auch der Schrumpfungsgrad der Tabletten zu bestimmen, mit deren Hilfe sich dann das genaue Maß der Preßkörper errechnen läßt. Hierzu ist zu bemerken, daß das Maßsintern für kleine Tablettenmengen nur bei nicht zu engen Toleranzen, vor allem für den Tablettendurchmesser, möglich ist. Enge Durchmesser-toleranzen, z.B.  $\Delta d = \pm 0,01 \text{ mm}$ , erfordern stets das genaue Einstellen der Durchmesser mit Hilfe des spitzenlosen Rundschleifens.

### 3. Dokumentation zur Herstellung der Versuchsgruppen

In den Bildern 1 bis 10 sowie in den Tabellen 1 bis 10 sind die Herstellungsdaten der  $\text{UO}_2/\text{PuO}_2$ -Brennstofftabletten nach einzelnen Versuchsgruppen geordnet dargestellt.

In den Vorserien und Hauptserien wurden zur Erzielung der spezifizierten Durchmesser- und Dichtewerte die Parameter Preßkörperdichte, Sinter-temperatur und die spezifische Oberfläche der Pulvermischung variiert. Änderungen im Mischungsansatz bei gleichbleibender mittlerer spezifischer Oberfläche, zum Beispiel durch Zumischen von zerkleinertem vorgepreßtem Granulat, durch Zumischen neuer Pulverkomponenten und anschließendem Granulieren werden zur besseren Unterscheidung in einem weiteren Parameter aufgeführt. Die Parameter "Pu-Gehalt" und "U-235-Anreicherung" geben Auskunft über den spaltbaren Schwermetallanteil.

Da der Temperaturverlauf bei allen Versuchen gleich blieb, nämlich Aufheizen innerhalb 4 Stunden auf ca.  $1600^\circ\text{C}$  und 2 Stunden Haltezeit, 2 Stunden Abkühlzeit, ist bei Vergleichen von einer konstanten Aufheizrate von ca.  $6,6^\circ\text{C}/\text{min}$  auszugehen.

Aus Gründen der Ofenkapazität wurden Herstellungschargen in verschiedenen Sinteröfen, sowohl in Laboröfen als auch in großen, technische Beladungsmengen fassenden Industrieöfen durchgeführt. Dies ergab Unterschiede

sowohl im instationären Temperaturprofil, in der absoluten Sintertemperatur und in der beladungsabhängigen Verunreinigung der Sinteratmosphäre, so daß ein Parameter "Ofentyp" aufgeführt wird. Weiterhin werden verschiedene Sinteratmosphären verwendet, welche wegen ihres starken Einflusses auf den Sinterverlauf als Parameter genannt werden müssen. Unter "Bemerkungen" sind weitere Einzelheiten aus den Herstellungsprozessen angegeben, wie Matrizen-durchmesser und Stirnflächeneinsenkungen. Alle Parameter sind in der zu jedem Bild gehörenden Tabelle aufgeführt.

Die Bilder zeigen die jeweils zu einer bestimmten Versuchsgruppe gehörenden Sinterkurven oder Mittelwerte von Hauptchargen einer definierten Preßkörperdichte als Übersicht. Hierbei ist auf die Abzisse, die aus den Tablettenabmessungen und dem Gewicht berechnete Preßkörperdichte in Prozent der theoretischen Dichte (ohne Berücksichtigung von Gehalten an Feuchtigkeit, Gleit- und Bindemittel) dargestellt. Als theoretische Dichte wurde hier stets die Dichte des Mischoxides bei einem O:Me-Verhältnis von 1,99 zugrundegelegt. Dies trifft für alle hier dokumentierten Versuchsgruppen zu. Grundsätzlich muß bei einer Änderung der Stöchiometrie im Brennstoff die Änderung der theoretischen Dichte mitberücksichtigt werden. Wird dieser Tatbestand vernachlässigt, so kann der systematische Fehler in der Dichteberechnung im O:Me-Bereich von  $1,93 \pm 1,99$  bis zu 2 % th.D. betragen.

Auf der Ordinate ist die wahre Sinterdichte in Prozent der theoretischen Dichte aufgetragen. Die Sintertemperatur, die spezifische Oberfläche und die Versuchskennzahl sind bei jeder Sinterkurve angegeben, so daß sich der Betrachter alle Daten, die zum Vergleich mehrerer Sinterkurven gegebenenfalls aus verschiedenen Versuchsgruppen erforderlich sind, selbst zusammenstellen kann.

#### 4. Erläuterungen zur Tablettenherstellung

##### 4.1 Vorbemerkung

Brennstofftabletten zu Stabprüflingen mit Bestrahlungsproben unterliegen stets einer auf den Verwendungszweck zugeschnittenen Spezifikation. Ein Beispiel wird in Anlage 3 angegeben. Es werden dort in der Regel Dichte, Höhe und Durchmesser der Tabletten, ihre chemische

Reinheit u.a.m. festgelegt. Nicht im einzelnen spezifiziert werden die Vorbereitung der Ausgangspulver und die Sinterbedingungen. Auch werden keine Angaben zur Porengrößenverteilung und Porenform der gesinterten Tabletten gemacht. Es ist bekannt, daß sich vor allem bei relativ niedrigen Sinterdichten die Tabletten bei erneuter Wärmebehandlung oberhalb der Sintertemperatur durch Nachsintern weiter verdichten. Trotzdem wird keine Grenztemperatur vorgeschrieben unterhalb der sich die Tablettendichte durch Nachsintern nicht mehr ändern dürfte: Es stehen also streng vorgeschriebene Tabletteneigenschaften nur im Ansatz abgegrenzten Verfahrensparametern gegenüber. Dies bedeutet für den Hersteller, daß er in der Wahl seiner Verfahrensparameter so frei ist, daß für das jeweilige Arbeitsziel der "optimale" Weg beschriftet werden kann. Bei diesen Parametern handelt es sich in der Laborpraxis um die Kalzinationsbedingungen für die Ausgangspulver mit der Folgegröße BET-Oberfläche, um den Preßdruck mit der Folgegröße Preßdichte und um die Sintertemperatur mit der Folgegröße Sinterdichte. Darüber hinaus existieren weitere Einflußgrößen, wie die Mischdauer und das Temperatur-Zeitprogramm für den Entwachsungs- und Sinterprozeß, die an Hand von Voruntersuchungen für alle weiteren Arbeiten festgelegt worden sind. Sie werden im allgemeinen nicht variiert. Änderungen dieser Einflußgrößen können jedoch unumgänglich werden, wenn beispielsweise von ADU-gefälltem  $UO_2$  auf andere  $UO_2$ -Typen übergegangen wird.

In Bild 11 wird der Zusammenhang aller Parameter dargestellt. Die BET-Oberfläche ist funktionell über den Preßdruck mit der Preßdichte verbunden, diese wiederum mit der Sinterdichte über die Sintertemperatur. In den nun folgenden Erläuterungen wird dieser Zusammenhang im einzelnen belegt.

#### 4.2 Einfluß der Kalzinationstemperatur auf die spezifische Oberfläche

Die Bilder 12 und 13 zeigen wie die spezifische Oberfläche beim Vorglühen von  $UO_2$ - $UO_2/25\%$   $PuO_2$ - und  $PuO_2$ -Pulvern mit steigender Kalzinationstemperatur abnimmt. Hierbei spielen als weitere Parameter die Haltezeit bei konstanter Temperatur, die Aufheizgeschwindigkeit, die Art der Gasatmosphäre, der Gasdurchsatz sowie die herstellungsbedingte Beschaffenheit der Ausgangspulver eine große

Rolle [7]. Während das  $UO_2$  ein ADU-gefälltes Pulver von "sinter-grade"-Qualität darstellt, handelt es sich beim  $PuO_2$ -Pulver um ein oxalat-gefälltes Produkt mit einer spezifischen Ausgangsoberfläche von  $45,0 \text{ m}^2/\text{g}$  bzw. in der  $UO_2/25\% PuO_2$ -Pulvermischung von  $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die Kalzinationskurve von  $PuO_2$  in Bild 13 gibt die Abnahme der spezifischen Oberfläche ab einer Temperatur, bei der sicher  $PuO_2$  vorliegt, an [8].

#### 4.3 Einfluß der BET-Oberfläche auf das Preßverhalten

Die BET-Oberfläche stellt ein Maß für den Zustand verschieden vorgeglühter (kalzinierter) Pulver dar [9] die aus einem einheitlichen Ausgangspulver erhalten wurden. Beim Kalzinieren verringert sich die spezifische Oberfläche durch den Abbau von Oberflächenrauigkeiten und das beginnende Aneinandersintern von Feinstbestandteilen, welche die Agglomerate bilden. Dadurch verbessert sich das Reibungs-Fließ- und Preßverhalten des Pulvers, so daß mit gleichem Druck jeweils höhere Preßkörperdichten erzielt werden können. Bild 14 zeigt diesen Sachverhalt an  $UO_2$ -Pulvern, aus welchen zur Herstellung von Tabletten mit zentraler Bohrung Vorserien gesintert wurden. Als Presse wurde in diesem Fall die hydraulische Bussmann-Simetag-Pressen verwendet.

#### 4.4 Einflüsse verschiedener Parameter auf den Entwachsungsprozeß

In 2.2.4 wird der Entwachsungsprozeß beschrieben. Erläuternd wird in Bild 15 eine für einen Rohofen gefundene Abhängigkeit des Gewichtsverlustes und der damit verbundenen Parameter Restkohlenstoffgehalt und Sinterdichte vom Aufstellungsort der Tabletten im Ofen dargestellt. Über eine Skala, die die Positionierung der einzelnen Tabletten im Ofen zeigt, ist der Gewichtsverlust, der Restkohlenstoffgehalt und die Sinterdichte aufgetragen.

#### 4.5 Einfluß der BET-Oberfläche auf die Sinterdichte

Wie bereits aus Bild 3 der Sinterkurven der Versuchsgruppe 5a entnommen werden kann, ergeben sich bei gleichen Preßkörperdichten umso niedrigere Sinterdichten, je niedriger die BET-Oberfläche des



verpreßten Pulvers war. Durch das unter 4.2 beschriebene Aneinander-sintern der Feinstbestandteile erhalten die Agglomeratteilchen eine gewisse Festigkeit, so daß sie beim Preßvorgang nicht in so großem Maße zerstört werden wie jene Agglomerate aus weniger stark abkalzinierten Pulvern. Daraus ergibt sich bei gleicher Preßkörperdichte eine zwangsläufig gröbere mittlere Porenform und eine geringere Anzahl von Berührungspunkten der Pulverteilchen untereinander. Bild 16 liefert für Versuchsgruppe 5a die quantitative Abhängigkeit der Sinterdichte von der spezifischen Oberfläche bei verschiedenen Dichten der gepreßten Tabletten. Für die praktische Anwendung einer kalzinierten  $UO_2/PuO_2$ -Mischung gibt das Diagramm an, von welcher Preßkörperdichte man bei gegebener BET-Oberfläche ausgehen muß, um eine bestimmte Enddichte beim Sintern ( $1600^{\circ}C$ , 2 Stunden) zu erreichen.

#### 4.6 Beschreibung des Sinterproduktes

Allen Brennstofftabletten wie Prüflingen liegen genaue Spezifikationen zugrunde, von denen in Anlage 3 die Brennstoffspezifikation für die FR 2-Kapselversuchsgruppe 5a als typisches Beispiel wiedergegeben ist. Hierbei wird deutlich, daß in erster Linie die chemische Zusammensetzung mit dem Plutoniumgehalt, Sauerstoffgehalt (O:Me-Verhältnis), Wassergehalt, Restgasgehalt und den chemischen Verunreinigungen sowie die wirkliche Isotopenzusammensetzung einzuhalten und nachzuweisen waren. Die Materialspezifikation des Brennstoffes sagt nichts über Gefügeeigenschaften wie Korn- und Porengrößen, ihre Form und Verteilung oder über andere Eigenschaften wie Mischkristallanteil oder Festigkeit aus. Lediglich die maximale  $PuO_2$ -Partikelgröße ist hier zu nennen. Die genaue Einhaltung der geometrischen Toleranzen und der Dichtewerte sowie die Gewährleistung einer fehlerfreien Beschaffenheit der Tablettenoberfläche waren wegen des Einsatzes in speziellen Bestrahlungsversuchen (z.B. integrierter Dichteversuch) stets wichtigstes Ziel der Brennstoffherstellung. Eine typische Brennstofftablette kann jedoch über die spezifizierten Eigenschaften hinaus wie folgt beschrieben werden:

- Es liegt keine oder nur geringe Mischkristallbildung vor.

- An den Grenzflächen "PuO<sub>2</sub>-Agglomerate/UO<sub>2</sub>-Matrix" findet man als Folge der Diffusionsvorgänge "sichelförmige" Poren oder Ansammlungen kleinerer Poren.
- Wegen der relativ kurzen Sinterzeit weist das Produkt einen gewissen Anteil feinsten Poren auf, die durch Nachsintern eliminiert werden können.
- Das Produkt sintert bei einer Wiederholung des Sintervorganges unabhängig von der Sinterdichte (Bereich der theoretischen Dichte 80 % + 95 %) nach [10].
- Die mittlere Korngröße ist abhängig von der gewählten Sinter-temperatur und liegt in der Regel zwischen 1 und 5 µm.
- Die mittlere Größe der PuO<sub>2</sub>-Agglomerate hängt vom Granulier-prozeß ab und beträgt 10 bis 50 µm.
- Alle Poren sind kleiner als 100 µm. Die Grobporen sind als Porenagglomerate meist unregelmäßig geformt und haben eine Größe zwischen 10 und 50 µm. Die Feinporen dagegen sind abgeschlossen und rund.
- Der Restkohlenstoffgehalt der mit Hilfe von Gleit- und Binde-mittel produzierten Tabletten ist in der Regel ca. 100 ppm.

Die Bilder 17 a, b, c und 18 a, b, c sollen beispielhaft einige dieser Feststellungen verdeutlichen.

#### 4.7 Standardabweichung und Reproduzierbarkeit beim Sintern

Zur Beurteilung der Sinterergebnisse hinsichtlich der Gleichmäßigkeit der Sinterdichten zieht man die Standardabweichung der Sinterdichten heran. Sie stellt eine Güteziffer für den Sinterprozeß dar. Bei Partigrößen zwischen 40 und 100 Tabletten je Sinterung findet man für die Standardabweichung Werte zwischen  $\pm 0,3$  % th.D. und  $\pm 1$  % th.D. für s. Diese Werte sind hinreichend klein, um die zulässige Dichtetoleranz von  $\pm 2$  % th.D. - hier als 3σ-Bereich betrachtet - nicht wesentlich zu überschreiten.

Wichtiger für die Herstellung von größeren Tablettenmengen ist jedoch die Reproduzierbarkeit der Sinterdichten. Hier spielen systematische Abweichungen im Sinterprozeß eine Rolle. Die Ursachen dafür sind häufig nicht zu erkennen; wesentlich erscheint jedoch, daß der Sinterprozeß als solcher sehr reproduzierbar geführt wird.

Ein typisches Beispiel für die Reproduzierbarkeit der mittleren Sinterdichte mehrerer Sinterpartien zeigt die Tabelle 11. Die Fragestellung dazu lautet: Sind die Unterschiede der mittleren Sinterdichte jeder Partie bzw. auf jeder Platte des Chargiergestells auf andere Einflüsse als nur auf die Standardabweichung der Einzeldichten zurückzuführen? Ein solcher Einfluß könnte die Aufstellung der Tabletten auf verschiedene Platten im Ofen sein. Die statistische Rechnung zeigt einen hochsignifikanten, weiteren Einfluß an. Vergleicht man daraufhin die einzelnen mittleren Dichten untereinander, so erkennt man, daß dieses Ergebnis durch den Wert mit 95,14 % th.D. zustande kommt. Eine Rechnung ohne diesen Wert zeigt dagegen keinen weiteren Einfluß mehr an. Schwierigkeiten bereitet jedoch die Deutung dieses Einflusses, zumal die Standardabweichung der Sinterdichten aller Partien zusammen bzw. diese Standardabweichungen der einzelnen Partien klein sind. Ein möglicher Grund wäre, daß sich in der Partie mit dem Mittelwert 95,14 % th.D. zufällig Tabletten mit relativ niedriger Preßdichte zusammengefunden haben.

## 5. Diskussion und Beurteilung der geschilderten Fakten

### 5.1 Verfahrensschema

Obwohl mit den beschriebenen Methoden gute Ergebnisse in der Herstellung von Mischoxid-Brennstoff erzielt wurden, werden die Grenzen des Verfahrens immer dann sichtbar, wenn es gilt, besonders geringe Nachsinterraten und niedrige Sinterdichten oder spezielle Gefügearten zu erzielen. Ein fertigungstechnisches Problem der Herstellung im Labormaßstab war bisher die durch den Entwachsungsprozeß begrenzte Größe eines Ansatzes. Nach dem Stand der Technik wird der Engpaß "Entwachsen" nach der Umstellung auf das gleit- und bindemittelfreie

Pressen ganz wegfallen. Im Zuge der Verbesserung des Produktes sollen daher Änderungen vorgenommen werden, um speziellen Anforderungen nachzukommen, wie z.B. in Bezug auf das Nachsinterverhalten und die Gefügestabilität. Diese Änderungen sind:

- Einsatz neuer, technologisch relevanter Pulver.
- Verwendung von Spezial-Pulvern (z.B. sinterinaktive Pulver für niedrigdichten, nachsinterstabilen Brennstoff).
- Verbesserung der vorhandenen mechanischen Presse, Einsatz einer hydraulischen Presse für spezielle Aufgaben.
- Verwendung von Spezial-Werkzeugen zum gleit- und bindemittelfreien Pressen (Pressen mit ölgeschmierter Matrize) und dadurch
- Wegfall von Wachsen und Entwachsen.
- Lückenlose Charakterisierung der Pulver vor und während der Verarbeitungsschritte nach mehreren Methoden, wenn das Problem es erfordert (Partikelgröße, spez. Oberfläche, Agglomeratgrößenverteilung, Simulation des Sintervorgangs im Dilatometer, schnelle Stöchiometriebestimmung).
- Die messende Verformung sekundärer, den Sintervorgang beeinflussenden Faktoren, wie z.B. die Zusammensetzung der Sinteratmosphäre im Sinterofen als Funktion der Gasführung und der Beladung. Hierdurch soll eine unkontrollierte Beeinflussung des Sinterergebnisses durch störende Sekundäreffekte verhindert und die Reproduzierbarkeit gewährleistet werden.

## 5.2 Vorausberechnung der Geometrie- und Dichteänderung beim Sintern (Maßsintern)

Aus dem Verlauf der Sinterkurven, bei denen Sinterdichte, Durchmesser- oder Höhenschumpfung in Abhängigkeit von der Preßdichte aufgetragen sind, ist es möglich, die Daten für die Fabrikation von Tabletten anderer Dichte und Geometrie zu ermitteln.

Erste und wichtigste Voraussetzung ist dabei, daß sich die Eigenschaften des Ausgangspulvers nicht oder nur geringfügig ändern. Die Herstellungsparameter müssen, abgesehen von Matrizendurchmesser, Preßdruck, Preßdichte und Sintertemperatur, gleich bleiben. Geht

man davon aus, daß eine Erhöhung der Preßdichte annähernd linear zu einer Steigerung der Sinterdichte führt, eine Änderung der Sinter-temperatur in einem konstanten Sinterprozeß dagegen zu einer Parallelverschiebung der Sinterkurve, so kann durch Interpolation weniger gemessener Sinterkurven eines Pulvers eine Schar von parallelen "Verdichtungsgeraden" gezeichnet werden, die das Sinterverhalten dieses Pulvers in einem engen Temperatur- und Dichtebereich charakterisieren. Weil die kalzinierten Pulver eines einheitlichen Ausgangspulvers je nach ihrer spezifischen Oberfläche bei gleicher Sintertemperatur ebenfalls parallele Verdichtungsgeraden liefern (vorausgesetzt die BET-Werte sind nicht sehr voneinander verschieden), kann der Einfluß von spezifischer Oberfläche auf die Parallelverschiebung im Prinzip dem Temperatur-Einfluß gleichgesetzt werden (siehe auch Bild 1 bis 10).

Unter den genannten eingeengten Bedingungen ergeben sich für die Praxis folgende Anwendungen:

- 1.) Aus wenigen bei verschiedenen Temperaturen gesinterten Dichtereihen erhält man für ein gegebenes Pulver für beliebige Sinter-temperaturen eine Schar von Verdichtungsgeraden, aus denen die Herstellungsbedingungen abgelesen werden können.
- 2.) Wie bei 1.) erhält man für gesinterte Dichtereihen von Pulvern mit verschiedenen BET-Oberflächen (eines Ausgangspulvers) und nur einer Sintertemperatur eine Schar von Verdichtungsgeraden, aus denen die Herstellungsbedingungen besonders im Hinblick auf die spezifische Oberfläche abgelesen werden können.
- 3.) Aus 1.) und 2.) ergibt sich, daß aus nur einer gemessenen Dichtereihe eines vom Typ her gleichen Pulvers bei Kenntnis der spezifischen Oberfläche und der gemessenen Sintertemperatur durch Parallelverschiebung (ggf. kombiniert mit einer geringfügigen Änderung der Steigung) die aktuelle Schar der Verdichtungsgeraden ermittelt werden kann. Wegen der gleichzeitigen Änderung zweier Parameter (Temperatur und spezifische Oberfläche) ist zu erwarten, daß die Vorausberechnung nicht so genau ist wie bei 1.) und 2.).

Bild 19 zeigt in schematischer Darstellung den grafischen Lösungsweg zur Ermittlung der erforderlichen Preßdichten und Sintertemperaturen, wenn das Sinterverhalten des Pulvers durch die Verdichtungsgeraden gegeben ist, die Enddichte und der Enddurchmesser spezifiziert sind und drei abgestufte Matrizen-Durchmesser (A, B und C) zur Auswahl stehen. Das Proportional-Diagramm zeigt den Zusammenhang zwischen dem Durchmesser des Preßkörpers und damit dem Matrizendurchmesser und dem "gesinterten" Durchmesser ( $D_{mr}$  des Sinterkörpers) bei verschiedenen Schrumpfungen  $S$  als Randmaßstab. Die Linien gleicher Schrumpfung sind Geraden mit der Steigung  $(100-S)/100$ , welche durch den Koordinaten-Nullpunkt gehen. Bei einem spezifizierten "gesinterten" Durchmesser von 5.70 mm und einer möglichen Verwendung der Matrizen A, B und C welche Preßkörperdurchmesser von 6.33, 6.51 und 6.71 mm liefern, kann man aus dem Randmaßstab die zur Auswahl stehenden Schrumpfungsmaße von 10, 12.5 und 15 Prozent ablesen. Ferner kann man im Verdichtungsdiagramm eines definierten Pulvers X für die spezifizierte Sinterdichte von 88 % th.D. Schnittpunkte mit allen Verdichtungsgeraden finden. Im vorliegenden Beispiel ergeben Kombinationen von Preßkörperdichten und Sintertemperaturen von 53,5 % th.D. und 1750°C bis zu 66,5 % th.D. und 1450°C jeweils die gleiche Sinterdichte. Diese Punkte, welche im Verdichtungsdiagramm auf einer horizontalen Geraden liegen, können ebenfalls im Schrumpfung-Diagramm abgebildet werden. Sie werden als Schnittpunkte der ins Diagramm geloteten Preßkörperdichten mit den zugehörigen Schrumpfungsggeraden ermittelt. Ihre Verbindungslinie im Schrumpfung-Diagramm (wie auch im Verdichtungsdiagramm) stellt eine "Isodense" dar, eine Linie gleicher Sinterdichte. Für die infolge der abgestuften Matrizendurchmesser zur Auswahl stehenden Durchmesser-Schrumpfungen können jetzt durch Schnitt der  $S$ -Werte mit der "Isodense" die Preßkörperdichte/Sintertemperatur-Kombinationen abgelesen werden, welche benutzt werden können, um das spezifizierte Sinterprodukt zu erzielen, z.B. 54,2 % - 1710°C, 59,2 % - 1615°C und 64,2 % - 1490°C.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten für diese Diagramme wären im Übergang von einem Pulver X auf ein Pulver  $X_1$  zu finden, welches vom gleichen Typ mit gleicher spezifischer Oberfläche aber mit einer geringen Variation eines Herstellungsparameters verarbeitet werden soll. Hierbei ergäbe sich eine kleine Parallelverschiebung der Verdichtungs- und Schrumpfungsggeraden, welche beim Sintern nur einer Vorserie von

Tabletten (Dichtereihe) bei einer bestimmten Temperatur (z.B.  $1600^{\circ}\text{C}$ ) festgestellt wird. Hier wären keine weiteren Vorserien nötig, denn durch Parallelverschiebung der vorhandenen Geraden-Scharen können die aktuellen Diagramme ermittelt werden. In ähnlicher Weise kann man vorgehen, wenn vom Pulver X, welches eine definierte spezifische Oberfläche besitzt, auf ein Pulver Y übergegangen wird, welches vom gleichen Typ ist, sich aber in seiner spezifischen Oberfläche unterscheiden soll. Hier werden die Verschiebungen anhand von Diagrammen durchgeführt, welche die BET-Oberflächenwerte als Randmaßstab besitzen. Durch Kombination beider Verfahren wäre auch eine etwas ungenauere Abschätzung der erforderlichen Pulvereigenschaften und des Sinterverhaltens eines Pulvers Z gleichen Typs möglich, bei welchem mehrere Eigenschaften gleichzeitig verändert wurden.

Bei Anwendung dieser grafischen Verfahren würde sich insbesondere bei der Herstellung kleiner Tablettenserien die Zahl der notwendigen Vorserien verringern. Bei großen Serien wäre die Herstellung von Tabletten durch Maßsintern besser kontrollierbar, wobei die eingangs erwähnten Voraussetzungen (Reproduzierbarkeit) gegeben sein müssen.

## 6. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Die Herstellungsmethode und die Herstellungsdaten von plutoniumhaltigen Brennstofftabletten aus dem Plutonium-Labor des IMF wurden im Detail beschrieben und dokumentiert. Obwohl die Verfahrensentwicklung seit der Fabrikation der ersten Brennstäbe weiterentwickelt wurde, ist eine wesentliche Änderung der Gefügeeigenschaften des Oxid-Brennstoffes für spezielle Untersuchungen nur mit einem zusätzlichen Aufwand an Charakterisierungs- und Analysemethoden zu erreichen. Je nach der besonderen Anforderung der Spezifikation wird hierbei auch ein entsprechend modifiziertes Verfahrensschema zu wählen sein. Daraus ergibt sich, daß für exakte Vorausberechnungen der Geometrie- und Dichteänderungen zum Zweck des Maßsinterns nur dann eine Möglichkeit besteht, wenn größere Mengen von Brennstofftabletten aus einem "bekannten" Pulver nach einem Standardverfahren produziert werden. Die Variation der Brennstoff- und Herstellungsparameter wird damit ein Gebiet

bleiben, bei dem - trotz des Einsatzes analytischer Methoden -  
ohne Empirie keine zielführende Arbeit geleistet werden kann.

Grundlage dieses Berichtes sind die Herstellungsarbeiten für die Bestrahlungsexperimente des PSB-Brennstab-Entwicklungsprogrammes der Jahre 1966 bis 1972. Diese Arbeiten führten die Mitarbeiter des Plutonium-Laboratoriums des IMF aus. Die Verfasser danken ihnen an dieser Stelle für ihre engagierte Mitarbeit, die dazu beitrug, daß die Bestrahlungsexperimente erfolgreich durchgeführt werden konnten.

#### Literatur

- [1] D. Freund, Th. Dippel, K. Kummerer,  
Reaktortagung 1972, 399, März 1972, Hrsg. DATF und KITG im DATF
- [2] D. Freund,  
Bericht KFK-1376 (1972)
- [3] D. Vollath, E. Depisch, Th. Dippel,  
Ext.-Bericht 6/71-2 (1972), Kernforschungszentrum Karlsruhe
- [4] Th. Dippel, D. Freund, D. Geithoff, P. Weimar,  
Bericht KFK-1523 (1973)
- [5] K. Kummerer, D. Geithoff, P. Weimar,  
Bericht KFK-1522 (1973)
- [6] H.J. Herrmann, H. Hoffmann, D. Geithoff,  
Bericht KFK-1520 (1972)
- [7] E. Günther, D. Dascalu,  
Ext.-Bericht 6/73-1 (1973), Kernforschungszentrum Karlsruhe
- [8] W. Bähr, Th. Dippel,  
Bericht KFK-673 (1967)
- [9] H. Pollanz,  
Journ. Nucl. Materials, 46 (1973), 210
- [10] Th. Dippel, E. Günther,  
Bericht KFK-1781 (1973)



D O K U M E N T A T I O N zu Punkt 3.:

Bilder und Tabellen 1 bis 10

Tabelle 1: FR 2-Kapselversuchsgruppe 4a, Herstellungsparameter

	4.2	4.3	4.4	4.5	4.7	4.8	4.9	4.10
Spez. Oberfläche (BET) in m <sup>2</sup> /g	1,9	1,9	1,9	1,9	1,6	1,6	1,6	1,6
Mischungsansatz	a	a	a	a	b	b	b	b
Pu-Gehalt in %	15	15	15	15	15	15	15	15
U-235-Anreicherung in %	←————— U <sub>nat</sub> —————→							
Sintertemperatur in °C	1600	1600	1600	1600	1600	1400	1400	1400
Sinteratmosphäre	←————— Ar/5H <sub>2</sub> —————→						Ar/5H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> <sup>+</sup> )
Ofentyp	←———— Labor (Rohröfen) —————→				←———— Industrie (Haubenglühofen) —————→			
<u>Bemerkungen:</u>								
Matrizen-Durchmesser 7,1 mm, Tablettendurchmesser 7,11 bis 7,15 mm								
+) Die Sinteratmosphäre wurde von Ar/5 %-H <sub>2</sub> auf N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> umgestellt (Industrie)								
Herstellungszeitraum: August bis November 1967								
Folgende Herstellungsversuche sind zu unterscheiden:								
					Gruppe 1: 4.2, 4.3, 4.4, 4.5			
					Gruppe 2: 4.6, 4.7, 4.8, 4.9			
					Gruppe 3: 4.10			

Vers. Gr. 4a: Übersicht

BET 1,9 ArH<sub>2</sub>, LB-Ofen  
4.2; 4.3; 4.4; 4.5;

BET 1,6 ArH<sub>2</sub>, Alkem  
[4.6]; 4.7; 4.8; 4.9;

[4.1=BET 1,6 ArH<sub>2</sub>, LB nur 1 Punkt]  
4.10=BET 1,6 N<sub>2</sub> H<sub>2</sub>, Alkem

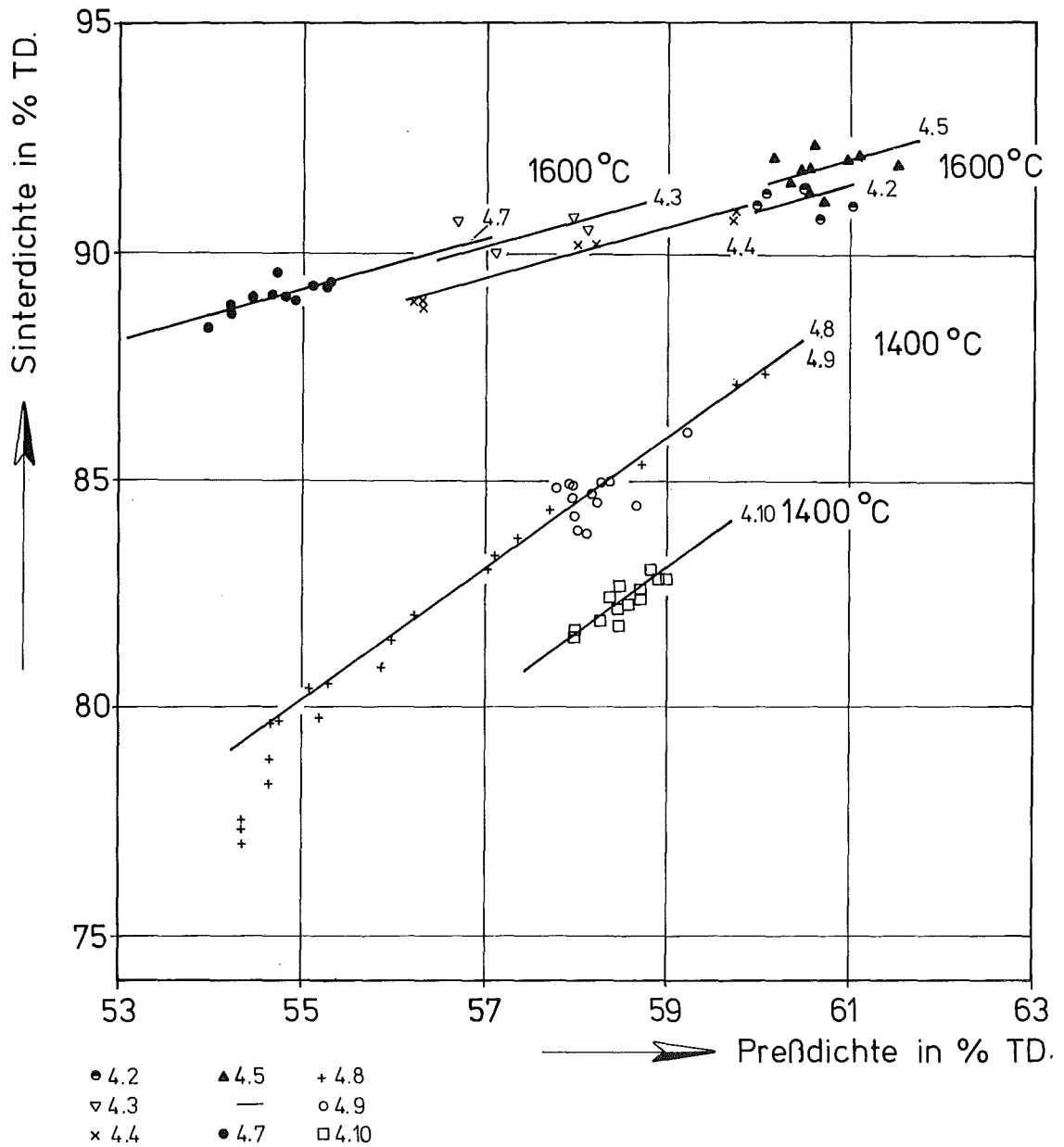


Bild 1

FR 2-Kapselversuchsgruppe 4 A

Sinterkurven

Tabelle 2: FR 2-Kapselversuchsgruppe 4b, Herstellungsparameter

	V 1	V 2	V 3	V 4	V 5	H 6	H 7	H 8	H 9
Spez.Oberfläche (BET) in m <sup>2</sup> /g	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mischungsansatz	2	1	1	-	1	2a	2a	1	2a
Pu-Gehalt in %	20	20	20	20	20	20	20	20	20
U-235-Anreicherung in %	←————— U <sub>nat</sub> —————→								
Sintertemperatur in °C	1420	1550	-	1400	1530	1580	1580	1450	1560
Sinteratmosphäre	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	-	-	Ar/5H <sub>2</sub>	Ar/5H <sub>2</sub>	Ar/5H <sub>2</sub>	Ar/5H <sub>2</sub>	-	Ar/5H <sub>2</sub>
Ofentyp	I	I	I	L	L	L	L	I	L
<u>Bemerkungen:</u>									
Stirnflächenein- senkung	1x	1x	1x	1x	2x	1x	2x	1x 2x	1x
<p>1x3 % = einseitig oder 2x1,5 % = doppelseitig.</p> <p>Matrizendurchmesser 5,8 mm. Öfen: I = Industrie, L = Labor (Haubenglühofen)</p> <p>Abweichend vom Herstellungsbericht werden hier die wahren Dichtewerte des Materials unter Berücksichtigung des fehlenden Volumens von 3 % angegeben.</p> <p>Herstellungszeitraum: August 1968 bis März 1969</p> <p>Ansatz 1 und Ansatz 2 sind wenig verschieden. Versuche V 1, V 2, V 3 des Typs I sind von den Versuchen des Typs L (siehe H 9) wegen der verschiedenen Sinteratmosphären zu unterscheiden.</p>									

13

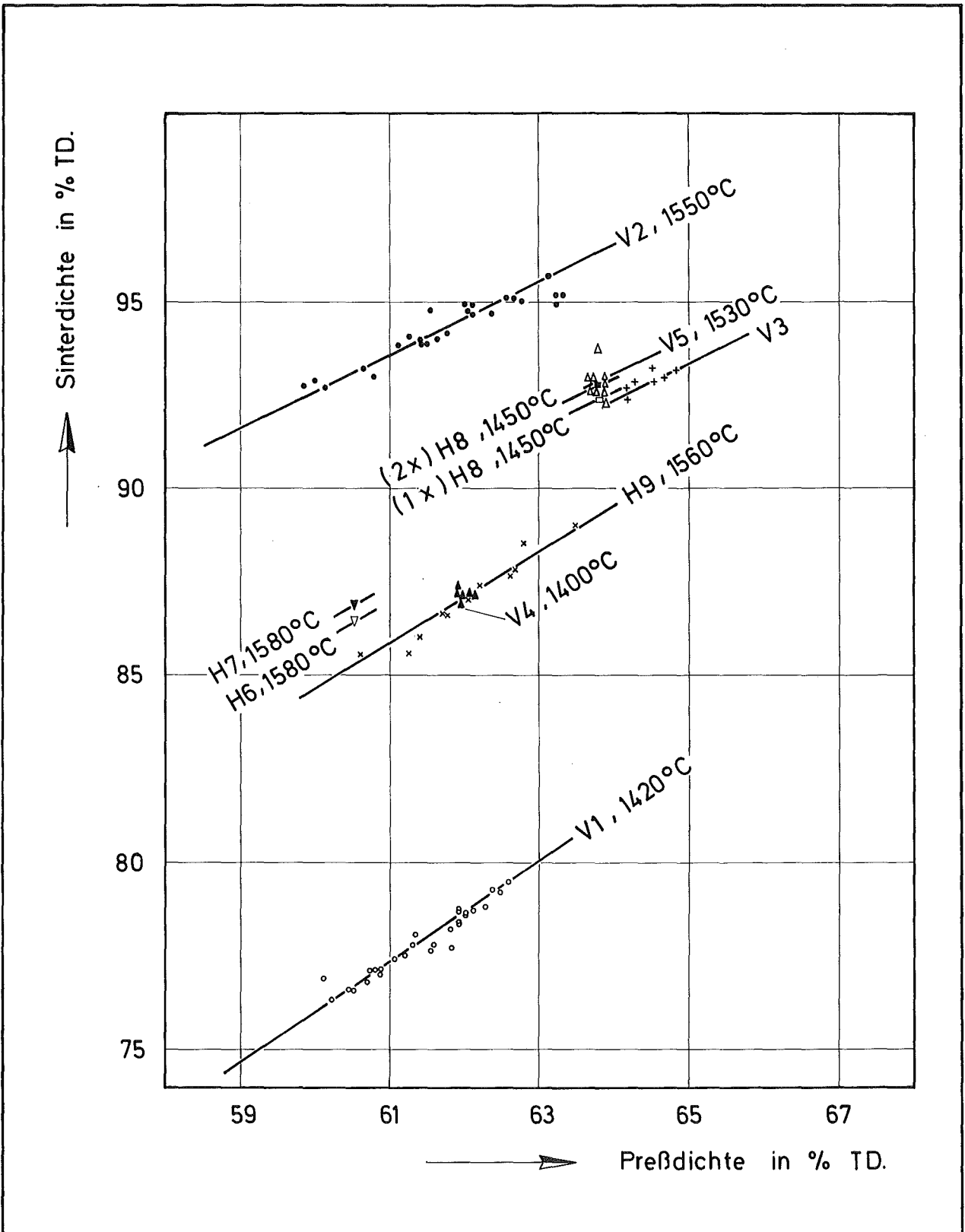


Bild 2	FR 2 - Kapselversuchsgruppe 4B Sinterkurven
--------	--

Tabelle 3: FR 2-Kapselversuchsgruppe 5a, Herstellungsparameter

	5.7	5.8	5.9	5.10	5.11	5.12
Spez. Oberfläche (BET) in m <sup>2</sup> /g	1,04	1,04	1,04	2,25	3,5	4,0
Mischungsansatz	1a	1a	1a	1b	2	3
Pu-Gehalt in %	←————— 19,5 —————→					
U-235-Anreicherung in %	←————— U <sub>nat</sub> —————→					
Sintertemperatur in °C	1600	ca.1600	ca.1600	1600	1600	1600
Sinteratmosphäre	←————— Ar/5H <sub>2</sub> —————→					
Ofentyp	←————— L —————→					
<u>Bemerkungen:</u>						
<p>Matrizen-Durchmesser 7,40 mm.</p> <p>Es wurde nur im Laborofen (Haubenglühofen) gesintert. Die Versuchseinteilung ergibt sich aus der durch mehrmaliges Nachmischen erzielten Änderung der spezifischen Oberfläche.</p> <p>Die BET-Werte der zugefügten Komponenten waren:</p> <div style="text-align: right; margin-right: 50px;"> <math display="block">\left. \begin{array}{l} \text{UO}_2 \text{ (unkalziniert) : BET} = 5,67 \text{ m}^2/\text{g} \\ \text{PuO}_2 \text{ (unkalziniert) : BET} = 7,44 \text{ m}^2/\text{g} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Grundgemisch} \\ \text{BET} = 6,03 \text{ m}^2/\text{g} \end{array}</math> </div> <p>Herstellungszeitraum : September 1969 bis Januar 1970</p>						

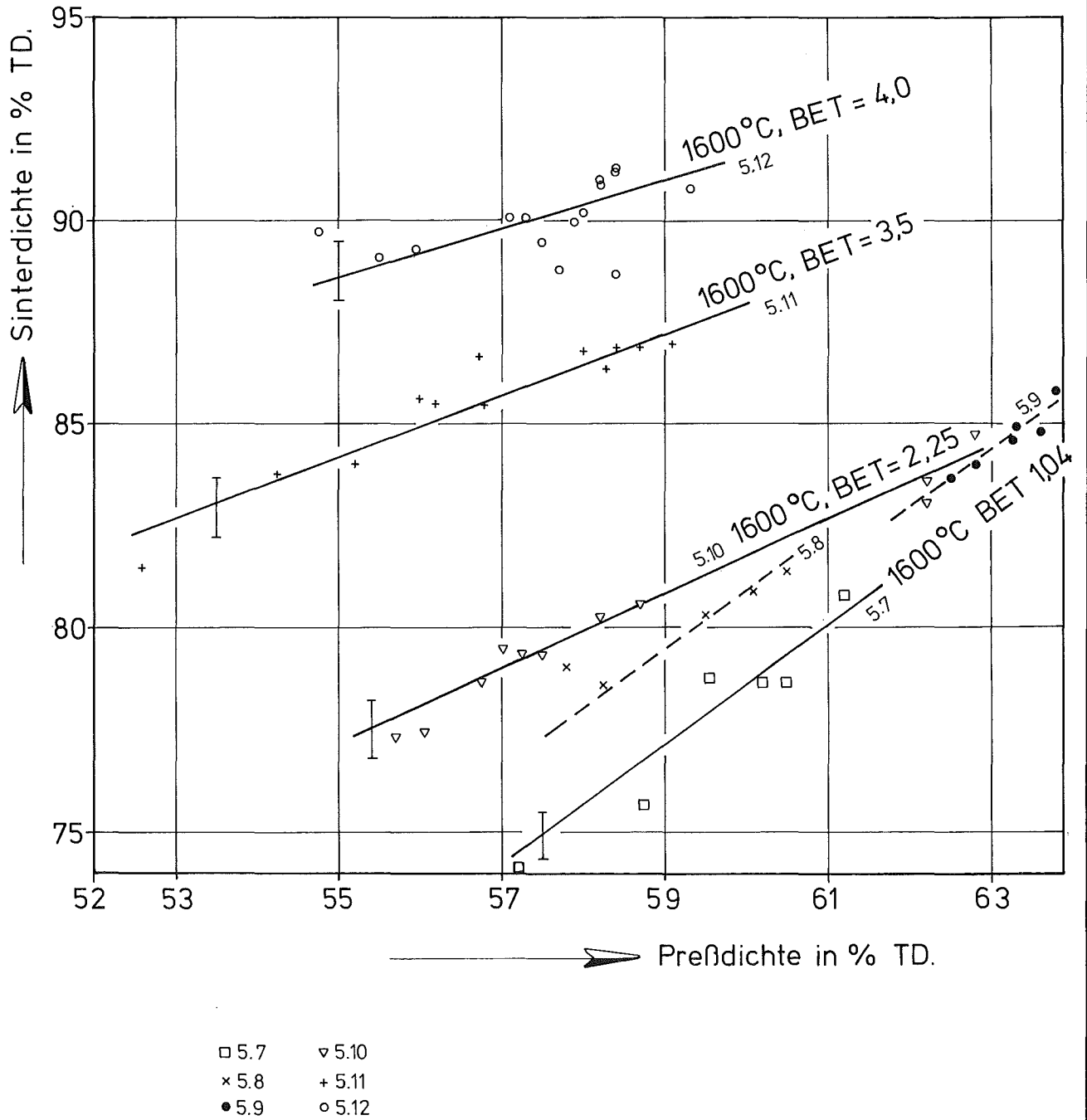


Bild 3

FR 2-Kapselversuchsgruppe 5 A  
Sinterkurven

Tabelle 4: FR 2-Kapselversuchsgruppe 5b, Herstellungsparameter

	B 1	B 2	B 3	B 4
Spez. Oberfläche (BET) in m <sup>2</sup> /g	3,3	5,4	5,4	5,4
Mischungsansatz	a	b	b	b
Pu-Gehalt in %	35	35	35	35
U-235-Anreicherung in %	←———— U <sub>nat</sub> —————→			
Sintertemperatur in °C	←———— 1600 —————→			
Sinteratmosphäre	←———— Ar/5H <sub>2</sub> —————→			
Ofentyp	←———— L —————→			
<u>Bemerkungen:</u> Matrizen-Durchmesser 4,60 mm Es wurde im Laborofen (Haubenglühofen) gesintert. Der Mischungsansatz wurde geändert. Herstellungszeitraum: Februar 1970 bis April 1970				



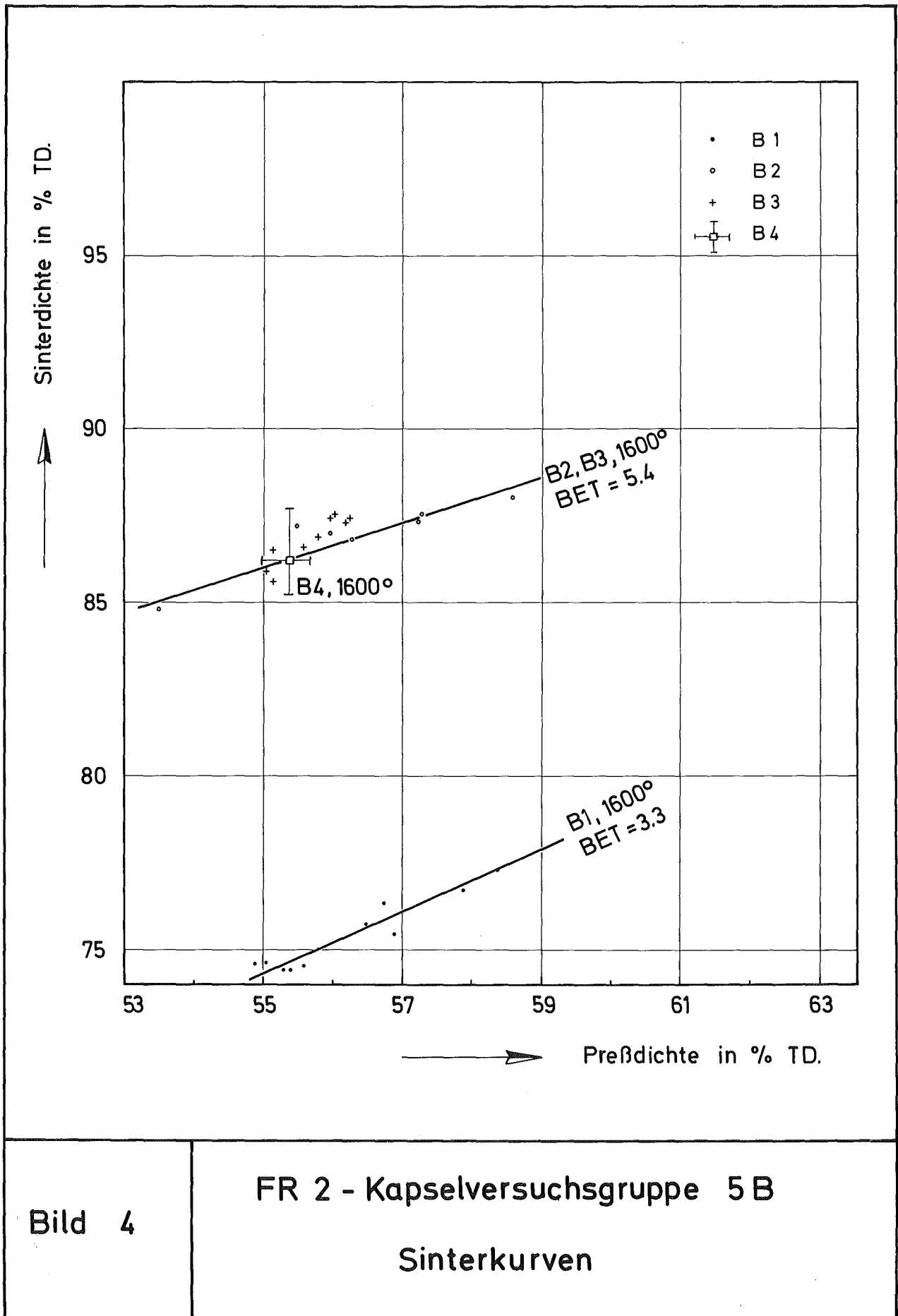


Bild 4

FR 2 - Kapselversuchsgruppe 5B

Sinterkurven

Tabelle 5: FR 2-Loop-Versuchsgruppe 3, Herstellungsparameter

	3.1	3.2	3.3	3.4(H)	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	3.13	3.14	3.15
Spez. Oberfläche (BET) in m <sup>2</sup> /g	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	2,7	2,7	2,7	2,7	1,6	1,6	1,6	1,6
Mischungsansatz	2	2	2'	2'	2'	3	3	4	4	4	4	5	5	5	5
Pu-Gehalt in %	←————— 11,5 —————→														
U-235-Anreicherung in %	←————— U <sub>nat</sub> —————→														
Sintertemperatur in °C	1400	1600	1600	1600	1600	1560	1640	1600	1600	1620	1620	1600	1600	1600	1600
Sinteratmosphäre	←————— Ar/5H <sub>2</sub> —————→														
Ofentyp	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	R	R	I	I
Matrizendurchmesser in mm	9,80	9,80	9,80	9,80	9,80	9,80	9,80	9,80	9,80	9,80	9,80	10,0	10,0	10,0	10,0
Herstellungszeitraum	←————— Januar 1969 bis Juni 1969 —————→											Juli bis September 1967			

Bemerkungen:

Öfen: I = Industrie, L = Labor (Haubenglühofen), R = Labor (Rohröfen)

Versuchseinteilung nach dem Mischungsansatz:

Ansatz (1967): Nr. 5: BET = 1,6 m<sup>2</sup>/g, in den Öfen R und I gesintert.

Ansätze (1969): Nr. 2: unverpreßte, kaltzinierte Pulvermischung, BET = 1,7 m<sup>2</sup>/g

Nr. 2': 93 % Pulver aus Nr. 2 + 7 % Zumischung von 1x verpreßtem Pulver (Nr.2)

Nr. 3: 100 % einmal verpreßtes Pulver (Nr. 2)

Nr. 4: 72 % Pulver aus Nr. 2' (BET = 1,7 m<sup>2</sup>/g) + 28 % Zumischung von nicht kalziniertem Plutoniumoxidpulver (BET<sub>mittel</sub> = 5,3 m<sup>2</sup>/g). Dies ergibt eine mittlere BET-Oberfläche von 2,7 m<sup>2</sup>/g.

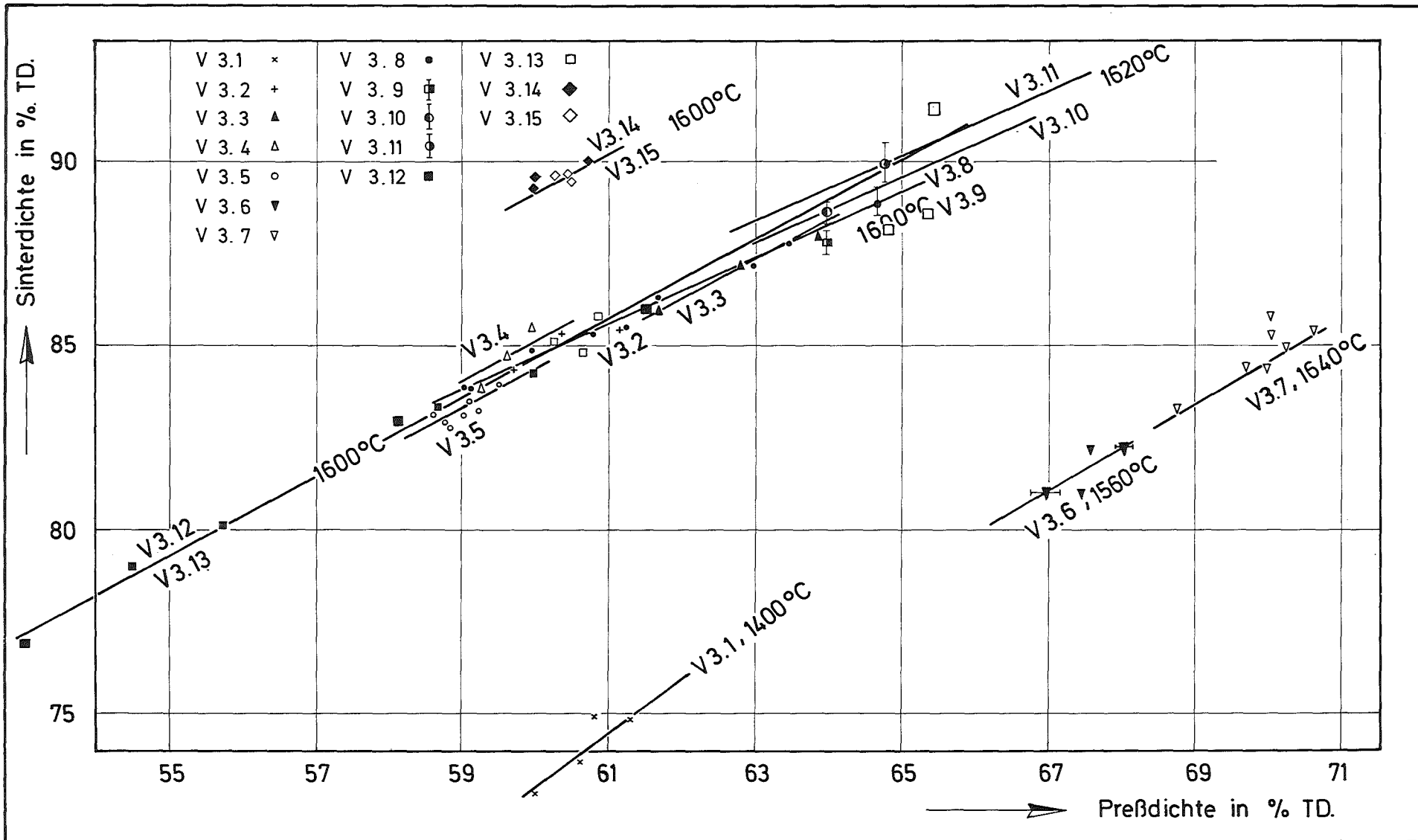


Bild 5

FR 2 - Loop - Versuchsgruppe 3  
Sinterkurven

Tabelle 6: BR 2-Bündelbestrahlung Mol-7A  
Herstellungsparameter

	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6(H)
Spez. Oberfläche (BET) in m <sup>2</sup> /g	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Mischungsansatz	1	1	1	1	1
Pu-Gehalt in %	20	20	o 20	20	20
U-235-Anreicherung in %	80 <sup>+) </sup>	80	80	80	80
Sintertemperatur in °C	1420	1600	1600	1540	1570
Sinteratmosphäre	← N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> →				
Ofentyp	I	I	I	I	I
Matrizendurchmesser in mm	6,20	6,20	5,80	5,80	6,20
<u>Bemerkungen:</u> <p>Alle Versuche wurden in einem Industrieofen mit Tabletten aus demselben Mischungsansatz durchgeführt.  Herstellungszeitraum: Januar 1968 bis Mai 1968  <sup>+) </sup>80 % UO<sub>2</sub>, davon 20 % U<sub>nat</sub> und 80 % U-235 im Oxid</p>					

Tabelle 7: BR 2-Kapsel-  
bestrahlung (FAFNIR), Mol-8A  
Herstellungsparameter

F.1	F.2(H)
1,8	1,8
1	1
20	20
93	93
1550	1570
← N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> →	
I	I
5,80	
<u>Bemerkungen:</u> <p>Der Brennstoff wurde in einem Industrieofen gesintert.  Herstellungszeitraum: Mai 1968 bis Juni 1968</p>	

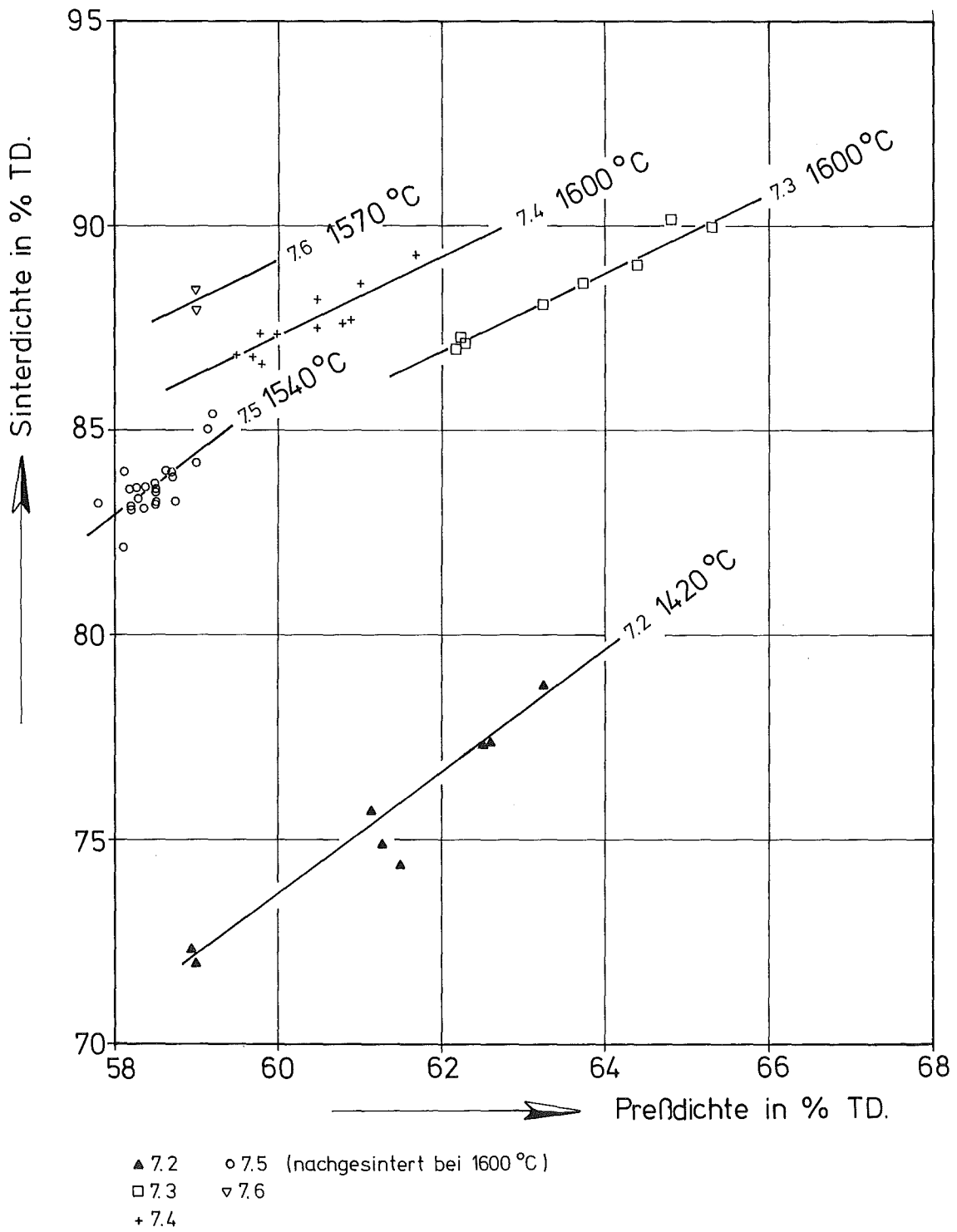


Bild 6

BR 2-Bündelbestrahlung Mol 7A

Sinterkurven



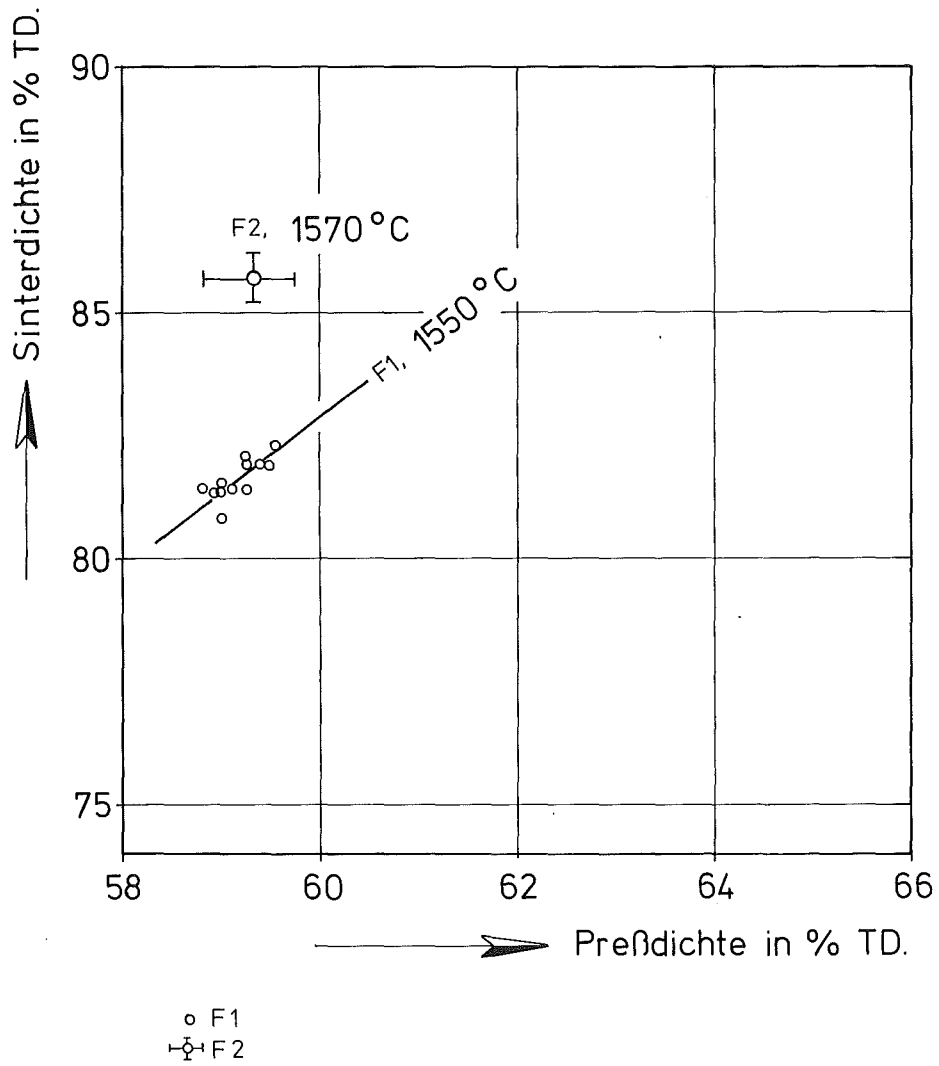


Bild 7

BR 2-Kapselbestrahlung (FAFNIR) Mol 8A

Sinterkurven

Tabelle 8: BR 2-Versuchsgruppe Mol-8C, Herstellungsparameter

	8.1	8.2(H)	8.3	8.4	8.5	8.6(H)	8.7	8.8	8.9
Spez. Oberfläche (BET) in $\text{m}^2/\text{g}$	-	-	-	-	-	-	-	-	3,5
Mischungsansatz	1	1	2	2	2	2	2	3	3
Pu-Gehalt in %	←————— 20 —————→								
U-235-Anreicherung in %	←————— 93 —————→								
Sintertemperatur in $^{\circ}\text{C}$	1510	1510	≈1520	≈1520	≈1600	1620	≈1600	≈1600	≈1600
Sinteratmosphäre	Ar/5H <sub>2</sub> ←—————→					N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	←————— Ar/5H <sub>2</sub> —————→		
Ofentyp	L	L	L	L	L	I	L	L	L
<p><u>Bemerkungen:</u></p> <p>Matrizendurchmesser 6,20 mm</p> <p>Der Brennstoff von Versuch 8.6 wurde abweichend von den übrigen Versuchen in einem Industrie-Ofen unter N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> gesintert.</p> <p>Wegen der Unsicherheiten bezüglich der Herstellungsbedingungen ist eine Einteilung der Versuche nicht möglich.</p> <p>Herstellungszeitraum: Oktober 1969 bis August 1970</p>									



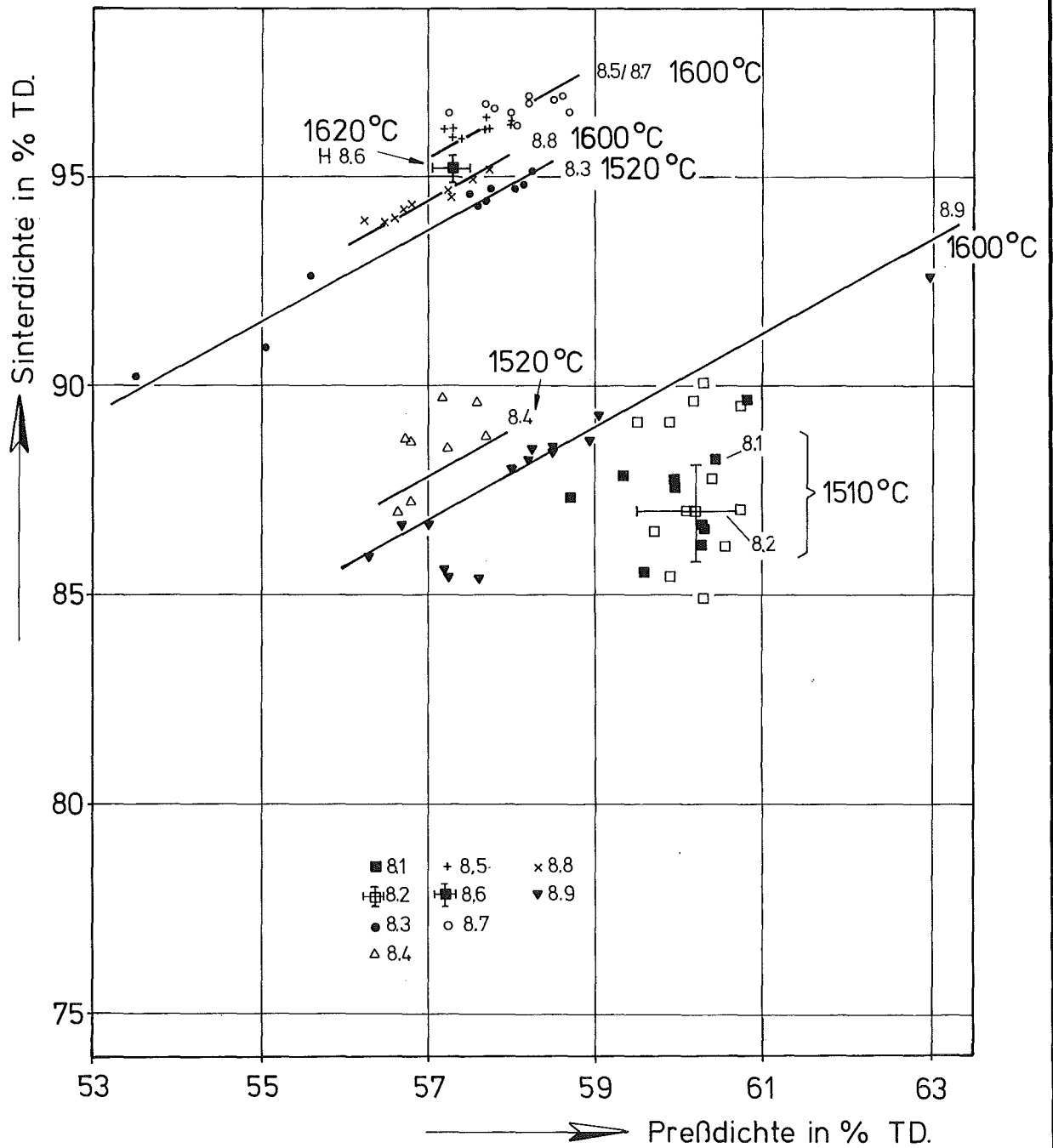


Bild 8

BR 2-Versuchsgruppe Mol 8C

Sinterkurven

Tabelle 9: BR 2-Versuchsgruppe Mol-7B, Herstellungsparameter

	9.1	9.2	9.3	9.4	H
Spez. Oberfläche (BET) in m <sup>2</sup> /g	-	4,7	4,7	4,7	4,7
Mischungsansatz	1	2	2	2	2
Pu-Gehalt in %	-	30	30	30	30
U-235-Anreicherung <sup>+</sup> in %	-	70	70	70	70
Sintertemperatur in °C	≈ 1540	← ≈ 1600 →			≈ 1540
Sinteratmosphäre	← Ar/5H <sub>2</sub> →				
Ofentyp	← L →				
<u>Bemerkungen:</u>					
Stirnflächeneinsenkung 2x ca. 1,5 %	-	-	2x	2x	2x
Matrizendurchmesser 6,0 mm					
Einteilung: 9.1 nicht analysierte UO <sub>2</sub> /PuO <sub>2</sub> -Mischung					
Ansatz 2: (9.2), 9.3, 9.4, H					
Herstellungszeitraum: Juli 1971 bis September 1971					
<sup>+</sup> ) 70 % UO <sub>2</sub> , davon 30 % U <sub>nat</sub> und 70 % U-235 im Oxid					

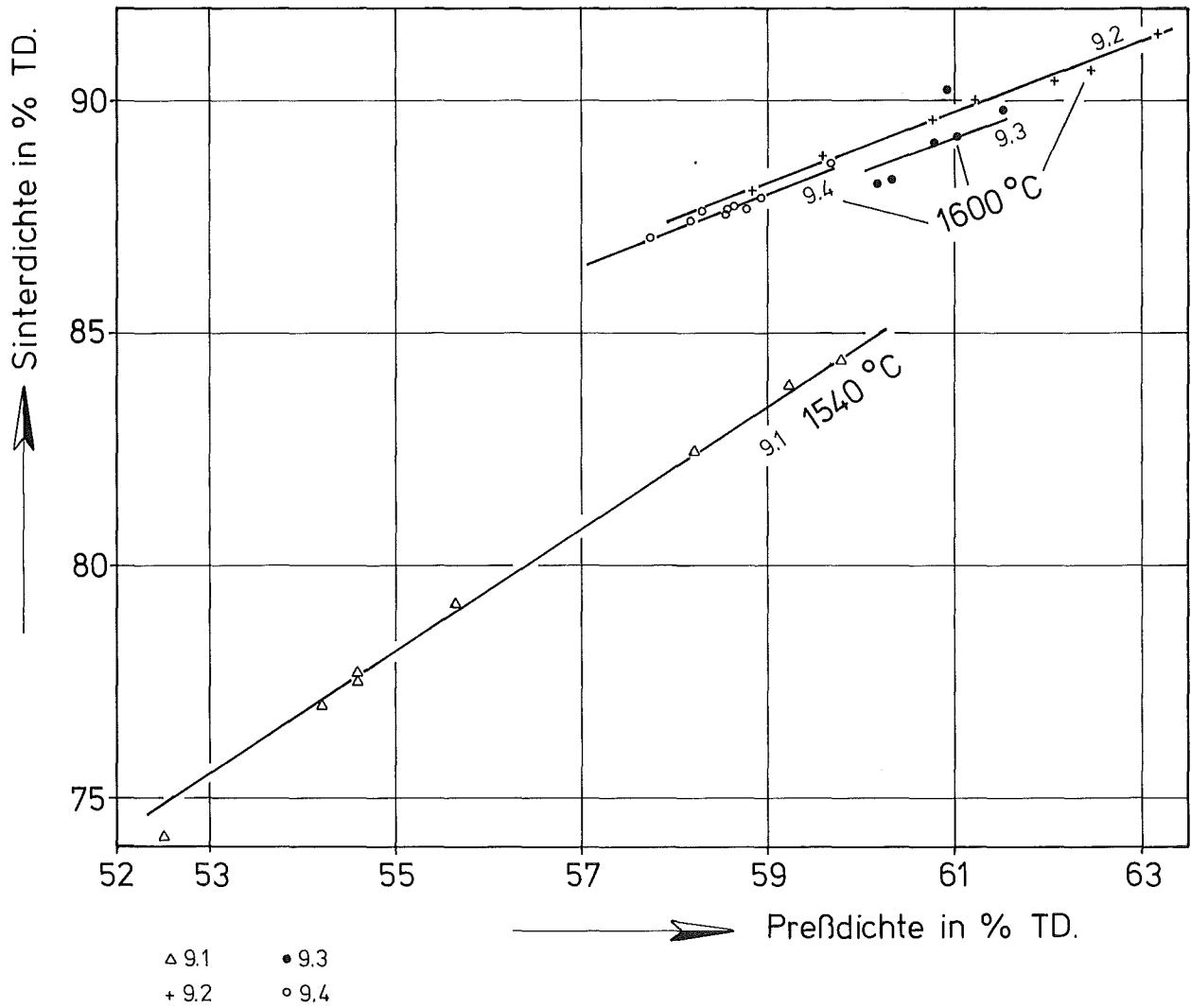


Bild 9

BR 2-Versuchsgruppe Mol 7B

Sinterkurven

Tabelle 10: Brennstoff für die Versuchsgruppe 5c, Herstellungsparameter

	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6
Spez. Oberfläche (BET) in m <sup>2</sup> /g	3,03	3,55	3,55	2,18	4,7	4,28
Mischungsansatz	1	2	2	3	4	5
Pu-Gehalt in %	26	35	35	15	15	15
U-235-Anreicherung in %	←————— U <sub>nat</sub> —————→					
Sintertemperatur in °C	1540	1530	1530	1530	1550	1530
Sinteratmosphäre	←————— Ar/5H <sub>2</sub> —————→					
Ofentyp	←————— L —————→					
Matrizendurchmesser in mm	6,2	6,2	9,9	8,2	6,2	6,2
<p><u>Bemerkungen:</u></p> <p>Einteilung nach den Ansätzen. Durch die Zumischung von unkalzinierten Ausgangspulvern wurde bei jeweils konstantem Plutonium-Gehalt die mittlere spezifische Oberfläche und damit die Sinterfähigkeit der Ansätze verändert. Bei vergleichbaren Sintertemperaturen ergeben sich entsprechende Änderungen der Enddichte.</p> <p>Herstellungszeitraum: August 1970 bis September 1970</p>						

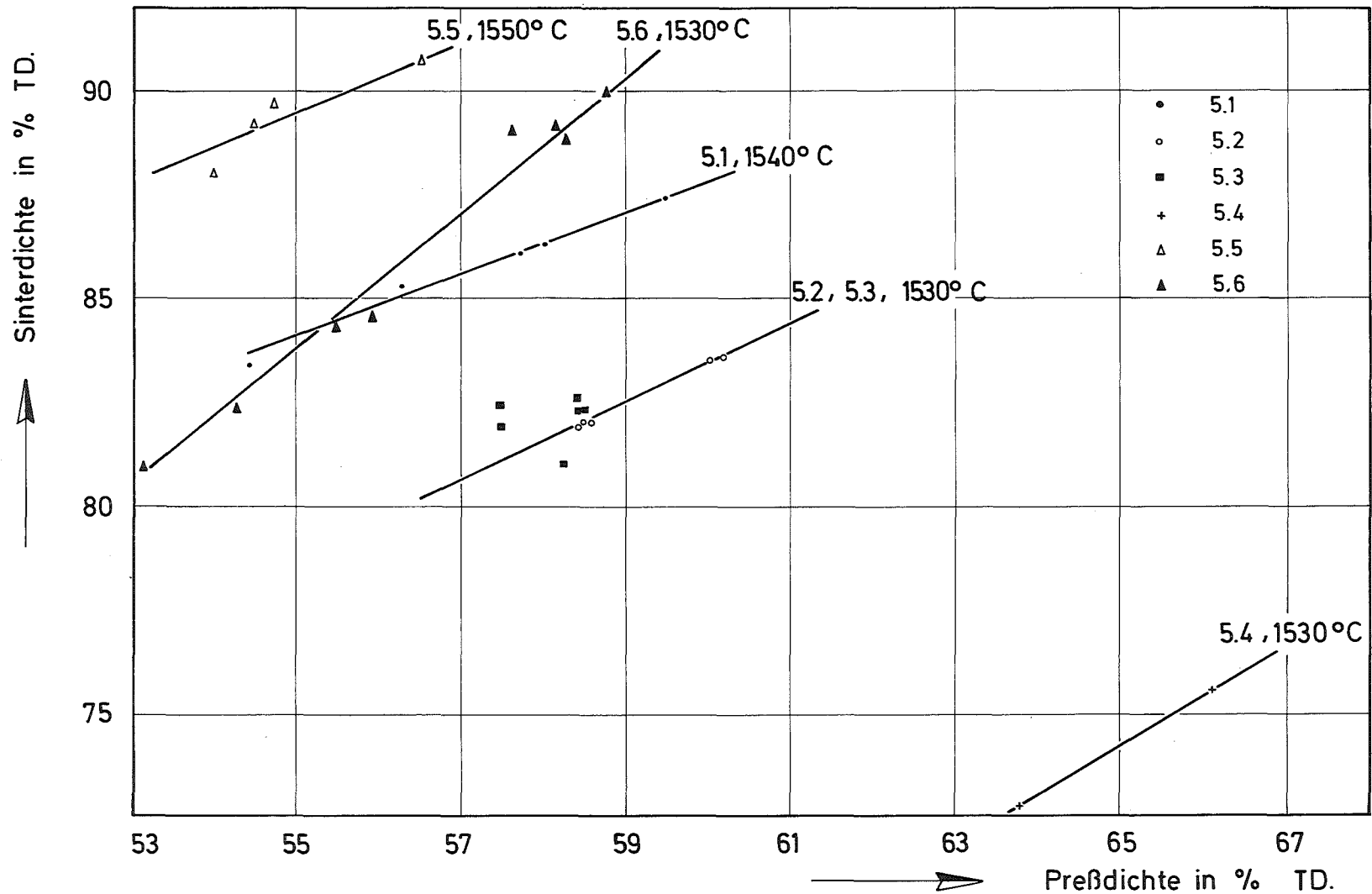


Bild 10

Brennstoff für die Versuchsgruppe 5 C  
Sinterkurven

Tabelle 11: Zur Reproduzierbarkeit beim Sintern

Partie	26.VI.70; 2. Platte	30.VI.70; 1. Platte	30.VI.70; 2. Platte	2.VII.70; 1. Platte	2.VII.70; 2. Platte	6.VII.70; 1. Platte	6.VII.70; 2. Platte
Sintertemperatur in °C <sup>+) </sup>	1540	1540	1540	1540	1540	1540	1540
Anzahl der Tabletten	40	43	37	35	42	35	46
Mittelwert in % th.D.	95,57	95,43	95,55	95,57	95,53	95,14	95,46
Standardabweichung in % th.D.	0,351	0,367	0,294	0,609	0,316	0,457	0,231

+ ) mit Pyrometer gemessen bzw. eingestellt

Gesamtmittelwert: 95,464 % th.D.  
 Anzahl der Tabletten: 278  
 Standardabweichung  
 über alle Tabletten: s = 0,383 % th.D.

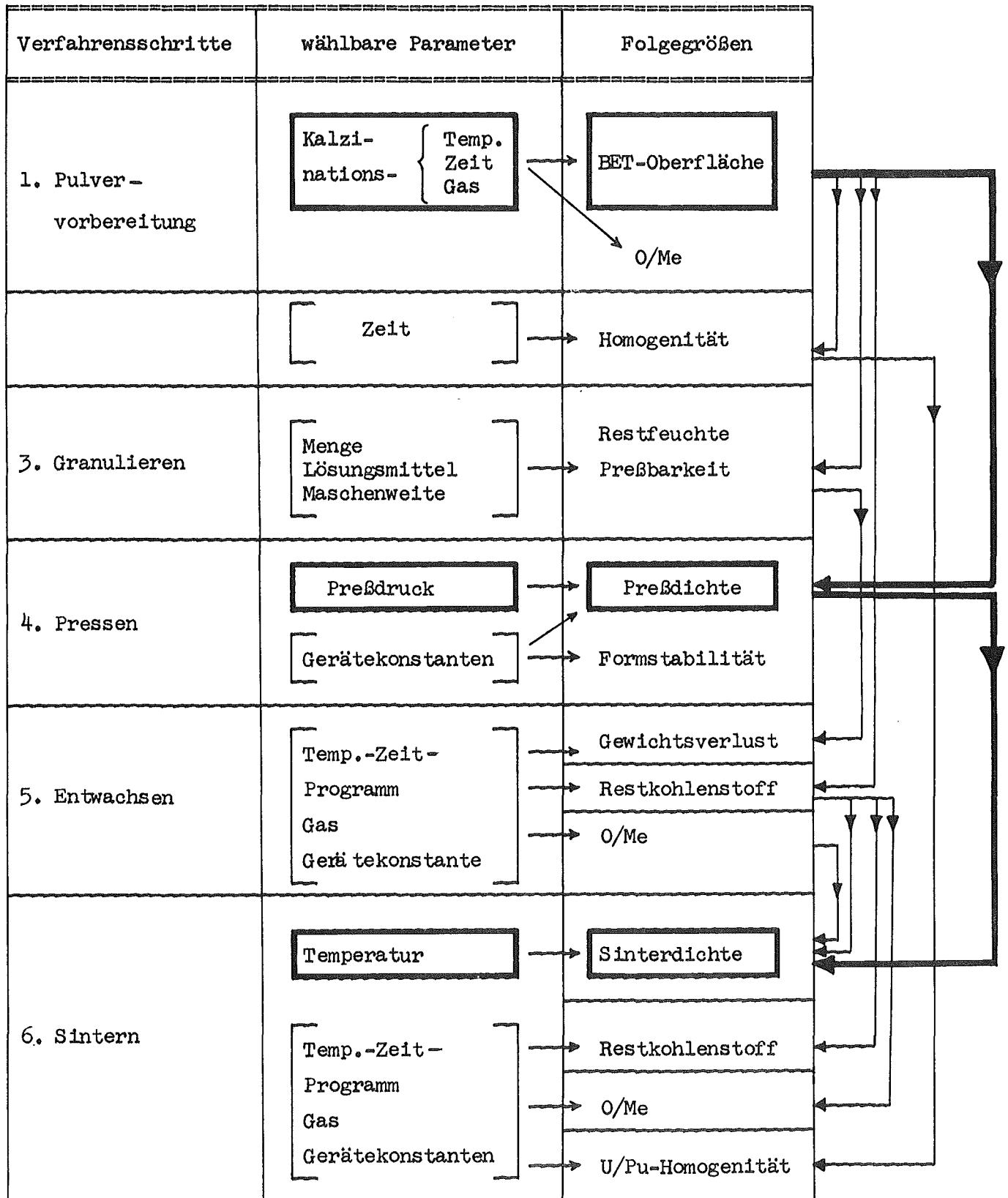


Bild 11 Verknüpfung der wählbaren Parameter und der Folgegrößen bei der Tablettenherstellung (umrahmte Größen: Hauptvariable, alle eingeklammerten Größen bleiben unverändert. Pfeile geben die Richtung der Abhängigkeiten an.)

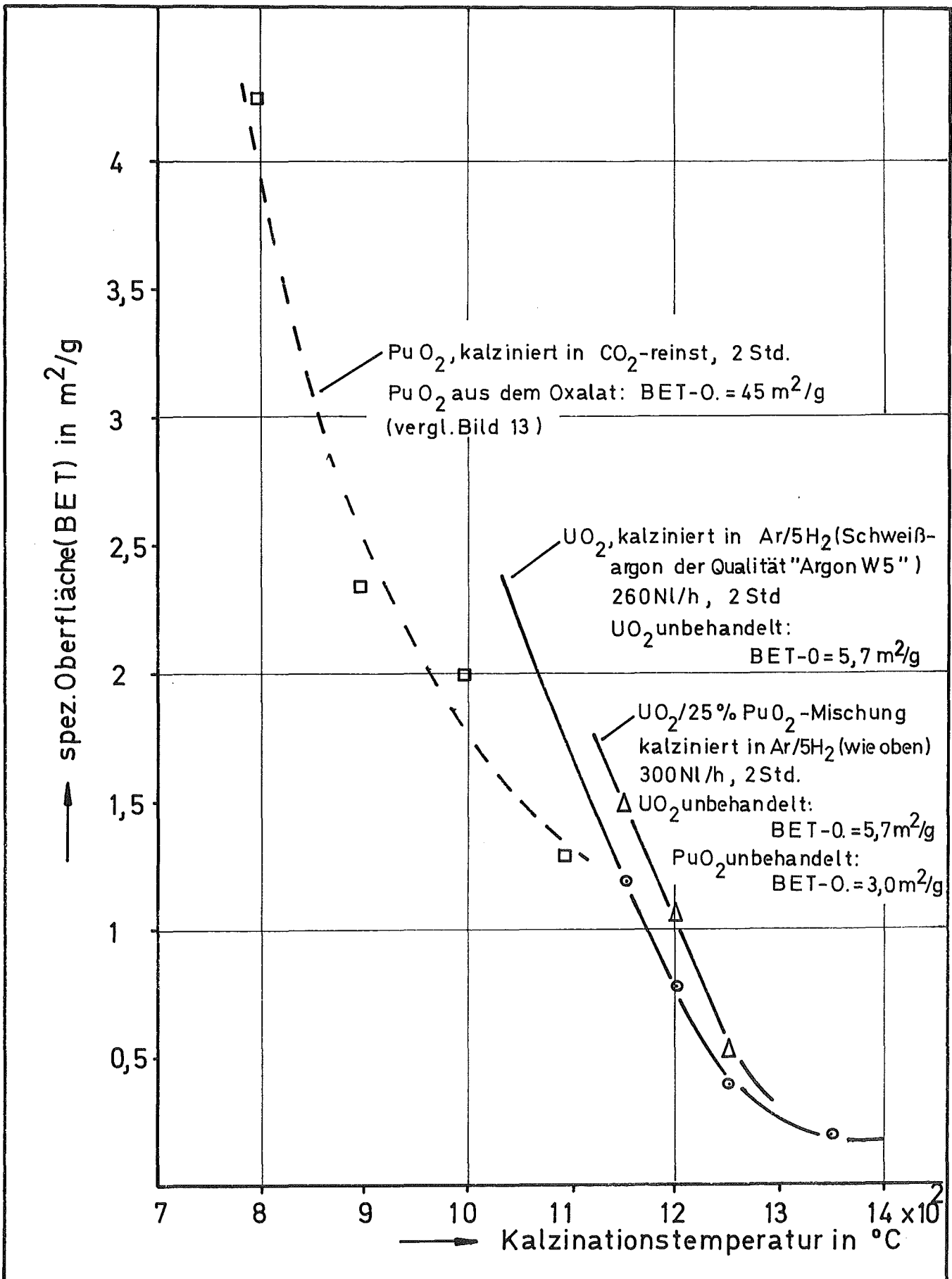


Bild 12

Spezifische Oberfläche von  $UO_2$ -  $UO_2/25\%$   $PuO_2$  und  $PuO_2$ -Pulvern in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur



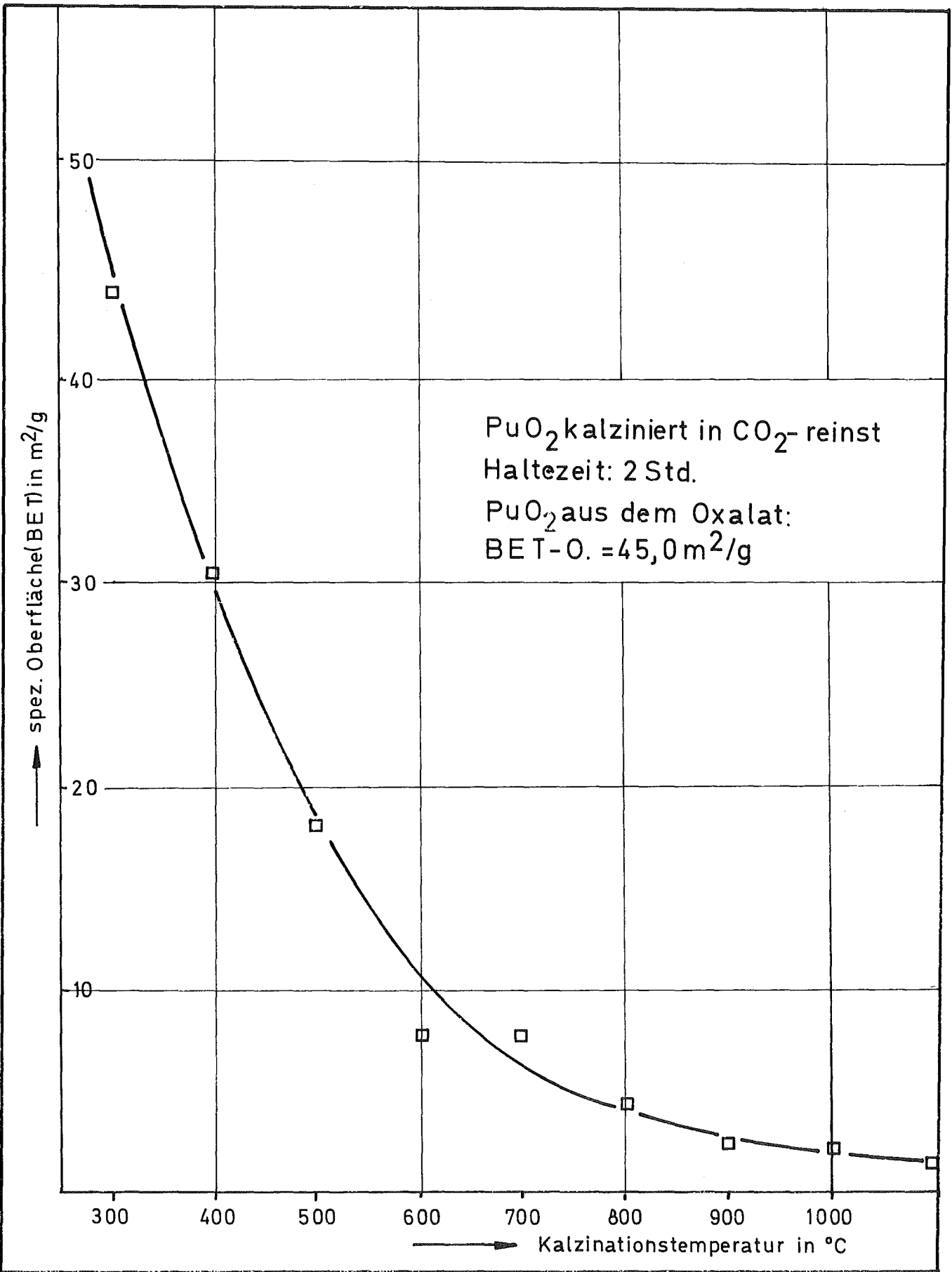


Bild 13

Spezifische Oberfläche von PuO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur

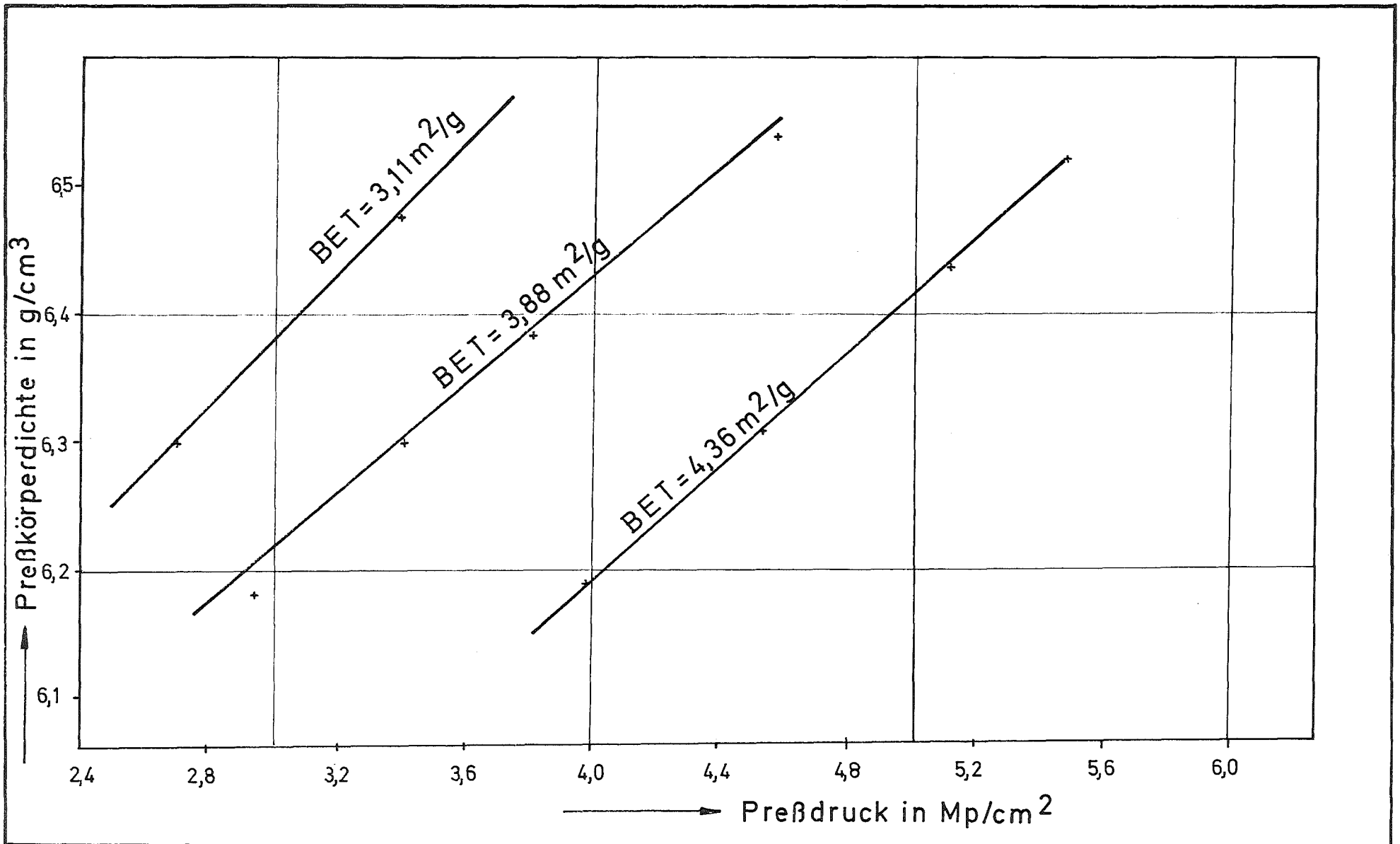


Bild 14

Preßkörperdichte als Funktion des Preßdruckes bei verschiedenen BET-Oberflächen der kalzinierten UO<sub>2</sub>-Pulver.

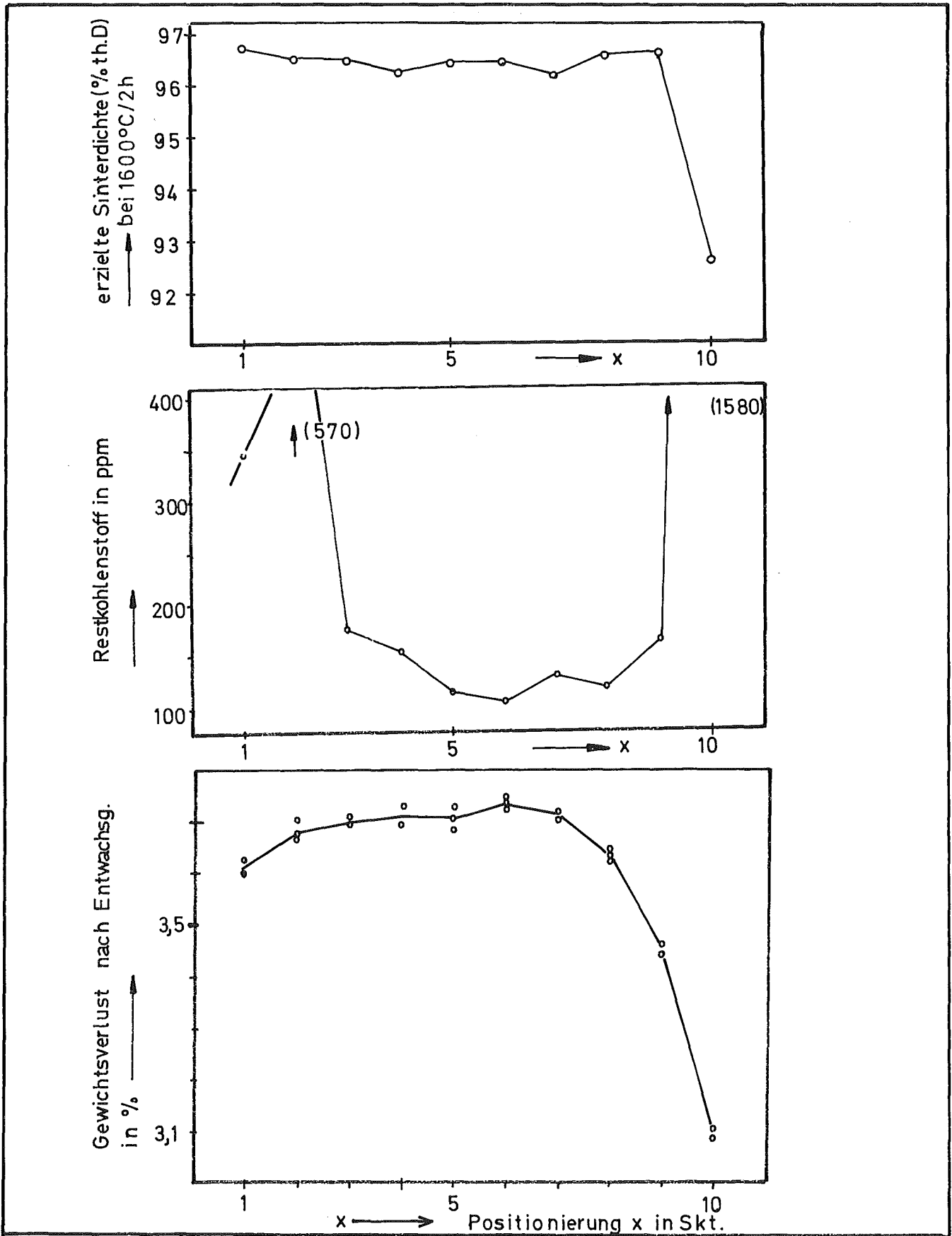


Bild 15

Gewichtsverlust und Restkohlenstoff nach der Entwachung als f(x)(Positionierung im Ofen). Einfluß auf die Endsinterdichte

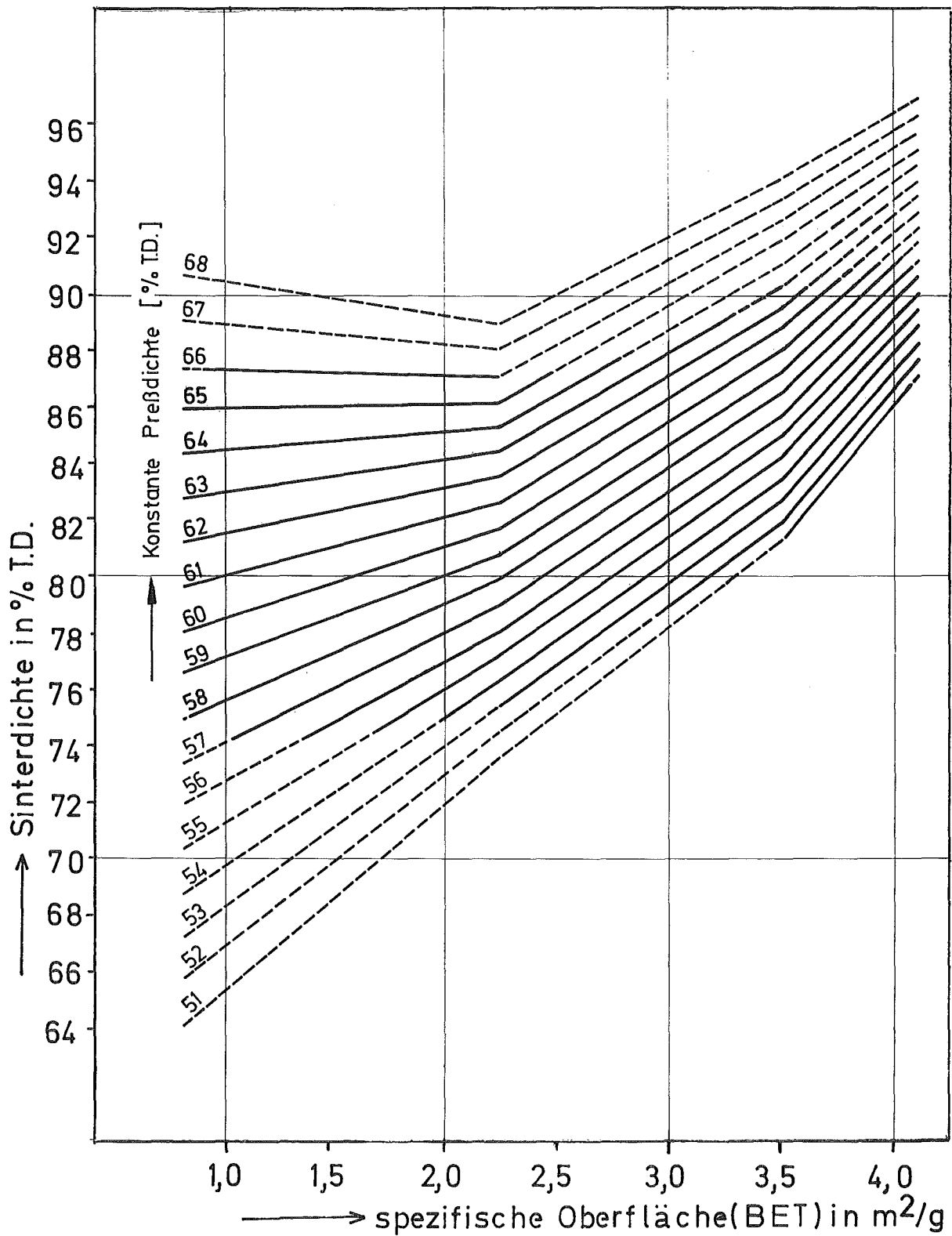
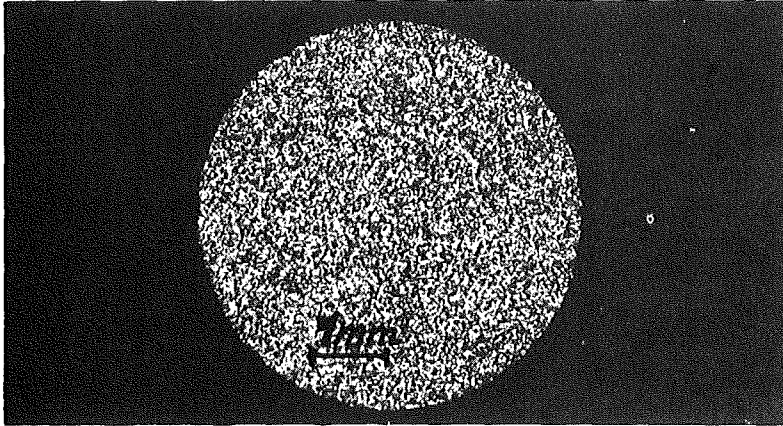


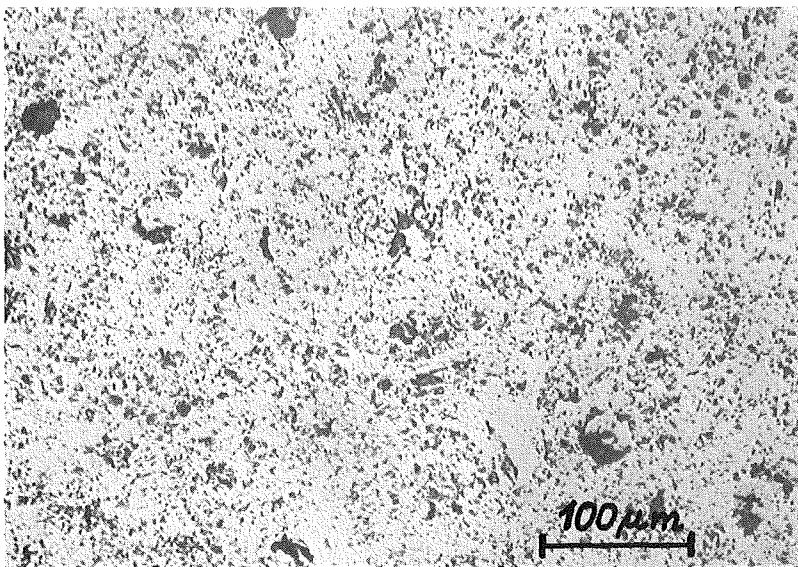
Bild 16

Abhängigkeit der Sinterdichte von der BET-Oberfläche bei verschiedenen Dichten der gepreßten Tabletten.

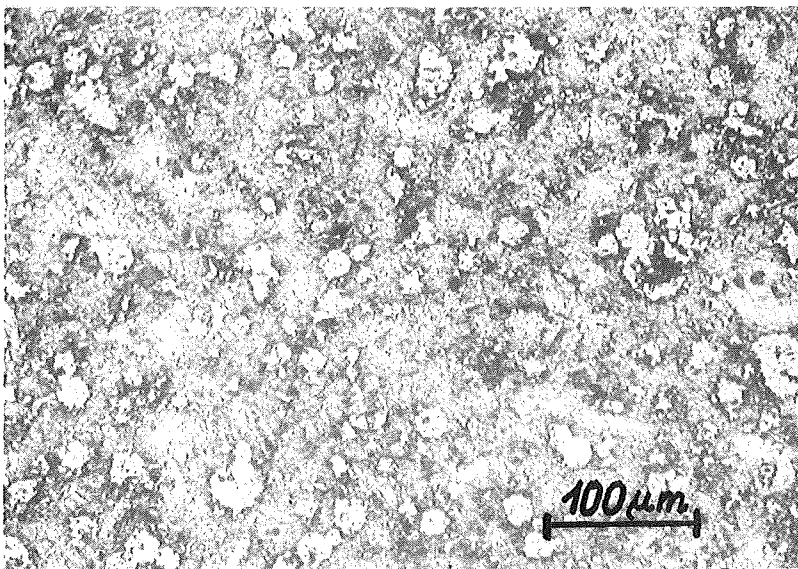
( aus Vers. Gruppe 5A )



- a) Autoradiografie,  
Macro 10 x,  
Dichte = 87 % th.D.

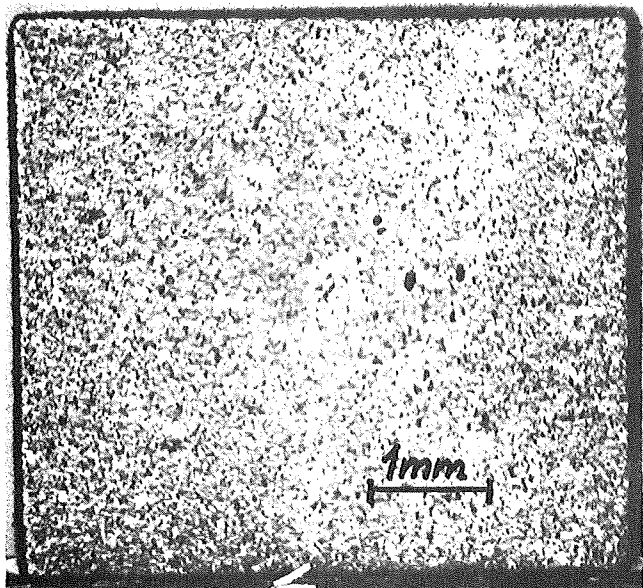


- b) Schliff ungeätzt,  
Dichte = 87 % th.D.,  
200 x

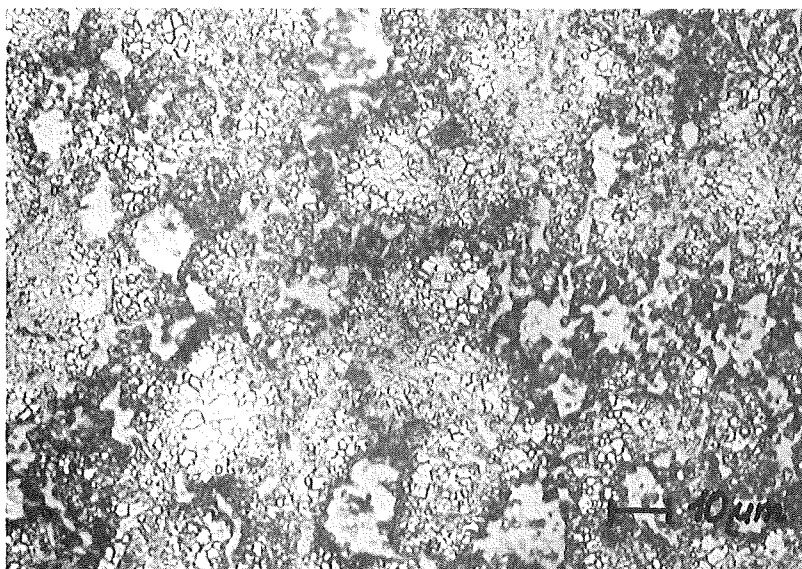


- c) Schliff auf Pu geätzt,  
Dichte = 87 % th.D.,  
200 x

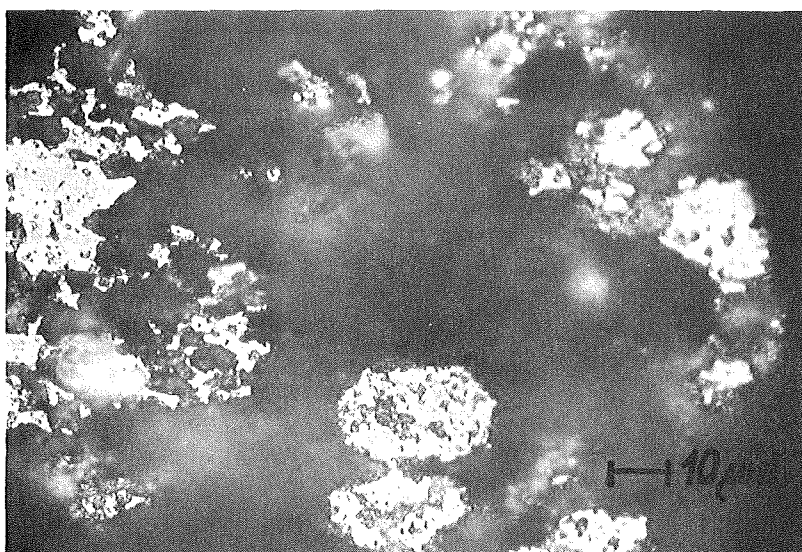
Bild 17 Autoradiografie und Schliffbilder von  $UO_2$ -20 %  $PuO_2$ -Tabletten  
der BR 2-Versuchsgruppe Mol-8C



a) Längsschliff,  
Macro, 16 x



b) Schliff geätzt U + Pu,  
Dichte = 93 % th.D.,  
750 x



c) Schliff auf Pu geätzt,  
Dichte = 93 % th.D.,  
750 x

Bild 18

Schliffbilder von  $UO_2$ -20 %  $PuO_2$ -Tabletten der FR 2-Kapsel-  
versuchsgruppe 5a

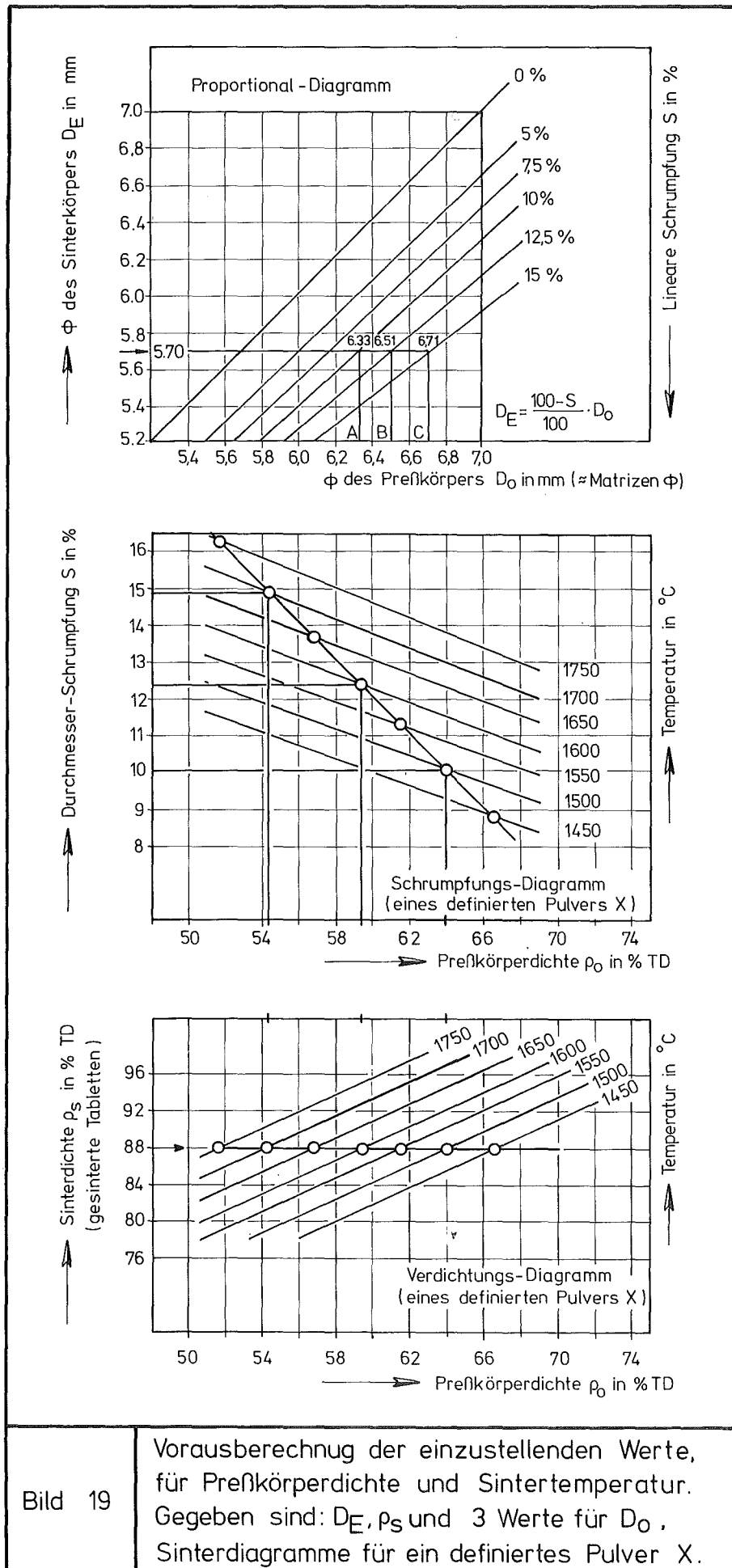
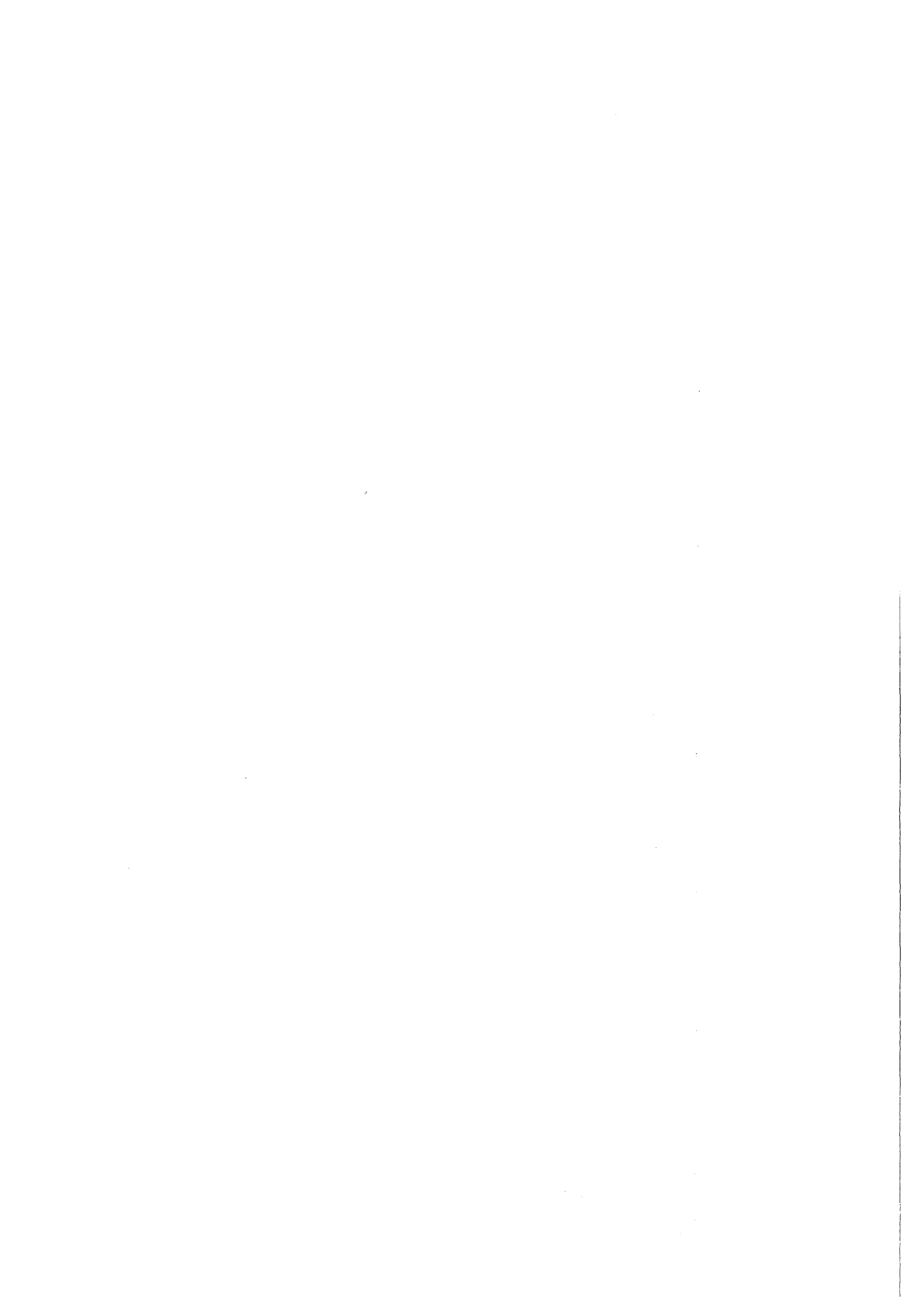


Bild 19

Vorausberechnung der einzustellenden Werte, für Preßkörperdichte und Sintertemperatur. Gegeben sind:  $D_E$ ,  $\rho_S$  und 3 Werte für  $D_0$ , Sinterdiagramme für ein definiertes Pulver X.





Fertigungsberichte zu den einzelnen Versuchsgruppen

A: Versuchsgruppen im FR 2

Th. Dippel, K.H. Triemer:

Vorversuche zur Herstellung von  $UO_2/PuO_2$ -Tabletten, interner Bericht, unveröffentlicht

Th. Dippel, K. Kummerer, K.H. Triemer:

Herstellung Pu-haltiger Prüflinge für Versuchsgruppe 4a der FR 2-Kapselbestrahlungen, interner Bericht, unveröffentlicht

Th. Dippel, K. Kummerer, K.H. Triemer:

Herstellung Pu-haltiger Prüflinge für Versuchsgruppe 4b der FR 2-Kapselbestrahlungen, interner Bericht, unveröffentlicht

Th. Dippel, K. Kummerer:

Herstellung Pu-haltiger Prüflinge für Versuchsgruppe 5a der FR 2-Kapselbestrahlungen (Integrierter Dichteversuch), interner Bericht, unveröffentlicht

Th. Dippel, K. Kummerer:

Herstellung Pu-haltiger Prüflinge für die Versuchsgruppe 5b der FR 2-Kapselbestrahlungen (4 mm - Oxidbrennstoff), interner Bericht, unveröffentlicht

Th. Dippel, K. Kummerer:

Herstellung Pu-haltiger Prüflinge der Versuchsgruppe 3 der FR 2-Loopbestrahlungen, interner Bericht, unveröffentlicht

B: Versuchsgruppen im BR 2 in Mol

Th. Dippel, K. Kummerer, K.H. Triemer:

Herstellung von Brennstäben für die Bündelbestrahlung "Mol 7A",  
interner Bericht, unveröffentlicht

Th. Dippel, K. Kummerer, K.H. Triemer:

Herstellung Pu-haltiger-Brennstäbe für die FAFNIR-Kapselbestrahlungs-  
versuche im BR-2, interner Bericht, unveröffentlicht

Th. Dippel, K. Kummerer

Herstellung Pu-haltiger Prüflinge für die Versuchsgruppe 8 C im  
Reaktor BR 2 in Mol, interner Bericht, unveröffentlicht

Th. Dippel:

Herstellung Pu-haltiger Stabprüflinge für die Versuchsgruppe 7 B  
im Reaktor BR 2 in Mol, interner Bericht, unveröffentlicht

Spezifikationen für UO<sub>2</sub>- und PuO<sub>2</sub>-Ausgangspulver

Technische Spezifikation für UO<sub>2</sub>-Pulver natürlicher Isotopenzusammensetzung

Diese Spezifikation übernimmt im wesentlichen die Vorschriften aus der Spezifikation der Firma NUKEM 01-OBE-03 vom 16.12.1968 für ein sinterfähiges, freifließendes UO<sub>2</sub>-Pulver natürlicher Isotopenzusammensetzung der Bezeichnung "ceramic grade". Zum Vergleich werden typische Analysenwerte angegeben, die bei einer UO<sub>2</sub>-Lieferung gemessen wurden.

1. Isotopenzusammensetzung

Das Uran im UO<sub>2</sub> enthält Natururan

2. Chemische Zusammensetzung

	spezifiziert	typische Analyse
- U-Gehalt	mindestens 86,9 Gew.-%	87,11 % U
- O/U-Verhältnis	2,12 ± 0,05	2,16
- Feuchtigkeitsgehalt	max. 0,4 Gew.-% H <sub>2</sub> O	0,24 % H <sub>2</sub> O
- Zulässige Verunreinigungen (ppm) bezogen auf den U-Geh.		
	Ag 2	0,12
	Al 50	< 8
	B 0,2	< 0,08
	C 150	140
	Ca 50	26
	Cd 0,5	< 0,07
	Cl 25	< 3
	Co 50	< 1
	Cr 100	< 3
	F 100	5
	Fe 200	40
	Gd 0,1	< 0,02
	Mg 100	2

Mn	50	< 1
Mo	100	< 1
N	200	18
Ni	80	6
P	50	6
Pb	50	< 1
Si	200	< 5
Sn	100	< 5
Th	500	< 10
V	20	< 0,2
Zn	100	20
Zr	100	< 0,2
Gesamt- boräqui- valent	< 2	0,1991

Der Gesamtwert der in der obigen Tabelle aufgeführten Verunreinigungen übersteigt nicht 2000 ppm bzw. ein Boräquivalent von 2 ppm.

Bei der Errechnung des Boräquivalents werden jene Elemente, deren Analyseergebnisse unter der Nachweisgrenze liegen, mit 1/3 des Wertes der Nachweisgrenze eingesetzt.

### 3. Physikalische Eigenschaften

	spezifiziert	typische Analyse
- Schüttdichte	mindestens 1,5 g/cm <sup>3</sup>	2,0 g/cm <sup>3</sup>
- Rütteldichte	Die Rütteldichte liegt um ca. 0,7 g/cm <sup>3</sup> höher als die Schüttdichte	2,6 g/cm <sup>3</sup>
- BET-Oberfläche	5,0 ± 1,0 m <sup>2</sup> /g	5,69 m <sup>2</sup> /g
- Maximale Teilchengröße:	Das Pulver passiert ohne Rückstände ein Sieb von 0,5 mm Maschenweite	< 0,5 mm
- Rieselfähigkeit:	Die Rieselfähigkeit wird mit einer Prüfeinrichtung kontrolliert, die eine Preßmatrize (10 <sup>0</sup> x 50 mm) und einen bewegten Füllschuh simuliert. Die Rieselfähigkeit des Pulvers erlaubt es, das angegebene Volumen bei einer Preßfrequenz von 15 Takten/min. gleichmäßig zu füllen.	7,2 g/sec

#### 4. Herstellungsverfahren

Das  $\text{UO}_2$ -Pulver muß durch Fällung nach dem ADU-Verfahren hergestellt werden.

#### 5. Sintereigenschaften

Bei einer Vorbehandlung mit Stearinsäure und Polyvinylalkohol muß sich das Pulver bei Preßdrücken von 2 bis 5 t/cm<sup>2</sup> zu Körpern mit Grünlingsdichten zwischen 6,2 und 6,6 g/cm<sup>3</sup> verpressen lassen. Daraus müssen sich Sinterdichten von ca. 95 % th.D. bei maximal 1600°C erzielen lassen. Als Standard-Sinterbedingung wird eine Sinterzeit von 2 Stunden unter Argon-Wasserstoff-Schutzgas vorausgesetzt.

#### 6. Prüfungen und Zertifikate

Alle spezifizierten Eigenschaften nach den Punkten 2 und 3 sind nachzuprüfen und mit Prüfzeugnissen nach DIN 50 049/3B nachzuweisen.

#### 7. Verpackung

Das Pulver soll in 500 ml-Kautex-Weithalsflaschen verpackt werden. Jede Flasche trägt eine eindeutige Beschriftung sowie das genaue Gewicht des Inhalts. Diese Flaschen sind einzeln in Plastik-Säcke zu verpacken, die außen kontaminationsfrei sind.

Spezifikation für rückgewonnenes Plutonium als PuO<sub>2</sub>

- Isotopenzusammensetzung: Der Anteil der Pu-Isotope soll angegeben werden.
- Lieferform: PuO<sub>2</sub>, hergestellt durch Kalzination des Oxalates bei 400 bis 500 °C. Temperatur und Zeitdauer der Kalzination sollen angegeben werden.
- Reinheitsforderung: mindestens 99,5 % PuO<sub>2</sub>
- Fremdmetalle: einzeln kleiner als 0,1 Gew.-%. Die genauen Werte der Spurenanalyse sind anzugeben.
- Teilchengröße: Das Pulver soll durch ein Sieb von 43 µm Maschenweite abgesiebt werden.
- Spezifische Oberfläche: kleiner als 20 m<sup>2</sup>/g
- Sonstige Eigenschaften: Das PuO<sub>2</sub>-Pulver muß sinterfähig sein.

Beispiel einer Brennstoffspezifikation für  $UO_2/PuO_2$ -Brennstoff

Auszug aus der Spezifikation für die FR 2-Kapselversuchsgruppe 5a

Brennstofftabletten und Tablettensäulen

Die Brennstofftabletten bestehen aus einer Mischung von  $UO_2$  und  $PuO_2$ . Zur Herstellung werden die Ausgangspulver mechanisch gemischt, zu Tabletten gepreßt und gesintert. Die Zylinderflächen der Tabletten werden auf genaues Maß geschliffen.

- Chemische Zusammensetzung:

Der Nennwert der Brennstoffmischung ist  $80,5 \pm 0,5$  Gew.-%  $PuO_2$   
 $19,5 \pm 0,5$  Gew.-%  $PuO_2$

Der in diesem Bereich liegende wirkliche  $PuO_2$ -Gehalt der Mischung ist mit einer Analysengenauigkeit von  $\pm 0,1$  %  $PuO_2$  anzugeben.

Der Sauerstoffgehalt ist in allen Tabletten einheitlich. Es wird ein Stöchiometriewert im Bereich  $O/Me = 2,0 \pm 0,03$  mit einer Nachweisgenauigkeit von  $\pm 0,02$  angestrebt.

Der  $H_2O$ -Gehalt muß unter 100 ppm liegen.

Der gesamte Gasgehalt des Brennstoffes soll nicht höher als  $0,1 \text{ Norm-cm}^3$  je Gramm Brennstoff - geprüft bei einer Freisetzungstemperatur von  $1600^\circ\text{C}$  sein.

Die sonstigen chemischen Verunreinigungen sollen insgesamt 1000 ppm nicht übersteigen.

- Isotopenzusammensetzung

Das  $UO_2$  enthält Natururan (0,7205 % U-235).

Das  $PuO_2$  enthält Pu mit einer Isotopenzusammensetzung von etwa

91 % Pu-239

8 % Pu-240

1 % höhere Isotope

Die wirkliche Zusammensetzung ist mit einer genauen Isotopenanalyse zu belegen.

- Homogenität

Die Pulvermischung wird gut homogenisiert. Alle  $PuO_2$ -Partikel sollen kleiner als 100  $\mu$  sein.

- Tablettendichte

Die Nennwerte liegen in den Bereichen  $84 \pm 0,3$ ,  $87 \pm 0,3$ ,  $90 \pm 0,3$  und  $93 \pm 0,3$  % th.D. Jede Tablettensorte in einem Prüfling muß innerhalb  $\pm 0,1$  % th.D. einheitlich sein. Wenn es die Herstellungsökonomie erlaubt, soll diese Einheitlichkeit möglichst für jede Tablettensorte in den 3 Prüflingen eines Bestrahlungseinsatzes eingehalten werden.

- Tabletten- und Brennstoffgeometrie

Der Tablettendurchmesser ist  $6,120 \pm 0,010$  mm.

Der Nennwert der Tablettenhöhe ist 6,67 mm. Die Einzelwerte können in einem Bereich von etwa 1 mm schwanken. Die Stirnflächen sollen mit einer Genauigkeit von  $\pm 10 \mu$  orthogonal zu den Zylinderflächen sein.

Die Höhe eines Dichteabschnittes, der aus 3 Tabletten besteht, beträgt  $20,0 \pm 0,5$  mm.

Die Länge der Tablettensäule, die sich aus den 4 Dichteabschnitten zusammensetzt, ist  $80 \pm 1$  mm.



- Oberfläche der Tabletten

Die Oberfläche darf keine sichtbaren Fehler aufweisen mit Ausnahme der beim Schleifen der Zylindermäntel unvermeidbar auftretenden Kantenabplatzungen. Dabei soll keine der linearen Abmessungen einer Abplatzung größer als 1 mm sein.

