

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

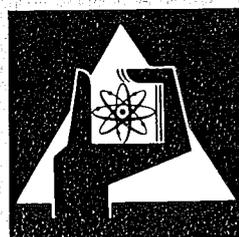
Juni 1974

KFK 2008

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

Die Beschichtung von UO_2 -Pellets mit Niob-Metall

H. Schneider, E. Nold



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

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2008

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Schneller Brüter

Die Beschichtung von UO_2 -Pellets mit Niob-Metall

H.Schneider, E.Nold

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

Zusammenfassung

Es wird die Beschichtung von UO_2 -Pellets mit Niobmetall beschrieben, die als Sauerstoffgetter bei Verträglichkeitsversuchen eingesetzt werden sollen. Für die Beschichtung wird die Reaktion:
 $2 NbCl_5 + 5H_2 = 2 Nb + 10HCl$ herangezogen. Sie erfolgt in einem Quarzrohr unter Drehen bei einer Temperatur von $800^\circ C$. Die verwendete Apparatur und die Versuchsdurchführung werden beschrieben. Die unter den angegebenen Versuchsbedingungen beschichteten Pellets zeigten dichte, anhaftende und gleichmässige Niobmetallschichten von 25 bis ca. 30 μm Dicke. Der Chloridgehalt der beschichteten Pellets lag $\ll 30$ ppm.

The coating of UO_2 -pellets with niobium-metal

Abstract

A coating procedure for UO_2 -pellets with metallic niobium is described. The pellets coated will be used as oxygen getter for compatibility tests. The reaction underlying the coating procedure is:
 $2 NbCl_5 + 5H_2 = 2 Nb + 10HCl$. The procedure was carried out in a rotating quartz tube at a temperature of about $800^\circ C$. The apparatus used and the experimental setup are described. The pellets coated under these conditions showed dense adherent and uniform coatings of niobium metal of 25 to 30 μm thickness. The chloride-content of the coated pellets was below 30 ppm.

Als Manuskript eingereicht am 30.5.1974

1. Einleitung

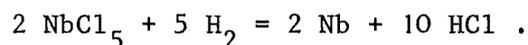
1.1 Problemstellung

Im Rahmen von Arbeiten für das Projekt "Schneller Brüter" werden in Hinblick auf die Hüllmaterialauswahl für den SNR 300 Verträglichkeitsuntersuchungen durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeiten wird das Verhalten der verschiedenen Hüllwerkstoffe mit UO_2 bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Im Verlaufe dieser Arbeiten zeigte es sich, dass der Grad des Angriffs am Hüllmaterial vom Sauerstoffangebot abhängig ist. Aus dieser Erkenntnis ergab sich der Plan, in ein Brennelement einen Sauerstoffgetter einzubringen, um so die Lebensdauer des Brennelements zu erhöhen [1]. U.a. wurde Niobmetall als mögliches Gettermaterial genannt.

Eine Möglichkeit, Gettermaterial einzubringen, besteht in der Beschichtung von Brennstoffpellets. Es sollten daher UO_2 -Pellets mit Niob-Metall beschichtet und auf ihre Brauchbarkeit in einem Verträglichkeitsversuch geprüft werden. Für diesen Versuch war die Herstellung von ca. 50 UO_2 -Pellets mit einem dichten, anhaftenden, chloridarmen Niob-Metallüberzug von 25 bis 30 μm Dicke erforderlich.

1.2 Auswahl der Methode

Über die Beschichtung von UO_2 -Partikeln von ca. 100 μm Durchmesser mit Mo [2], Cr [3] und V [4] lagen bereits Erfahrungen vor. Eine Beschichtung mit Niob-Metall lässt sich im Prinzip ähnlich durchführen, wie die Beschichtung mit Mo-Metall. $NbCl_5$ wird in Gegenwart von Wasserstoff in der Gasphase bei Temperaturen um $800^\circ C$ zu Niob-Metall [5,6] unter gleichzeitiger Bildung von HCl reduziert:



Das bei der Beschichtung von Partikeln von 100 μm Durchmesser angewandte Fließbettverfahren [5] kann jedoch bei der Beschichtung von UO_2 -Pellets nicht angewandt werden. Es ist nicht möglich, mit UO_2 -Pellets von einigen mm Höhe und Breite ein Fließbett zu betreiben. Es musste daher versucht werden, die Pellets in einem Drehrohrofen zu beschichten. Über Beschichtungsverfahren mit Hilfe eines Drehrohrofens liegen ebenfalls Literaturangaben vor [7], doch müssen für jede Apparatur die günstigsten Parameter erst durch Versuche gefunden werden.

2. Aufbau der Apparatur und Versuchsanordnung

2.1 Aufbau der Apparatur

Die Versuche wurden mit einer in Abb.1 skizzierten Apparatur durchgeführt. Als Verdampfer diente ein Rundkolben, welcher mittels einer Heizhaube und eines Heizbandes erhitzt wurde. Er ist mittels eines ebenfalls beheizbaren Schliffstücks (Heizband) mit dem Reaktionsgefäss verbunden. Dieses kann durch einen widerstandsbeheizten Ofen auf Temperaturen von über tausend^oC erhitzt werden. Das Reaktionsgefäss besteht aus einem äusseren feststehenden und einem inneren, drehbaren Quarzrohr. Das innere, drehbare Quarzrohr dient zur Aufnahme der zu beschichtenden Pellets. Um eine ausreichende Bewegung der Pellets zu gewährleisten, sind auf der Innenseite dieses Rohres Quarzhöcker angebracht. Es ist ausserdem mit Gasaustrittslöchern versehen. Das innere Drehrohr wird mit Hilfe eines Motors über eine gasdichte Drehdurchführung gedreht. Die Drehvorrichtung wird mittels eines Schliffs in das äussere Quarzrohr gesteckt. Da Drehdurchführungen nicht aus Quarz, sondern nur aus Pyrex-Glas erhältlich sind, darf die ausserhalb des Ofens befindliche Quarz-Glas-Schliffverbindung nicht zu heiss werden. Sie wird daher mit einem Ventilator gekühlt. Die zentrale Achse der Drehdurchführung aus Glas wurde mit Hilfe einer im Handel erhältlichen Quarz-Glas-Verschmelzung mit dem inneren drehbaren Quarzrohr verbunden. Der Gasaustrittsstutzen ist am äusseren Quarzrohr angebracht und über einen Glasschliff und Siliconschlauch mit einer mit Quarzwolle gefüllten Staubfalle verbunden. Dahintergeschaltet ist ein mit Wasser gefülltes Absorptionsgefäss.

2.2 Versuchsanordnung

50 g NbCl_5 ⁺⁾ wurden in den wasserstoffgefluteten Verdampfer gebracht und an die komplette Apparatur (siehe 2.1) angeschlossen. Anschliessend wurde mit einem Wasserstoffstrom (ca. 400 l/h) 5 Minuten lang die gesamte Apparatur luftfrei gespült. Hierauf wurde der über den Verdampfer geführte Wasserstoffstrom auf ca. 15 l/h und der zusätzlich eingespeiste

⁺⁾ Niobpentachlorid: Es wurde ein NbCl_5 puriss. der Fa.Roth verwendet, das in 50 g Mengen in Glasampullen geliefert wurde.

auf ca. 200 l/h eingestellt. Dann wurde der Reaktionsofen eingeschaltet, nach ca. einer Stunde hatte er die Reaktionstemperatur erreicht. Gleichzeitig wurde mit der Aufheizung des Schliffstückes zwischen Verdampfer und Reaktionsgefäß mittels Heizbänder begonnen (ca. 200°C) und der Ventilator zur Kühlung der Schliffverbindung an der Drehdurchführung eingeschaltet. Erst kurz vor Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Verdampfer langsam auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt (die Temperaturmessung erfolgte mittels eines in das Nb-Pentachlorid eingetauchten Thermometers). Das Niobpentachlorid beginnt erst bei einer Temperatur von ca. 155°C zu sublimieren. Die vor Versuchsbeginn in das innere Drehrohr eingefüllten UO₂-Pellets ⁺⁾ wurden kurz vor Erreichen der Reaktionstemperatur über die Drehdurchführung (ca. 5 Drehungen/Min.) bewegt. Nach Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur erfolgte die Beschichtung der Pellets unter laufender Kontrolle der eingestellten Bedingungen. Nach ca. 2 Stunden wurde der Verdampfer abgeschaltet, ohne dass die übrigen Versuchsbedingungen geändert wurden. Sobald die Verdampfer Temperatur unter den Sublimationspunkt von NbCl₅ gesunken war, wurde der über den Verdampfer geleitete Wasserstoffstrom abgeschaltet, der zusätzlich eingeleitete Wasserstoffstrom etwas erhöht (ca. 300 l/h) und die Pellets noch eine Stunde lang unter weiterem Drehen bei Reaktionstemperatur gehalten. Dann wurde der Reaktionsofen abgeschaltet und der Wasserstoff mit Hilfe von Helium aus der Apparatur verdrängt und die Pellets bis zur Entnahme nach vollständigem Erkalten im Heliumstrom belassen. Der Ersatz des Wasserstoffs durch Helium während der Abkühlphase erfolgte um eine Hydrierung des Niobmetallüberzuges zu vermeiden [5]. Dabei erfolgte die Gasführung in der Art, dass das Helium (ca. 200 l/h) anstelle des zusätzlichen Wasserstoffs eingeleitet wurde. Die Hauptmenge Helium strömte über das Reaktionsgefäß und ein Teil über den Verdampfer. Dieses über den Verdampfer geleitete Helium strömt in entgegengesetzter Richtung wie der mit NbCl₅ beladene Wasserstoff während des Bedampfungsvorganges. Dadurch wird vermieden, dass Chlorid aus dem Verdampfer in den Hauptheliumstrom gelangen kann. Nach dem Abkühlen wurde der Verdampfer von der Apparatur abgetrennt und das Schliffstück mit einem Glasschliffstopfen verschlossen.

⁺⁾ UO₂-Pellets: Die UO₂-Pellets waren von der Fa.Nukem hergestellt worden. Abmessungen: Ø 5 mm, H. 5,4 mm.

3. Beschichtung der UO_2 -Pellets mit Niobmetall

Es wurden nun nach der unter Absatz 2.2 beschriebenen Weise Beschichtungsversuche durchgeführt. Die Versuchsbedingungen wurden solange variiert, bis sich reproduzierbar dichte, festhaftende Metallüberzüge herstellen liessen.

In Tab. 1 sind die Versuchsbedingungen einiger charakteristischer Versuche zusammengestellt.

Im folgenden soll auf die verschiedenen Versuchsbedingungen und die damit erzielten Ergebnisse näher eingegangen werden. Da in der Literatur eine optimale Abscheidungstemperatur von ca. $800^{\circ}C$ angegeben wird, haben wir die Temperatur so eingestellt, dass in der Mitte des Drehrohres diese Temperatur herrschte. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, waren die bei dieser Temperatur erzielten Ergebnisse unbefriedigend. Zum Teil erfolgte gar keine Beschichtung, zum Teil blätterte die Schicht ab. Es wurde nun versucht, durch Änderung der verschiedenen Versuchsbedingungen eine Verbesserung der Abscheidung zu erzielen.

Verdampfer-temperatur:

Die Verdampfer-temperatur lag bei dem ersten Teil der durchgeführten Versuche bei ca. $200^{\circ}C$. Da es möglich ist, dass bei dieser Temperatur auch bereits Nioboxchloride flüchtig sind, haben wir die Verdampfer-temperatur auf $170^{\circ}C$ reduziert. Bei dieser Temperatureinstellung blieben die Nb-Oxychloride im Verdampfer zurück. Ein Versuch, das Niobpentachlorid durch vorherige Sublimation im Wasserstoffstrom zu reinigen, brachte keine Verbesserung.

Wasserstoffdurchfluss:

Es wurde versucht, durch Änderung der Wasserstoffdurchflussmenge die Abscheidung zu beeinflussen, doch brachte dies keine Verbesserung. Bei Erhöhung des Wasserstoffdurchflusses wurde wohl die Zone der Metallabscheidung weiter nach hinten ausgedehnt, doch war die Abscheidung pulvrig (Versuch Nr.28). Bei einem extrem niedrigen Wasserstoffdurchfluss erfolgte gar keine Metallabscheidung, es wurden jedoch die UO_2 -Pellets offensichtlich durch Chlorid stark angegriffen (s.Versuch Nr.23).

Änderung des Reaktionsgefäßes

Das Reaktionsrohr zeigte im allgemeinen beim Gaseintritt des NbCl_5 -haltigen Wasserstoffs auf der Innenseite den dicksten Metallüberzug. Es wurde daher das innere Drehrohr von der fast über die ganze Ofenlänge reichenden Ausdehnung (25cm Länge) auf ein kurzes, vorne im Ofen liegendes Stück reduziert. Eine Reduktion auf 10 cm brachte wohl eine Verbesserung (s. Versuch Nr.29), doch blieben noch einige Pellets unbeschichtet. Daraufhin wurde das Drehrohr auf 5 cm verkürzt (s. Abb. 2a und b). Um nun in dem kurzen, am Ofenanfang befindlichen Drehrohr die erforderliche Abscheidungs-temperatur von ca. 800°C zu erreichen, musste die Ofentemperatur auf über 1000°C erhöht werden. Es wurde nun auch der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs auf die Temperatur im Drehrohr überprüft und festgestellt, dass sich die Temperatur im Drehrohr bei Durchfluss auf 200 l Wasserstoff/h (vorgeheizt auf ca. 200°C) nur um ca. 20°C erniedrigt hat gegenüber stationärem Betrieb.

Bei einer Ofentemperatur von 1070°C ergab sich eine Temperatur von ca. 820°C in dem mit den Pellets bestückten Teil des Drehrohres. Bei Einhaltung dieser Temperatur während des Beschichtungsvorganges wurden nun vollkommen dichte, anhaftende metallische Überzüge auf den UO_2 -Pellets erhalten. Wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, wurde bei diesen Versuchen (Versuch Nr.34 - 38) mit einem Wasserstoffdurchfluss über den auf 170°C erhitzten Verdampfer von 14 l/h und einem zusätzlichen Wasserstoffstrom von 200 l/h gearbeitet.

4. Beurteilung der Qualität des Niobüberzuges

Die beschichteten Pellets wurden einer metallographischen Untersuchung unterzogen. Wie die Schliffbilder (Abb.3 - 5) zeigen, war der Überzug vollkommen dicht, anhaftend und gleichmässig.

Die aufgebrauchte Niob-Menge wurde gewichtsmässig erfasst. Ein überzogenes Pellet wurde mit Salpetersäure gelöst (es musste die Oberfläche erst mechanisch an einer Stelle beschädigt werden, bevor ein Säureangriff erfolgte !). Es löste sich nur das UO_2 , während der Niobüberzug ungelöst zurückblieb. Dieser wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen. Es zeigte sich, dass unter den genannten Bedingungen eine Abscheidungs-

rate von ca. 10 μm Schichtdicke pro Stunde erzielt wird.

Zur Überprüfung der Reinheit der Überzüge wurde in verschiedenen Pellets der Chloridgehalt bestimmt⁺⁾ . Er lag in allen Fällen <30 ppm Cl, also deutlich unter der Spezifikationsanforderung von <50 ppm Cl'.

5. Beschichtung von 50 Pellets für Verträglichkeitsversuche

Für die eingangs erwähnten Verträglichkeitsuntersuchungen sollten 50 Pellets von 5 mm Durchmesser und 5,4 mm Höhe mit einem Niobüberzug von 25 - 30 μm Dicke beschichtet werden. Die Beschichtung erfolgte in zwei Versuchen, wobei während jedes Versuches ca. 30 Pellets beschichtet wurden (s. Abb. 6).

Die angewandten Beschichtungsbedingungen entsprechen den in Tab. 1 unter Versuch Nr.37 und 38 aufgeführten Werten. Die Beschichtungszeit betrug jeweils drei Stunden. Aus jedem der beiden Versuche wurden einige Pellets für analytische Zwecke verwendet.

Die durchgeführte Niobbestimmung ergab bei Versuch Nr.37 eine abgeschiedene Nb-Menge von 26 mg/Pellet und bei Versuch Nr.38 29,5 mg/Pellet. Aus diesen pro Pellet abgeschiedenen Niobmengen ergibt sich eine Schichtdicke bei Versuch Nr.37 von ca. 25 μm und bei Versuch Nr.38 von ca. 28 μm (s.auch Bild 3).

Chloridbestimmungen ergaben für beide Versuche Chloridgehalte <25 ppm/Pellet.

Auf eine Ausbeuterechnung wurde im Hinblick auf den niedrigen Preis des Niobpentachlorides verzichtet. Auch war das in Ampullen bezogene Niobpentachlorid relativ stark mit Oxichloriden verunreinigt, so dass auch die effektiv eingesetzte Menge an NbCl_5 unbekannt war.

⁺⁾ Für die Chloridbestimmungen in den UO_2 -Pellets danken wir Frau Dr. Mainka/IRCh.

- [1] P.Hofmann,
KFK 1831, 1974

- [2] H.Schneider, D.Schönwald
KFK 555, 1967

- [3] H.Schneider, D.Schönwald
KFK 787, 1968

- [4] H.Schneider, D.Schönwald
KFK 1292, 1970

- [5] J.M.Blocher jr., N.D.Veigel, J.H.Oxley, V.M.Secretst and E.E.Rose
BMI - 1440 (1960)

- [6] Numec - NYO - 9187 (1960)

- [7] H.J.Oxley, M.F.Browning, N.D.Veigel and J.M.Blocher jr.
I & EC Product Research and Development, Vol.1, p. 103 (1962)

Versuch Nr.	Temp. °C Verdampfer	H ₂ l/h Verdampfer	Temp. °C Ofen	Temp. °C Drehrohr Mittelteil	H ₂ l/h zusätzlich	Länge cm Drehrohr	Niobschicht	Bemerkungen
12	200	12	880	ca.850	160	25	abgeblättert	
23	200	16	970	"	40	25	keine	UO ₂ angegriffen
24	170	8	960	"	120	25	keine	Nb im vorderen Stutzen des Drehrohrs
25	170	14	960	"	140	25	teils anhaftend teils nicht anhaftend	Nb nur im vorderen Teil des Drehrohrs
27	170	14	990	"	200	25	"	NbCl ₅ vorher sublimiert
28	170	8	990	"	240	25	"	
29	170	10	1100	840	200	10	anhaftend	einige Pellets unbeschichtet
34	170	14	1070	820	200	5	anhaftend, gut	
35	170	14	1070	820	200	5	" "	
38	170	14	1070	820	200	5	" "	

Tabelle 1:

- 1 Verdampfer
- 2 Heizhaube
- 3 Drehrohr
- 4 Ofen
- 5 Reaktionsgefäß
- 6 Drehdurchführung
- 7 Drehachse Quarz / Glas
- 8 Ventilator
- 9 Staubfalle
- 10 Absorptionsgefäß
- 11 Motoranschluß

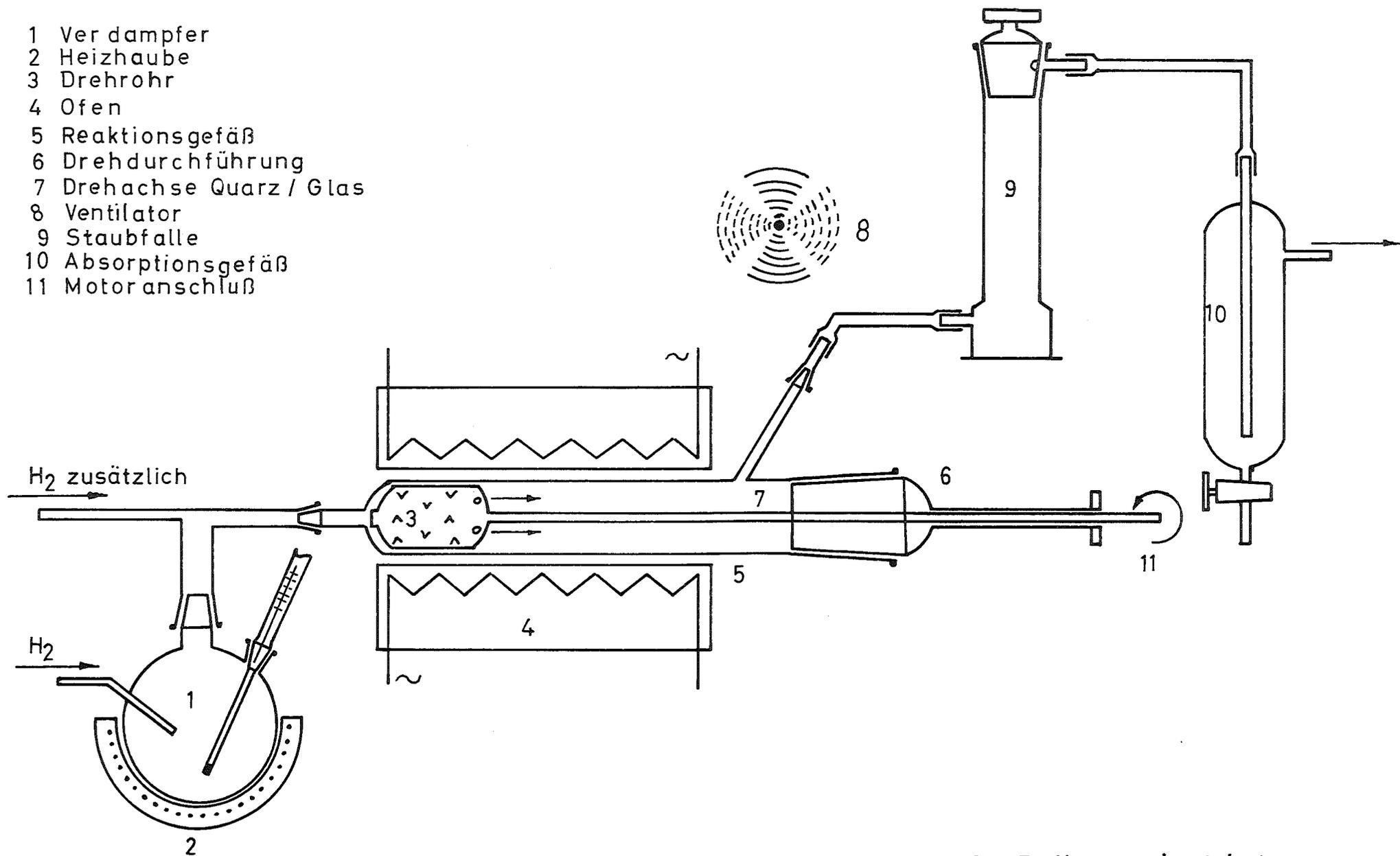
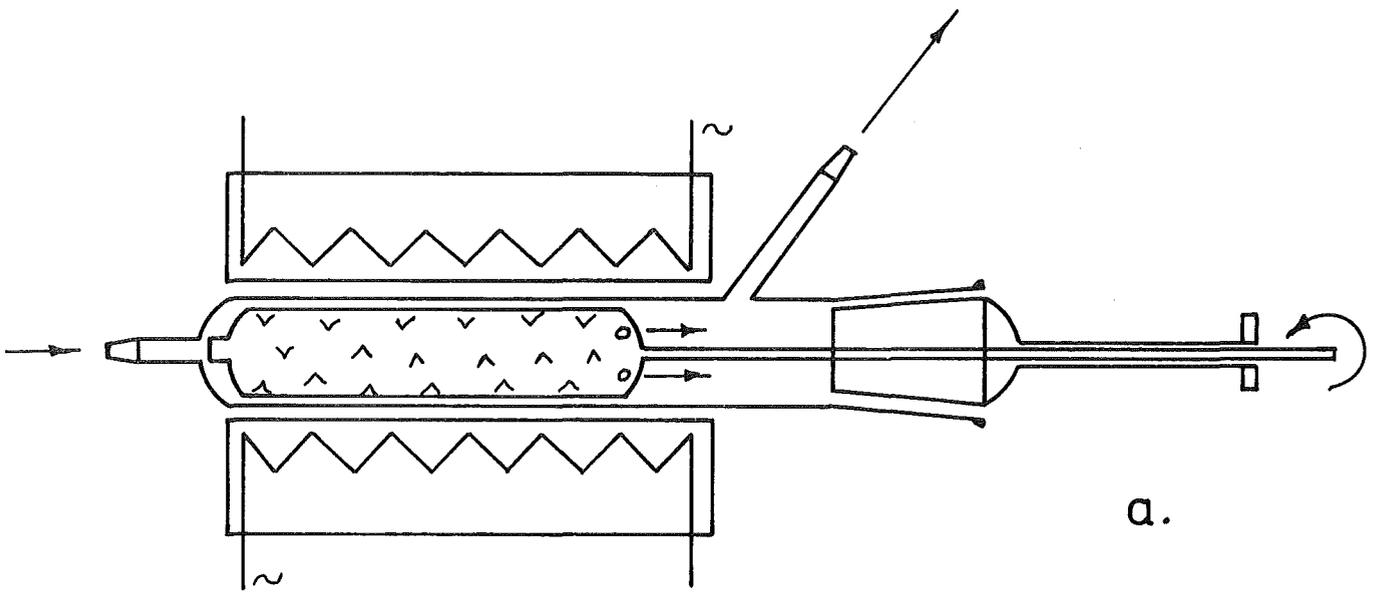
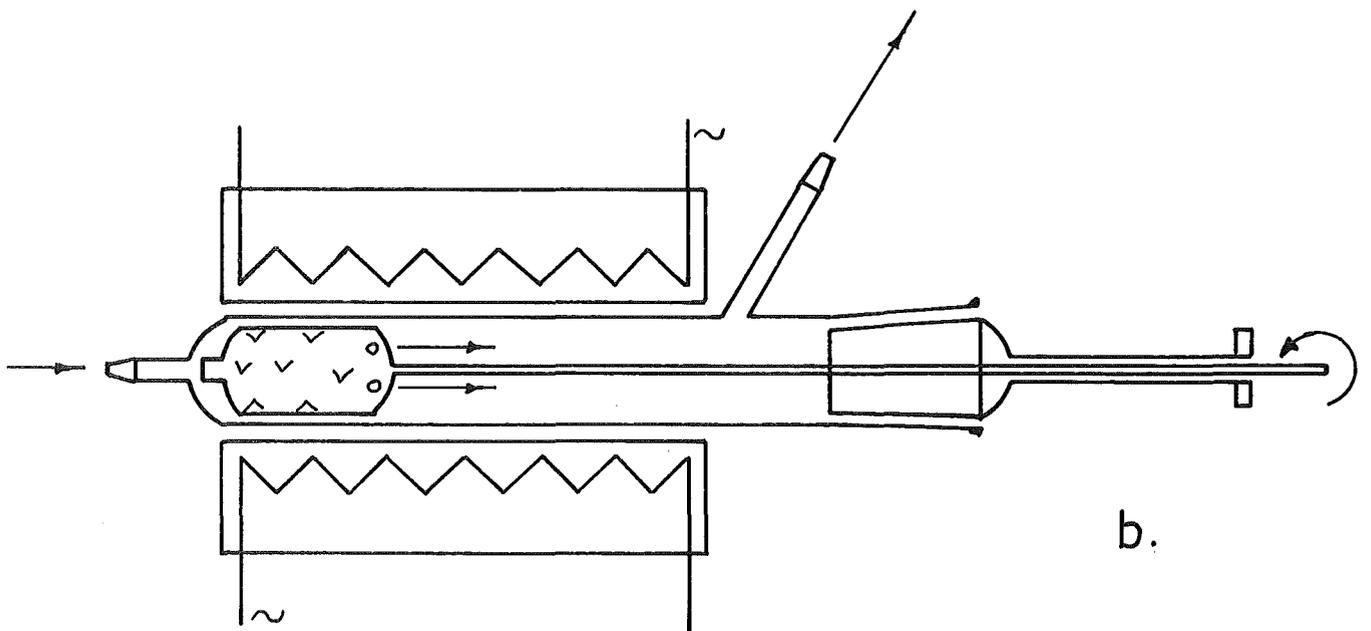


Abb 1 Apparatur zur Bedampfung von UO₂-Pellets mit Niob



a.



b.

Abb. 2 Reaktionsgefäß mit a. 25 cm, b. 5 cm langem Drehrohr

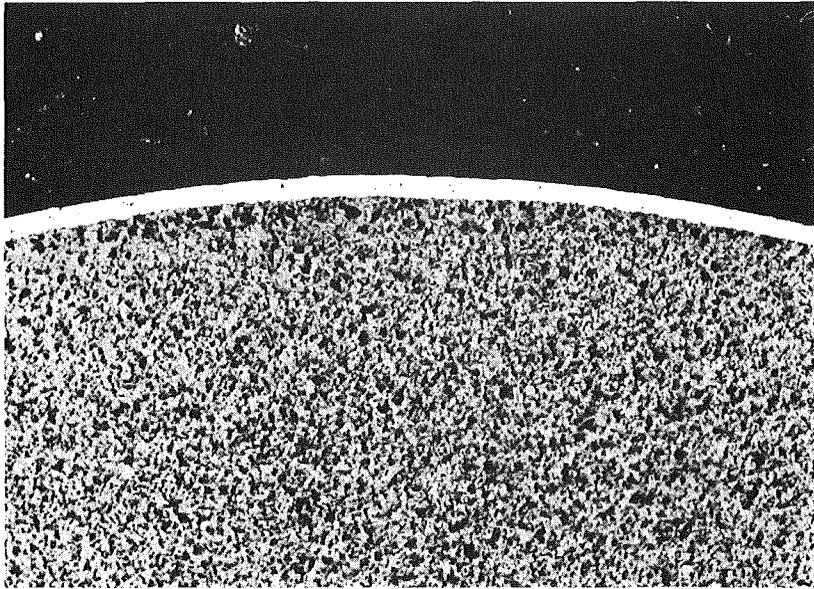


Abb. 3 UO_2 Nb - beschichtet
Vergrößerung 100 fach

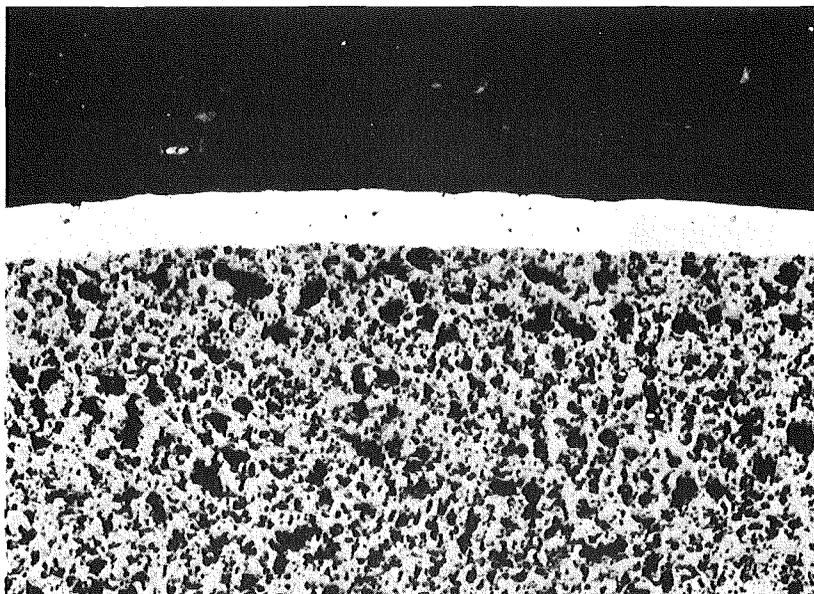


Abb. 4 UO_2 Nb - beschichtet
Vergrößerung 250 fach

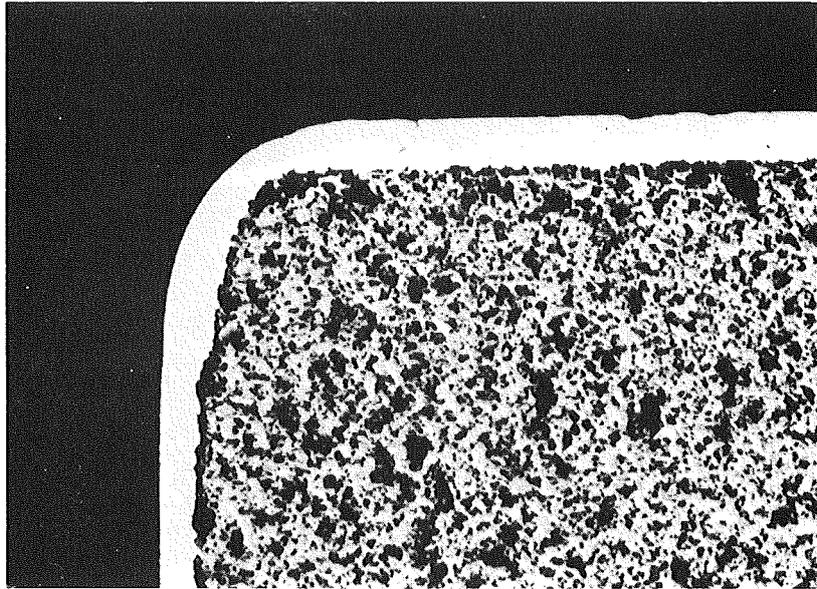


Abb. 5 UO_2 Nb beschichtet
Vergrößerung 250 fach

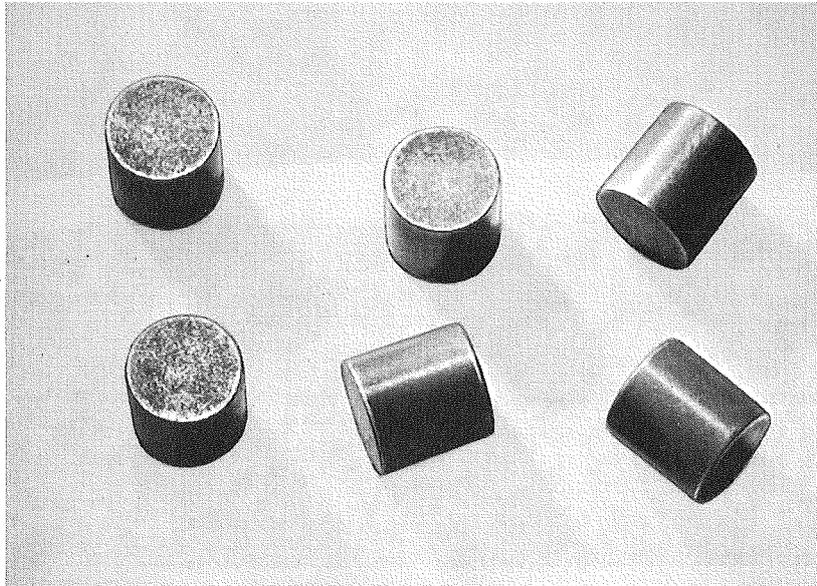


Abb. 6 UO_2 -Pellets mit Niob-Überzug