

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

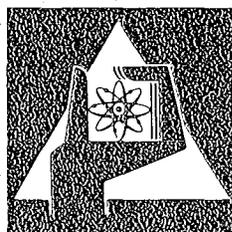
November 1975

KFK 2226

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

**Beeinflussung des Sinterns von Oxidbrennstoff durch
Desaktivierungsprozesse**

H. Pollanz, A. Gutu



**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

K E R N F O R S C H U N G S Z E N T R U M K A R L S R U H E

KFK 2226

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Schneller Brüter

Beeinflussung des Sinterns von Oxidbrennstoff
durch Desaktivierungsprozesse

H. Pollanz

A. Gutu ⁺⁾

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

⁺⁾ delegiert vom Institut für Nukleartechnologie, Bukarest

K U R Z F A S S U N G

Die Möglichkeiten einer Beeinflussung des Sinterverlaufes und der Enddichten durch Desaktivierungsprozesse wurden am Beispiel von UO_2 -Oxidbrennstoff studiert. Eine Verringerung der Sinterfähigkeit, welche als Funktion der Aufheizrate nachgewiesen wurde, ist unter den untersuchten Bedingungen ohne technologische Bedeutung.

Aktivierung und Desaktivierung bei Zugabe von Feuchtigkeit im ppm-Bereich eignen sich zur gezielten Beeinflussung der Enddichte.

A B S T R A C T

Influence of Desactivation Processes on Sintering of UO_2 -Oxide Fuel

Methods were studied of sintering and final density control by desactivation processes using UO_2 -oxide fuel. It was shown that sinterability decreases as a function of heating rate, the influence on final densities of sintered compacts being very small. Activated sintering by addition of ppm-amounts of water vapor to the sintering gas will influence pellet densities in a specific way.

Inhalt:

Vorbemerkung

1. Zielsetzung
2. Grundlagen
 - 2.1 Modellvorstellung zum Sintern oxidischer Pulver
 - 2.2 Mittel zur Erreichung einer Sinterhemmung bei Oxidbrennstoffen
3. Versuchsplan
 - 3.1 Sinterstudien unter Hochvakuum
 - 3.2 Sinterstudien unter Argon 5 % Wasserstoff und Hochvakuum an normal entwachsenen Tabletten
 - 3.3 Sinterstudien unter Helium 5 % Wasserstoff mit definierter Feuchtigkeit an normal entwachsenen Tabletten
4. Versuchsaufbau
 - 4.1 Hochtemperatur-Dilatometer
 - 4.2 Einrichtungen zur Erzielung einer definierten Sinteratmosphäre
5. Ergebnisse
 - 5.1 Ergebnisse der Sinterstudien unter Hochvakuum
 - 5.2 Ergebnisse der Sinterstudien unter Ar 5 % H₂ und Hochvakuum an normal entwachsenen Tabletten
 - 5.3 Ergebnisse der Sinterstudien unter He 5 % H₂ mit definierter Feuchtigkeit an normal entwachsenen Tabletten
6. Diskussion
7. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Literatur

Tabellen 1 bis 6

Abbildungen 1 bis 16

Vorbemerkung

Im Rahmen der Herstellung von oxidischem Brennstoff für Bestrahlungsexperimente für das Projekt Schneller Brüter wurde zur Weiterentwicklung der Tablettenherstellung die vorliegende Arbeit unter dem Stichwort "Desaktivierungsstudien" an UO_2 -Brennstoff durchgeführt. Die gewonnenen Resultate führten im Rahmen der Herstellung von UO_2 - PuO_2 -Mischoxidbrennstoff zu einer verbesserten Vorbehandlung der Ausgangspulver, zur Etablierung des Maßsinterns im Labormaßstab und zur Erzielung von Mischoxidbrennstoff mit verschiedenen definierten Sauerstoff/Metall-Verhältnissen.

1. Zielsetzung

Das Thema "Beeinflussung der Sinterfähigkeit von Oxidbrennstoff" hatte im wesentlichen zum Ziel, die Möglichkeiten zur Einschränkung der Sinterfähigkeit d.h. zur Desaktivierung von Oxidbrennstoff, zu studieren. Weil das Oxid-Ausgangspulver meist als Standardmaterial in einer hochsinteraktiven Form vorliegt, muß es für die Herstellung von niedrigdichtem Schnellbrüterbrennstoff desaktiviert werden, damit die maximal erreichbaren Endsinterdichten einen niedrigen Wert annehmen. Desaktivierungseffekte beim Sintern von Preßkörpern aus Metall- und Keramikpulvern in Abhängigkeit von der Aufheizrate sind aus der Literatur bekannt /1 - 3/.

Es sollte versucht werden, durch eine gezielte Steuerung des Sinterprozesses eine Variation der Enddichten bei konstanter Gründichte zu erreichen, um so einen Verfahrensschritt zu sparen. Hierbei sollte zur Desaktivierung beim Sintern die Summe aller derjenigen sinterhemmenden Einflüsse ausgenutzt werden, welche die spezifizierete Qualität des gesinterten Brennstoffs nicht verschlechtern.

2. Grundlagen

2.1 Modellvorstellung zum Sintern oxidischer Pulver

Es ist bekannt, daß die sinteraktiven oxidischen Ausgangspulver UO_2 und PuO_2 je nach ihrem Herstellungsverfahren aus Partikeln bestehen, welche aus Primärkristalliten aufgebaut sind, s. Abb. 1. Obwohl sich die Partikelformen bei den aus Ammoniumdiuranat gewonnenen UO_2 -Pulvern bzw. bei den über die Fällung als Oxalat aus salpetersaurer Lösung hergestellten PuO_2 -Pulvern unterscheiden, ist ihre innere Struktur praktisch identisch. Der vorliegenden Arbeit liegt ein UO_2 -Pulver des oben genannten Typs mit einer spezifischen Oberfläche von $5,7 \text{ m}^2/\text{g}$ zugrunde. Werden die Pulverpartikel in loser Schüttung einer Glühbehandlung bei Temperaturen um 1100°C unterworfen, so tritt eine Verdichtung im Innern mit gleichzeitigem Kornwachstum ein. Kleine Poren werden eliminiert, große Poren abgerundet, Risse und Klüfte verschwinden, die Partikeloberfläche wird geglättet /4/. Dabei verringert sich die in dem Partikel über Gitterdefekte und Spannungen gespeicherte Energie, welche man zusammen mit der Oberflächenenergie als Sinteraktivität bezeichnet /5/. Obwohl die Glühtemperatur ("Kalzinations-temperatur") wesentlich unterhalb der Endsintertemperatur von ca. 1600°C liegt, findet ein "inneres Sintern" der Partikel statt, wogegen ein Sintern der Partikel untereinander aufgrund des geringen Anteils an äußerer Berührungsfläche nicht ins Gewicht fällt.

Von der Glühbehandlung einer losen Pulverschüttung unterscheidet sich die Glühbehandlung eines Preßkörpers durch den großen Anteil an äußerer Berührungsfläche der Partikel. Durch den Preßvorgang werden die Partikel zu einander verschoben und infolge Zerbrechen und Verhaken optimal in Berührung gebracht. Aufgrund dieser Bedingungen sintert der Preßkörper sowohl im Innern der Partikel, als auch durch die Bildung von Sinterbrücken zwischen den Partikeln.

2.2 Mittel zur Erreichung einer Sinterhemmung bei Oxidbrennstoffen

Eine Sinterhemmung bei Oxidbrennstoffen könnte prinzipiell durch folgende Mittel erreicht werden:

- durch die Desaktivierung des Ausgangspulvers selbst.
Diese bereits erwähnte Methode wird in der Praxis durchgeführt, um "hochsinternde" Ausgangspulver für die Herstellung von Tabletten mit niedrigeren Enddichten verwenden zu können;
- durch eine Desaktivierung des Preßkörpers bei Temperaturen, bei denen die aus Primärkristalliten zusammengesetzten Pulverpartikel "in sich" sintern, eine Sinterung dieser Partikel untereinander jedoch gering ist. Der zu erwartende Effekt wäre abhängig von den geometrischen Bedingungen, d.h. dem Größenverhältnis der Partikel und der Poren zu den Primärkristalliten im Preßkörper;
- durch eine Desaktivierung beim Sintern von Preßkörpern, die aus stark vorgepreßten, groben Granulatpartikeln hergestellt sind. Die Granulatpartikel sintern wegen der relativ zur Preßkörperdichte größeren Granulatdichte stärker und tragen damit weniger zur Verdichtung des Preßkörpers bei. Je größer die Granulatpartikel bzw. die Poren im Preßkörper sind, umso niedrigere Enddichten werden erreicht /6,7/;
- durch eine Desaktivierung von Pulvern durch Zugabe von sinteraktiven Komponenten wie z.B. UO_2 -Pulver aus gemahlenem Sinterschrott;
- durch das etwa erforderliche Hinzufügen von PuO_2 -Pulver als zweite Komponente, wodurch eine Desaktivierung infolge unterschiedlicher Diffusionskoeffizienten der Ausgangskomponenten UO_2 und PuO_2 stattfindet. Die als Kirkendall-Effekt bekannte Neuentstehung von Diffusions-Porosität tritt zwar im Falle des Sinterns von UO_2 - PuO_2 -Gemischen nicht auf, jedoch ist eine Verringerung der

Sinteraktivität mit steigendem Pu-Anteil (bis. max. 30 % PuO₂) zu verzeichnen /8/;

- durch eine Beimengung von gasbildenden, sich zersetzenden Fremdstoffen, welche während des Sinterns zur Porenbildung führen und das Schrumpfen von Poren verhindern (Backpulververfahren);
- durch mangelhafte Entfernung von Kohlenstoffresten aus den Preßkörpern (Entwachsungsfehler) wodurch über Reduktionsvorgänge CO-Gas entstehen kann, welches den Sintervorgang behindert;
- durch Sintern von Preßkörpern im überstöchiometrischen Zustand bis zu höheren Sinterstadien (geschlossene Porosität).

3. Versuchsplan

3.1 Sinterstudien unter Hochvakuum

Um einen etwa vorhandenen normierenden Effekt des Standardentwachsungsprozesses auszuschließen ⁺⁾ , wurden die UO_2 -Preßkörper in der Versuchsvorrichtung direkt vor dem Aufheizen in Hochvakuum von 10^{-4} bis 10^{-5} Torr entwachst. Anschließend wurden sie im gleichen Zyklus mit definierter Aufheizrate auf eine Endsintertemperatur von $1700^{\circ}C$ gebracht und dabei 3 Stunden lang in Hochvakuum gesintert. Zwei verschiedene Arten der Aufheizbehandlung wurden gewählt:

- a) Lineares Aufheizen zwischen $25^{\circ}C$ und $1700^{\circ}C$ mit Aufheizraten von 4,75; 7,5; 30 und $75^{\circ}C/min$.
- b) Aufheizen mit einer konstanten Aufheizrate von $30^{\circ}C/min$, jedoch mit einer Haltestufe von 1 Stunde Haltedauer. Die Haltetemperaturen betragen 550, 840, 940 und $1240^{\circ}C$.

Der Einfluß der Aufheizrate und der Haltestufe auf den Schwindungsverlauf vor und nach Erreichen der Endtemperatur wurde verfolgt.

+) Bei der Standardentwachsung bei $750^{\circ}C$ werden die Preßkörper zwangsläufig auch hinsichtlich Stöchiometrie, Sinterkontaktwachstum und Anfangsschwindung einheitlich vorbehandelt. Wenn vergleichbar niedrige Restkohlenstoffgehalte auch unter verschiedenen Entwachsungsbedingungen erreicht worden wären, hätte eine Aussage getroffen werden können, ob die Art der Vorbehandlung im ersten Sinterstadium den Wert der Enddichte beeinflußt oder nicht.

Hierzu waren auch Versuche an gleit- und bindemittelfrei hergestellten Preßkörpern geplant.

3.2 Sinterstudien unter Argon-5% Wasserstoff und Hochvakuum an normal entwachsenen Tabletten

Im zweiten Teil des Versuchsprogramms wurde der normale Herstellungsprozeß in der Meßapparatur simuliert. Es wurden UO_2 -Preßkörper untersucht, welche bereits in einem Standardprozeß ausreichend entwachsen worden waren, wobei ihr mittlerer Restkohlenstoffgehalt 130 ppm C betrug. Die Entwachsungsbedingungen waren: Unter 300 l/h CO_2 -Schutzgas von 25°C auf 400°C in einer Stunde aufheizen, 1 Stunde Haltezeit bei 400°C , von 400°C auf 750°C in einer Stunde aufheizen, 1 Stunde Haltezeit bei 750°C , anschließend innerhalb von 4 Stunden abkühlen.

Die entwachsenen Tabletten wurden in getrocknetem Ar/5% H_2 -Schutzgas oder in Hochvakuum von 10^{-5} Torr bei einer Endsintertemperatur von 1700°C 2 Stunden lang gehalten. Es wurden sowohl Versuche mit verschiedenen linearen Aufheizraten, als auch solche mit Haltestufen durchgeführt.

3.3 Sinterstudien unter Helium -5% Wasserstoff mit definierter Feuchtigkeit an normal entwachsenen Tabletten

Aus technischen Gründen konnten Versuche an gleitmittelfrei und bindemittelfrei gepreßten Tabletten nicht durchgeführt werden, welche Rückschlüsse auf den Einfluß des Granulier- und Entwachsungsprozesses auf die Stöchiometrie und Pulveraktivität im Vorsinterstadium hätten liefern können.

Alternativ dazu wurden im dritten Teil Versuche zum Einfluß des O_2 -Potentials im Sintergas auf das Sinterverhalten und die Enddichte entwachsener UO_2 -Tabletten durchgeführt.

Die folgenden Parameter wurden variiert:

- a) Die Feuchtigkeit, gemessen in Volumen-ppm (vpm), des He 5% H₂-Sintergases, betrug 3, 75, 130 und 260 vpm H₂O.
- b) Versuche mit linearen Aufheizraten von 0,75; 3; 7,5 und 30°C/min wurden ausgeführt.
- c) Als Endsintertemperaturen bei 2 Stunden Haltezeit wurden 1700°C und 1550°C gewählt.

Es wurden Sinterverlauf und Enddichte untersucht.

4. Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau bestand aus einem vollautomatischen Hochtemperatur-Dilatometer, einer Gasversorgungseinheit mit einer Befeuchtungsapparatur, einem Hochvakuum-Pumpstand und einer kombinierten Regelungs- und Registriereinrichtung, siehe Abb. 2.

4.1 Hochtemperatur-Dilatometer

Die UO₂-Tablette wurde in die vertikale Wolfram-Meßhalterung eingesetzt, welche aus einem feststehenden Haltegestänge mit W3Re-W25Re-Mantelthermoelement und Wolfram-Gaseinleitungsrohr und einem beweglichen Wegaufnehmerstempel bestand, dessen Auflagekraft jeweils auf 50 ± 10 pond reproduzierbar eingestellt wurde. Die Meßhalterung war hochvakuumdicht in einem einseitig verschlossenen Wolfram-Schutzrohr untergebracht, welches von außen durch einen unter Vakuum oder Schutzgas betriebenen Kohlerohrfen von geringer Wärmekapazität sehr schnell und genau aufgeheizt werden konnte. Der Weg, d.h. die lineare Sinterschwindung, wurde durch einen im gekühlten Bereich untergebrachten Differentialtransformator

gemessen, das Signal einem Verstärker zugeführt und von dort durch einen Schreiber gemeinsam mit der Temperaturanzeige protokolliert /9/. Die Temperaturregelung erfolgte über einen vollautomatischen Programmregler mit fest einstellbaren linearen Aufheizgeschwindigkeiten und Haltestufen. Durch diesen wurde das Thyristor-Stellglied zur Ofenheizung angesteuert.

4.2 Einrichtungen zur Erzielung einer definierten Sinteratmosphäre

Die Meßhalterung und der Kohlerohrfen konnten mit Hilfe eines Pumpstandes und entsprechender Vakuumleitungen einzeln oder gemeinsam in Hochvakuum von kleiner $1 \cdot 10^{-5}$ Torr betrieben werden.

Zur Einstellung der herstellungstypischen Schutzgasatmosphäre wurde handelsübliches Schweißargon mit einer Zusammensetzung von ca. 95 % Ar, $5,0 \pm 0,1$ Vol% H_2 und Restverunreinigungen von maximal 4 Vol-ppm (vpm) H_2O und 8 vpm O_2 sowie 20 vpm N_2 und $CO_2 + CH_4$ kleiner 0,2 vpm verwendet. Die tatsächlichen, wesentlich niedrigeren Analysenwerte wurden durch Zertifikate belegt. Über eine Regulier- und Meßeinheit wurde ein konstanter Gasdurchfluß von 20 l/h eingestellt. Der gemessene H_2O -Gehalt des Sintergases am Gasauslaß nahm in der Aufheizphase von 30 vpm auf 17 vpm ab und betrug während der isothermen Haltezeit bei $1700^\circ C$ etwa 13 vpm H_2O . Der H_2O -Gehalt wurde mit Hilfe geeichter Analysenzellen überwacht.

Zur Einstellung definierter Feuchtigkeitsgehalte wurde als Sintergas Helium-5% Wasserstoff verwendet, welches $H_2O + O_2$ -Gehalte von kleiner 3 vpm aufwies. Zur Erzielung eines extrem trockenen, sauerstoff-freien Schutzgases wurde das Gasgemisch am Gaseinlaß über ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Molekularsieb geleitet. Die höheren Feuchtigkeitsgehalte wurden mittels einer speziell für diesen Zweck entwickelten Labor-Befeuchtungsapparatur eingestellt /10, 11/. Mit dieser Labor-Apparatur konnten Feuchtigkeitsgehalte im Sintergas bei Taupunkten im negativen Temperaturbereich dadurch eingestellt werden, daß eine Eisschicht in einer als Kühlfalle gebauten Befeuchtungszelle (s. Abb. 3) durch

Ausfrieren von Feuchtigkeit aus einem angefeuchteten Gas erzeugt wurde, welche anschließend während des Sinterversuches langsam durch Sublimation beim gewünschten Taupunkt die geringen Feuchtigkeitsmengen an das vorbeigeleitete Sintergas abgeben konnte. Die Taupunkteinstellung erfolgte über die definierte Einstellung eines Temperaturgradienten zwischen dem Niveau von flüssigem Stickstoff und Raumtemperatur in einem Isoliergefäß mit durchgehendem Wärmeleitrohr. Durch vertikales Verschieben der darin befindlichen Befeuchtungszelle konnte im Bereich von etwa -30°C bis -60°C der Taupunkt, d.h. die Feuchtigkeit, variiert und konstant gehalten werden. Abb. 4 zeigt das Schaltschema der Vorrichtung mit den notwendigen Zusatzgeräten zur Gas- und Kühlmittelversorgung sowie zur Überwachung und Analyse. Abb. 5 gibt im Vergleich zur Taupunktskurve den tatsächlichen Verlauf der Feuchtigkeitswerte an. Die Verschiebung der beiden Kurven ist auf den systematischen Einfluß der Positionierung des Temperaturfühlers zurückzuführen. Wegen der Eichung der Analysenzelle auf einen Gasdurchfluß von 100 ml/h liegen die scheinbaren H_2O -Gehalte der Meßkurven für kleinere Durchflußmengen entsprechend niedriger.

5. Ergebnisse

5.1 Ergebnisse der Sinterstudien unter Hochvakuum

Infolge des im Hochvakuum unvollständig verlaufenden Entwachsungsvorganges müssen die Ergebnisse im Hinblick auf den Restkohlenstoffgehalt betrachtet werden. So wurden nach Abschluß der Versuche (s. Abb. 6), über welche unter der Bezeichnung a) in Zusammenhang mit den Versuchsreihen b) und c) berichtet worden war /12/, zu hohe Restkohlenstoffgehalte bei den im gleichen Sinterzyklus in Hochvakuum entwachsen und gesinterten Tabletten festgestellt, während die unter b) und c) gemessenen Werte normal waren. Demnach enthielten die unter Hochvakuum entwachsen und gesinterten Tabletten mehr als 1000 ppm C nach dem Entwachsen, bzw. weniger als 1000 ppm C nach dem Sintern. Deshalb darf die in /12/ aufgrund der Ergebnisse der Versuchsreihen a) bis c) aufgestellte These eines Desaktivierungseffektes bezüglich Versuchsreihe a) nicht aufrechterhalten werden.

Die in Abb. 6 bis 8 temperaturabhängig und zeitabhängig dargestellten Schwindungskurven lassen einen durch Ausgasen, Entstehen von CO und gasförmigen Kohlenwasserstoffen sowie Ausscheiden von Karbiden an den Korngrenzen gehemmten Sinterverlauf erkennen. Die Endsinterdichten im Bereich von 84 - 90 % T.D. sind dabei den linearen Schwindungen proportional.

Abb. 6 zeigt eine Übersicht über den Verlauf der linearen Schwindung über der Zeit a) in Abhängigkeit von der linearen Aufheizrate, b) als Funktion der Vorbehandlung an verschiedenen Haltepunkten. Obwohl die Kurven in der Nähe des Nullpunktes wegen der Dehnungseffekte der Meßhalterung uneinheitlich verlaufen, erkennt man, daß die Sinterhemmung bereits vor dem Erreichen der Endsintertemperatur auftreten muß, weil sonst negative Längenänderungen (Dichteabnahmen) beobachtet worden wären. Bis auf den Ausreißerversuch mit der extremen Aufheizrate von 75 °C/min., bei welchem Risse auftraten, können die beim linearen Aufheizen auftretenden Längenänderungen wie in Abb. 7, auf einen einheitlichen Nullpunkt bezogen, dargestellt werden. Je langsamer die lineare Aufheizrate, umso geringer ist die erreichbare Schwindung und die Sintergeschwindigkeit oberhalb 1400 °C. Abb. 8 gibt die Auswirkung der Haltestufen bei sonst identischen Versuchsbedingungen an. Auch hier wird die Schwindung umso geringer, je niedriger die Haltetemperaturen (unterhalb 900 °C) gewählt wurden. Die Effekte sind sowohl von der nach dem Entwachsen verbliebenen Restkohlenstoffmenge und der UC-Ausscheidungskinetik abhängig. Während sich bei schnellem Aufheizen zahlreiche kleine Ausscheidungen auch innerhalb des UO_2 -Gefüges bilden, entstehen beim langsamen Aufheizen wenige größere Ausscheidungen, vorwiegend an Korngrenzen, welche das Dichtsintern behindern (siehe Abb. 9). Bei gleichen Entwachsungsbedingungen ergeben sich umso geringere Restkohlenstoffmengen, je höher die Haltetemperatur ist. Bei der Temperatur von 1200 °C wird jedoch weniger Restkohlenstoff entfernt, weil hier bereits zum Teil die Karbidbildung einsetzt. Für die Sinterhemmung spielt bei gegebenen vergleichbaren C-Verunreinigungen die UC-Ausscheidungskinetik als Funktion der Aufheizrate ab 1400 °C eine wesentlich größere Rolle, als die Restkohlenstoffmenge.

5.2 Ergebnisse der Sinterstudien unter Ar/5 % H₂ und Hochvakuum an normal entwachsenen Tabletten

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 1 und 2 dargestellt. Bei den Versuchen unter Ar/5 % H₂ zeigen die Enddichten keine deutliche Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit, während sich die Dichtezunahmen wegen Schwankungen in der Ausgangsdichte (im entwachsenen Zustand) geringfügig ändern. Für den Endzustand bei der relativ hohen Sintertemperatur von 1700 °C ist der "Sinterweg" anscheinend ohne Belang. Auch Haltestufen, kombiniert mit verschiedenen Aufheizraten, lassen keinen Desaktivierungseinfluß erkennen.

Bei den Parallelversuchen in Hochvakuum läßt sich ein deutlicher Desaktivierungseinfluß bei kleinen Aufheizgeschwindigkeiten feststellen. Als Erklärung für diesen Effekt kommen in Betracht:

- a) der Rückgang des Restkohlenstoffgehaltes beim Sintern von 130 ppm auf 50 bis 80 ppm. Entstehung von CO-Überdruck in geschlossenen Poren, UC-Verunreinigung der Korngrenzen.
- b) Der Einfluß von überstöchiometrisch vorhandenem Sauerstoff in der zuvor unter CO₂ bei 750 °C vorbehandelten UO₂-Probe, besonders bei raschem Aufheizen zu höheren Temperaturen.
- c) Ein durch keinerlei Oxidations- und Reduktionsvorgänge verdeckter aufheizratenabhängiger Desaktivierungseffekt.

5.3 Ergebnisse der Sinterstudien unter He/5 % H₂ mit definierter Feuchtigkeit an normal entwachsenen Tabletten

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Tabellen 3 bis 6 dargestellt, die nach den verschiedenen Feuchtigkeitsstufen von 3 vpm H₂O (trocken) über 75 vpm und 130 vpm bis 260 vpm geordnet wurden. Die Ergebnisse bei Endsintertemperaturen und Haltezeiten von jeweils 1700 °C/2 h und 1550 °C/2 h wurden dabei zusammengefaßt.

Eine Übersicht über das gesamte Parameterfeld vermittelt Abb. 10. Man erkennt im Rahmen der eingezeichneten Fehlergrenzen einen zwar geringen, jedoch deutlich meßbaren Desaktivierungseffekt sowohl in trockenem Schutzgas, als auch bei verschiedenen Feuchtigkeitsstufen. Je langsamer die Aufheizrate gewählt wurde, umso niedriger war die erreichte Enddichte. Dies gilt für beide Endsinterbedingungen. Bei konstanter Aufheizrate wirkt eine geringe Menge von 75 vpm H_2O im He/5 % H_2 -Schutzgas enddichtefördernd. Größere Feuchtigkeitsgehalte von 260 vpm H_2O setzen dagegen die Endsinterdichte merklich herab.

Um eine Beeinflussung des Sintervorganges während des Aufheizens im Hinblick auf die Enddichte zu erkennen, muß die relative Längenänderung über der Zeit bzw. bei linearem Aufheizen über der Temperatur verfolgt werden. Als Vergleichsgröße für eine Sinterförderung oder Sinterhemmung vor dem Erreichen höherer Dichten wurde hier die Temperatur der maximalen zeitlichen Längenänderung d.h. Sintergeschwindigkeit gewählt. Aus Abb. 11 erkennt man, daß die Sintergeschwindigkeit bei umso niedrigeren Temperaturen ihr Maximum erreicht, je kleiner die Aufheizrate ist. Ändert man bei konstanter Aufheizrate die Feuchtigkeit von 3 vpm H_2O auf 75 vpm H_2O , so ändert sich auch die Lage des Geschwindigkeitsmaximums, siehe Abb. 12. Die Absenkung der Maximumtemperatur zeigt eine sinterfördernde Wirkung des feuchten Schutzgases an. Abb. 13 wurde aus den gemittelten Werten aller Sinterversuche unter He/5 % H_2 gezeichnet und gibt die Temperatur der maximalen Sintergeschwindigkeit als Funktion von Aufheizrate und H_2O -Gehalt an. Danach fördern alle höheren Feuchtigkeitswerte bei mittleren Sinterstadien den Schwindungsprozeß, hemmen aber (s. Abb. 10) in vielen Fällen das Dichtsintern. Für die Kurven in Abb. 13 ergibt sich auch als Funktion der Aufheizrate ein gleichartiger Verlauf wie bei trockenem Schutzgas, woraus man auf einen ähnlichen Sintermechanismus bei Temperaturen um 1200 °C schließen kann. Eine Ausnahme scheint der Kurvenverlauf von 260 vpm H_2O zu sein. Hier liegt die Maximumtemperatur bei kleinerer Aufheizrate relativ zu hoch, welches auf einen bereits bei mittleren Sinterstadien auftretenden zeitabhängigen Hemmungsmechanismus hindeutet.

In Abb. 14 sind die Gefügebilder solcher in He/5 % H₂ und in Ar/5 % H₂ bei 260 vpm H₂O gesinterter Proben dargestellt. Abb. 15 dient dabei als Vergleich. Man erkennt ein bei 260 vpm H₂O verstärktes Kornwachstum mit einem Korngrößenunterschied über der Probe. Vereinzelt ist das Auftreten einer zweiten, hier nicht näher identifizierten Phase an den Korngrenzen zu erkennen.

6. Diskussion

Die Ergebnisse aus den in Hochvakuum durchgeführten Versuchen unterstreichen die Bedeutung von gasbildenden und phasenbildenden Verunreinigungen beim Dichtsintern von UO₂. Da die Enddichten weniger als 90 % T.D. betragen, liegt im wesentlichen eine offene Porenstruktur vor, so daß eine Dichteabnahme durch einen CO-Überdruck in geschlossenen Poren nicht beobachtet werden kann.

Die in 5.2 dargestellten Ergebnisse von Parallelversuchen in Hochvakuum an entwachsten Tabletten mit ihrer aufheizratenabhängigen Enddichte können weder durch eine UC-Ausscheidung, noch durch einen Gasdruck in geschlossenen Poren erklärt werden, da weder UC-Phasen, noch eine Dichteabnahme (Längenzunahme) beim Dichtsintern gefunden wurden. Der Anteil an geschlossener Porosität ist ebenfalls sehr gering, obwohl dieser für eine Sinterhemmung durch einen CO-Innendruck dominierend sein muß /13/. Voraussetzung wären daneben auch ein Restkohlenstoffgehalt von 200 ppm, Preßkörper aus sinteraktivem Pulver mit hoher Ausgangsdichte und schnelles Aufheizen. Eine weitere mögliche Erklärung ist das in einer annähernd neutralen Atmosphäre wie CO₂ mit Spuren von O₂ beobachtete "überstöchiometrische Sintern" /14, 15/. Hierzu wird auch das Sintern von überstöchiometrischen UO₂-Preßkörpern in Hochvakuum gezählt. Aus der Literatur ist zu entnehmen, daß bei Sintertemperaturen um 1000 °C infolge Erhöhung der Fehlstellenkonzentration durch den überstöchiometrischen Sauerstoff die Sinterdichte gefördert wird, je höher das O/U-Verhältnis ist. Dagegen wird bei Temperaturen um 1400 °C der Sinterprozeß mit steigendem O/U-Verhältnis behindert und die Enddichte sinkt.

In den vorliegenden Versuchen müßte demnach das O/U-Verhältnis in der UO_2 -Probe bei höheren Aufheizgeschwindigkeiten bei $1700^\circ C$ größer sein, als jenes bei langsamer Aufheizrate, weil Hochvakuum von 10^{-5} Torr bei diesen Temperaturen reduzierend wirkt. Unter diesen Voraussetzungen müßten die Enddichten von schnell aufgeheizten Proben infolge stärkerer "überstöchiometrischer" Sinterhemmung kleiner sein; das Gegenteil ist aber der Fall. Daher sollte das Vorhandensein einer von der Aufheizrate abhängigen Desaktivierung auch bei Hochvakuum in Betracht gezogen werden.

Zu den Ergebnissen unter Argon-5 % H_2 und Helium-5 % H_2 ist wegen der geringen meßbaren Dichteänderungen eine sichere Aussage nur dann möglich, wenn eine größere Anzahl von vergleichbaren Ergebnissen vorliegt. Diese Bedingung war für die Versuche in Helium-5 % H_2 erfüllt, bei denen auch die experimentelle Durchführung hinsichtlich der Kontrolle der Gasatmosphäre verbessert worden war.

Der Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit ist sowohl bei trockenem Helium-5% H_2 , wie auch bei verschiedenen Feuchtigkeitswerten deutlich meßbar, aber insgesamt gering. Verschiedene Feuchtigkeitsgehalte verändern jedoch den Sinterverlauf, die Enddichte und das Gefüge in großem Ausmaß.

Anscheinend besteht die Rolle des Feuchtigkeitsgehaltes in einer Aktivierung des vorhandenen Wasserstoffes über status nascendi Zustände, denn die zu einer Stöchiometriebeeinflussung erforderliche H_2O -Menge müßte bei $700^\circ C$ 43.800 vpm betragen /17/. Geht man von dieser Annahme aus, so ergibt sich bei mäßiger Aktivierung die gefundene Sinterförderung mit einer Erhöhung der Enddichte ("aktiviertes Sintern"). Bei stärkerer Aktivierung dagegen wirkt sich die verstärkte Sinterförderung durch die Erzeugung eines übermäßigen Kornwachstums negativ auf die Enddichte aus ("Desaktivierung", Sinterhemmung). Dadurch werden auch etwas größere Poren von den Korngrenzen überlaufen und gelangen so ins Innere der Körner, von wo sie nicht mehr zu eliminieren sind. Der Anteil an Korngrenzen und damit an bevorzugten Diffusionswegen in Verbindung mit der offenen Porosität nimmt ebenfalls ab, so daß die noch vorhandene Überstöchiometrie schlechter abgebaut werden kann. Eingeschlossene Gase wie Reaktionsprodukte und Bestandteile des Sintergases können durch einen Überdruck in den geschlossenen Poren zur Sinterhemmung beitragen /13/.

Der als "Übersintern" bekannte Effekt eingeschlossener Gase, deren Überdruck je nach Porenstruktur um 10 bis 20 bar betragen kann, tritt auch in einer Sinterstudie mit U-Pu-Brennstoffen aus einem nicht vergleichbaren Pulvermaterial bei einer vergleichbaren Feuchtigkeitszugabe, entsprechend 300 vpm H_2O mit 5 % H_2 , auf /16/. In der vorliegenden Studie wurde jedoch ein solcher Effekt im Sinterverlauf nicht festgestellt. Abb. 16 zeigt die morphologischen Eigenschaften des für die vorliegende Arbeit verwendeten UO_2 -Pulvers im Vergleich zu einem gleichwertigen Pulver neuerer Lieferung. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß bei einer Verwendung des Pulvers b), welches sich nur in Durchmesser, äußerer Form und Verteilung der Partikel von Pulver a) unterscheidet, etwas unterschiedliche Effekte bei der Desaktivierung festgestellt worden wären.

7. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß eine Desaktivierung beim Sintern von entwachsenen Preßkörpern aus sinteraktivem UO_2 -Ausgangspulver als Funktion der Aufheizgeschwindigkeit nachgewiesen wurde. Sie ist aber unter den untersuchten Bedingungen ohne technologische Bedeutung. Folgende Faktoren beeinflussen den Sinterverlauf und die Enddichte in starkem Ausmaß:

- Verunreinigungen
- die Art der Sinteratmosphäre (Gas oder Vakuum)
- der Feuchtigkeitsanteil im reduzierendem Schutzgas.

Abschließend kann gesagt werden, daß sich geringe Feuchtigkeitsunterschiede im Sintergas zur gezielten Beeinflussung der Enddichte eignen.

Literatur:

- /1/ Geguzin und Ovarchenko:
Physics Metals Metallography, 1959, 8, 70, 1960, 9, 53, 58

- /2/ Thümmler und Thomma:
Metallurgical Reviews, The Institut of Metals, Review 115, 1967, 88

- /3/ Pines und Geguzin:
Shurnal technizeskoi fiziki, 1953, 23, 11, 2078

- /4/ Runfors:
AE-415-Bericht, Aktiebolaget Atomenergi
Studsvik, Nyköping, Schweden, 1971

- /5/ Pollanz:
Journal of Nuclear Materials, 46, 1973, 210

- /6/ Flipot, Gilissen, Smolders:
Energie Nucleaire, 11, 3, 1969

- /7/ GEAP-Bericht Nr. 5285

- /8/ Chikalla:
USAEC-Bericht HW - 63081, Part II

- /9/ Mungaard:
Linseis-Journal 1/69, Hrsg. Fa. Linseis KG., Selb, 1969

- /10/ Pollanz:
KFK-Bericht 1273/2, 1973

- /11/ Pollanz:
Auslegeschrift Nr. 2340 055, 7.Feb. 1974

- /12/ Pollanz, Gutu:
KFK-Bericht 1272/2, 1972
- /13/ Francois;
CEA-R-4285-Bericht, 1972
- /14/ Müller, N.:
Ber.Dtsch.Keram.Ges., 40, 2, 1963, 140
- /15/ Müller, N., Neumann, G., Wehmeier, J.:
Private Mitteilung
- /16/ HEDL-TME-72-125-Bericht, 1972
- /17/ Perron:
AECL-3072-Bericht, 1968

Tabelle 1: Ergebnisse der Sinterversuche unter Ar 5 % H₂
an normal entwachsenen Tabletten

Temperaturverlauf	Enddichte in % T.D.	Dichtezunahme $\Delta\rho$ in % T.D.
Linear 30°C/min 1700°C-2h	93,9	41,7
Linear 7,5°C/min 1700°C-2h	94,6 95,6	41,8 42,0
Linear 3°C/min 1700°C-2h 30/700 ⁺)	94,4	43,1
Haltestufe 800°C- 1,2 h, 7,5°C/min 1700°C-2h	94,6	43,4
Haltestufe 1250°C- 1h, 30°C/min 1700°C-2h	94,6	38,0
Linear 7,5°C/min 1600°C-2h 30/700 ⁺)	92,4	39,4
⁺) Anmerkung: Die mit 30/700 bezeichneten Versuche wurden auf 700°C (unterhalb der Entwachsungsendtemperatur von 750°C) mit 30°C/min aufgeheizt und dann unter den angegebenen Bedingungen weitergeführt.		

Tabelle 2: Ergebnisse der Sinterversuche unter Hochvakuum
an normal entwachsenen Tabletten

Temperaturverlauf	Enddichte in % T.D.	Dichtezunahme $\Delta\rho$ in % T.D.
Linear 7,5°C/min 1700°C - 2 h	93,1	39,8
Linear 3°C/min 1700°C - 2 h 30/700 ⁺)	89,5	35,7
Linear 0,75°C/min 1700°C - 2 h 30/700 ⁺)	89,2	34,4
Linear 7,5°C/min 1700°C - 1 h	90,8	38,4
<p>+) Anmerkung: Die mit 30/700 bezeichneten Versuche wurden auf 700°C (unterhalb der Entwachsungsendtemperatur von 750°C) mit 30°C/min aufgeheizt und dann unter den angegebenen Be- dingungen weitergeführt.</p>		

Tabelle 3: Sinterversuche mit He 5 % H₂ mit 3 vpm H₂O
an normal entwachsenen Tabletten

Temperaturverlauf	Enddichte in % T.D.	Dichtezunahme $\Delta\rho$ in % T.D.	Ausgangsdichte in % T.D.
30°C/min, 1700°C-2h	94,49	38,92	55,57
7,5°C/min, 1700°C-2h	94,00 93,12	38,53 38,01	55,47 55,11
3°C/min, 1700°C-2h	93,48	38,46	55,02
0,75°C/min, 1700°C-2h	93,76	36,64	57,12
30°C/min, 1550°C-2h	93,08 93,20	30,58 31,90	62,50 61,30
7,5°C/min, 1550°C-2h	91,97	30,07	61,90

Tabelle 4: Sinterversuche mit He 5 % H₂ mit 75 vpm H₂O an
normal entwachsenen Tabletten

Temperaturverlauf	Enddichte in % T.D.	Dichtezunahme $\Delta\rho$ in % T.D.	Ausgangsdichte in % T.D.
30°C/min, 1700°C-2h	94,32 94,49	40,12 40,38	54,20 54,11
7,5°C/min, 1700°C-2h	93,70	40,20	53,50
3°C/min, 1700°C-2h	93,63	40,44	53,19
30°C/min, 1550°C-2h	(92,32 ^{+))}	(36,57)	(55,75)
7,5°C/min, 1550°C-2h	92,94	36,46	56,48

+)
nur 58 vpm H₂O.
Daher ist der Dichtewert
zu niedrig.

Tabelle 5: Sinterversuche mit He 5 % H₂ mit 130 vpm H₂O
an normal entwachsenen Tabletten

Temperatur- verlauf	Enddichte in % T.D.	Dichtezunahme $\Delta\rho$ in % T.D.	Ausgangsdichte in % T.D.
30°C/min, 1700°C-2h	93,78	34,38	59,40
7,5°C/min, 1700°C-2h	92,34	32,12	60,22
30°C/min, 1550°C-2h	93,24	35,39	57,85
7,5°C/min, 1550°C-2h	92,81	32,68	60,13
3°C/min, 1550°C-2h	92,36	32,51	59,85

Tabelle 6: Sinterversuche mit He 5 % H₂ mit 260 vpm H₂O
an normal entwachsenen Tabletten

Temperatur- verlauf	Enddichte in % T.D.	Dichtezunahme in % T.D.	Ausgangsdichte in % T.D.
30°C/min, 1700°C-2h	92,28	37,54	54,74
7,5°C/min, 1700°C-2h	91,87	36,87	55,00
	90,20	35,27	54,93
30°C/min, 1550°C-2h	92,37	29,87	62,50
7,5°C/min, 1550°C-2h	86,80	23,84	62,96

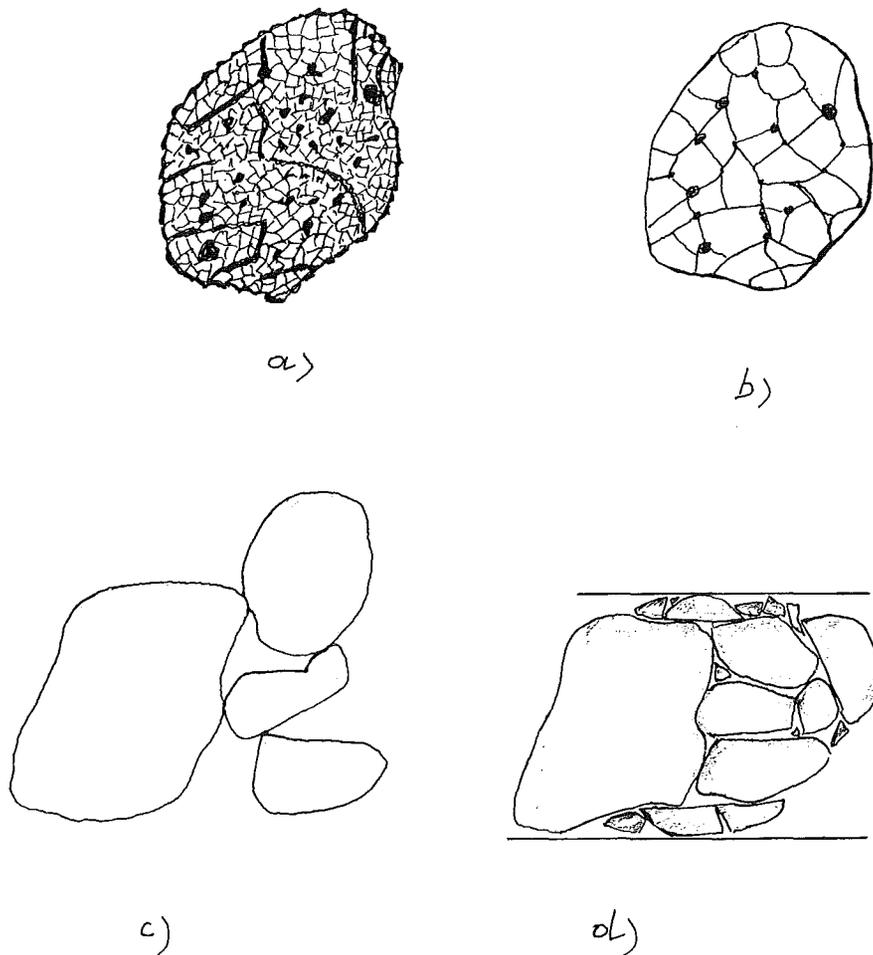
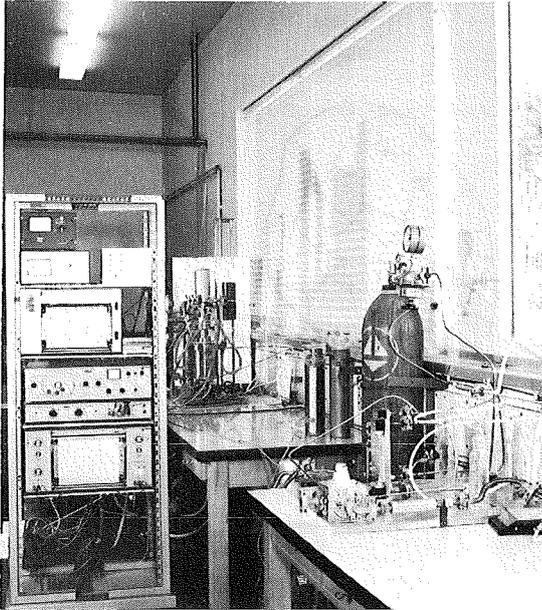
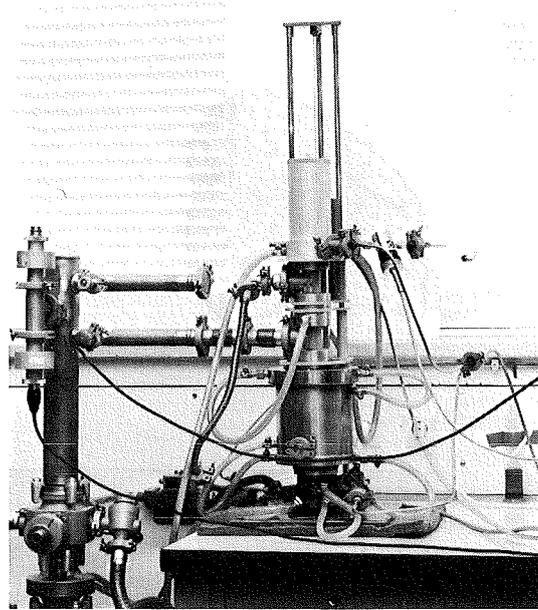


Abb. 1: Schematische Darstellung von UO_2 -Partikeln:

- a) UO_2 -Partikel im Anlieferungszustand mit vielen kleinen Kristalliten und inneren Poren und Rissen, raue Oberflächenstruktur
- b) UO_2 -Partikel nach einer Glühbehandlung unterhalb der Sintertemperatur: wenige, aber dafür vergrößerte Kristallite, wenige geschlossene Poren an den Korngrenzen, keine Risse, geglättete Oberfläche, das Partikel ist in sich "gesintert"
- c) Schematische Darstellung von mehreren UO_2 -Partikeln als Partikelschüttung bei einer Glühbehandlung
- d) Schematische Darstellung von mehreren UO_2 -Partikeln in optimaler Berührung als Preßkörper



a)



b)

Abb. 2: Versuchsaufbau zur Messung der Sintereigenschaften von UO_2 -Tabletten

a) Gesamtansicht

b) Hochtemperatur-Dilatometer

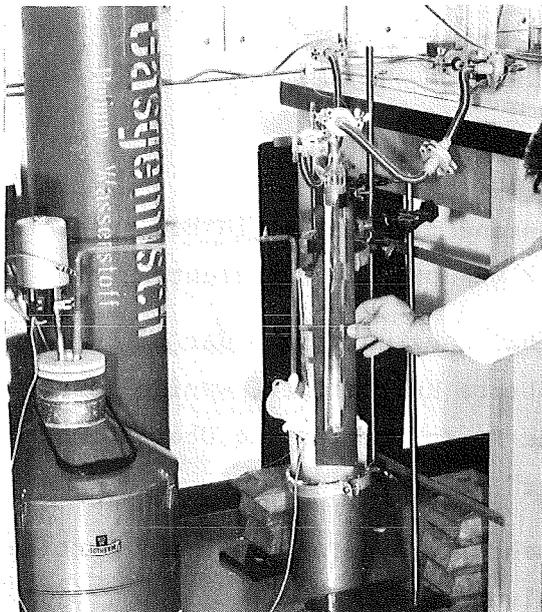


Abb. 3: Labor-Befeuchtungsapparat,

Teilansicht:

Befeuchtungszelle mit

Eisschicht

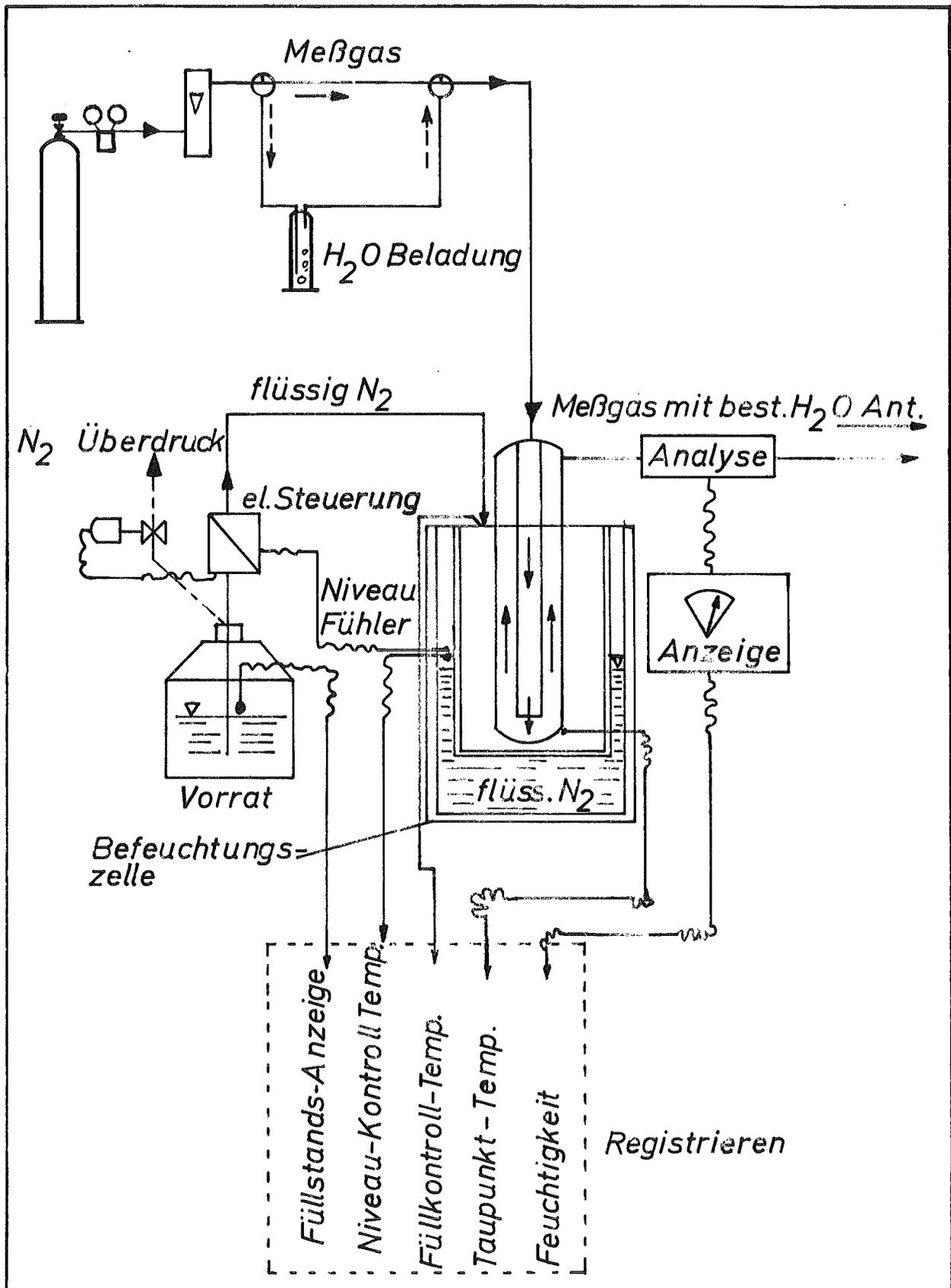


Abb. 4 *Vorrichtung zur Feuchtigkeitseinstellung
Schaltschema*

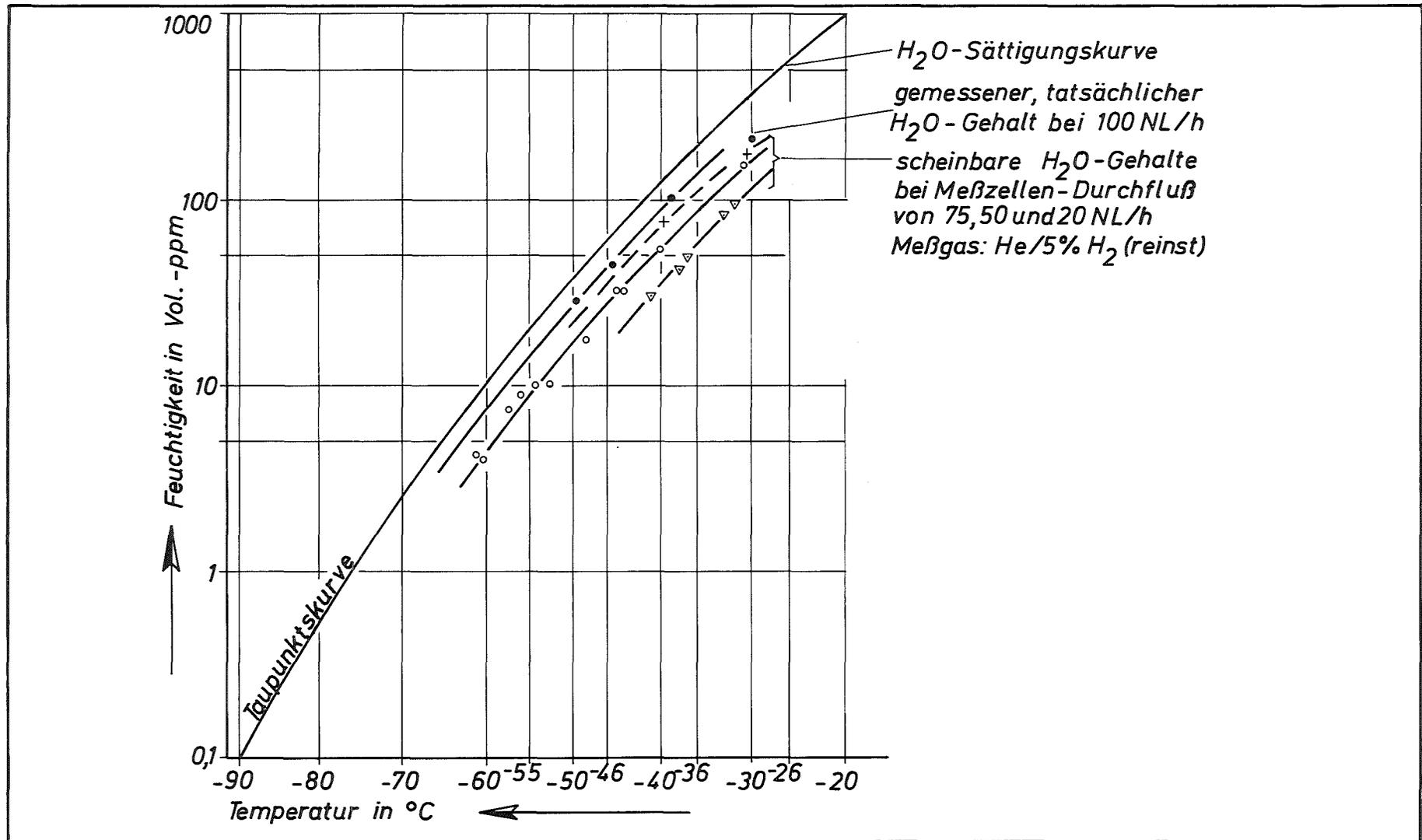


Abb.5 Feuchtigkeitswerte als Funktion der Temperatur der Befeuchtungszelle

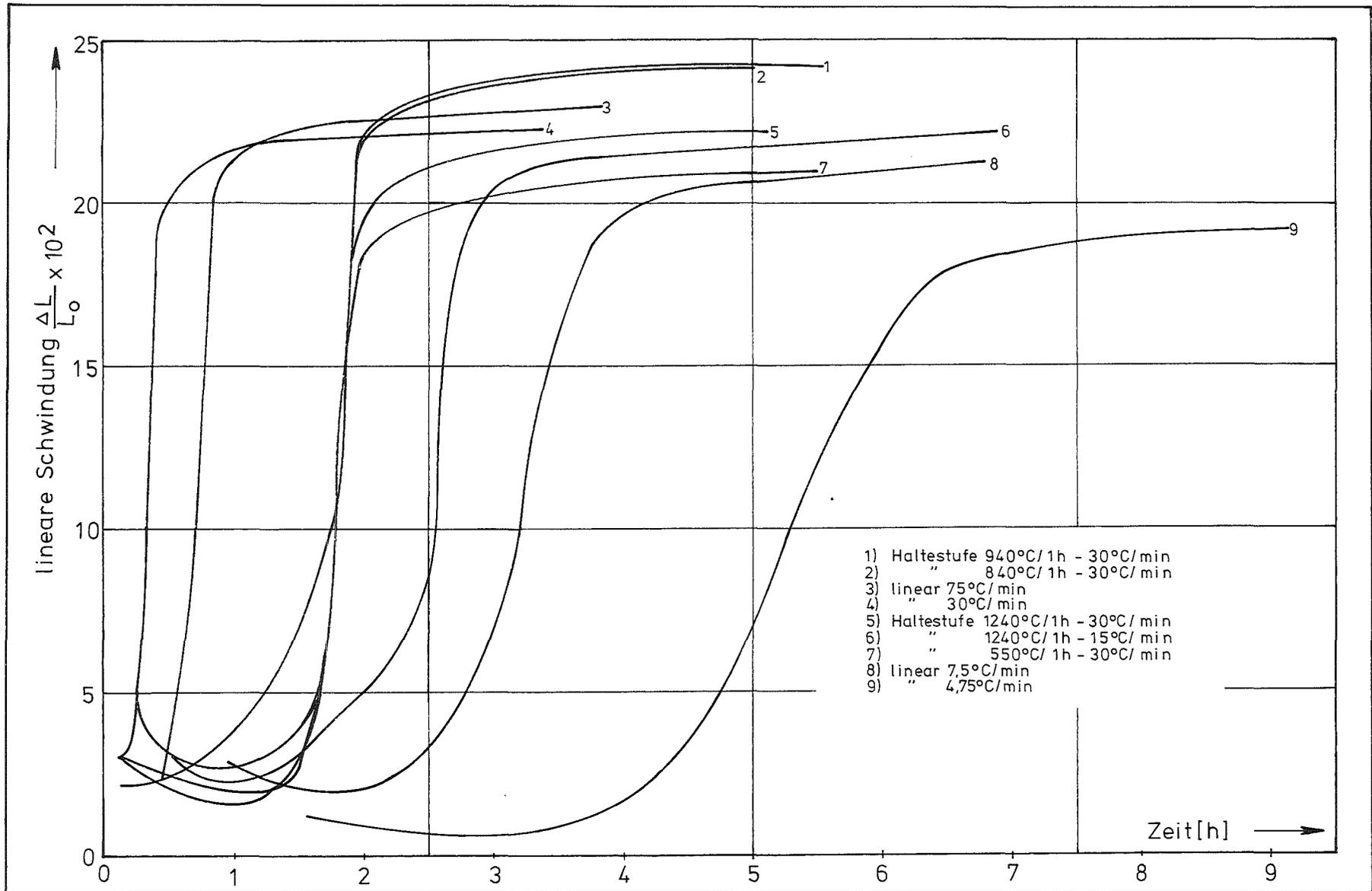


Abb.6 Zeitlicher Schwindungsverlauf als Funktion der linearen Aufheizrate und der Vorbehandlung.

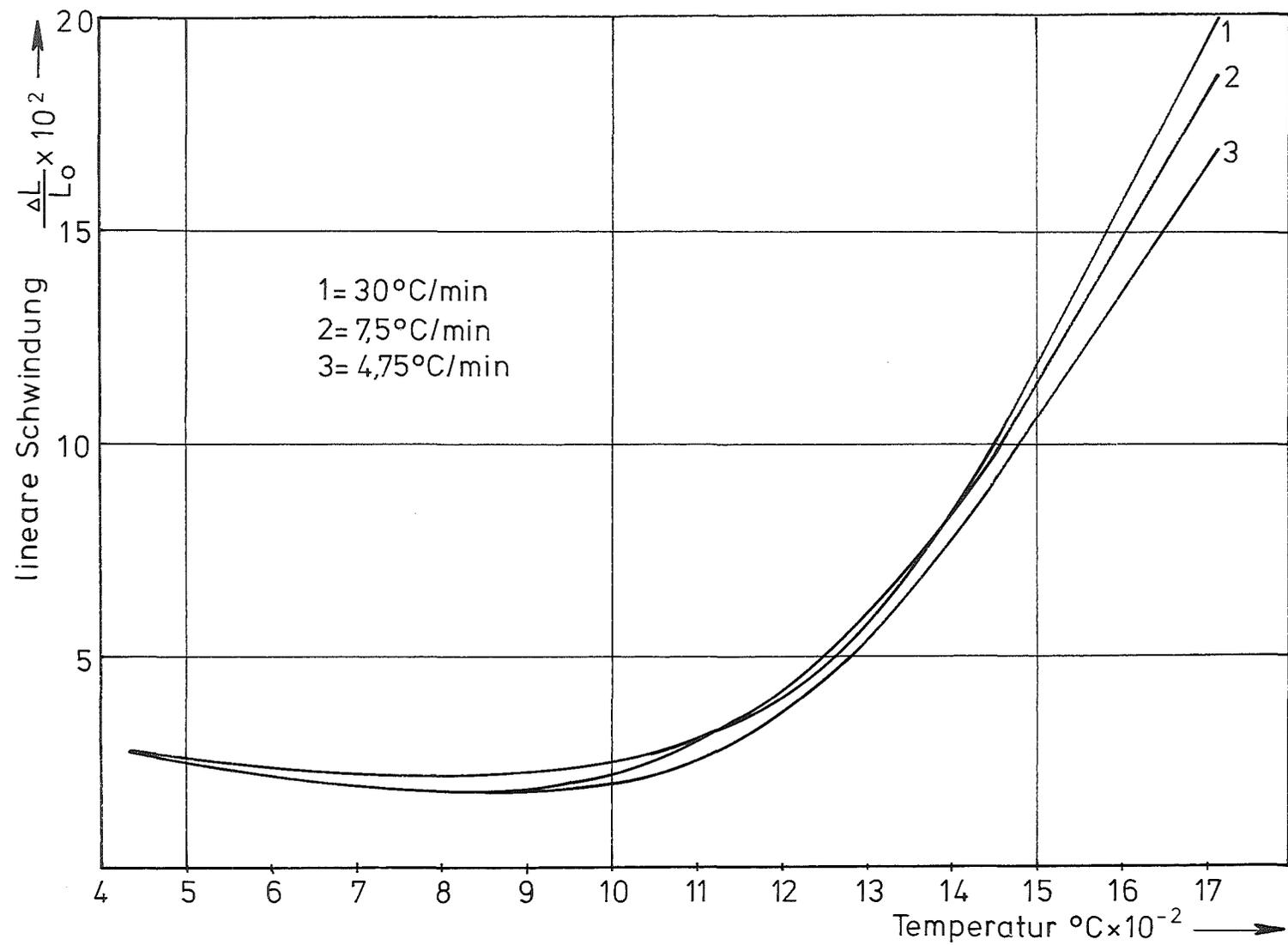


Abb.7 Schwindungsverlauf bei verschiedenen Aufheizraten

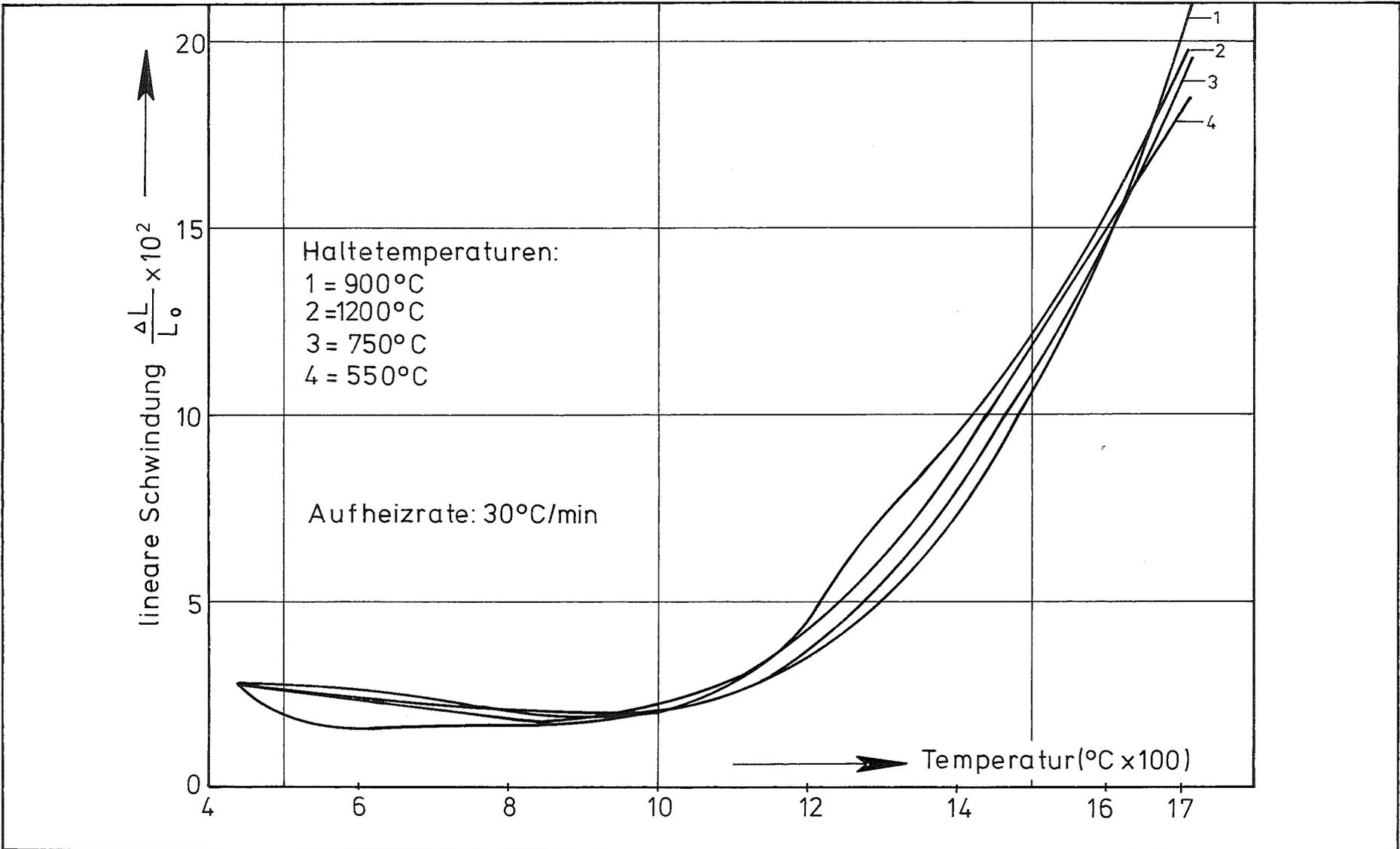


Abb.8 Schwindungsverlauf über der Temperatur als Funktion verschiedener Hal tetemperaturen, Haltezeit 1 Stunde.

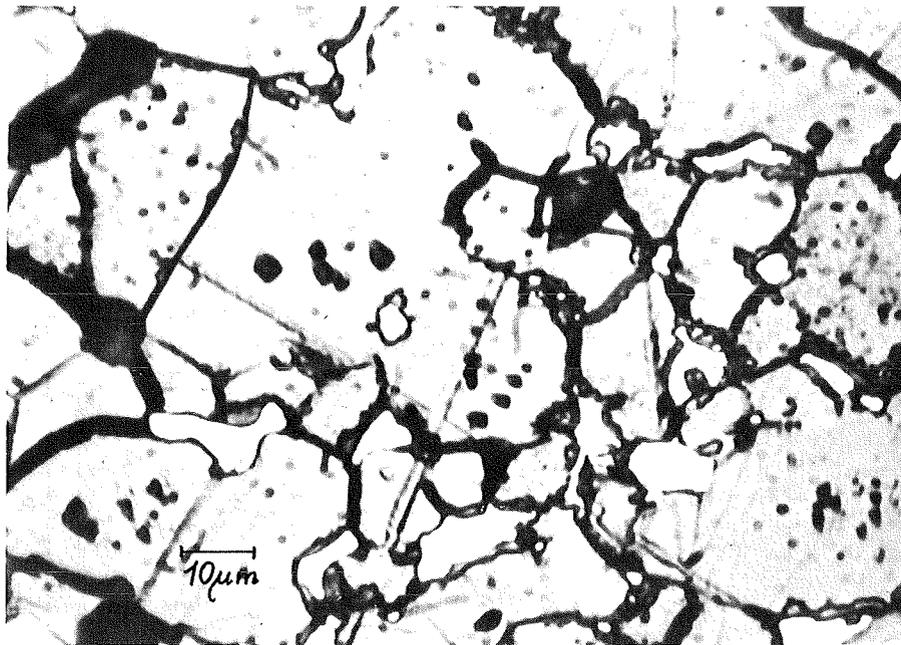
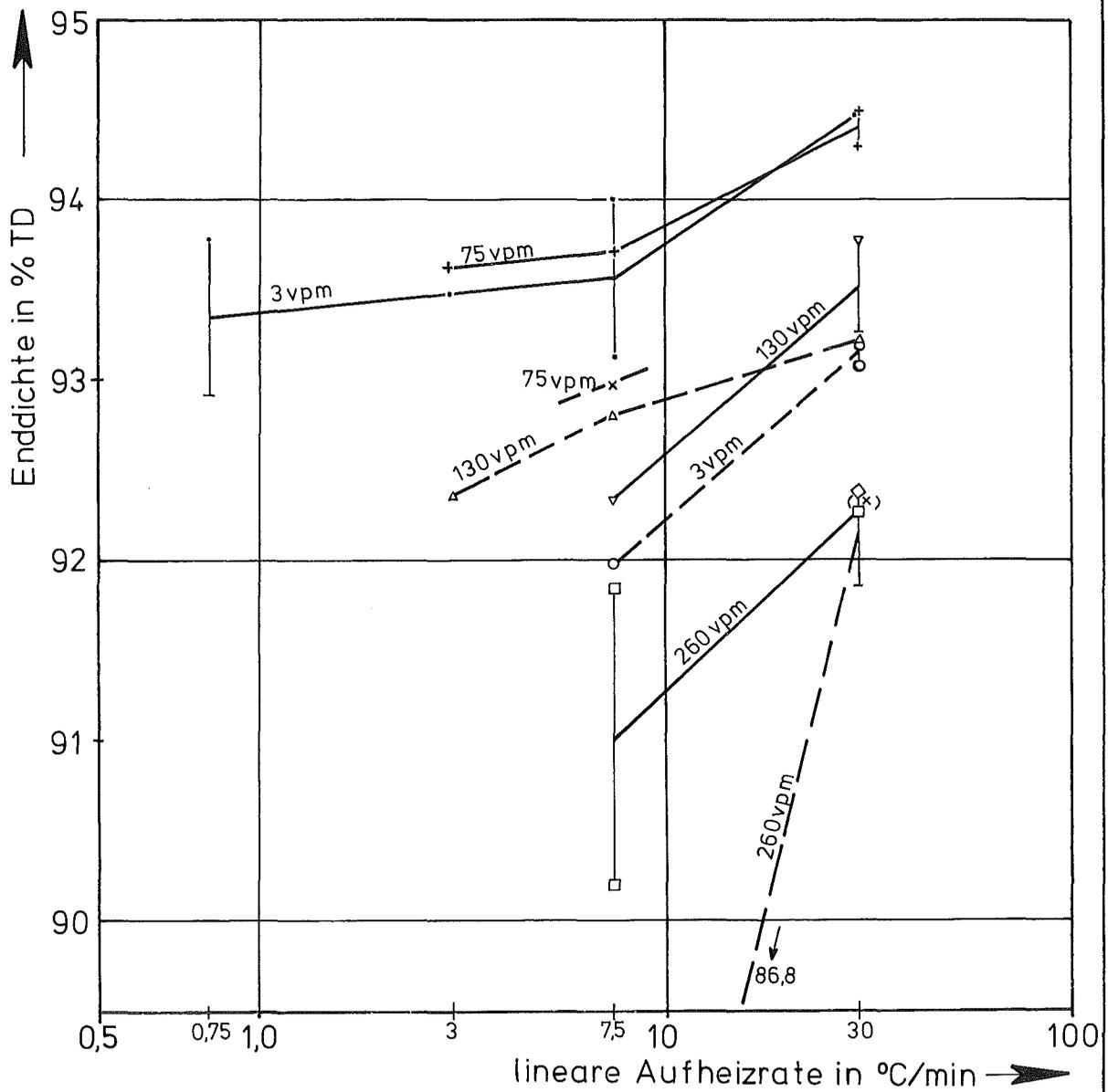


Abb. 9: UC-Ausscheidungen in einer unzureichend entwachsenen UO_2 -Tablette nach langsamem Aufheizen ($3^\circ\text{C}/\text{min}$) und Sintern bei $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$.
V = 1000 x



- a.) Sinterversuche bei 1700°C/2h —————
- b.) Sinterversuche bei 1550°C/2h - - - - -

Abb. 10 Enddichte von gesinterten UO_2 Tabletten als Funktion der Aufheizrate bei versch. Feuchtigkeit. Sinteratmosphäre He 5% H_2

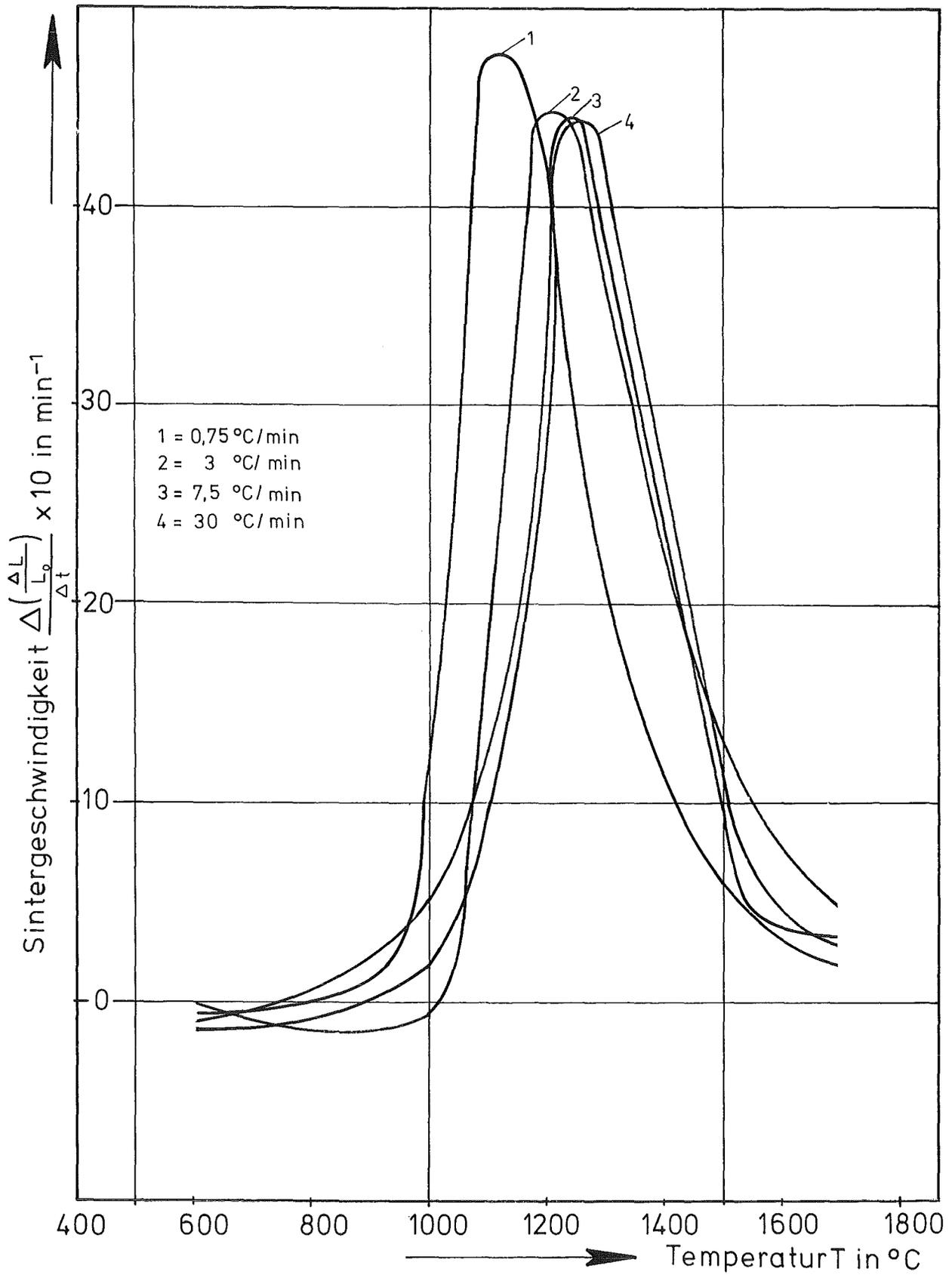


Abb.11 Verlauf der Sintergeschwindigkeit als Funktion der Temperatur beim Aufheizen von UO_2 -Tabletten in He 5% H_2 mit 3 vpm H_2O

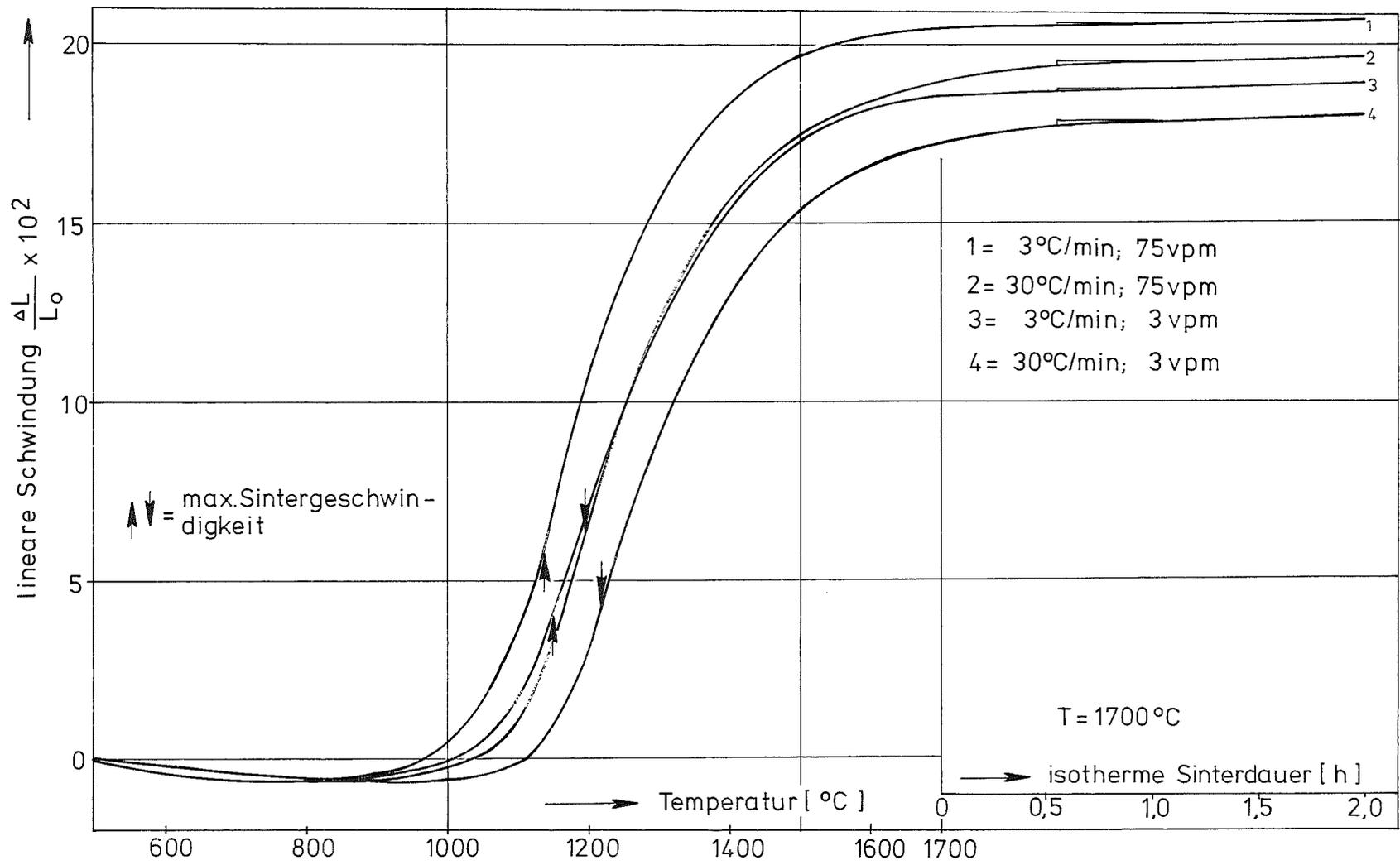


Abb.12

Vergleichende Darstellung des temperatur- und zeitabhängigen Verlaufes von Sinterkurven mit verschiedenen Aufheizraten

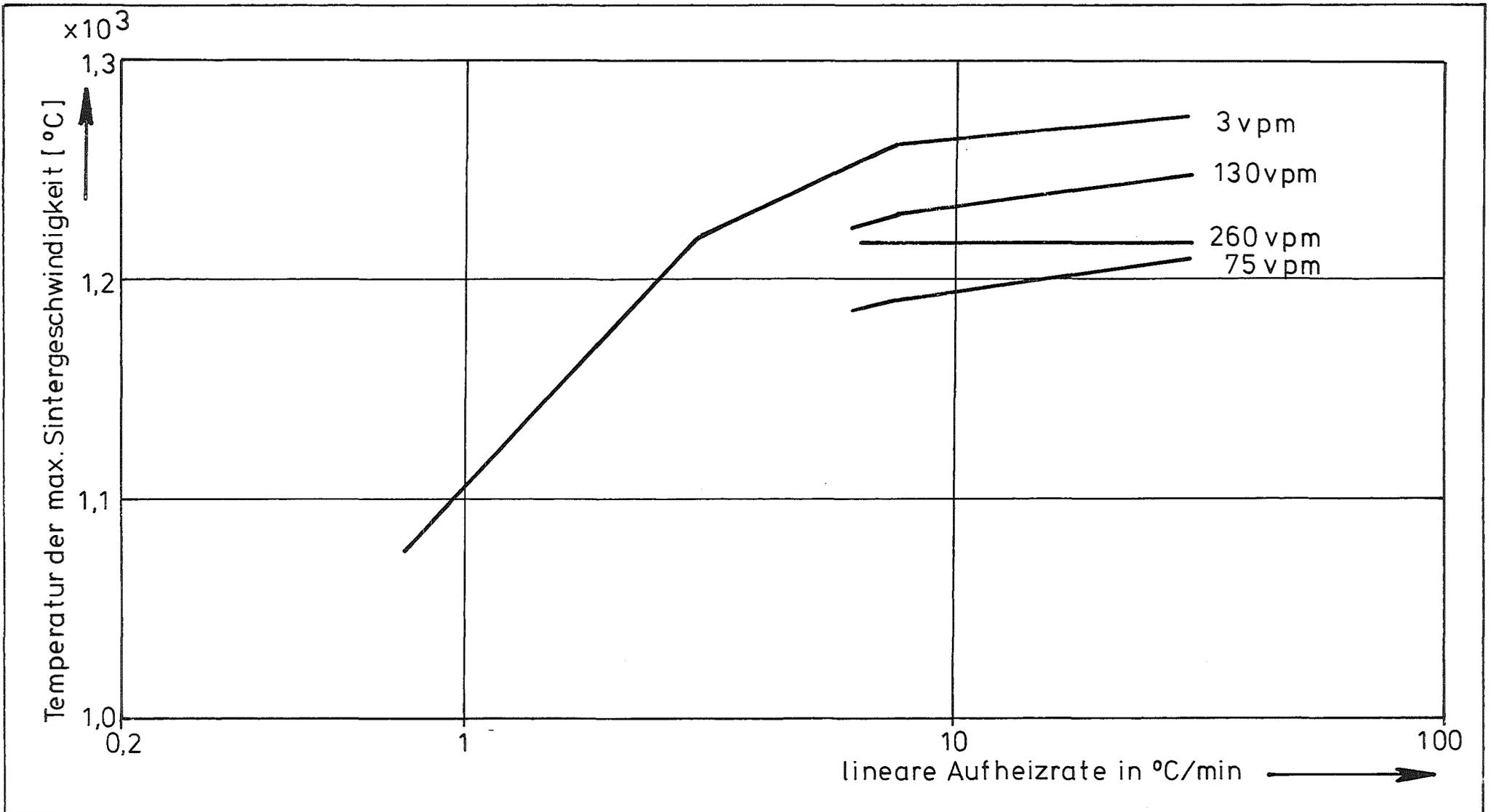
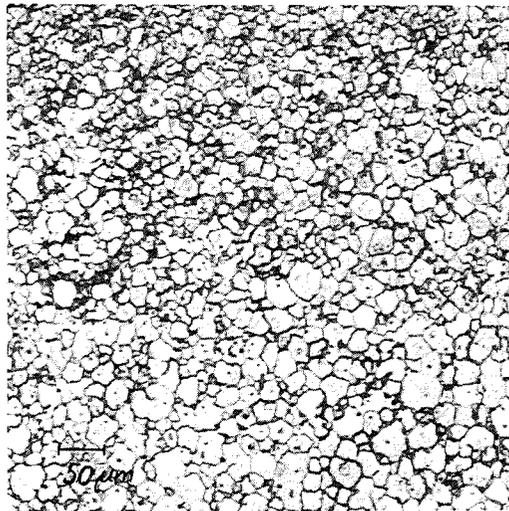
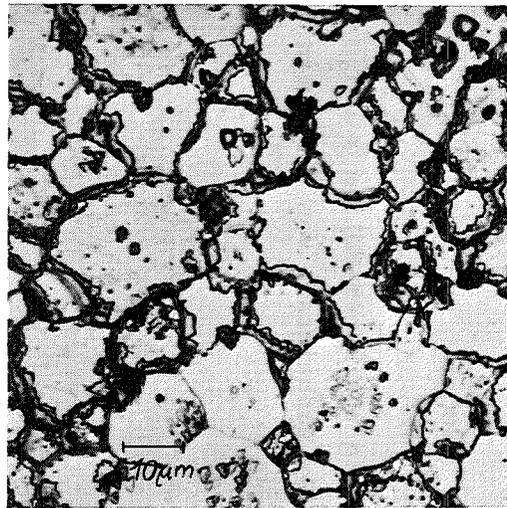


Abb.13

Temperatur der maximalen Sintergeschwindigkeit
als Funktion von Aufheizrate und H_2O -Gehalt

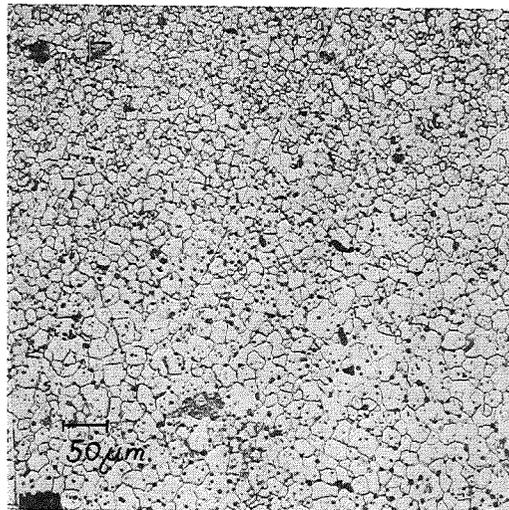


a)

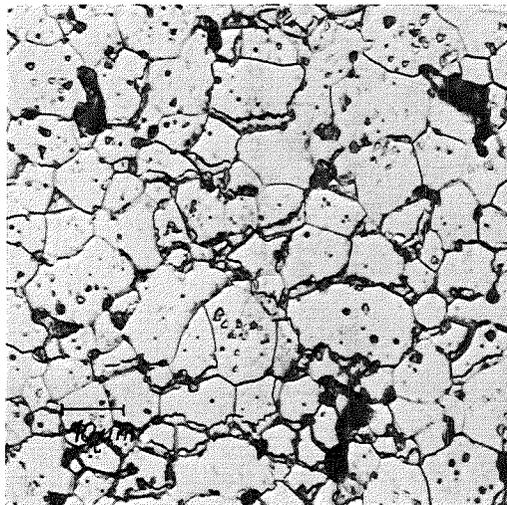


b)

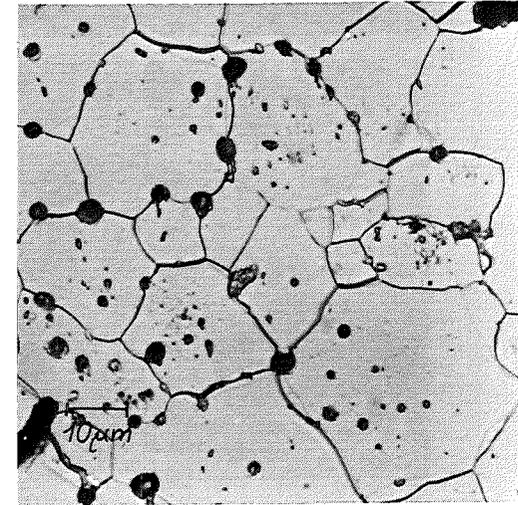
1. Probe in He5%H₂: a) Übersicht V=125x
b) Teilansicht V=800x



c)



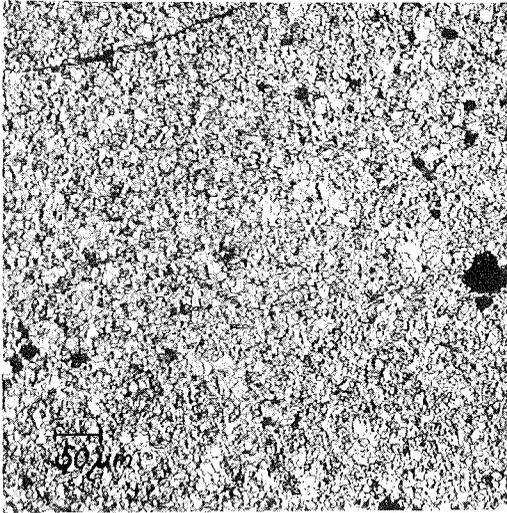
d)



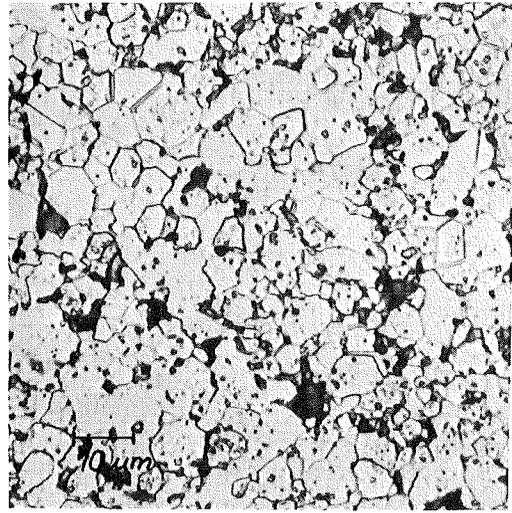
e)

2. Probe in Ar5%H₂: c) Übersicht V=125x
d)u. e) Teilansichten V=800x

Abb. 14: Gefüge von UO₂-Proben, die in Helium 5%H₂ (a, b) und Argon 5%H₂ (c,d,e) von jeweils 260 vpm H₂O mit einer Aufheizrate von 7,5°C/min bei 1700°C/2h gesintert wurden

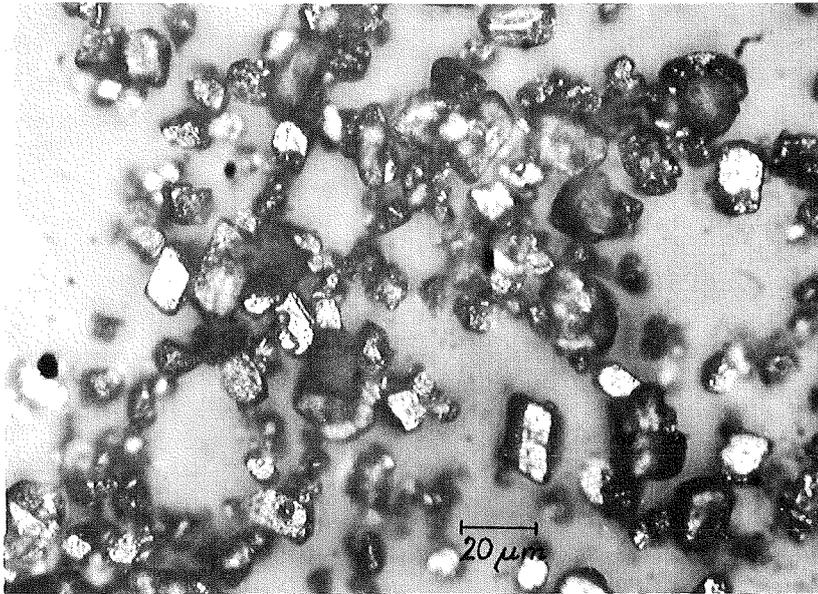


a) V = 125 x

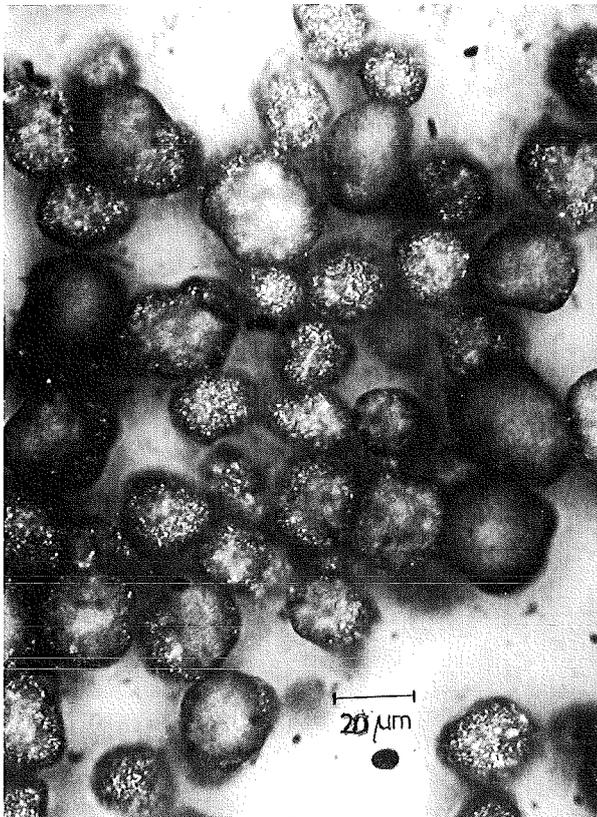


b) V = 800 x

Abb. 15: Gefüge einer UO_2 -Probe, die in trockenem Helium 5 % H_2 (H_2O -Gehalt: 3 vpm) mit einer Aufheizrate von $7,5^\circ\text{C}/\text{min}$ bei $1700^\circ\text{C}/2\text{h}$ gesintert wurde



a) $V = 500 \times$



b) $V = 500 \times$

Abb. 16: UO_2 -Pulver-"Sintergrade" der für die Brennstoffherstellung verwendeten Qualität. Hersteller: Firma NUKEM

a) Pulver des verwendeten Typs, Lieferung 1969

b) Pulver aus Lieferung 1972