

KFK-2238

(1. Ex.)

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

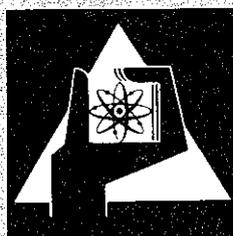
Dezember 1975

KFK 2238

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

Zur Herstellung von Uran-Plutonium-Mischkarbid

H. Wedemeyer, E. Günther



**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 2238

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

Gesellschaft für Kernforschung mbH.
Zentrallabor

Zur Herstellung von Uran-Plutonium-Mischkarbid

H. Wedemeyer, E. Günther

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

Büroexemplar Gesellschaft für Kernforschung m. b. H. Karlsruhe	Nr. 2
--	----------

KURZFASSUNG

Im vorliegenden Bericht wird die Herstellungslinie des Instituts für Material- und Festkörperforschung (IMF) für karbidische Kernbrennstoffe dargestellt. Es wird die Karbidherstellung durch karbothermische Reduktion sowohl aus frisch hergestellten Uran-/Plutoniumoxid-Pulvern als auch aus oxidischem Sinterschrott beschrieben. Im einzelnen werden Versuchsergebnisse zum Stöchiometrieverhalten und zur Verminderung der Plutoniumverluste wiedergegeben. Hierbei ist die Verminderung der Verluste durch eine frühzeitige Mischkristallbildung im Karbidherstellungsverfahren möglich. An Hand der vorliegenden Ergebnisse scheint es möglich zu sein, bei entsprechendem Materialeinsatz den Gesamtverlust unter 1 Gew.% zu drücken.

ABSTRACT

On the Fabrication of Uranium-Plutonium Mixed Carbide

In the presented paper the carbide fuel fabrication-line of the Institut für Material- und Festkörperforschung (IMF) is presented. The carbide fabrication by carbothermic reduction as well of original produced urania-/plutonia-Powders as of sintered oxide waste is described. In special, test-results of the stoichiometry-behaviour and of the reduction of plutonium-losses are given. With this, the reduction of losses is possible by an early step of formation of mixed-crystals within the carbide fabrication process. With the presented results it seems to be possible, to depress the total material-loss to values lower than 1 wt.% if the batch-size is large enough.

Inhalt

	Seite
1. Einleitung	1
2. Verfahren zur Herstellung von Karbidbrennstoff	2
2.1. Laborverfahren zur Karbidherstellung	
2.2. Industrieverfahren zur Karbidherstellung	
Die Vollsynthese	
Das Reaktionssintern	
Vor- und Nachteile der Verfahren	
2.3. Weitere Alternativen zur Karbidherstellung	
Die karbothermische Reduktion des Triuran-oktoxids	
Die "Teilsynthese" als weitere Alternative	
Das Oxalatverfahren als Alternative	
3. Aufbau der Karbidlinie	9
4. Herstellung von Karbidproben	11
4.1. Verfahrensablauf zur Herstellung von Karbidproben	
4.2. Beobachtungen zur Herstellung von Urankarbid-Proben	
4.3. Beobachtungen zur Herstellung von Uran-Plutoniumkarbid-Proben	
5. Versuche zur Optimalisierung der Plutoniumverluste	24
5.1. Die peritektische Zersetzung des Plutoniumkarbids	
5.2. Plutoniumverluste bei der karbothermischen Reduktion und beim Sintern	
Beobachtungen bei der karbothermischen Reduktion	
Beobachtungen beim Sintern	
5.3. Eine weitere Möglichkeit zur Verminderung der Plutoniumverluste	

6.	Beobachtungen zur Stöchiometrie des Mischkarbids	29
6.1.	Theoretische Überlegungen zur Stöchiometrie	
6.2.	Beobachtungen am stöchiometrischen Mischkarbid	
6.3.	Beobachtungen am "überstöchiometrischen" Mischkarbid	
7.	Herstellung von Mischkarbidproben aus oxidischem Sinterschrott	37
7.1.	Verfahren zur Herstellung von Mischkarbidproben	
7.2.	Beobachtungen zur Herstellung von Mischkarbidproben	
8.	Schlußbemerkungen	42
9.	Literatur	44

Danksagung

Für die Durchführung der zahlreichen analytischen Bestimmungen danken wir

der Analytischen Gruppe des Instituts für Radiochemie der GfK,
der Analytischen Gruppe des Instituts für Material- und
Festkörperforschung der GfK.

1. Einleitung

Das hohe Entwicklungspotential des karbidischen Kernbrennstoffs macht dessen gezielte Weiterentwicklung notwendig /1/. So wird im Rahmen eines koordinierten Karbidprogramms in Zusammenarbeit mit der Industrie ein Alternativ-Programm zum Oxidbrennstoff zu erarbeiten sein. Neben der industriellen Entwicklungsarbeit, die auf die reproduzierbare Produktion eines spezifizierten Karbidbrennstoffs zunächst für umfangreiche Bündelexperimente ausgerichtet sein wird, ist die Herstellung von enger spezifiziertem Karbidbrennstoff im Labormaßstab für die Verfeinerung der Spezifikationen und für die notwendigen, mannigfachen Grundlagenexperimente notwendig. Aus diesen Gründen wurde im Plutonium-Labor des Instituts für Material- und Festkörperforschung (IMF) eine Herstellungslinie für Karbidbrennstoff aufgebaut, in der seit Beginn dieses Jahres mit plutoniumhaltigem Material gearbeitet werden kann und ab Herbst 1975 die Herstellung von Karbidbrennstoff für Bestrahlungsversuche aufgenommen worden ist.

Die Kriterien für die Auswahl des Herstellungsverfahrens orientieren sich vornehmlich an dem Problem der Gewinnung engspezifizierter Karbidbrennstoffe in einfacher Verfahrenstechnik bei möglichst geringem Plutoniumverlust. Im Hinblick auf eine ökonomische Fertigung stellen Laborverfahren wie die schmelzmetallurgische Darstellung oder die Karbidgewinnung aus Metall-Kohlenwasserstoff-Reaktionen gegenüber der karbothermischen Reduktion der Metalloxide keine Alternative zur Fertigung dar. Bei der Herstellung von Brennstoffproben im Plutonium-Labor des IMF werden wahlweise das Verfahren der gemeinsamen karbothermischen Reduktion der Oxide (Vollsynthese, siehe Kap. 2.2.) oder ein im Plutonium-Labor entwickeltes Alternativverfahren ("Teilsynthese", siehe Kap. 2.3.) anzuwenden sein.

Mit dem vorliegenden Bericht soll die Karbidlinie des IMF vorgestellt werden. Neben einer Beschreibung der Herstellungslinie werden die bisher vorliegenden Ergebnisse zur Herstellung karbidischer Kernbrennstoffe und Versuche zur Optimierung der Plutoniumverluste wiedergegeben. Im weiteren werden Beobachtungen

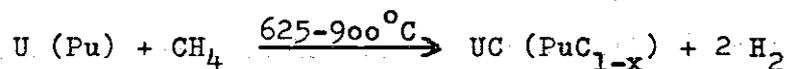
zur Stöchiometrie des Mischkarbids erörtert und die Herstellung von Karbidproben aus oxidischem Sinterschrott beschrieben.

2. Verfahren zur Herstellung von Karbidbrennstoff

Zur Herstellung der karbidischen Kernbrennstoffe stehen eine Reihe von Verfahren zur Verfügung, die als Ausgangsmaterial entweder Uran-/Plutonium-Metall oder Uran-/Plutonium-Oxid verwenden. Aus Gründen der ökonomischen Fertigung haben sich im industriellen Maßstab bisher nur die Verfahren durchsetzen können, die von der karbothermischen Reduktion des Uran-/Plutoniumdioxids ausgehen. Auch die Reduktion des Triuran-oktoxids, U_3O_8 , wird nur im Labormaßstab angewendet. Dabei ist es sinnvoll, eine frühzeitige Beladung der Plutoniumlinie mit Uran zu vermeiden - immerhin besteht das Mischkarbid zu etwa 80 Gew.% aus Urankarbid. Die gegenwärtig eingeführten Verfahren sind durch die Schlagworte Vollsynthese und Reaktionssintern gekennzeichnet (siehe Abb. 1).

2.1. Laborverfahren zur Karbidherstellung

Bei diesen Verfahren wird metallisches Uran und/oder Plutonium, das meist durch Zersetzung der Metallhydride gewonnen wird, mit Kohlenstoff oder Methan bzw. Propan umgesetzt. Nach Litz et al /2/ und Brown et al /3/ werden bei der Reaktion von Uran und/oder Plutonium mit Methan die saubersten Endprodukte erzielt.



Die schmelzmetallurgische Darstellung der Karbide aus Metall und Kohlenstoff ist vielfach untersucht worden /4, 5/; spezielle Verfahren zum Urankarbidenschmelzen haben auch industrielle Anwendung gefunden /6/. Aus ökonomischen und sicherheits-technischen Grün-

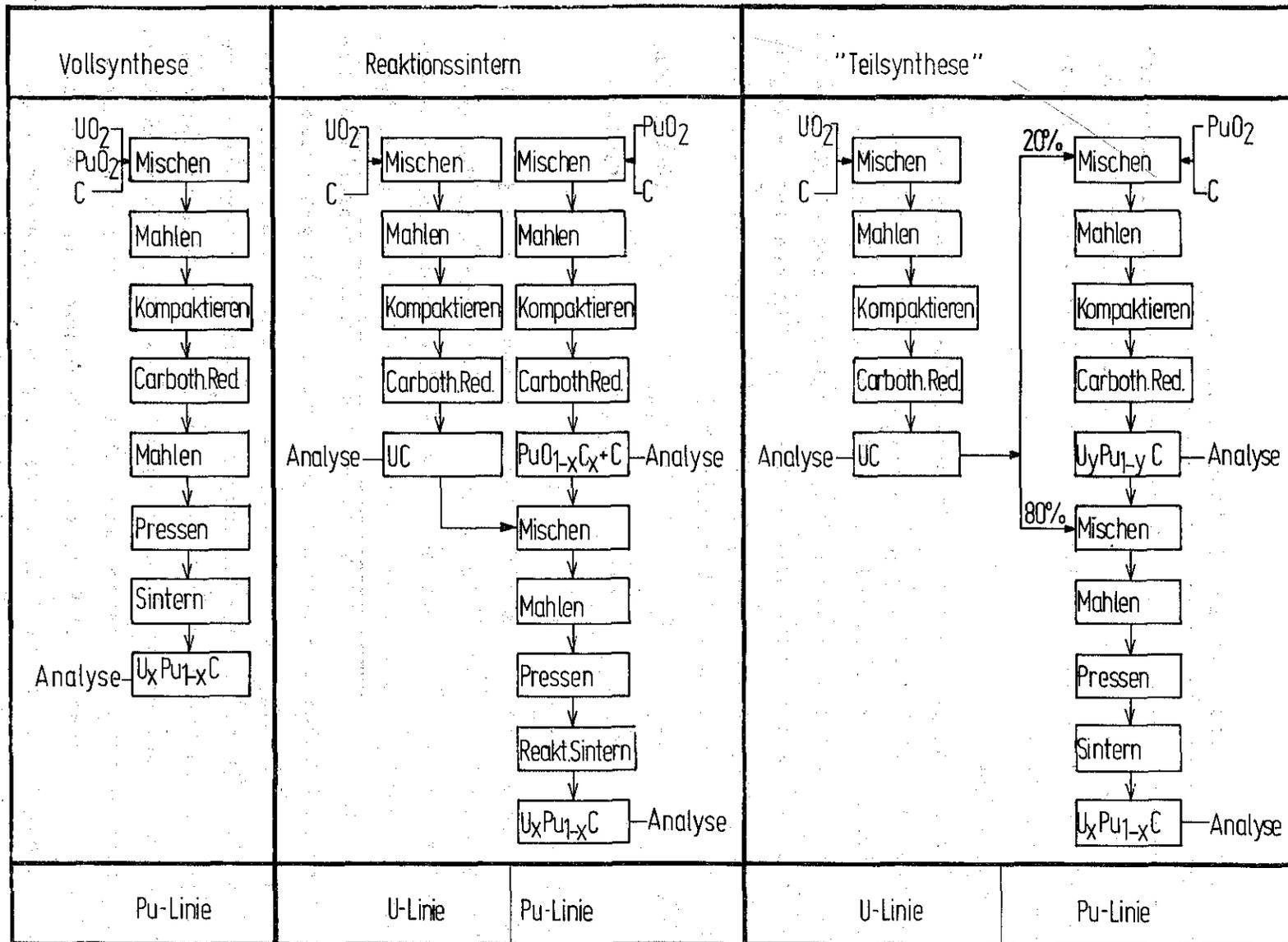


Abb. 1 : Verfahren zur Mischkarbidherstellung

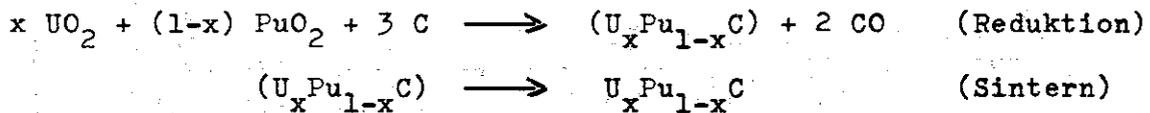
den ist die Schmelzmetallurgie des Uran-Plutoniumkarbids industriell jedoch nicht weiter verfolgt worden.

2.2. Industrieverfahren zur Karbidherstellung

Die gegenwärtig eingeführten Verfahren beruhen auf der karbothermischen Reduktion des Uran- und/oder Plutoniumdioxids /5, 7, 8, 9/. Sie sind durch die Schlagworte Vollsintese und Reaktionssintern gekennzeichnet.

Die Vollsintese

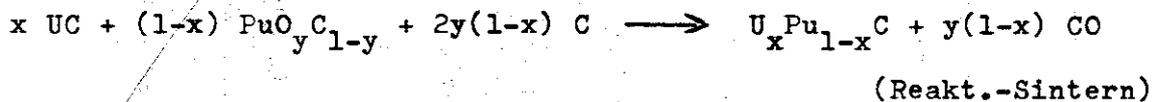
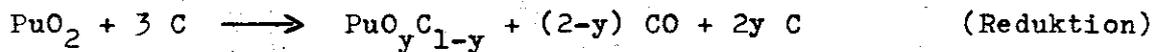
Die Vollsintese geht als das einfachste der Verfahren von der Mischung der Metalloxide, UO_2 und PuO_2 , mit Kohlenstoff aus. Durch gemeinsame karbothermische Reduktion wird hierbei das Mischkarbid gewonnen, welches dann als Ausgangsprodukt für die Herstellung des Tabletten-Brennstoffs durch Sintern zur Verfügung steht. Der gesamte Herstellungsprozess wird also durch den folgenden Bruttoumsatz schematisch beschrieben:



Das Reaktionssintern

Das Reaktionssintern geht auf Untersuchungen von Anselin und Mitarbeitern zurück, wonach die karbothermische Reduktion des Metalloxids und der Sintervorgang in einem Verfahrensschritt zusammengefaßt werden /10/. In Vorarbeiten zur industriellen Fertigung plutoniumhaltiger Karbidbrennstoffe sind erfolversprechende Ergebnisse an Urankarbid-Uranoxid-Kohlenstoff-Mischungen erzielt worden /11/. Es zeigt sich jedoch, daß Preßlinge aus Urankarbid-Plutoniumoxid-Kohlenstoff-Mischungen nach dem Reaktionssintern zu geringe Dichten und erhebliche Inhomogenitäten in der Porositätsverteilung aufweisen, um einer Brennstoffspezifikation zu genügen. Das Reaktionssinterverfahren wird daher in drei Schritten durchgeführt: einem ersten Schritt, der die Gewinnung von Urankarbid beinhaltet, einem zweiten, in dem ein Plutoniumoxikarbid durch Abbruch der karbothermischen Reduktion hergestellt wird und einem dritten Schritt, bei dem Urankarbid-Plutoniumoxikarbid-Kohlen-

stoff-Preßlinge dem Reaktionssintern unterworfen werden. Der Herstellungsprozess wird also durch folgende Bruttoumsätze schematisch beschrieben:



Vor- und Nachteile der Verfahren

Die Unterschiede beider Verfahren sind durch eine Reihe von Vor- und Nachteilen gekennzeichnet, wobei meist ökonomische Vorteile auf der einen Seite Nachteile auf anderen Gebieten bedingen (siehe Abb. 2). So führt die sehr einfache Verfahrenstechnik bei der Vollsynthese zu einer frühzeitigen Beladung der Plutoniumlinie mit Uran, während beim Reaktionssintern die sparsame Beladung der Plutoniumlinie eine kompliziertere Verfahrenstechnik bedingt. Andererseits ermöglicht die weitgehende Trennung der Uran- von den Plutoniumaktivitäten eine Stöchiometriekorrektur vor dem Sinterprozess. Ein wesentlicher Nachteil des Reaktionssinterprozesses ist das Auftreten von Strukturinhomogenitäten des Endproduktes. Während im Inneren der Sinterkörper eine grobstrukturierte Porosität, hervorgerufen durch die Kohlenmonoxid-Bildung beim Reaktionssintern, vorliegt, nimmt diese zum Rand hin deutlich ab, so daß in ausgeprägten Fällen eine hochverdichtete Randzone zu beobachten ist. Dieses bedingt auch, daß es nach dem Reaktionssinterverfahren nicht möglich ist, Sinterkörper höchster Dichte (≥ 94 %TD) wie bei der Vollsynthese herzustellen. Der Unterschied beider Verfahren bzgl. der Plutoniumverluste ist nicht stark ausgeprägt, dennoch werden bei dem Verfahren der Vollsynthese durch frühzeitige Mischkristallbildung schon bei der karbothermischen Reduktion etwas geringere Verlustraten verzeichnet (1-1,5 Gew.%) als beim Reaktionssinterverfahren (1,5-2 Gew.%), wo bei der Bildung des Plutoniumkarbids noch keine Mischkristallbildung eintreten kann.

VERFAHREN	VORTEILE DES VERFAHRENS	NACHTEILE DES VERFAHRENS
<u>VOLLSYNTHESE</u> $UO_2 + PuO_2 + C \rightarrow (U, Pu)C$	<ol style="list-style-type: none"> 1. Homogenes Endprodukt bzgl. der Struktur 2. Höchste Dichten erzielbar ($\approx 94\%$ th.D.) 3. Geringe Pu-Verluste durch Mischkristallbildung beider carbotherm. Red. (1-1,5%) 4. Einfachste Verfahrenstechnik 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Frühzeitige Beladung der Pu-Linie mit U 2. Keine Möglichkeit der Stöchiometriekorrektur
<u>REAKTIONSSINTERN</u> $[UC + PuO_2 + C \rightarrow (U, Pu)C + CO]$ $PuO_2 + C \rightarrow PuO_xC_{1-x} + CO$ $UC + PuO_xC_{1-x} + C \rightarrow (U, Pu)C + CO$	<ol style="list-style-type: none"> 1. Geringste Beladung der Pu-Linie (-80% gegenüber der Vollsynthese) 2. Möglichkeit der Stöchiometriekorrektur 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Inhomogenes Endprodukt bzgl. der Struktur 2. Höchste Dichten nicht erzielbar ($\leq 94\%$ th.D.) 3. Pu-Verluste bei der carbotherm. Red. etwas höher als bei der Vollsynthese (1,5-2%) 4. Kompliziertere Verfahrenstechnik
<u>"TEILSYNTHESE"</u> $xUC + PuO_2 + C \rightarrow U_xPu_{1-x}C + CO$ $U_xPu_{1-x}C + UC \rightarrow (U, Pu)C$	<ol style="list-style-type: none"> 1. Homogenes Endprodukt bzgl. der Struktur 2. Höchste Dichten erzielbar ($\approx 94\%$) 3. Möglichkeit der Stöchiometriekorrektur 4. Wahrscheinlich sehr geringer Pu-Verlust durch frühzeitige Mischkristallbildung bei der carbotherm. Red. ($\sim 1\%$) 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Höhere Beladung der Pu-Linie gegenüber dem Reaktionssintern (+20%) jedoch geringer als bei der Vollsynthese (-60%) 2. Kompliziertere Verfahrenstechnik

Abb. 2 : Vor- und Nachteile der Verfahren zur Mischkarbidherstellung

2.3. Weitere Alternativen zur Karbidherstellung

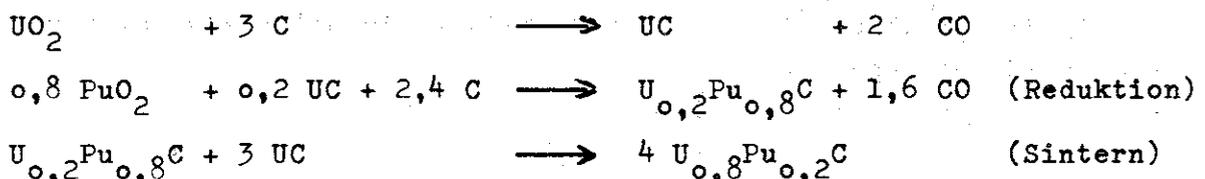
Außer den genannten Herstellungsverfahren sind zur industriellen Fertigung noch einige weitere Alternativen denkbar, die im Labormaßstab erprobt worden sind und dort zum Teil für die Herstellung kleinerer Mengen auch angewendet werden.

Die karbothermische Reduktion des Triuran-oktooxids

Bei diesem Verfahren wird bei der gemeinsamen karbothermischen Reduktion zur Mischkarbidgewinnung (Vollsynthese) an Stelle des Urandiooxids das Triuran-oktooxid eingesetzt. Diese Verfahrensvariante geht auf Litz et al zurück, wonach aus Triuran-oktooxid zusammen mit der stöchiometrischen Menge an Graphit bei Temperaturen bis zu 1800°C Uranmonokarbid gebildet wird /2/.

Die "Teilsynthese" als weitere Alternative

Das Verfahren der "Teilsynthese" geht davon aus, daß zur Verminderung der Plutoniumverluste - ähnlich wie bei der Vollsynthese - schon bei der karbothermischen Reduktion eine Mischkristallbildung eintritt (siehe Abb. 1). Wie bei dem Reaktionssinterverfahren wird auch hier eine von der Plutoniumlinie getrennte Urankarbid-Herstellung durchgeführt. Bei der Vollsynthese entsteht das Urankarbid als Mischkristallpartner erst während der karbothermischen Reduktion; bei der "Teilsynthese" wird das Urankarbid (etwa 20 Gew.%) direkt zur Plutoniumoxid-Kohlenstoff-Mischung beigegeben. Das nach der karbothermischen Reduktion gewonnene, plutoniumreiche Mischkarbid wird anschließend mit dem restlichen Urankarbid (etwa 80 Gew.%) zusammen vermahlen und aus dieser Mischung schließlich die Sinterkörper hergestellt. Der Herstellungsprozess wird also durch folgende Bruttoumsätze schematisch beschrieben:



Das Verfahren der "Teilsynthese" wie auch der Vollsynthese vermeiden das Reaktionssintern (siehe Abb. 2). Die Mischkarbidpreßlinge lassen sich hierdurch beim Sintern sehr hoch verdichten, und die Sinterkörper weisen eine homogene Verteilung der Porosi-

tät auf. Diese Vorteile bedingen das frühzeitige Einbringen von Urankarbid in die Plutoniumlinie. Da für die karbothermische Reduktion ein Anteil von etwa 20 Gew.% der benötigten Urankarbidmenge ausreicht, ist hier gegenüber der Vollsynthese ein deutlicher Vorteil, gegenüber dem Reaktionssinterverfahren jedoch ein gewisser Nachteil angezeigt. Wie beim Reaktionssinterverfahren ermöglicht die "Teilsynthese" eine Stöchiometriekorrektur vor dem Sintern, was sich gegenüber dem Verfahren der Vollsynthese als vorteilhaft erweist. Die frühzeitige Mischkristallbildung bei der karbothermischen Reduktion unterdrückt die peritektische Zersetzung des Plutoniumkarbids. Während beim Reaktionssinterverfahren nur durch die unvollständige karbothermische Reduktion des Plutoniumoxids die Verlusten in annehmbaren Grenzen gehalten werden können, weisen die Verfahren der Vollsynthese und der "Teilsynthese" durch frühzeitige Mischkristallbildung Vorteile auf. Da die "Teilsynthese" den Mischkristallpartner, Urankarbid, unmittelbar anbietet, ist hier auch ein Vorteil gegenüber der Vollsynthese sehr wahrscheinlich.

Das Oxalatverfahren als Alternative

Das Oxalatverfahren geht davon aus, daß das zur karbothermischen Reduktion verwendete Oxid unmittelbar vor der Reduktion durch thermische Zersetzung von z.B. Acidoverbindungen erst hergestellt wird /12/. Hierdurch bleibt bei maximaler Reaktionsfähigkeit des Oxids die Reduktionstemperatur optimal niedrig. Das Verfahren wurde als Laboratoriumstechnologie zur Urankarbid-Herstellung entwickelt. Es hat auch für die industrielle Produktion ein gewisses Interesse gefunden, da bei der Herstellung von Uran-Plutonium-Mischkarbid bei Verwendung von Plutoniumoxalat als Ausgangsmaterial die Verminderung der herstellungsbedingten Plutoniumverluste möglich scheint.

3. Aufbau der Karbidlinie

Die Herstellungslinie für karbidische Kernbrennstoffe besteht aus vier Gruppen von je zwei Edelstahlboxen, in denen unter strömendem Inertgas bei einem Unterdruck von -30 mm WS das Karbid gehandhabt werden kann (siehe Abb. 3-4), /13/. Der Unterdruck wird durch eine elektrische Regelung in den Grenzen von -10 mm WS bis -50 mm WS konstant gehalten. Bei Überschreiten der Grenzwerte wird über eine separate Inertgas-Versorgungsanlage Gas zugegeben oder über eine Pumpe aus den Handschuhkästen entnommen. Das Inertgas, ein Argon-Helium-Gemisch, wird über Gasreinigungsanlagen gruppenweise ständig nachgereinigt. Die Restverunreinigungen betragen im Mittel 20 ppm Sauerstoff und 20 ppm Wasser. Diese Werte werden kontinuierlich registriert, um ein schnelles Erkennen von Undichtigkeiten im Gesamtsystem zu ermöglichen.

Aus sicherheits-technischen Gründen - bei Ausfall oder Abschalten der Gasreinigungsanlagen - kann jede Handschuhkastengruppe über die separate Inertgasversorgung im Durchströmungsverfahren betrieben werden. Das Inertgas wird in dem Fall über Filter in die Abluftanlage abgegeben. Eine hilfsenergie-unabhängige Über-Unterdruckregelung - Behälter mit Sperrflüssigkeit - gewährleistet die Sicherheit der Anlage auch bei einem Ausfall der Druckregelung.

Für alle Preßvorgänge steht eine hydraulische Pulverpresse zur Verfügung, wobei über eine automatische Matrizenschmierung die Verdichtung bindemittelfrei durchgeführt werden kann (siehe Abb. 5). Das Mahlen der Pulver erfolgt in einer Planetenmühle. Die karbothermischen Reduktionen und das Sintern der Brennstofftablettens erfolgt in einem widerstandsbeheizten Hochtemperatur-Vakuumofen, der wahlweise mit Graphit- oder Wolfram-Heizelementen ausgerüstet werden kann. Die Herstellungslinie beinhaltet weiterhin die Möglichkeit durch Heißeextraktion die nichtmetallischen Anteile (Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff) der karbidischen Brennstoffe zu analysieren.

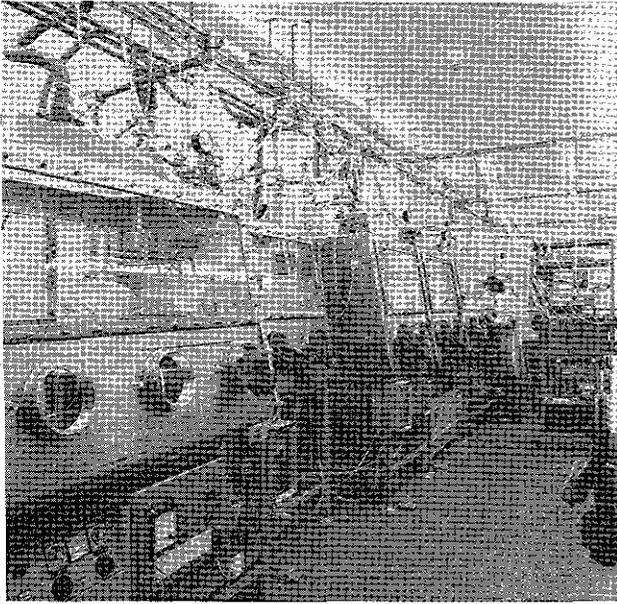


Abb. 3-4 : Die Karbidlinie des IMF

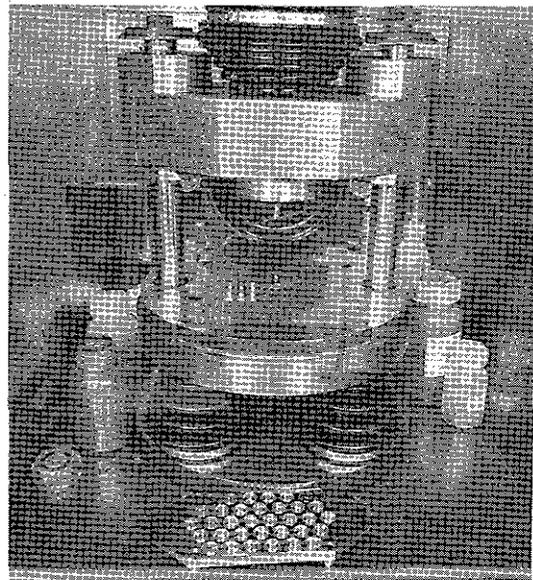
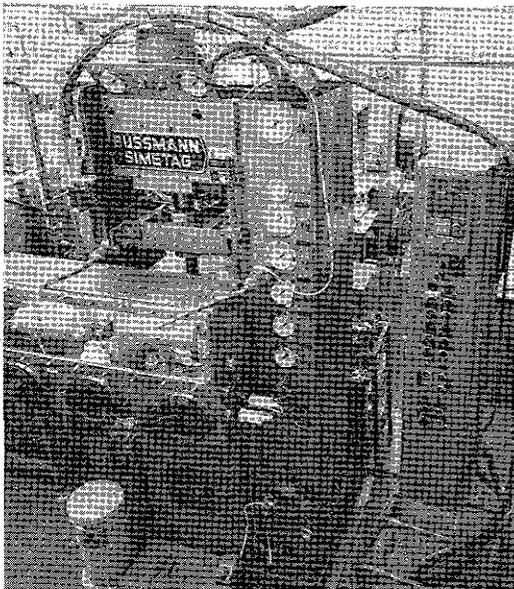


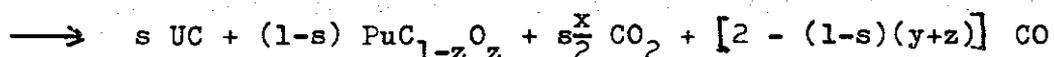
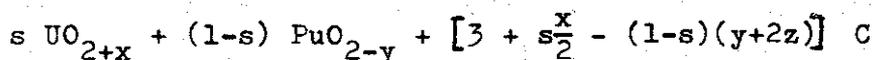
Abb. 5 : Die hydraulische Pulverpresse der Karbidlinie

4. Herstellung von Karbidproben

4.1. Verfahrensablauf zur Herstellung von Karbidproben

Als Ausgangsmaterial zur karbothermischen Reduktion wird überstöchiometrisches Urandioxid (NUKEM, "ceramic grade"), UO_{2+x} , und leicht unterstöchiometrisches Plutoniumdioxid (ALKEM), PuO_{2-y} , und Naturgraphit verwendet. Die Pulver werden, nachdem die Sauerstoffgehalte der Oxide bestimmt worden sind, zunächst im Wirbelmischer mechanisch gemischt und dann 16 Std. in einer Planetenmühle gemahlen. Zur Mischkarbid-Herstellung werden hierbei die Oxide im Verhältnis 20 Gew.% Urandioxid / 80 Gew.% Plutoniumdioxid eingewogen. Vorbereitend zur Reduktion wird das gemahlene Pulvergemisch zu Tabletten verpreßt und diese grob gebrochen, wodurch ein schnelles Entweichen der Reaktionsgase, Kohlendioxid und -monoxid, begünstigt wird.

Die karbothermische Reduktion wird durch den folgenden Bruttoumsatz schematisch wiedergegeben:



Hierbei liegen das gewonnene Uran- und Plutoniumkarbid größtenteils als Mischkristall vor.

Die karbothermische Reduktion wird im dynamischen Vakuum durchgeführt. Die Darstellung des Temperatur-Zeit- und Druck-Zeit-Verlaufs gibt die Beobachtungen zur Karbidgewinnung nach 16-stündigem Mahlen des Ausgangsproduktes schematisch wieder (siehe Abb. 6). Bei einer Aufheizrate von etwa 9-10 °C/min setzt die Reaktion bei etwa 1150°C spontan ein; bei 1350°C läuft der Hauptteil der Reaktion in etwa einer Stunde ab. Die anschließende Nachreaktion bei 1400°C/1,5 Std. führt dann zu keiner nennenswerten Druckerhöhung mehr; in der Homogenisierungsphase bei 1450°C bleibt der Druck von etwa 10^{-5} Torr konstant.

Das Ergebnis der karbothermischen Reduktion hängt wesentlich von der Vorbehandlung, d.h. dem Mahlen des Ausgangspulvers ab. Inten-

sives Mahlen reaktiviert das durch Alterung chemisch inaktive Metalloxid, indem die Korngröße stark vermindert und Gitterschäden aufgezwungen werden. Auch wird durch den Effekt des "Aufschmiemens" der Reaktionspartner Kohlenstoff dem Metalloxid unmittelbar angelagert. Je intensiver diese Vorbehandlung ist, desto niedriger kann die Reaktionstemperatur bei der karbothermischen Reduktion und damit der Plutoniumverlust gehalten werden. Je kleiner die zur Reaktion gelangenden Preßkörper sind, umso leichter kann das entstehende Reaktionsgas entweichen. Zum anderen ist das gemahlene Pulvergemisch ohne verpreßt zu werden, ungeeignet, da durch die laufenden Vakuumpumpen die Pulver aus den Reaktionsbehältern herausgewirbelt werden können.

Damit ein sinterfähiges Karbidpulver erhalten wird, muß nach der karbothermischen Reduktion das Reaktionsprodukt wiederum gemahlen werden. Je nach der gewünschten Enddichte beträgt die Mahldauer 8-32 Std. Bei der Herstellung von Uran-Plutoniumkarbid-Proben wird hier das zunächst mit etwa 80 Gew.% Plutoniumkarbid hergestellte Produkt zusammen mit Urankarbid vermahlen, wodurch die gewünschte Brennstoffzusammensetzung erreicht wird. Durch eine vorhergehende Analyse, läßt sich so der spezifizizierte Plutoniumgehalt recht genau einhalten.

Das Sintern im Vakuum bei etwa 10^{-5} Torr wird durch das Temperatur-Zeit-Diagramm schematisch wiedergegeben (siehe Abb. 7). Bei einer Aufheizrate von etwa $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ wird bei 1300°C eine Haltezeit von einer Stunde vorgesehen, um etwaige Nachreaktionen zur Vermeidung von Strukturinhomogenitäten vor dem Sintern abklingen zu lassen. Das Sintern der Preßkörper erfolgt dann bei $1600-1700^{\circ}\text{C}$ nach weiterem Aufheizen mit etwa $2-3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Nach einer Sinterdauer von vier Stunden erfolgt dann die Abkühlphase durch Abschalten des Sinterofens.

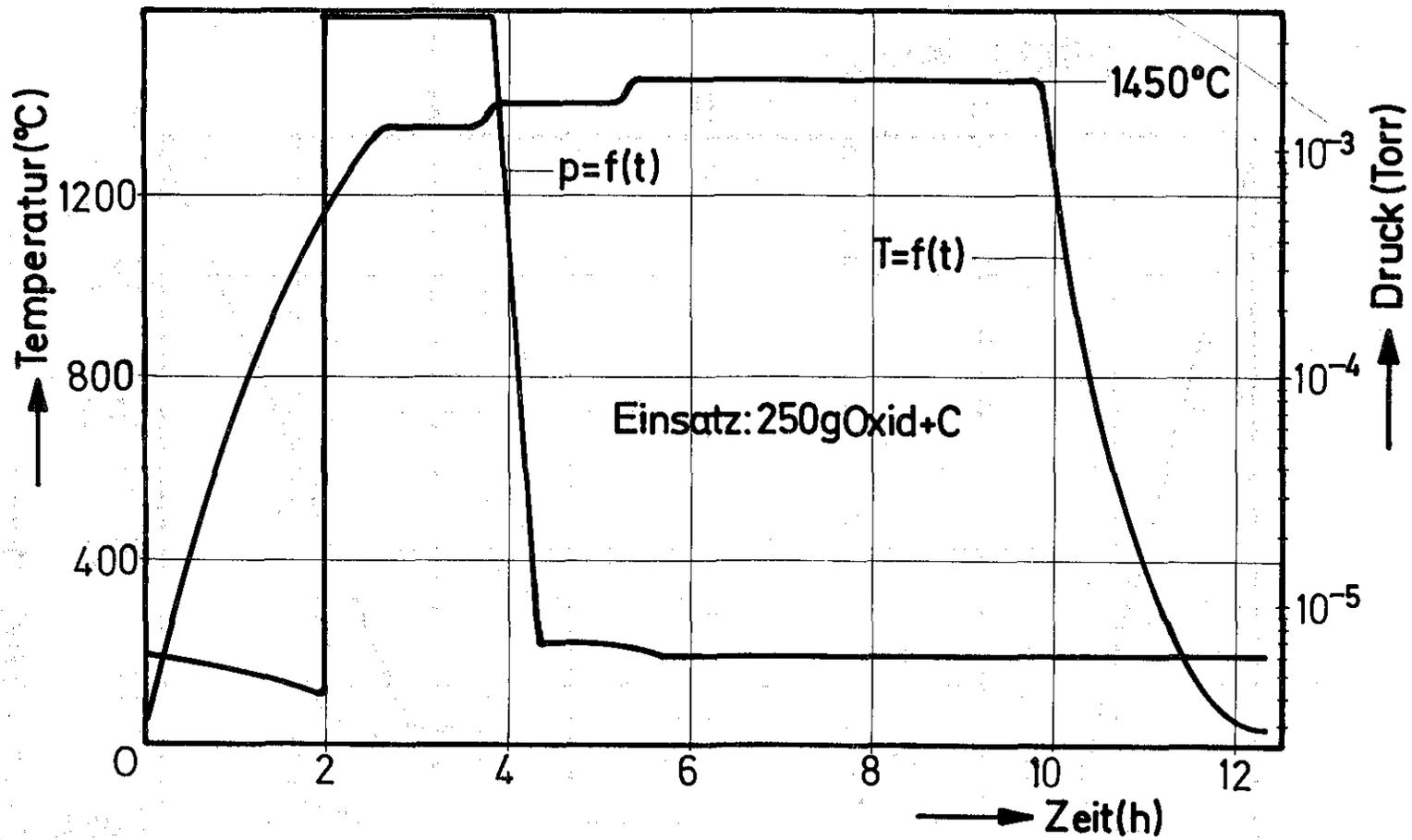


Abb. 6 : Temperatur-Zeit- und Druck-Zeit-Diagramm zur karbothermischen Reduktion

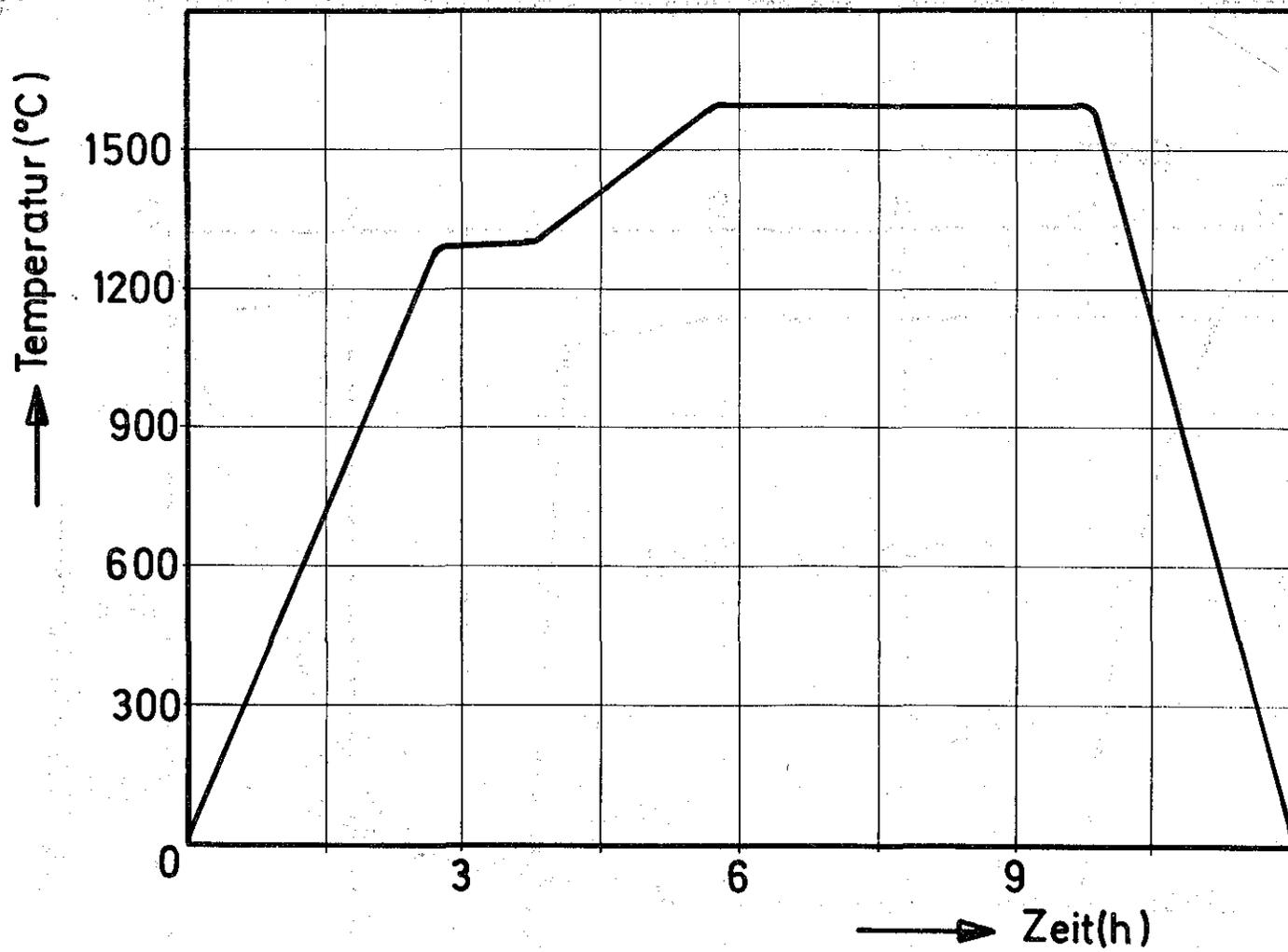


Abb. 7 : Temperatur-Zeit-Diagramm zum Sintern von Mischkarbidproben

4.2. Beobachtungen zur Herstellung von Urankarbid-Proben

Zur Erprobung der Karbidlinie und ihrer Komponenten wurde eine Reihe von Versuchen zum Misch- und Mahlverhalten der Ausgangspulver (Urandioxid und Naturgraphit) und des hergestellten Karbids, sowie zum Preß- und Sinterverhalten des Urankarbids vorgenommen. So wird zwar nach 15 min mechanischen Mischens in einem Wirbelmischer eine befriedigend homogene Mischung von Uranoxid und Graphit erreicht, um jedoch eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit und eine vollständige Reaktion zu erzielen, ist ein mehrstündiger Misch-Mahlprozess in der Planetenmühle erforderlich. Eine Mahldauer von etwa 16 Std. hat sich hier als günstig erwiesen.

Die Preßversuche an zwei bzw. vier Stunden gemahlenem Urankarbid-Pulver ergaben nur eine geringe, undeutliche Abhängigkeit der Preßkörperdichte vom Preßdruck (siehe Abb. 8). Es liegt zum anderen aber eine deutliche Abhängigkeit der erreichbaren Sinterdichte von der Preßkörperdichte vor. Dabei steigt die Sinterdichte vor allem mit der Mahldauer des Karbidpulvers an (siehe Abb. 9). Hiernach läßt sich die Sinterdichte der Karbidtabletten am besten durch die Mahldauer der Pulver einstellen. Die Abhängigkeit der linearen Änderungen der Tablettenhöhe und des Durchmesser von der Preßkörperdichte und der Mahldauer sind in den Abbildungen 10 und 11 wiedergegeben.

Weiterhin ist festzustellen, daß bei stöchiometrischer Einwaage des Graphits zum Uranoxid stets "überstöchiometrische" Produkte erhalten werden (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1 Nichtmetallgehalte einiger Urankarbid-Proben

C Gew.%	O ppm	N ppm	ECC Gew.%
4,84	960	59	4,91
4,79	1757	46	4,92
4,78	1684	152	4,92

An Hand der vorliegenden Beobachtungen sind für das europäische Institut für Transurane zwei Chargen von Urankarbid-Tabletten (60 Stck. bzw. 120 Stck.) für Grundlagenversuche hergestellt worden. Die Sinterdichten der Tabletten haben in den Dichtebereichen 85-90 %TD, 90-93 %TD und 93-95,5 %TD gelegen. In den nachfolgenden Abbildungen 12-13 sind zwei Gefügebilder wiedergegeben.

4.3. Beobachtungen zur Herstellung von Uran-Plutoniumkarbid-Proben

Die Ergebnisse der Urankarbid-Herstellung sind im wesentlichen auf die Anfertigung von Uran-Plutoniumkarbid-Proben übertragbar. Die speziellen Probleme des Plutoniumverlustes und der Stöchiometrie werden in gesonderten Abschnitten behandelt (siehe Kap. 5 und 6).

Die Ergebnisse der Sinterversuche sind in den Abbildungen 14 und 15 wiedergegeben. Hiernach ereignet sich eine rasche Verdichtung der Preßkörper im Temperaturbereich von 1500-1550°C. Die Erhöhung der Sintertemperatur bis auf 1700°C ergibt keine nennenswerte Steigerung der Enddichte. Die erreichte Enddichte erweist sich außerdem als weitgehend unabhängig vom Urankarbid-Anteil. Deutlich ist jedoch der Einfluß der Mahldauer, dem das Karbidpulver unterworfen wird. Eine Vervierfachung der Mahldauer, von 8 auf 32 Std., ergibt eine Steigerung der Enddichte um etwa 5 %TD. Weiterhin scheint die erreichbare Verdichtung vom Äquivalentkohlenstoffgehalt (ECC) abzuhängen. (siehe Abb. 16). Die Auswertung der Sinterversuche bei 1600°C (Mahldauer 32 Std.) ergibt eine Abnahme der theoretischen Dichte mit steigendem ECC-Gehalt. Die Ursache hierfür könnte darin zu suchen sein, daß mit steigendem Kohlenstoffgehalt (ECC-Gehalt) verstärkt Restreaktionen beim Sintern möglich werden, die zu zusätzlicher Porosität, d.h. geringerer Dichte führen.

In den Abbildungen 17-19 und 20-22 sind typische Gefügebilder und die dazugehörigen Diffraktometer-Diagramme wiedergegeben. Der Vergleich der Gefügebilder zeigt deutlich die Zunahme des Kornwachstums mit steigender Sintertemperatur.

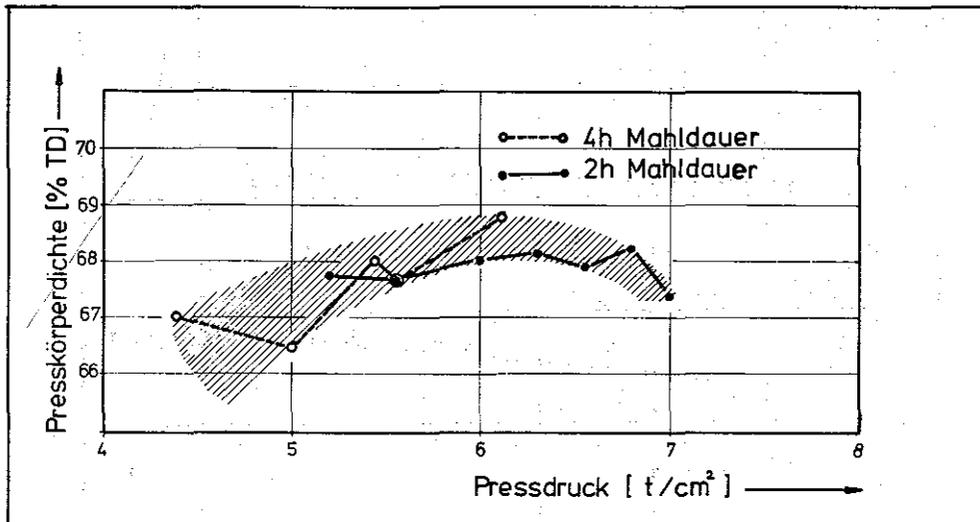


Abb. 8 : Abhängigkeit der Preßkörperdichte vom Preßdruck beim Urankarbid

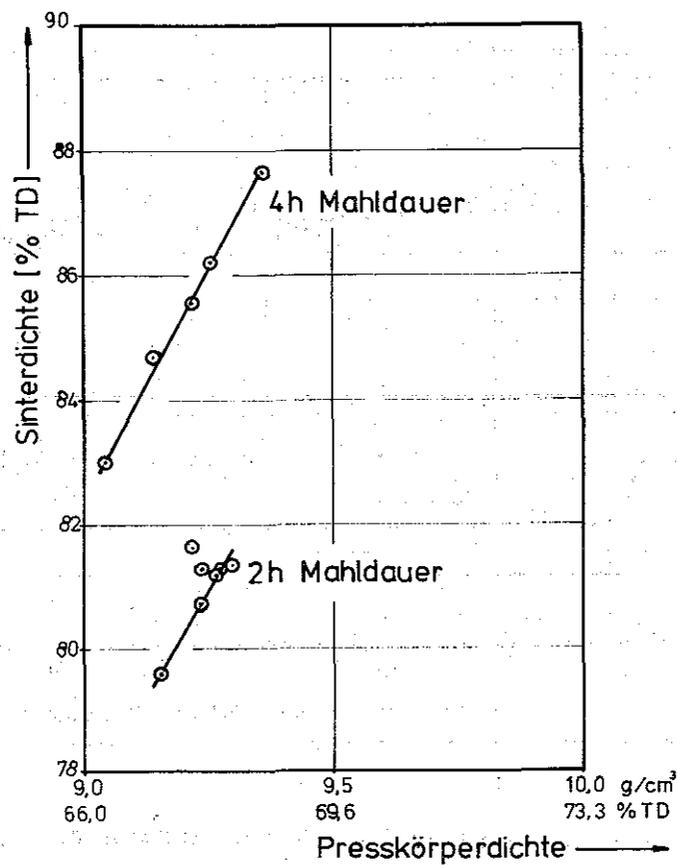


Abb. 9 : Abhängigkeit der Sinterdichte von der Preßkörperdichte und der Mahldauer beim Urankarbid

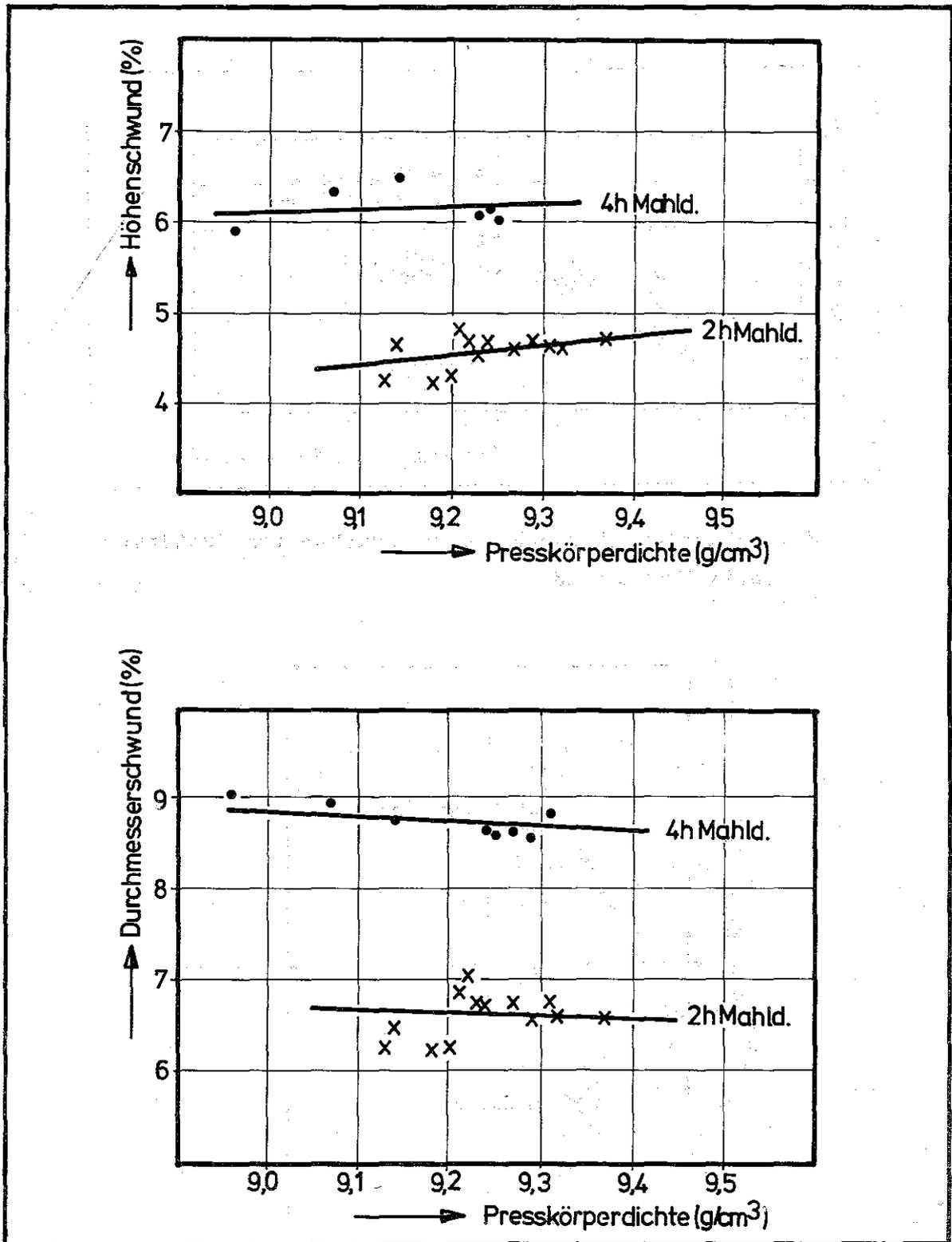
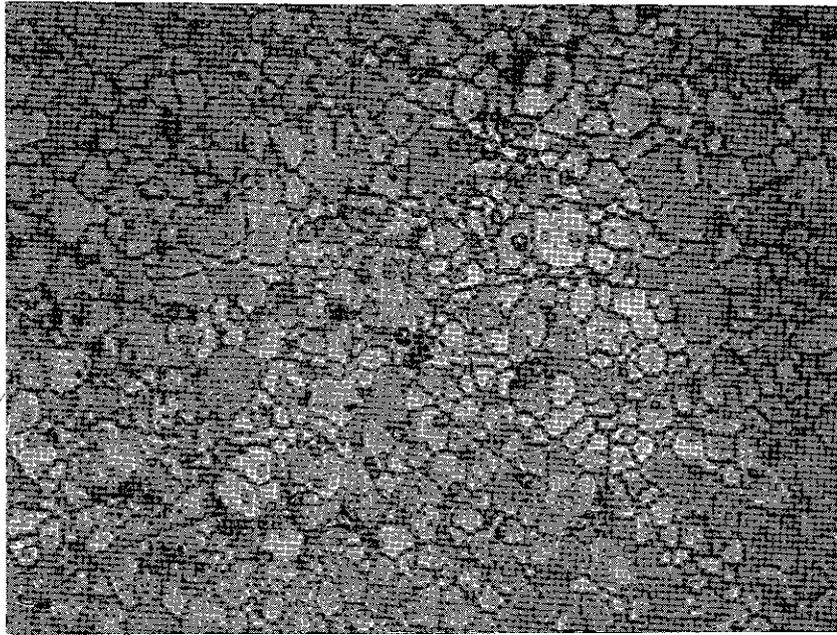
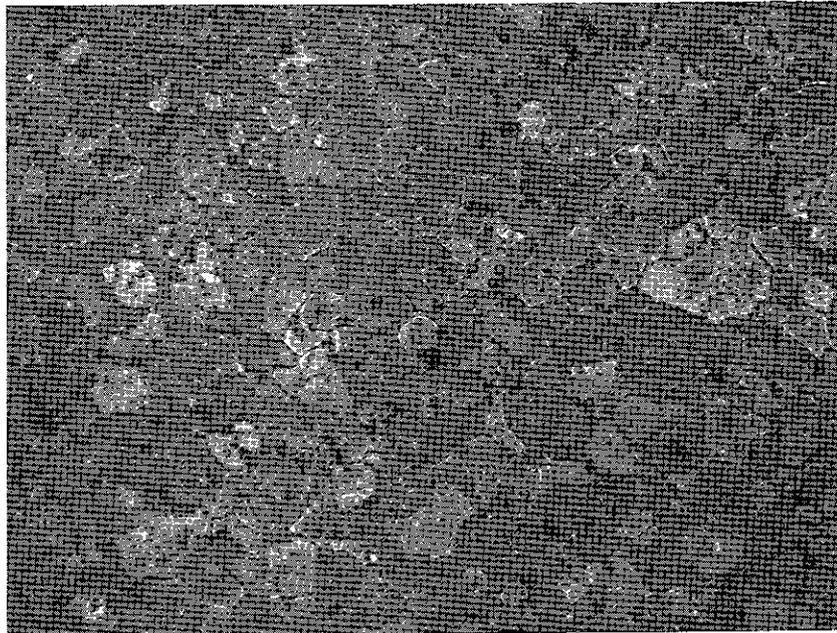


Abb. 10-11 : Abhängigkeit der linearen Änderungen der
Tablettenhöhe und Tablettendurchmesser von
Preßkörperdichte und Mahldauer beim Urankarbid



88%TD
Vergr.: 500x



92%TD
Vergr.: 500x

Abb. 12-13 : Gefügebilder von gesinterten Urankarbidtabletten

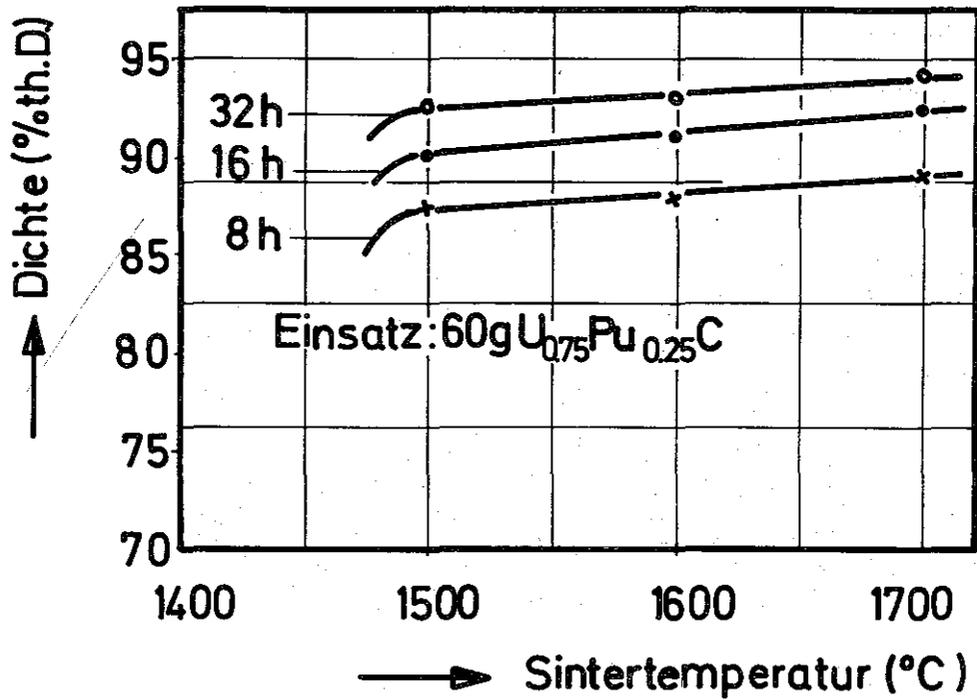


Abb. 14 : Abhängigkeit der theoretischen Dichte von Sinter-temperatur und Mahldauer bei Mischkarbidtabletten

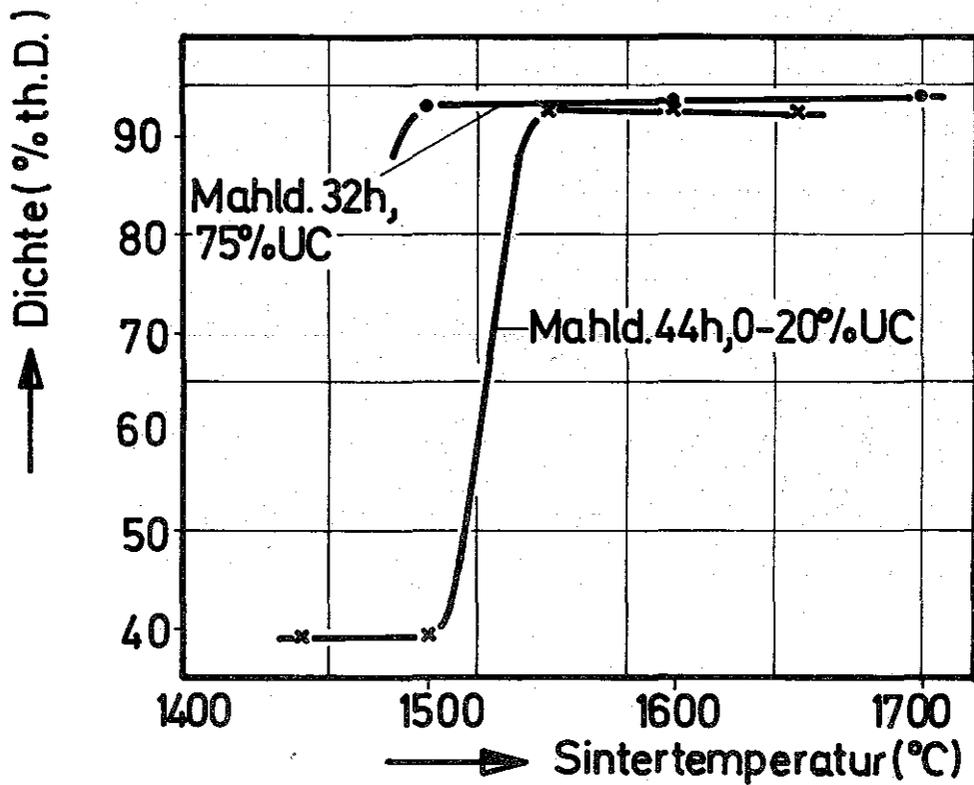


Abb. 15 : Abhängigkeit der theoretischen Dichte von Sinter-temperatur und Urankarbid-Anteil bei Mischkarbidtabletten

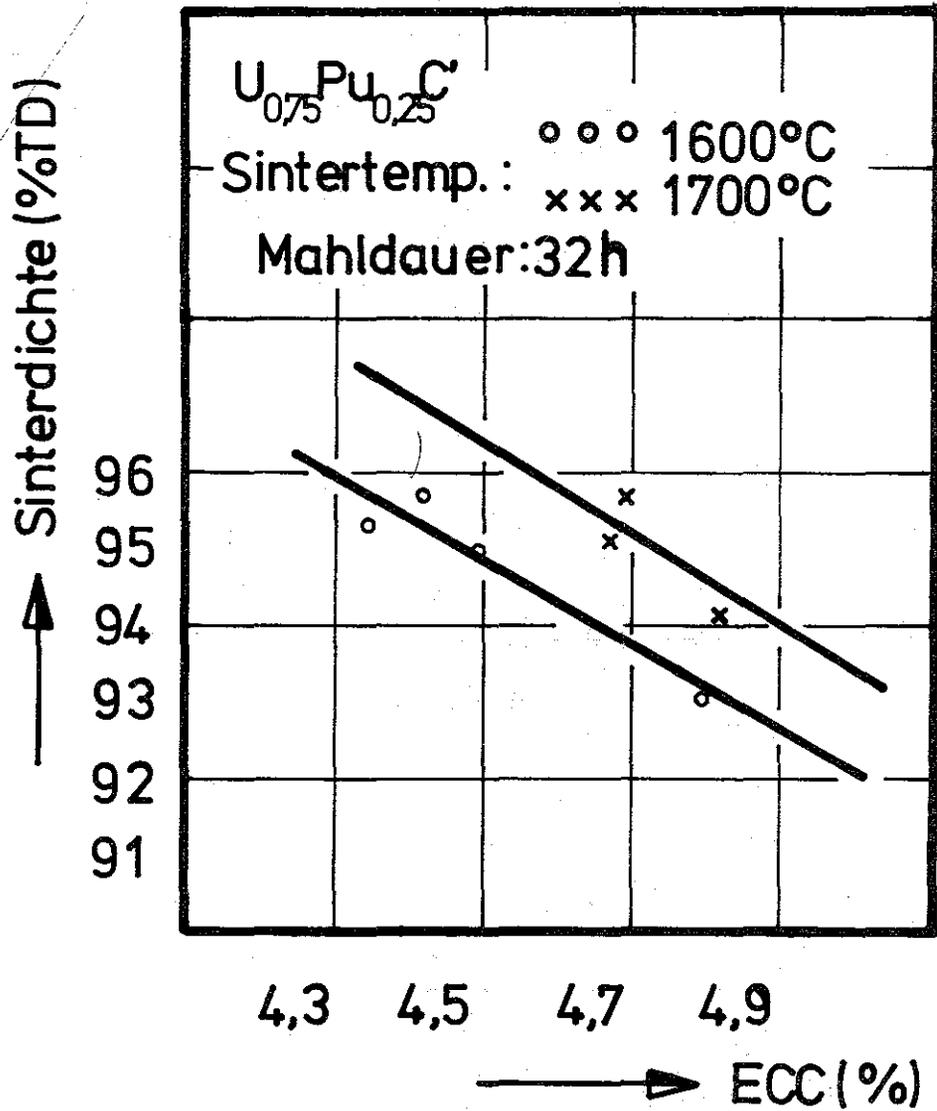
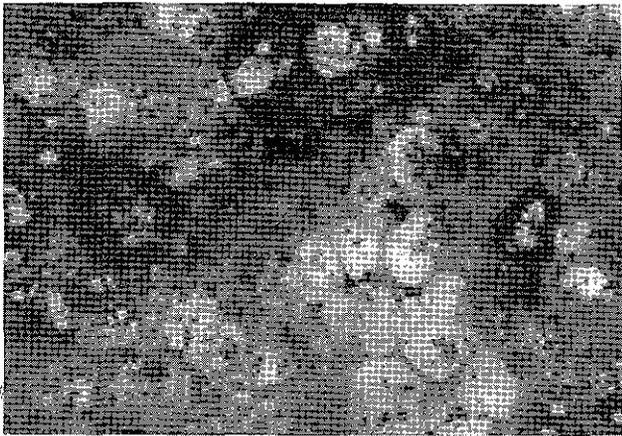
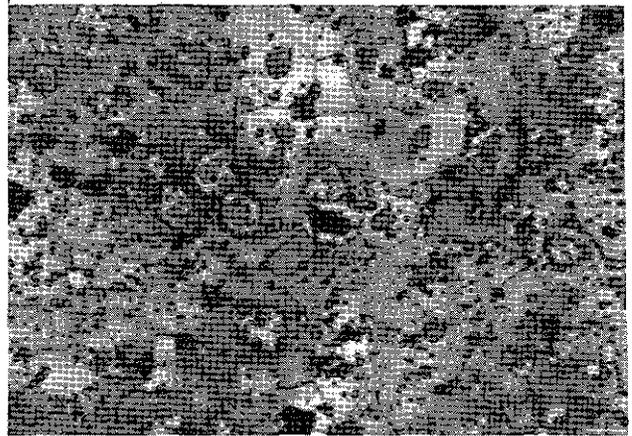


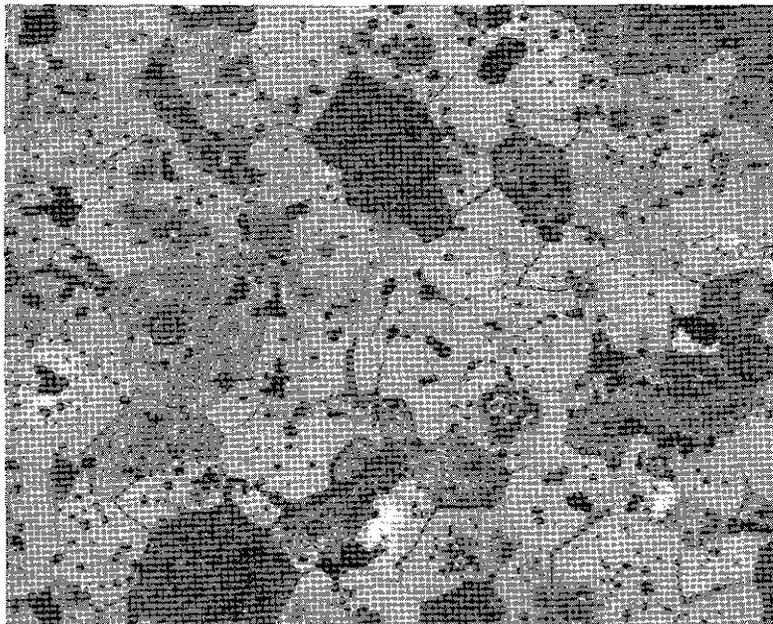
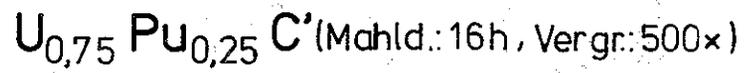
Abb. 16 : Abnahme der Sinterdichte mit steigendem ECC-Gehalt bei Mischkarbidproben



Dichte: 90%TD, Sintertemp.:1500°C



Dichte: 91%TD, Sintertemp.:1600°C



Dichte:92%TD, Sintertemp.:1700°C

Abb. 17-19 : Gefügebilder von Mischkarbidtabletten bei verschiedenen Sintertemperaturen

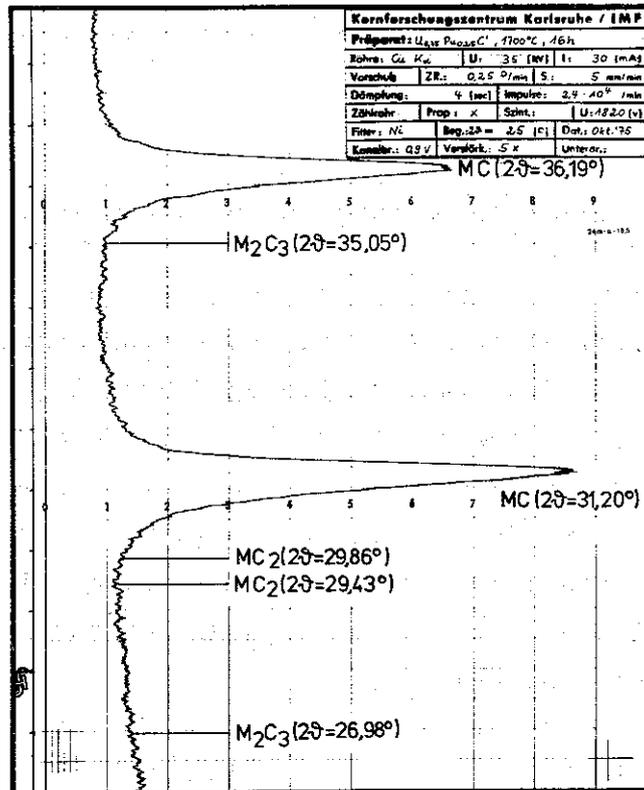
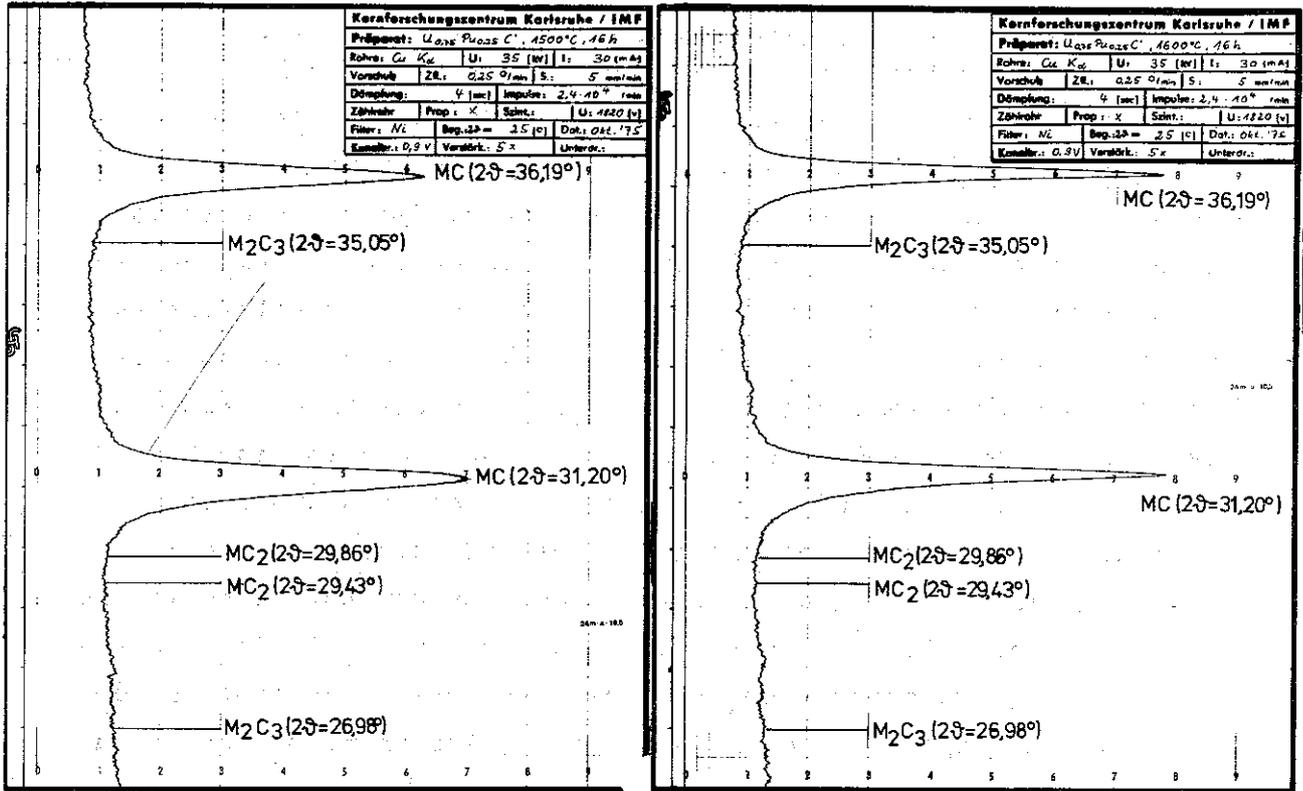


Abb. 20-22 : Diffraktometer-Diagramme von Mischkarbidtabletten bei verschiedenen Sintertemperaturen

5. Versuche zur Optimalisierung der Plutoniumverluste

Während die Urankarbid-Herstellung durch technologische Schwierigkeiten bzgl. der Gewinnung möglichst phasenreiner Produkte gekennzeichnet ist, treten bei der Mischkarbid-Herstellung zusätzliche Probleme durch die peritektische Zersetzung des Plutoniumkarbids auf. Die Auswirkungen auf die Herstellung spezifizierten Karbidbrennstoffs sind vielfältig. Z.B. ändert sich das spezifizierte Pu/U+Pu-Verhältnis und auch die stöchiometrische Zusammensetzung während des Herstellungsverfahrens. Daher ist zur Karbidherstellung eine genaue Kenntnis der überdies anlagen-bezogenen Plutoniumverlusten notwendig. Für die industrielle Produktion des Mischkarbid-Brennstoffs treten noch außerdem noch ökonomische und sicherheits-technische Fragen auf. Das bei der Produktion als Plutoniumverlust auftretende spaltbare Material verbleibt in der Herstellungslinie und sammelt sich einerseits in meist schwer zugänglichen Anlagenbereichen an; andererseits verteuern diese in den Herstellungsprozess nicht rückführbare Plutoniummengen, die bei dem heute angewendeten Verfahren etwa 1,5-2 Gew.% betragen, die Herstellungskosten.

5.1. Die peritektische Zersetzung des Plutoniumkarbids

Durch die peritektische Zersetzung des Plutoniumkarbids tritt neben einem Gewichtsverlust auch eine Kohlenstoffanreicherung der Proben ein, die zur Sesquikarbidbildung führt /14, 15/. An reinem Plutoniumkarbid sind bereits ab 1300°C erhebliche Gewichtsverluste zu beobachten, während bei urankarbidhaltigen Proben oberhalb 30 mol% Urankarbid in fester Lösung die peritektische Zersetzung des Plutoniumkarbids deutlich herabgesetzt wird (siehe Abb. 23), /16/. Quantitative Untersuchungen ergaben für den Plutonium-Dampfdruck (siehe Abb. 24), /17/ :

an reinem PuC : $\log P_{\text{Pu}} = 4,686 - 18091/T$ (atm) (1761-1907 K);

an $\text{U}_{0,85}\text{Pu}_{0,15}\text{C}$: $\log P_{\text{Pu}} = 5,47 - 23000/T$ (atm) (1700-2000 K).

Daneben spielt bei der peritektischen Zersetzung des Plutoniumkarbids das Verhältnis der Chargengröße zum Rezipientenvolumen eine wesentliche Rolle.

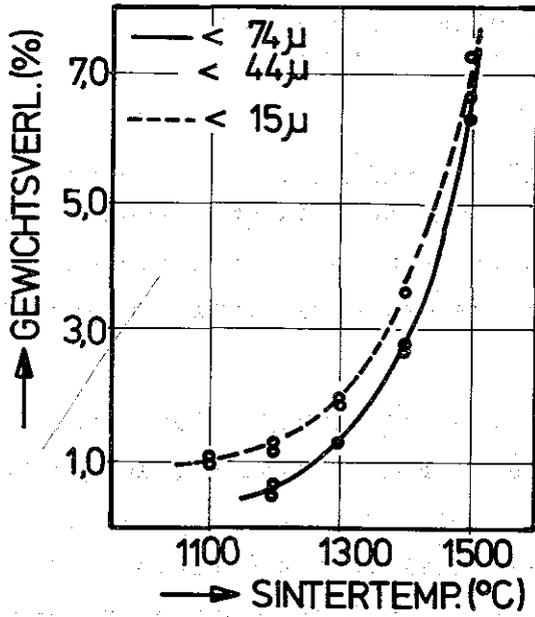


Abb. 23 :
Materialverluste von
Plutoniumkarbid in Abhän-
gigkeit von der Sinter-
temperatur (Lit.)

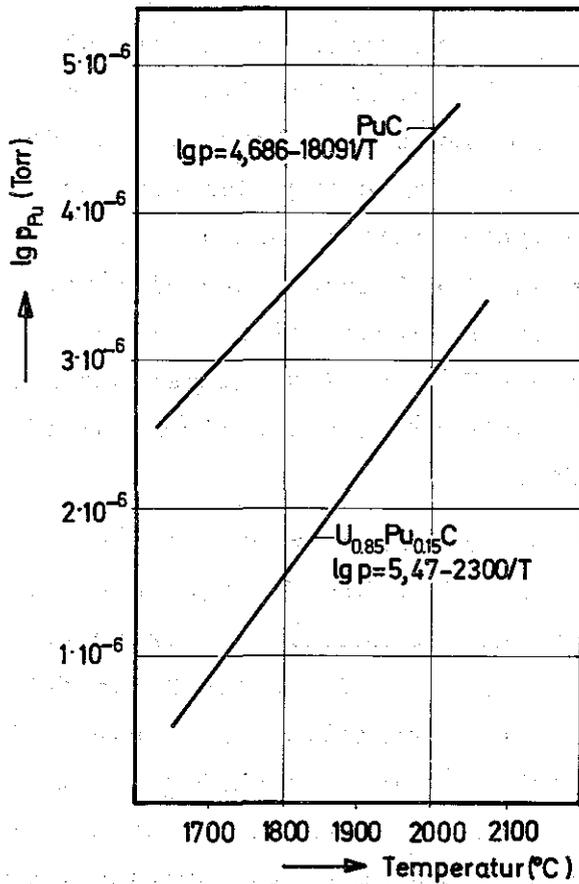


Abb. 24 :
Dampfdruck-Diagramm von
reinem Plutoniumkarbid
und Mischkarbid (Lit.)

5.2. Plutoniumverluste bei der karbothermischen Reduktion und beim Sintern

Beobachtungen bei der karbothermischen Reduktion

Die Versuche zur karbothermischen Reduktion sind entsprechend der Abbildung 6 bei einer maximalen Temperatur von 1450°C durchgeführt worden. Die Mahldauer der hierzu verwendeten Pulvermischungen lag bei etwa 16 Std.

Der bei der karbothermischen Reduktion auftretende Plutoniumverlust hängt deutlich vom vorgegebenen Urankarbid-Anteil ab (siehe Abb. 25). Bei einem Materialeinsatz von 240 g der Ausgangsmischung ändert sich der vorgegebene (spezifizierte) Plutoniumgehalt bereits bei einem Anteil von 20 Gew.% Urankarbid nicht mehr merklich, während bei 5-10 Gew.% Urankarbid der Wert für $\Delta(\text{Pu}/\text{U}+\text{Pu})$ noch etwa 1 Gew.% beträgt.

Beobachtungen beim Sintern

Während die erreichbare Verdichtung der Sinterkörper im wesentlichen von der Mahldauer abhängt, ist ein deutlicher Einfluß des Urankarbid-Gehalts der Proben auf den Gewichtsverlust während des Sinterns zu beobachten (siehe Abb. 26). Ein steigender Urankarbid-Gehalt vermindert den Gewichtsverlust erheblich; bei den plutoniumreichen Proben wirkt sich außerdem eine Erhöhung der Sintertemperatur sehr stark aus. Bei der üblichen Brennstoffzusammensetzung mit etwa 75 Gew.% Urankarbid beträgt der Gewichtsverlust nur noch etwa 0,5 Gew.% bei 1600°C Sintertemperatur und einem Materialeinsatz von etwa 60 g Mischkarbid.

Im weiteren ergibt sich ein Einfluß der Mahldauer auf den Gewichtsverlust beim Sintern (siehe Abb. 27). Die Verlängerung der Mahldauer bedingt eine Verminderung der Verluste. Als Erklärung hierfür mag folgendes angeführt werden: Je kleiner die Korngröße des eingesetzten Karbidpulvers ist, umso schneller wird schon bei niederen Sintertemperaturen eine vollständige Mischkristallbildung erreicht. Intensives Mahlen bedingt eine Erhöhung der Sinteraktivität des Pulvers, was zu einer Verstärkung des Kornwachstums beim Sintern führt. Beide Vorgänge vermindern die Materialverluste.

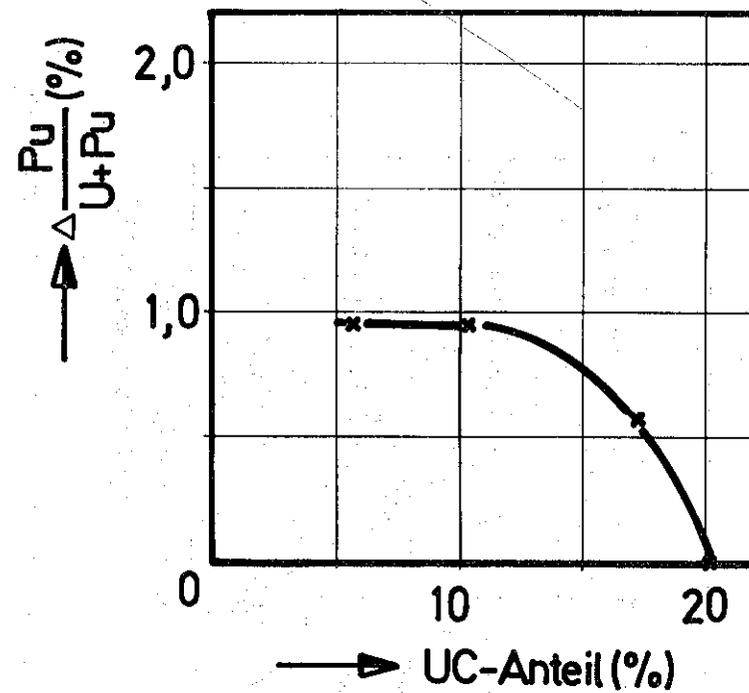
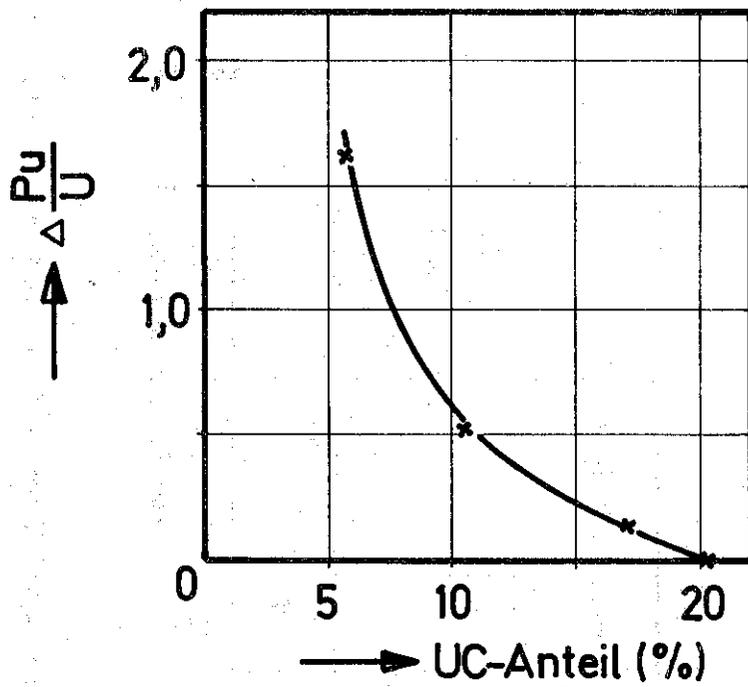


Abb. 25 : $\Delta(Pu/U+Pu)$ -Werte in Abhängigkeit vom Urankarbidgehalt bei der karbothermischen Reduktion

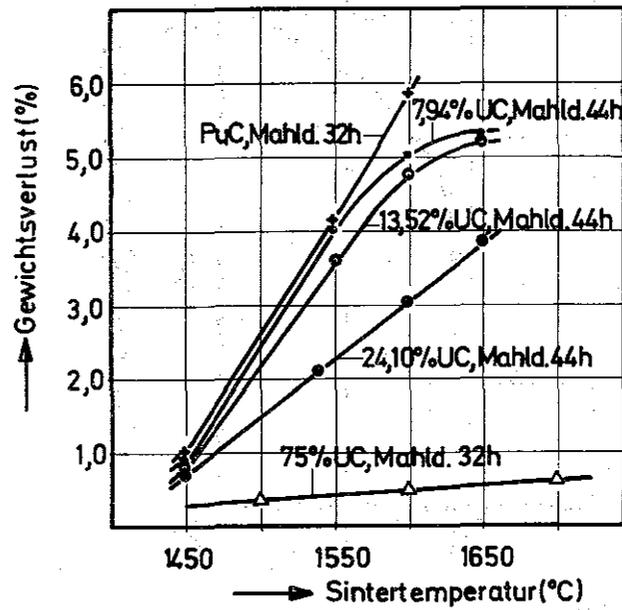


Abb. 26 : Materialverluste verschiedener Karbidproben in Abhängigkeit von der Sintertemperatur

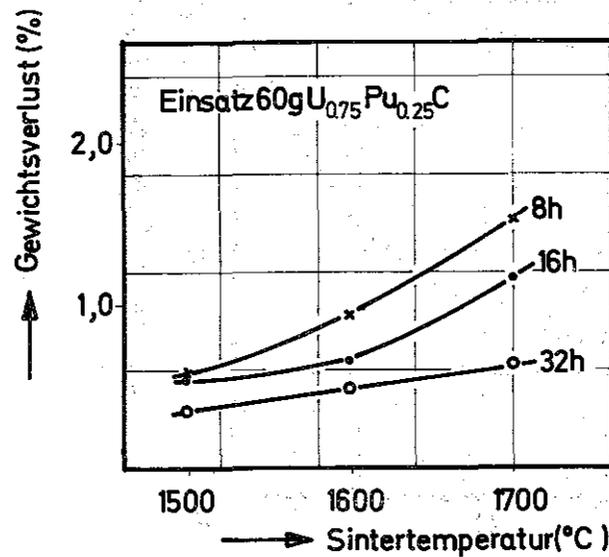


Abb. 27 : Einfluß der Mahldauer auf den Materialverlust in Abhängigkeit von der Sintertemperatur

5.3. Eine weitere Möglichkeit zur Verminderung der Plutoniumverluste

Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung der Materialverluste ergibt sich bei der karbothermischen Reduktion durch quantitative Erfassung des Kohlenmonoxid-Gehalts am Ausgang des Reaktionsofens. Die Beobachtung des Druckabfalls während der Restreaktion ist zu ungenau, um eine quantitative Aussage über das Ende der Reaktion herbeizuführen. Wird hingegen der Kohlenmonoxid-Gehalt gemessen, so kann die Reaktionsdauer festgelegt werden. Eine elektronische Ausgabe der Kohlenmonoxid-Analyse könnte nach dem Abklingen der Hauptreaktion zur Steuerung des Temperatur-Zeit-Verlaufs der karbothermischen Reduktion herangezogen werden (siehe Abb. 6). Hierdurch würden unnötig hohe Temperaturen vermieden und die Reaktionsdauer definiert beschränkt werden können. Die prozessgesteuerte karbothermische Reduktion würde somit zu einer weiteren Verminderung der Materialverluste und einer Automatisierung dieses Verfahrensschrittes führen.

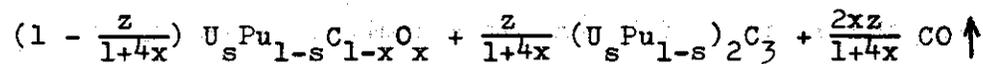
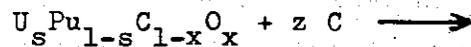
6. Beobachtungen zur Stöchiometrie des Mischkarbids

6.1. Theoretische Überlegungen zur Stöchiometrie

Das reine Plutoniumkarbid ist unterstöchiometrisch, PuC_{1-x} (siehe Abb. 28), /18/. Dabei beträgt der Kohlenstoffgehalt bei Temperaturen unterhalb 575°C an der oberen Phasengrenze 48 At% und an der unteren Phasengrenze 45 At% /19/. Wird stöchiometrisches Plutoniumkarbid aus Plutoniumoxid hergestellt, so verbleibt ein Rest an Sauerstoff, der zusammen mit dem Kohlenstoffgehalt eine stöchiometrische Verbindung, $\text{PuC}_{1-x}\text{O}_x$, ergibt; dieses sollte auch für das stöchiometrische Mischkarbid, $\text{U}_s\text{Pu}_{1-s}\text{C}_{1-x}\text{O}_x$, gelten /20, 21/.

Hieraus ergeben sich Grenzwerte für den Nichtmetallgehalt des Karbids, die bei der karbothermischen Reduktion nicht unterschritten werden können; denn bei der Reduktion sollte keine Defektgitterstruktur gebildet werden. An der oberen Phasengrenze enthält somit das stöchiometrische Karbid mit 4,60 Gew.% Kohlenstoff etwa 2550 ppm Sauerstoff und an der unteren Phasengrenze mit 4,31 Gew.% Kohlenstoff etwa 6390 ppm Sauerstoff (siehe Abb. 29). Dabei beträgt der Wert x an der oberen Phasengrenze 0,04 und 0,10 an der unteren Phasengrenze.

Das "überstöchiometrische" Mischkarbid, $(U,Pu)C'_{1+z}$, enthält einen Kohlenstoffüberschuß, der mit dem stöchiometrischen Karbid als zweite Phase das Seaquikarbid, $(U,Pu)_2C_3$, bildet. Mit z als Variable ergeben sich somit aus



Grenzwerte für den Sesquikarbid-, Kohlenstoff und Sauerstoffgehalt für das "überstöchiometrische" Mischkarbid (siehe Abb. 29 und 30).

6.2. Beobachtungen am stöchiometrischen Mischkarbid

Im Anschluß an die karbothermische Reduktion, die bei maximal 1450°C durchgeführt wurde, sind an verschiedenen Mischkarbidproben die in der Tabelle 2 wiedergegebenen Werte für die Nichtmetallanteile analytisch bestimmt worden.

Hiernach steigt der Sauerstoffgehalt des Mischkarbids mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt an, jedoch nicht in dem Maße wie es sich aus den theoretischen Überlegungen ergibt. (siehe Abb. 31). Innerhalb gewisser Grenzen, die sich aus den vorliegenden Versuchen nicht bestimmen lassen, entsteht auch bei der karbothermischen Reduktion eine Defektgitterstruktur des Karbids.

Tabelle 2 Nichtmetallgehalte stöchiometrischer
Mischkarbidproben

C Gew.%	O ppm	N ppm	ECC Gew.%	At% N.M.	x
$U_{0,2}Pu_{0,8}C_{1-x}O_x$ (nach der karbotherm. Redukt.)					
4,59	2668	20	4,79	49,78	0,040
4,56	2682	40	4,76	50,03	0,046
4,43	3851	43	4,72	50,25	0,073
4,35	3457	21	4,61	49,40	0,090
$U_{0,75}Pu_{0,25}C_{1-x}O_x$ (gesinterte Proben)					
4,54	2861	56	4,75	49,90	0,052
4,54	2722	61	4,74	49,85	0,052
4,44	3568	60	4,72	49,57	0,073
4,42	3292	246	4,69	49,54	0,077
4,40	2818	35	4,61	49,07	0,081
4,38	1763	13	4,51	48,48	0,085
4,31	3051	16	4,54	48,56	0,100

6.3. Beobachtungen am "überstöchiometrischen Karbid"

Im Anschluß an die karbothermische Reduktion wurde plutoniumreiches Mischkarbid, $U_{0,2}Pu_{0,8}C'$, zusammen mit Urankarbid 8, 16 bzw. 32 Std. gemahlen, sodaß eine Brennstoffmischung mit 24 Gew.% Plutonium für Sinterversuche an "überstöchiometrischem" Mischkarbid zur Verfügung stand. In der Tabelle 3 sind die analytisch bestimmten Nichtmetallgehalte zusammengestellt.

Während die Sinterdichten sowohl mit der Sintertemperatur wie mit der Mahldauer stetig zunehmen, ist ein ähnlich eindeutiger Zusammenhang bei den Nichtmetallgehalten nicht zu beobachten. Trotz starker Streuungen läßt sich jedoch ein gewisser Trend erkennen,

wonach unabhängig von der Mahldauer die Kohlenstoff- und Sauerstoffanteile und damit auch die ECC-Gehalte mit steigender Sintertemperatur stetig abnehmen (siehe Abb. 32). Trägt man unabhängig von der Mahldauer und der Sintertemperatur die gemessenen Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalte gegen die ECC-Werte auf, so ergibt sich ein eindeutiger Zusammenhang, wonach mit abnehmenden ECC-Werten sowohl die Kohlenstoff- als auch die Sauerstoffgehalte abnehmen (siehe Abb. 33). Aus der Steigung der Geraden ergibt sich ein C/O-Verhältnis von $\Delta C / \Delta O = 0,4$. Dieses entspricht etwa dem C/O-Molgewichtsverhältnis in CO_2 von 0,375. Zusammen mit dem in der Abbildung 32 wiedergegebenen Trend, kann hieraus geschlossen werden, daß mit steigender Sintertemperatur und damit auch längerer Glühbehandlung Sauerstoffverunreinigungen an der Oberfläche der Karbidpulver durch CO_2 -Bildung abgebaut werden. Solche Verunreinigungen an der Oberfläche der Pulverteilchen sind durch die Handhabung der Pulver in der Inertgaslinie nicht vollständig auszuschließen.

Tabelle 3 Nichtmetallgehalte "überstöchiometrischer"

$U_{0,75}Pu_{0,25}C'$ -Proben

Sintertemp. °C	Mahldauer Std.	C Gew. %	O ppm	N ppm	ECC Gew. %
1500	8	4,78	2677	11	5,08
	16	4,83	1830	13	4,97
	32	4,87	2820	30	5,08
1600	8	4,78	2950	8	5,08
	16	4,75	2490	25	4,94
	32	4,78	870	4	4,85
1700	8	4,80	1508	12	4,91
	16	4,78	901	3	4,85
	32	4,76	1408	3	4,87

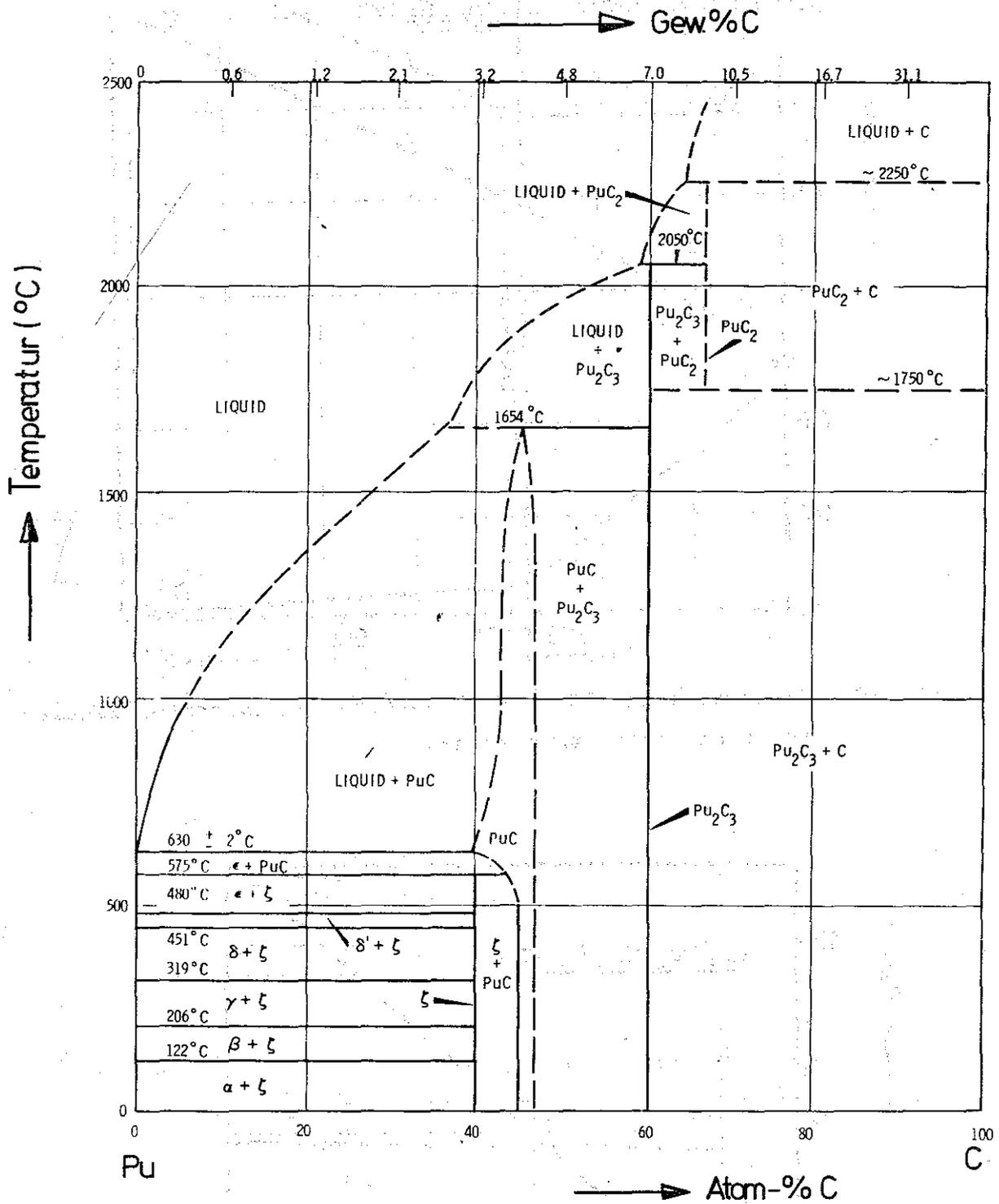


Abb. 28 : Das binäre Phasendiagramm des Plutoniumkarbids (Lit.)

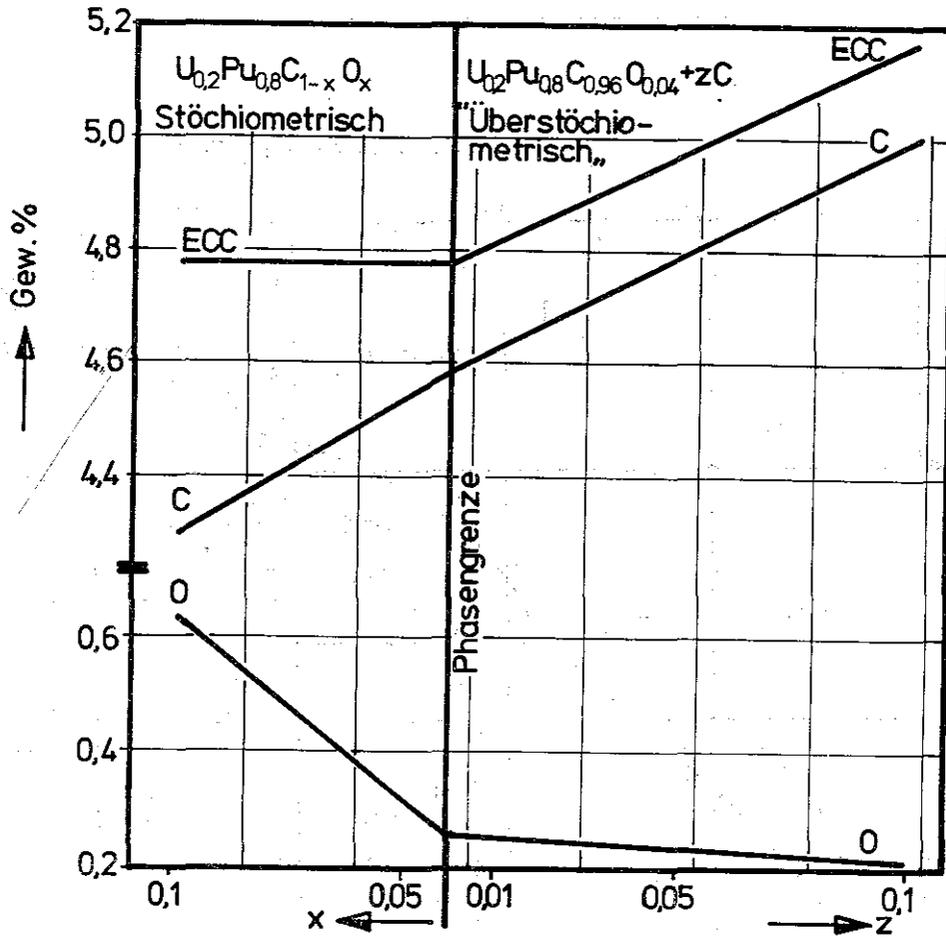


Abb. 29 : Grenzwerte für ECC-, Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalte im Mischkarbid (theoretisch)

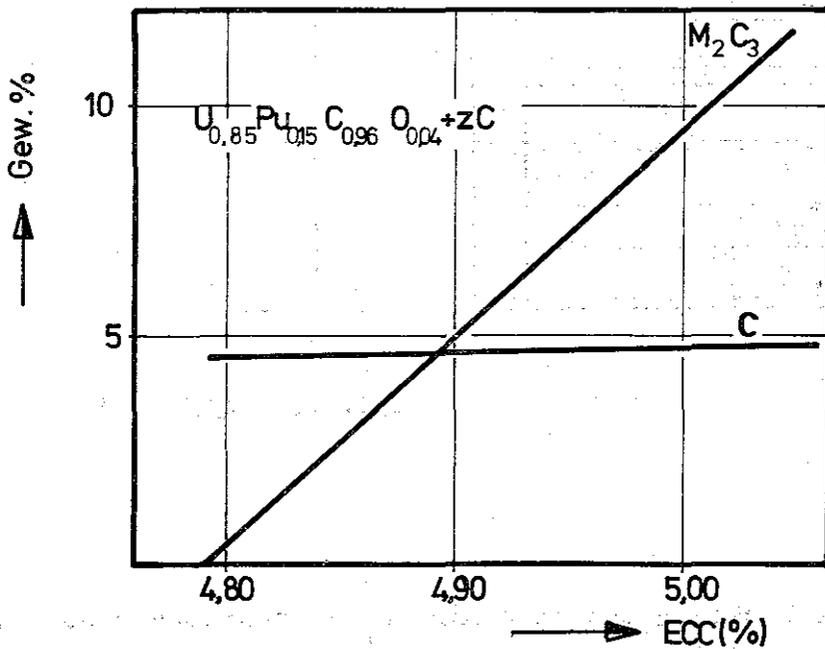


Abb. 30 : Grenzwerte für Sesquikarbid- und Kohlenstoffgehalte im Mischkarbid (theoretisch)

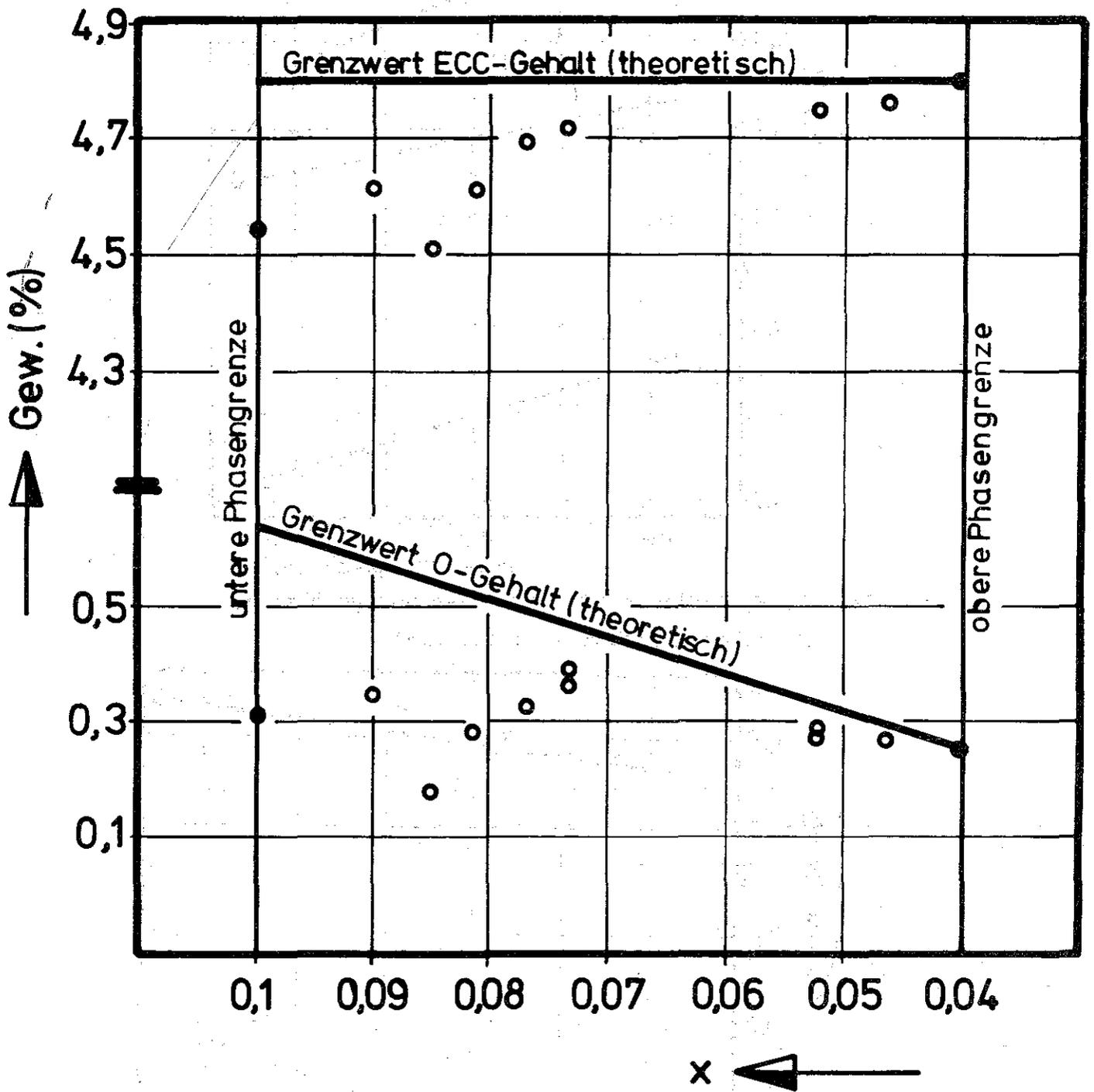


Abb. 31 : ECC- und Sauerstoffgehalte verschiedener stöchiometrischer Mischkarbidproben

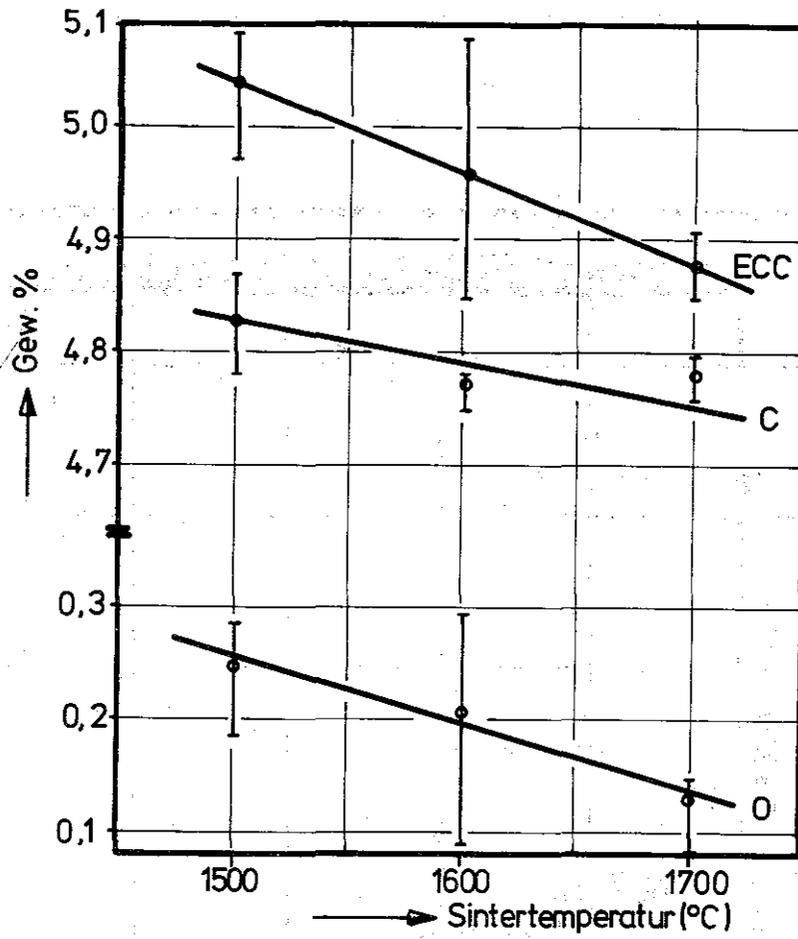


Abb. 32 : ECC-, Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalte in Mischkarbidproben nach dem Sintern

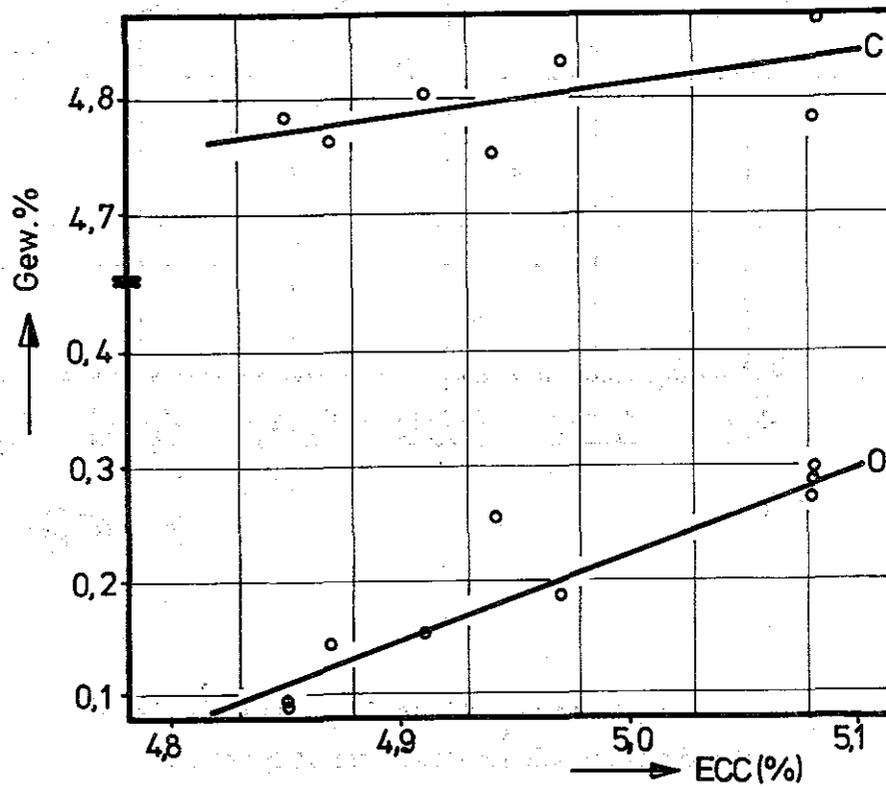


Abb. 33 : Änderung der Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalte in Mischkarbidproben nach dem Sintern

7. Herstellung von Mischkarbidproben

aus oxidischem Sinterschrott

Zur sinnvollen Weiterverwendung des oxidischen Sinterschrotts (gesinterte Oxidtabletten, Pulverreste, ...) bietet sich im Labormaßstab die Umwandlung des Oxids in Karbid an. Dieses ist nach dem Verfahren der Vollsynthese (siehe Kap. 2) prinzipiell möglich, nur wird bei dem beschriebenen Verfahren von frisch hergestelltem Urandioxid- bzw. Plutoniumdioxid-Pulver ausgegangen. Es ist demnach bei Verwendung von oxidischem Sinterschrott als Ausgangsmaterial anzunehmen, daß die karbothermische Reduktion langsamer abläuft als bei frisch hergestelltem Pulver. Eine Reaktivierung des geglühten Oxids ist daher unbedingt notwendig und kann durch längeres Mahlen des Sinterschrotts erreicht werden. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich dadurch, daß die Stöchiometrie der oxidischen Ausgangskomponenten nicht einzeln bestimmt werden kann; überdies ist der Mischkristallanteil vorher nicht bekannt. Dies bedingt, daß die Kohlenstoffeinwaage zum Oxid in einem mindestens zweistufigen Iterationsverfahren ermittelt werden muß.

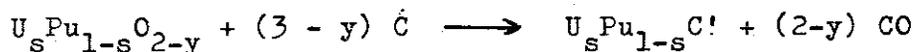
7.1. Verfahren zur Herstellung von Mischkarbidproben

Vorbereitend zur karbothermischen Reduktion wird der oxidische Sinterschrott zunächst 24 std. gemahlen und danach das Pu/U+Pu-Verhältnis und die integrale Stöchiometrie des Metalloxids analytisch bestimmt. Ausgehend von der Annahme, daß die oxidischen Bestandteile als Mischkristall vorliegen, wird nach dem folgenden Bruttoumsatz die Kohlenstoffeinwaage berechnet und zusammen mit dem Oxid 8 Std. in einer Planetenmühle dem Misch-Mahlprozess unterworfen.

Bei stöchiometrischem Sinterschrott:



Bei überstöchiometrischem Sinterschrott:



Aus den Analysenwerten (ECC-Gehalt) nach der karbothermischen Reduktion erhält man zunächst einen Wert z für das tatsächlich gewonnene Karbid, $U_{s-1}Pu_{1-s}C_{1+z}$, und damit aus einem verbesserten Formelansatz eine günstigere Kohlenstoffeinwaage. Dieser Iterationsschritt muß notfalls in einem weiteren Vorversuch wiederholt werden.

7.2. Beobachtungen zur Herstellung von Mischkarbidproben

Als Ausgangsmaterial sind gesinterte Oxidtabletten verwendet worden, die chargenweise zunächst 8, 24 und 56 Std. und danach weitere 8 Std. zusammen mit Kohlenstoff gemahlen worden sind. Die nach der karbothermischen Reduktion analytisch bestimmten Sauerstoffgehalte sind sowohl für das insgesamt 16 Std. als auch 64 Std. gemahlene Oxid deutlich höher als für das 32 Std. gemahlene Pulver (siehe Tabelle 4). Während das kurz gemahlene Oxid wahrscheinlich nicht vollständig ausreagiert ist, neigt das sehr lang gemahlene Pulver durch seine extrem große Oberfläche wiederum zur Sauerstoffaufnahme aus den Verunreinigungen der Inertgasatmosphäre; hier ist dementsprechend der Kohlenstoffgehalt am niedrigsten. Alle drei Proben sind deutlich "überstöchiometrisch".

Tabelle 4 Nichtmetallgehalte nach der karbothermischen Reduktion von $U_{0,75}Pu_{0,25}C'$ -Proben

C Gew.%	O ppm	N ppm	ECC Gew.%	Oxid-Mahld. Std.
4,82	4100	5	5,15	16
4,80	2200	10	4,97	32
4,76	3570	20	5,03	64

Nach der karbothermischen Reduktion sind die einzelnen Karbidchargen weitere 32 bzw. 64 Std. gemahlen und bei 1600 bzw. 1700°C gesintert worden. Während des Sinterns sind insbesondere bei den langzeit-gemahlene Pulvern Nachreaktionen aufgetreten, wodurch die Brennstofftabletten im Mittel nur bis zu 91,5 %TD verdichtet werden konnten und zum Teil Risse aufwiesen. Die Enddichte der 32 Std. gemahlene Karbidpulver betrug hingegen im Mittel 95,5 %TD. Überdies nimmt die Dichte der Karbidtabletten mit der Mahldauer des oxidischen Ausgangsmaterials zu (siehe Abb. 34); dieses ist im Zusammenhang mit einer begünstigten Mischkristallbildung des Karbids bei längerer Mahldauer des Oxids zu erklären.

Durch Nachreaktionen während des Sinterns können die Kohlenstoffgehalte der Karbidpulver (nach der karbothermischen Reduktion) deutlich reduziert werden (siehe Tabelle 5). Die ursprünglichen Sauerstoffgehalte ändern sich hingegen unregelmäßig, da die gemahlene Karbidpulver sehr leicht aus den Verunreinigungen der Inertgasatmosphäre Sauerstoff aufnehmen.

In den Abbildungen 35-36 sind typische Gefügebilder wiedergegeben.

Tabelle 5 Änderungen der Nichtmetallgehalte durch Nachreaktionen beim Sintern

von U_{0,75}Pu_{0,25}C'-Proben

Nach der Reduktion				Nach dem Sintern				Mahld. Oxid Std.	C Gew.%	ECC Gew.%
C Gew.%	O ppm	N ppm	ECC Gew.%	C Gew.%	O ppm	N ppm	ECC Gew.%			
4,82	4100	5	5,15	4,38	2800	31	4,59	16	-0,44	-0,56
4,80	2200	10	4,97	4,49	3039	177	4,74	32	-0,31	-0,23
4,76	3570	20	5,03	4,45	2920	118	4,68	64	-0,31	-0,35

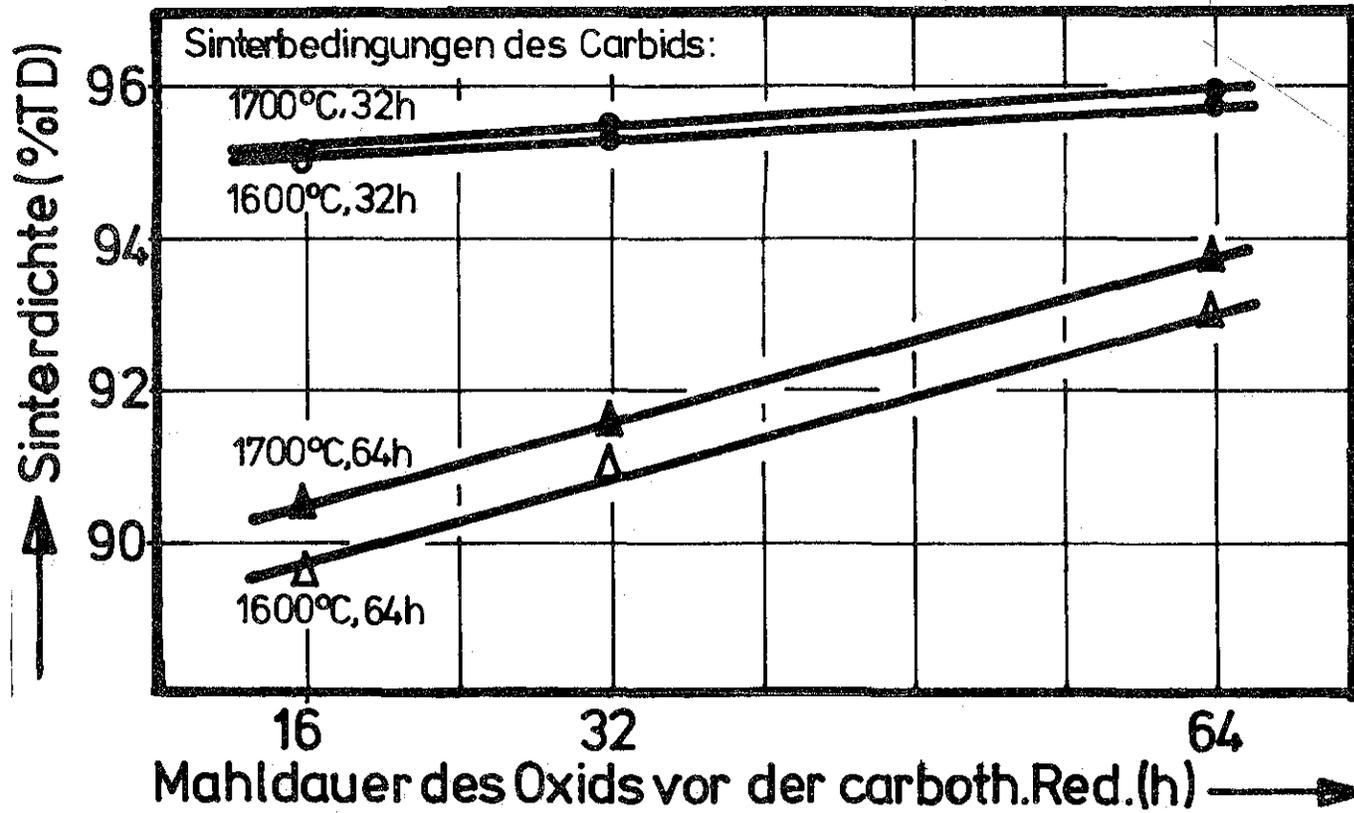
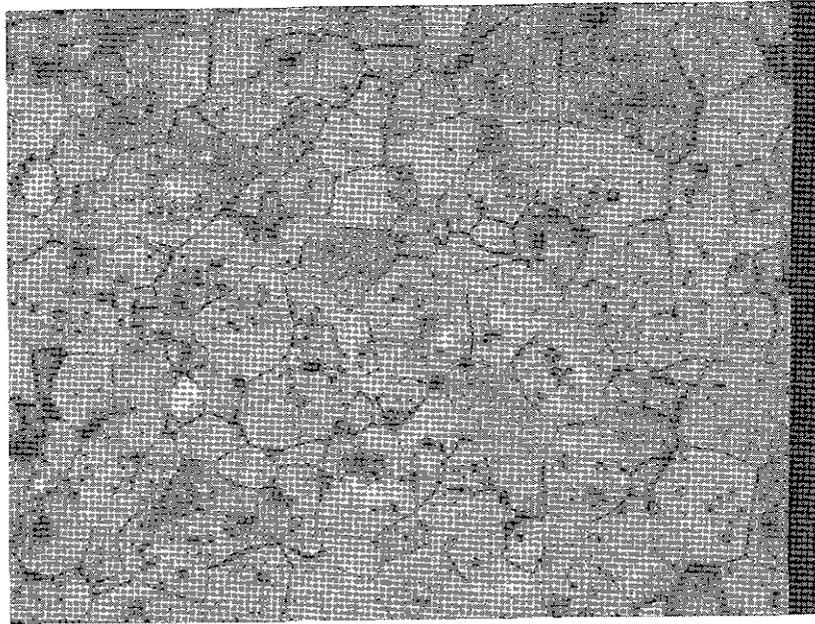
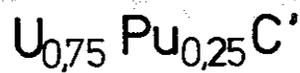
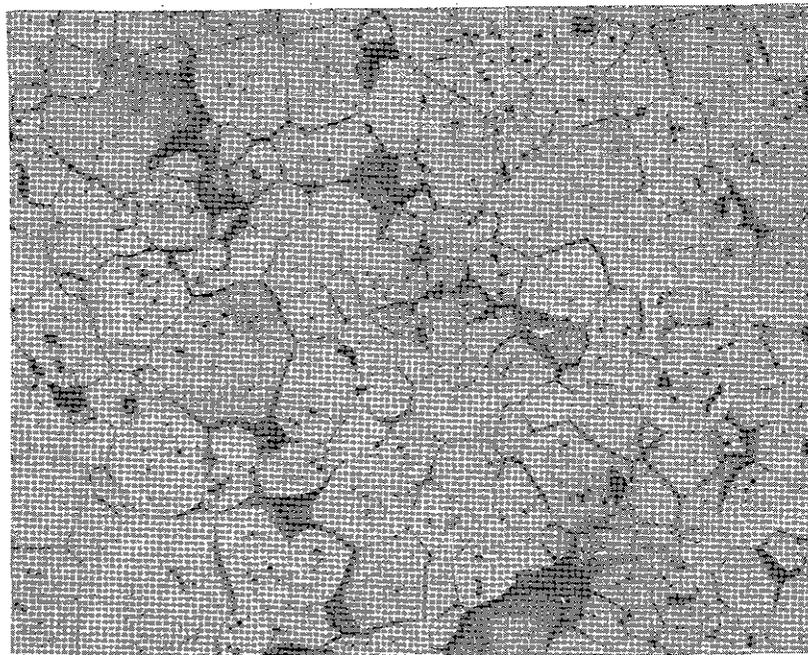


Abb. 34 : Dichtezunahme von Mischkarbidtabletten mit der Mahldauer des Oxids vor der karbothermischen Reduktion



Dichte: 96%TD, Mahld.: 32h, Sintertemp.: 1600°C



Dichte: 97%TD, Mahld.: 32h, Sintertemp.: 1700°C

Abb. 35-36 : Gefügebilder von Mischkarbidtabletten
(Ausgangsmaterial: oxidischer Sinterschrott)

8. Schlußbemerkungen

Die Herstellung des Mischkarbidbrennstoffs ist neben der Stöchiometriefrage durch zwei Problemkreise gekennzeichnet. Zum einen soll aus ökonomischen Erwägungen eine weitgehende Trennung der Uran- von den Plutoniumaktivitäten erreicht, zum anderen soll aus ökonomischen und sicherheits-technischen Erwägungen der Plutoniumverlust so gering wie möglich gehalten werden. Die weitgehende Trennung der Uran- von den Plutoniumaktivitäten wird durch die beschriebenen Verfahren erreicht. Die Verminderung der Plutoniumverluste ist nach den dargestellten Beobachtungen nur durch eine frühzeitige Mischkristallbildung möglich. Dieses kann durch Zugabe von Urankarbid bei der karbothermischen Reduktion erfolgen, wobei bereits 20 Gew.% Urankarbid den peritektischen Zerfall des Plutoniumkarbids unterdrücken, d.h. die Δ (Pu/U+Pu)-Werte sehr klein werden. Weiterhin können die Verluste durch intensives Mahlen der Ausgangsprodukte sowohl zur karbothermischen Reduktion als auch zum Sintern vermindert werden. Beim Sintern der Preßkörper werden hierdurch bei gleicher Temperatur höhere Dichten und geringere Materialverluste ermöglicht. An Hand der vorliegenden Ergebnisse scheint es möglich zu sein, bei entsprechendem Materialeinsatz den Gesamtverlust unter 1 Gew.% zu drücken. Möglichkeiten zur Prozesssteuerung der karbothermischen Reduktion könnten die Verluste wahrscheinlich noch weiter reduzieren.

Die Herstellung von Mischkarbid-Brennstoff definierter Stöchiometrie ist durch eine gezielte Kohlenstoffeinwaage grundsätzlich möglich. Hierbei ist es wichtig, daß nach der karbothermischen Reduktion bei der Handhabung der Karbidpulver die Verunreinigungen der Inertgasatmosphäre konstant und so gering wie möglich gehalten werden. Die durch Verunreinigungen der Inertgasatmosphäre bedingte Oberflächen-Oxidation der pyrophoren Karbidpulver führt zu Nachreaktionen während des Sinterns und damit zu schwer kontrollierbaren Änderungen der Stöchiometrie des Karbids. Der Restsauerstoffgehalt ist im stöchiometrischen Karbid im allgemeinen etwas höher als im "überstöchiometrischen" Karbid. Die analytisch bestimmten Sauerstoffgehalte bleiben beim stöchiometrischen Kar-

bid unter den theoretischen Grenzwerten, die einer stöchiometrischen Verbindung, $U_s Pu_{1-s} C_{1-x} O_x$, entsprechen. Mischkarbide mit unterstöchiometrischem Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffgehalt, die durch karbothermische Reduktion hergestellt worden sind, bilden entgegen den bisherigen Annahmen Defektgitterstrukturen.

Die Verwendung von oxidischem Sinterschrott zur Mischkarbid-Herstellung ist nach dem Verfahren der gemeinsamen karbothermischen Reduktion möglich. Hierbei ist es jedoch notwendig, an Hand von Vorversuchen in einem Iterationsverfahren die genaue Kohlenstoffeinwaage zu bestimmen, die zur Karbidherstellung definierter Stöchiometrie notwendig ist.

Für die Herstellung definierter Karbidbrennstoffe sind zusammenfassend die folgenden Erfahrungen zu beachten:

1. Das oxidische Ausgangsmaterial muß zusammen mit dem eingesetzten Kohlenstoff durch einen intensiven Misch-Mahlprozess aufbereitet werden, um eine vollständige Reduktion des Oxids zu erreichen und die Reaktionstemperatur möglichst niedrig zu halten.
2. Zur karbothermischen Reduktion sollte nach Möglichkeit kein reines Plutoniumoxid verwendet werden, damit die Plutoniumverluste klein gehalten werden können.
3. Durch intensives Mahlen der Karbidpulver sollte die Sinterfähigkeit soweit erhöht werden, daß als Sintertemperatur $1600^{\circ}C$ nicht überschritten werden. Höhere Sintertemperaturen bedingen deutliche Plutoniumverluste.
4. Die Chargengrößen sollten vor allem beim Sintern konstant gehalten werden. Wechselnde Materialmengen im Sinterofen bedingen unterschiedliche Plutoniumverluste und Stöchiometrieänderungen.
5. Die Verunreinigungen der Inertgasatmosphäre in der Herstellungslinie sollten so gering wie möglich und bei allen Verfahrensschritten mit Karbidpulvern reproduzierbar konstant gehalten werden. Eine Oberflächen-Oxidation der pyrophoren Karbidpulver bedingt Nachreaktionen beim Sintern und führt zu nicht vorherbestimmter Stöchiometrie und möglichen Inhomogenitäten der Porositätsstruktur in den Brennstofftabletten.

9. Literatur

- / 1/ G. Heusener, M. Schikorr, R. Schröder :
Reaktortagung, Nürnberg, 1975, Deutsches Atomforum e.V.,
Kerntechnische Ges. im Dt. Atomforum e.V.
- / 2/ L. Litz, A.B. Garrett, F.C. Croxton :
J. Am. Chem. Soc., 70 (1948) 1718
- / 3/ F. Brown, F.S. Dennard, P. Ellis, P.T. Good, R. Lapage :
in L.E. Russell et al (hrsg.), Carbides in Nuclear Energy,
Bd. 2, S. 692, Macmillan & Co. Ltd., London, 1964
- / 4/ O.L. Kruger :
J. Am. Ceram. Soc., 46 (1963) 80
- / 5/ A.E. Ogard, W.C. Pritchard, R.M. Douglass, J.A. Leary :
J. Inorg. Nucl. Chem., 24 (1962) 29
- / 6/ P. Himmelstein, B. Liebmann, L. Schäfer :
Ber. Dtsch. Keram. Ges., 40 (1963) 153
- / 7/ J.M. Horspool, J.A.S. Mowat, S. Pickles :
in L.E. Russell et al (Hrsg.), Carbides in Nuclear Energy,
Bd. 2, S. 572, Macmillan & Co. Ltd., London, 1964
- / 8/ R. Ainsley, B.R. Harder, M. Hodge, R.G. Sowden,
D.B. White, D.C. Wood :
Report AERE - R - 4327 (April 1963)
- / 9/ R.E. Skavdahl :
Trans. Am. Nucl. Soc., 6 (1963) 393
- / 10/ F. Anselin, G. Dean, R. Lorenzelli, R. Pascard :
in L.E. Russell et al (Hrsg.), Carbides in Nuclear Energy,
Bd. 1, S. 113, Macmillan & Co. Ltd., London, 1963
- / 11/ A. Krauth, N. Müller :
Reaktortagung, Bonn, 1971, Deutsches Atomforum e.V.,
Kerntechnische Ges. im Dt. Atomforum e.V.

- /12/ H. Wedemeyer :
OS 2 262 868 (4.7.1974)
Reaktortagung, Karlsruhe, 1973, Deutsches Atomforum e.V.,
Kerntechnische Ges. im Dt. Atomforum e.V.
- /13/ E. Günther :
GIT-Fachz.-Lab., 18 (1974) 700
KFK-Nachrichten (1974/4) 33
- /14/ P.E. Potter :
J. Nucl. Mater., 12 (1964) 345
- /15/ F. Anselin, R. Pascard :
Compt. Rend., 255 (1962) 698
- /16/ R.E. Skavdahl, T.D. Chikalla :
in O.J. Wick (Hrsg.), Plutonium Handbook, Bd. 1, S. 278,
Gordon & Breach Inc., New York, 1967
- /17/ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie,
Bd. 4, Transurane, Teil C, S. 206 und 217,
Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1972
- /18/ R.E. Skavdahl, T.D. Chikalla :
in O.J. Wick (Hrsg.), Plutonium Handbook, Bd. 1, S. 269,
Gordon & Breach Inc., New York, 1967
- /19/ R.E. Skavdahl, T.D. Chikalla :
in O.J. Wick (Hrsg.), Plutonium Handbook, Bd. 1, S. 270,
Gordon & Breach Inc., New York, 1967
- /20/ R.E. Skavdahl, T.D. Chikalla :
in O.J. Wick (Hrsg.), Plutonium Handbook, Bd. 1, S. 278,
Gordon & Breach Inc., New York, 1967
- /21/ N.H. Brett, E.A. Harper, H.J. Hedger, J.S. Pottinger :
in L.E. Russell et al (Hrsg.), Carbides in Nuclear Energy,
Bd. 1, S. 162, Macmillan & Co. Ltd., London 1963