

EUR 354.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT – EURATOM

**ENTWICKLUNG VON VERFAHREN
ZUR HERSTELLUNG VON URANKARBIDEN
SOWIE CERMETS AUF UC-BASIS**

HERSTELLUNG VON URAN-KARBID-BRENNSTOFFEN

von

P. HIMMELSTEIN, B. LIEBMANN

L. SCHÄFER

1963



**Abkommen über Zusammenarbeit Euratom - Vereinigte Staaten
EURAEK-BERICHT NR. 373 ABGEFASST VON DER
NUKLEAR-CHEMIE UND -METALLURGIE GMBH (NUKEM) WOLFGANG BEI HANAU
IM RAHMEN DES EURATOM-VERTRAGES NR. 012-60-5 RDD**

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist mit Unterstützung und Förderung der Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft (Euratom) im Rahmen des in dem Abkommen über Zusammenarbeit zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika vom 8. November 1958 festgelegten Gemeinsamen Programms ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Euratomkommission, die Regierung der Vereinigten Staaten, die United States Atomic Energy Commission, ihre Vertragspartner und alle in deren Namen handelnden Personen

- 1° — weder ausdrücklich noch stillschweigend eine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig, vollständig und nützlich sind oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gewerbliche Schutzrechte verletzt;
- 2° — keine Haftung im Falle der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument bekanntgegebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren oder für Schäden übernehmen, die infolge dieser Verwendung entstehen.

Dieser Bericht wird zum Preise von 40 bfrs. verkauft. Bestellungen sind zu richten an: PRESSES ACADEMIQUES EUROPEENNES - 98, chaussée de Charleroi, Brüssel 6.

Die Zahlung ist zu leisten durch Überweisung

- an die BANQUE DE LA SOCIETE GENERALE (Agence Ma Campagne) - Brüssel - Konto Nr. 964.558;
- an die BELGIAN AMERICAN BANK AND TRUST COMPANY - New York - Konto Nr. 121.86;
- an die LLOYDS BANK (Foreign) Ltd. - 10 Moorgate, London E.C. 2,

als Bezug ist anzugeben: „EUR 354.d - Entwicklung von Verfahren zur Herstellung von Urankarbiden sowie Cermets auf UC-Basis - Herstellung von Uran-Karbid-Brennstoffen.“

Gedruckt von Snoeck-Ducaju & Zoon, Gent.
Brüssel, September 1963.

EUR 354.d

ENTWICKLUNG VON VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON URAN-KARBIDEN SOWIE CERMETS AUF UC-BASIS - HERSTELLUNG VON URAN-KARBID-BRENNSTOFFEN

von P. HIMMELSTEIN, B. LIEBMANN, L. SCHÄFER

Europäische Atomgemeinschaft - EURATOM

Abkommen über Zusammenarbeit Euratom/Vereinigte Staaten

EURAEK-Bericht Nr. 373 abgefaßt von der Nuklear-Chemie und -Metallurgie GmbH (NUKEM), Wolfgang bei Hanau, im Rahmen des Euratom-Vertrages Nr. 012-60-5 RDD

Brüssel, September 1963 - 13 Seiten, 9 Abb.

Zur Darstellung des Urankarbid wurden Pulvermischungen aus Urandioxyd und Graphit zur Reaktion gebracht. Dabei wurde besonderer Wert auf die Gewinnung von stöchiometrischem UC mit einem Kohlenstoffgehalt von $4,8 \pm 0,1$ Gew. % gelegt. Diese Grenzen konnten eingehalten werden, wenn der überstöchiometrische Sauerstoffgehalt des Uranoxyds beim Einwiegen der Pulver

EUR 354.d

DEVELOPMENT OF A PROCESS FOR THE FABRICATION OF URANIUM CARBIDES AND UC-BASIS CERMETS - FABRICATION OF URANIUM-CARBIDE FUELS

by P. HIMMELSTEIN, B. LIEBMANN, L. SCHÄFER

European Atomic Energy Community - EURATOM

Euratom/United States Agreement for Cooperation

EURAEK Report No. 373 established by Nuklear-Chemie und -Metallurgie GmbH (NUKEM), Wolfgang bei Hanau (Germany), under the Euratom Contract No. 012-60-5 RDD

Brussels, September 1963 - pages 13, fig. 9

Uraniumdioxide-graphite mixtures were reacted in order to prepare uranium carbides. Special emphasis was put on obtaining stoichiometric uranium monocarbide with a carbon content of 4.8 ± 0.1 w/o. The carbon content of the carbides prepared could be kept within these limits if allowance was made for the excess oxygen by adding carbon to the dioxide according to the equation

EUR 354.d

DEVELOPMENT OF A PROCESS FOR THE FABRICATION OF URANIUM CARBIDES AND UC-BASIS CERMETS - FABRICATION OF URANIUM-CARBIDE FUELS

by P. HIMMELSTEIN, B. LIEBMANN, L. SCHÄFER

European Atomic Energy Community - EURATOM

Euratom/United States Agreement for Cooperation

EURAEK Report No. 373 established by Nuklear-Chemie und -Metallurgie GmbH (NUKEM), Wolfgang bei Hanau (Germany), under the Euratom Contract No. 012-60-5 RDD

Brussels, September 1963 - pages 13, fig. 9

Uraniumdioxide-graphite mixtures were reacted in order to prepare uranium carbides. Special emphasis was put on obtaining stoichiometric uranium monocarbide with a carbon content of 4.8 ± 0.1 w/o. The carbon content of the carbides prepared could be kept within these limits if allowance was made for the excess oxygen by adding carbon to the dioxide according to the equation

EUR 354.d

DEVELOPMENT OF A PROCESS FOR THE FABRICATION OF URANIUM CARBIDES AND UC-BASIS CERMETS - FABRICATION OF URANIUM-CARBIDE FUELS

by P. HIMMELSTEIN, B. LIEBMANN, L. SCHÄFER

European Atomic Energy Community - EURATOM

Euratom/United States Agreement for Cooperation

EURAEK Report No. 373 established by Nuklear-Chemie und -Metallurgie GmbH (NUKEM), Wolfgang bei Hanau (Germany), under the Euratom Contract No. 012-60-5 RDD

Brussels, September 1963 - pages 13, fig. 9

Uraniumdioxide-graphite mixtures were reacted in order to prepare uranium carbides. Special emphasis was put on obtaining stoichiometric uranium monocarbide with a carbon content of 4.8 ± 0.1 w/o. The carbon content of the carbides prepared could be kept within these limits if allowance was made for the excess oxygen by adding carbon to the dioxide according to the equation

für die Mischung gemäß der Reaktionsgleichung $UO_{2+x} + (3 + X) C \rightarrow UC + (2 + X) CO$ berücksichtigt wurde. Das Pulvergemisch wurde entweder im festen Zustand bei $1600^\circ C$ unter Vakuum oder durch Schmelzen im Lichtbogen unter Argon zu Urankarbid umgesetzt. Durch Reaktion im festen Zustand hergestellte Urankarbidtabletten hatten eine Dichte von 8 g/cm^3 (Theoretische Dichte $13,63 \text{ g/cm}^3$) und zeigten bei einwöchigem Stehen an Luft keine Gewichtszunahme.

Zum Schmelzen der Tabletten im Labormaßstab wurde ein kleiner, kontinuierlich arbeitender Lichtbogenschmelzofen gebaut, mit dem etwa 1 kg UC pro Stunde erschmolzen werden kann. Um größere Mengen schmelzen und gegossene Stäbe herstellen zu können, wurde mit dem Bau eines Skull-melting-Ofens begonnen.

Für die Verarbeitung durch Rundhämmern wurde erschmolzenes Urankarbid zu einem grobkörnigen Pulver zermahlen. Dieses Pulver wurde in V-Stahlrohre eingestampft und diese anschließend durch Rundhämmern um 50% im Querschnitt reduziert. Die Pulverdichte betrug nach dem Einstampfen $71,5\%$ der Theoretischen Dichte und erhöhte sich durch das Hämmern auf 90% Th.D.

$UO_{2+x} + (3 + x) C \rightarrow UC + (2 + x) CO$. The mixture of the powders was converted into uranium carbide either by a solid state reaction under vacuum at $1600^\circ C$ or by arc melting under argon. Uranium monocarbide pellets prepared by the solid state reaction had a density of 8 g/cm^3 (theoretical density 13.63 g/cm^3) and did not gain in weight after being exposed to the laboratory atmosphere for one week.

A small continuously working arc furnace was built in which melting of the prereacted pellets could be done on a laboratory scale. This furnace had a capacity of 1 kg/hour . The development of a skull-melting furnace for producing larger quantities of molten carbide and for casting carbide rods was started.

Uranium carbide powder to be used for swaging was prepared by crushing molten carbide. The densification of the powder occurred in stainless steel tubes first by tamping and then by swaging. The reduction in cross-section was 50% . A density of 71.5% of the theoretical density was obtained after tamping. This density could be increased to 90% by swaging.

$UO_{2+x} + (3 + x) C \rightarrow UC + (2 + x) CO$. The mixture of the powders was converted into uranium carbide either by a solid state reaction under vacuum at $1600^\circ C$ or by arc melting under argon. Uranium monocarbide pellets prepared by the solid state reaction had a density of 8 g/cm^3 (theoretical density 13.63 g/cm^3) and did not gain in weight after being exposed to the laboratory atmosphere for one week.

A small continuously working arc furnace was built in which melting of the prereacted pellets could be done on a laboratory scale. This furnace had a capacity of 1 kg/hour . The development of a skull-melting furnace for producing larger quantities of molten carbide and for casting carbide rods was started.

Uranium carbide powder to be used for swaging was prepared by crushing molten carbide. The densification of the powder occurred in stainless steel tubes first by tamping and then by swaging. The reduction in cross-section was 50% . A density of 71.5% of the theoretical density was obtained after tamping. This density could be increased to 90% by swaging.

$UO_{2+x} + (3 + x) C \rightarrow UC + (2 + x) CO$. The mixture of the powders was converted into uranium carbide either by a solid state reaction under vacuum at $1600^\circ C$ or by arc melting under argon. Uranium monocarbide pellets prepared by the solid state reaction had a density of 8 g/cm^3 (theoretical density 13.63 g/cm^3) and did not gain in weight after being exposed to the laboratory atmosphere for one week.

A small continuously working arc furnace was built in which melting of the prereacted pellets could be done on a laboratory scale. This furnace had a capacity of 1 kg/hour . The development of a skull-melting furnace for producing larger quantities of molten carbide and for casting carbide rods was started.

Uranium carbide powder to be used for swaging was prepared by crushing molten carbide. The densification of the powder occurred in stainless steel tubes first by tamping and then by swaging. The reduction in cross-section was 50% . A density of 71.5% of the theoretical density was obtained after tamping. This density could be increased to 90% by swaging.

EUR 354.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT – EURATOM

**ENTWICKLUNG VON VERFAHREN
ZUR HERSTELLUNG VON URANKARBIDEN
SOWIE CERMETS AUF UC-BASIS**

HERSTELLUNG VON URAN-KARBID-BRENNSTOFFEN

von

P. HIMMELSTEIN, B. LIEBMANN

L. SCHÄFER

1963



Abkommen über Zusammenarbeit Euratom - Vereinigte Staaten
EURAEC-BERICHT NR. 373 ABGEFASST VON DER
NUKLEAR-CHEMIE UND -METALLURGIE GMBH (NUKEM) WOLFGANG BEI HANAU
IM RAHMEN DES EURATOM-VERTRAGES NR. 012-60-5 RDD

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1 — EINLEITUNG	5
2 — DARSTELLUNG	6
2.1 — Stöchiometriefragen	6
2.2 — Darstellung im Lichtbogen	7
2.3 — Darstellung im Vakuum-Induktionsofen	10
3 — WEITERVERARBEITUNG ZUR HOCHDICHTEN FORM	12
3.1 — Skull-melting	12
3.2 — Kontinuierliches Lichtbogenschmelzen	12
3.3 — Rundhämmern	13

ABBILDUNGEN

	Seite
Abb. 1 — Schliffaufnahme von $UC_{0,5}$	7
Abb. 2 — Schliffaufnahme von $UC_{0,95}$	8
Abb. 3 — Schliffaufnahme von $UC_{1,0}$	8
Abb. 4 — Schliffaufnahme von $UC_{1,05}$	9
Abb. 5 — Vorrichtung zum kont. Reagieren und Schmelzen von UC	9
Abb. 6 — Aus UO_2 -C-Mischung gepresste Tabletten verschiedener Größe	10
Abb. 7 — Blick in den Reaktionsofen	11
Abb. 8 — Tabletten vor und nach der Reaktion	12
Abb. 9 — UC-Pulver verschiedener Korngröße	13

ENTWICKLUNG VON VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON URANKARBIDEN SOWIE CERMETS AUF UC-BASIS HERSTELLUNG VON URAN-KARBID-BRENNSTOFFEN

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Darstellung des Urankarbid wurden Pulvermischungen aus Urandioxyd und Graphit zur Reaktion gebracht. Dabei wurde besonderer Wert auf die Gewinnung von stöchiometrischem UC mit einem Kohlenstoffgehalt von $4,8 \pm 0,1$ Gew. % gelegt. Diese Grenzen konnten eingehalten werden, wenn der überstöchiometrische Sauerstoffgehalt des Uranoxyds beim Einwiegen der Pulver für die Mischung gemäß der Reaktionsgleichung $UO_{2+x} + (3+X) C \rightarrow UC + (2+X) CO$ berücksichtigt wurde. Das Pulvergemisch wurde entweder im festen Zustand bei $1600^\circ C$ unter Vakuum oder durch Schmelzen im Lichtbogen unter Argon zu Urankarbid umgesetzt. Durch Reaktion im festen Zustand hergestellte Urankarbidtabletten hatten eine Dichte von 8 g/cm^3 (Theoretische Dichte $13,63 \text{ g/cm}^3$) und zeigten bei einwöchigem Stehen an Luft keine Gewichtszunahme.

Zum Schmelzen der Tabletten im Labormaßstab wurde ein kleiner, kontinuierlich arbeitender Lichtbogenschmelzofen gebaut, mit dem etwa 1 kg UC pro Stunde erschmolzen werden kann. Um größere Mengen schmelzen und gegossene Stäbe herstellen zu können, wurde mit dem Bau eines Skull-melting-Ofens begonnen.

Für die Verarbeitung durch Rundhämmern wurde erschmolzenes Urankarbid zu einem grobkörnigen Pulver zermahlen. Dieses Pulver wurde in V-Stahlrohre eingestampft und diese anschließend durch Rundhämmern um 50% im Querschnitt reduziert. Die Pulverdichte betrug nach dem Einstampfen $71,5\%$ der Theoretischen Dichte und erhöhte sich durch das Hämmern auf 90% Th. D.

SUMMARY

Uraniumdioxide-graphite mixtures were reacted in order to prepare uranium carbides. Special emphasis was put on obtaining stoichiometric uranium monocarbide with a carbon content of $4.8 \pm 0.1 \text{ w/o}$. The carbon content of the carbides prepared could be kept within these limits if allowance was made for the excess oxygen by adding carbon to the dioxide according to the equation $UO_{2+x} + (3+x) C \rightarrow UC + (2+x) CO$. The mixture of the powders was converted into uranium carbide either by a solid state reaction under vacuum at $1600^\circ C$ or by arc melting under argon. Uranium monocarbide pellets prepared by the solid state reaction had a density of 8 g/cm^3 (theoretical density 13.63 g/cm^3) and did not gain in weight after being exposed to the laboratory atmosphere for one week.

A small continuously working arc furnace was built in which melting of the prereacted pellets could be done on a laboratory scale. This furnace had a capacity of 1 kg/hour . The development of a skull-melting furnace for producing larger quantities of molten carbide and for casting carbide rods was started.

Uranium carbide powder to be used for swaging was prepared by crushing molten carbide. The densification of the powder occurred in stainless steel tubes first by tamping and then by swaging. The reduction in cross section was 50% . A density of 71.5% of the theoretical density was obtained after tamping. This density could be increased to 90% by swaging.

1 — Einleitung

Zur technischen Darstellung von Urankarbid erscheinen drei Methoden besonders aussichtsreich:

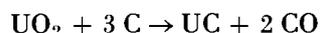
- a) Die Reaktion von Uranmetallpulver mit Kohlenstoff.
- b) Die Reaktion von Methan oder anderen Kohlenwasserstoffen mit Uranmetallpulver.
- c) Die Reaktion von Urandioxyd mit Kohlenstoff.

In unseren Arbeiten haben wir die zuletzt genannte Methode untersucht. Weiterhin wurde geprüft, welche Möglichkeiten es gibt, das bei der Reaktion entstehende Produkt in die für den Reaktoreinsatz erstrebenswerte hochdichte Form zu bringen.

2 — Darstellung

2.1 — Stöchiometriefragen

Das Uranmonokarbid stand bei uns im Mittelpunkt der Arbeiten. Seine Darstellung ist nach der folgenden Reaktionsgleichung möglich:



Stellt man sich die Aufgabe, ein UC mit einem hinreichend genau stöchiometrischen Kohlenstoffgehalt ($4,8 \pm 0,1$ Gew. % C) zu präparieren, dann besteht einerseits die Möglichkeit, von stöchiometrischem UO_2 auszugehen, was mit einem gewissen Aufwand verbunden ist. Andererseits kann man normales Dioxyd benutzen, wie es etwa aus Ammodiuranat durch Calcinieren bei 600°C und Reduzieren bei 700°C gewonnen wird. Dieses Dioxyd enthält Überschuß-Sauerstoff (O: U-Verhältnis = 2,04 - 2,06) und 0,2 % H_2O .

Es ist die Frage, ob der Überschuß-Sauerstoff vernachlässigt werden kann oder durch Einwaage von mehr als 3 Molen C auf 1 Mol Dioxyd berücksichtigt werden muß. Rechnerische Betrachtungen zeigen, daß Nichtberücksichtigung ein stark vom stöchiometrischen Wert abweichendes Karbid zur Folge haben würde. Der Wassergehalt des Oxyds spielt dagegen eine untergeordnete Rolle.

Um beide Wege zu erproben, schien es angebracht, die folgenden Experimente anzustellen (Dabei wurde immer Kropfmühl-Graphit mit einem Asche-Gehalt von 0,06 % verwendet):

a) Eine Methode zu suchen, bei der man ohne allzu großen Aufwand bei der Reaktion $\text{UO}_2 + 3 \text{C}$ vom stöchiometrischen UO_2 ausgehen kann.

b) Die Darstellung von stöchiometrischem UC aus nicht stöchiometrischem UO_2 zu versuchen, indem man den Sauerstoffgehalt durch Analyse bestimmt und den Kohlenstoff gemäß der Umsatzgleichung $\text{UO}_{2+X} + (3+X) \text{C} \rightarrow \text{UC} + (2+X) \text{CO}$ einwägt. X wird durch die Analyse gegeben.

Zu a): Um für die Reaktion $\text{UO}_2 + 3 \text{C}$ stöchiometrisches UO_2 verwenden zu können, bestände die Möglichkeit, durch ein entsprechendes Reduktionsverfahren stöchiometrisches UO_2 herzustellen, es durch besondere Vorsichtsmaßnahmen vor der Oxydation zu schützen und mit Graphit umzusetzen. Dieses Verfahren wäre jedoch sehr aufwendig und wurde daher von uns nicht in Betracht gezogen.

Weiterhin könnte man daran denken, U_3O_8 mit C zu mischen, in dem Gemisch das U_3O_8 bei hinreichender Temperatur zu UO_2 zu reduzieren und anschließend bei höherer Temperatur die Umsetzung zu UC ablaufen zu lassen. Das hat zur Voraussetzung, daß U_3O_8 bei der Temperatur, bei der es mit Wasserstoff zu UO_2 reduziert wird, nicht mit Kohlenstoff und der Kohlenstoff nicht mit Wasserstoff reagieren. Untersuchungen mit Hilfe der Thermowaage haben gezeigt, daß diese Voraussetzung erfüllt ist. Man kann in einem Gemisch aus U_3O_8 und Graphit bei $900 - 1000^\circ \text{C}$ das U_3O_8 zu stöchiometrischem UO_2 reduzieren, ohne daß eine Reaktion zwischen U_3O_8 und Graphit oder zwischen Graphit und Wasserstoff eintritt. Wir haben diese Methode nicht weiter verfolgt, da der unter b) genannte Weg einfacher zum Ziel führte.

Zu b): Betriebliches Dioxyd mit einem Verhältnis von 2,06 Molen O zu einem Mol U wurde mit einer der Reaktionsgleichung gemäßen Menge Graphit gemischt und zu UC

umgesetzt. Das Reaktionsprodukt enthielt einen C-Gehalt von 4,85 Gew.%. Auf Grund dieses Ergebnisses wurde beschlossen, die Darstellung von UC auf diese Weise vorzunehmen.

Eine Schwierigkeit liegt jedoch darin, daß der Sauerstoffgehalt des Urandoxyds bei Luftzutritt im Laufe der Zeit ansteigen kann. Es ist zu erwarten, daß dieser Anstieg bei Pulvern mit großer Oberfläche schneller erfolgt als bei solchen mit kleiner. Um zu prüfen, ob dieser Sauerstoffanstieg bewirkt, daß ein über längere Zeit aufbewahrtes Pulver öfters analysiert werden muß, haben wir begonnen, das Verhalten der folgenden Pulver an Luft und in mit H₂O-Dampf gesättigter Atmosphäre zu studieren:

Calcinations-Temperatur	Reduktions-Temperatur	U: O-Verhältnis nach Herstellung	BET-Oberfläche
600° C	700° C	1 : 2,04	3,0 m ² /g
800° C	800° C	1 : 2,00	0,5 m ² /g
1100° C	1000° C	1 : 2,00	0,2 m ² /g

2.2 — Darstellung im Lichtbogen

Die ersten Reaktionen $UO_2 + 3C$ wurden im Lichtbogenofen durchgeführt. Hierbei kann man die Darstellung und die Überführung in die hochdichte Form, nämlich den geschmolzenen Zustand, vereinen. Das erscheint vorteilhaft. Daher wurden eine Reihe von Experimenten durchgeführt, um eine Realisierung in technischem Maßstabe zu erreichen. Zunächst fanden wir, daß sich kleine Mengen des Gemisches $UO_2 +$ Graphit im Lichtbogen reagieren und zu Knöpfen schmelzen lassen, wobei man stöchiometrisches UC erhält. Auch Cermets der Zusammensetzung $UC_{0,3}$, $UC_{0,5}$ und $UC_{0,9}$ lassen sich auf diese Weise darstellen, wenn man den Kohlenstoff entsprechend der Umsatzgleichung beimengt. Die Abbildungen 1-4 zeigen unterstöchiometrisches, stöchiometrisches und überstöchiometrisches UC.

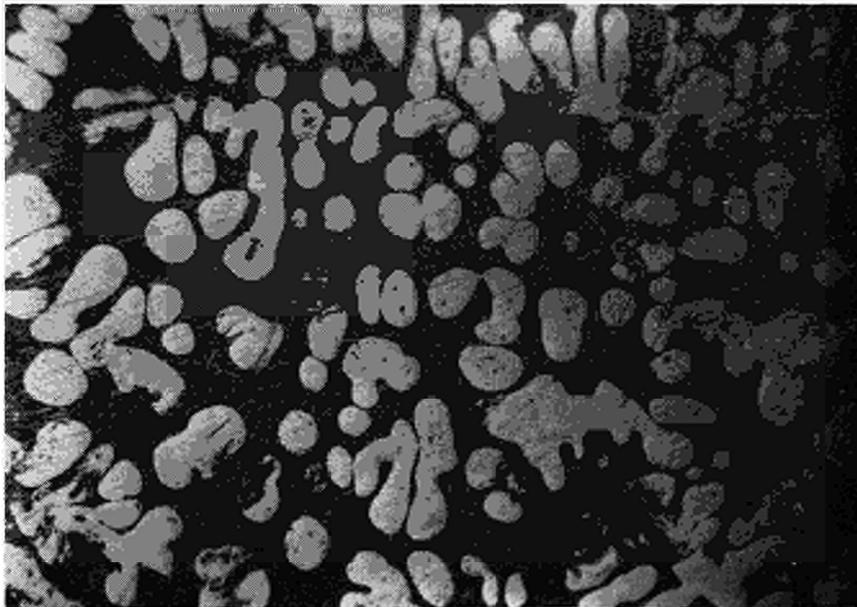


Abb. 1 — Schliffaufnahme von $UC_{0,5}$ - Vergrößerung 200 ×.

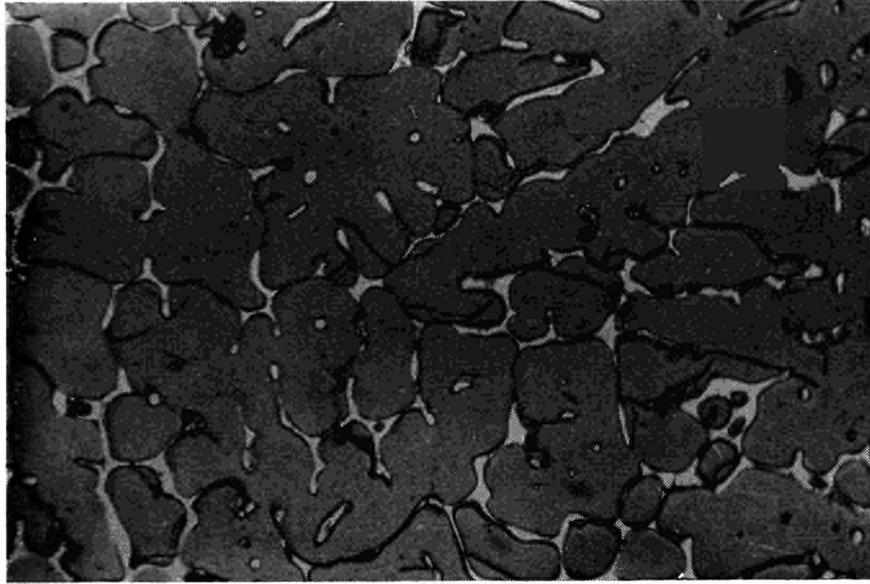


ABB. 2 — Schliffaufnahme von $UC_{0,95}$ - Vergrößerung $200\times$.

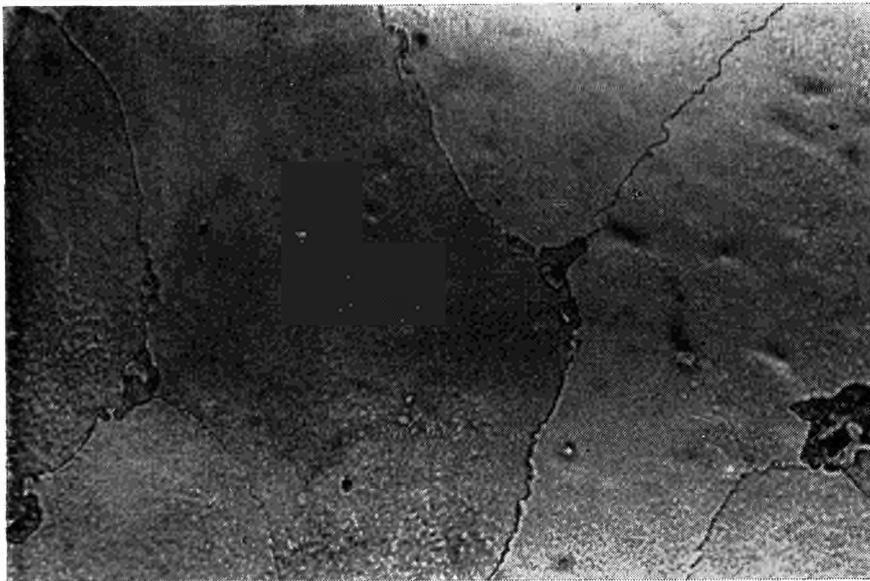


ABB. 3 — Schliffaufnahme von $UC_{1,0}$ - Vergrößerung $200\times$.

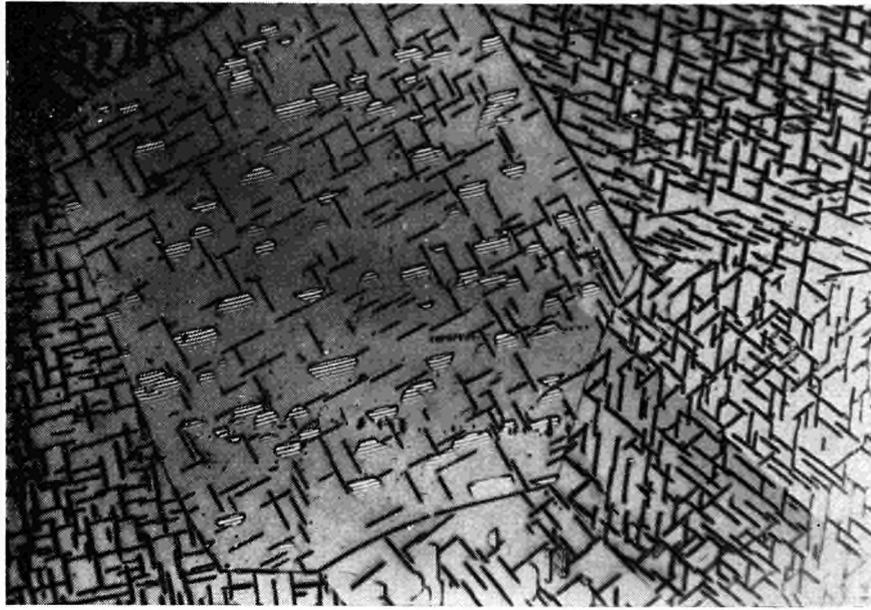


ABB. 4 — Schliffaufnahme von $UC_{1,05}$ - Vergrößerung $200\times$.

Um den Schmelzablauf kontinuierlich zu gestalten, wurde eine Vorrichtung entwickelt, mit der das Pulvergemisch fortlaufend in eine wassergekühlte Kokille geschoben werden konnte. Der Transport des Pulvers erfolgte dabei durch eine Teflonhülse mittels eines Stahlkolbens. In Abb. 5 ist diese Apparatur dargestellt.

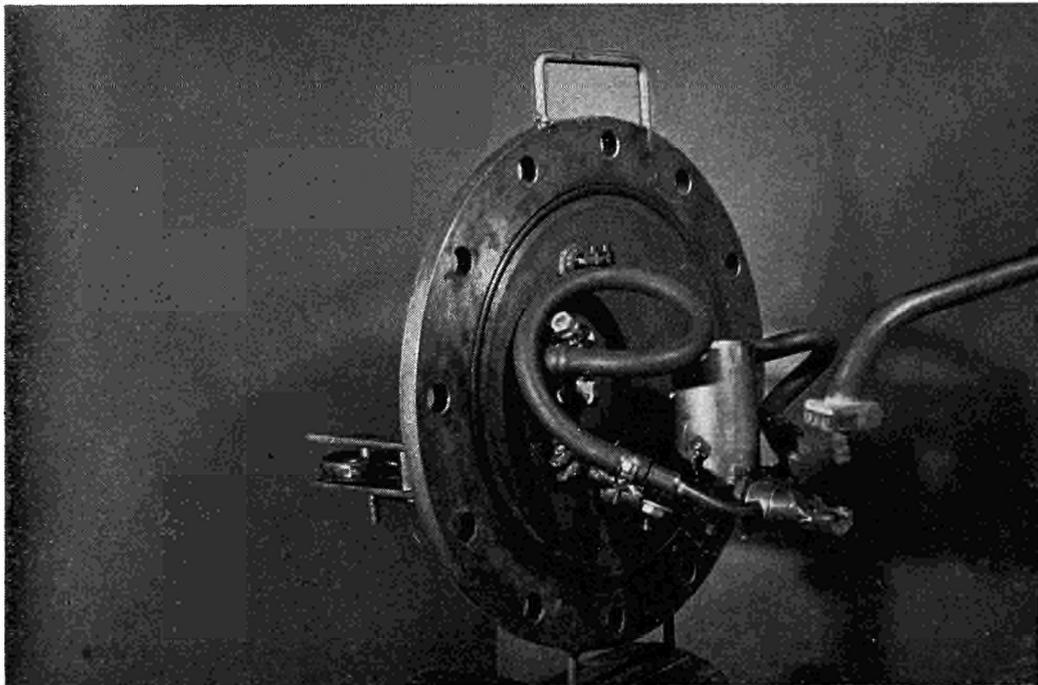


ABB. 5 — Vorrichtung zum kont. Reagieren und Schmelzen von UC.

Mit einem Lichtbogen von 200 Ampere und 20 V war es damit möglich, etwa 100 g UC pro Stunde zu schmelzen. Eine Steigerung des Durchsatzes konnte jedoch nicht erreicht werden, da das sich entwickelnde CO bei größeren Mengen zum Verspritzen führte. Das hatte zur Folge, daß die Kontrolle über die Zusammensetzung des Karbides verlorenging. Hieraus ergab sich, daß die Darstellung des UC, bei der der größte Teil des CO entsteht, vom Schmelzvorgang getrennt werden muß. Wir beschlossen daher, die Darstellung des UC im Vakuuminduktionsofen und das Schmelzen in einem Skull-melting-Ofen zu versuchen.

2.3 — Darstellung im Vakuum-Induktionsofen

Die Reaktion $\text{UO}_2 + 3 \text{C} \rightarrow \text{UC} + 2 \text{CO}$ ist eine Festkörperreaktion und läuft um so besser ab, je inniger der Kontakt zwischen den Pulverteilchen ist. Es ist daher zweckmäßig, gepreßte Tabletten zur Reaktion zu bringen. Solche Tabletten konnten wir auf einer Rundläuferpresse mit der Dichte von $4,5 \text{ g/cm}^3$, ohne ein Gleit- oder Plastifizierungsmittel zur Mischung zugeben zu müssen, herstellen. Mit diesen Tabletten haben wir alle Untersuchungen an der Festkörperreaktion durchgeführt.

Abb. 6 zeigt Tabletten verschiedener Größe.

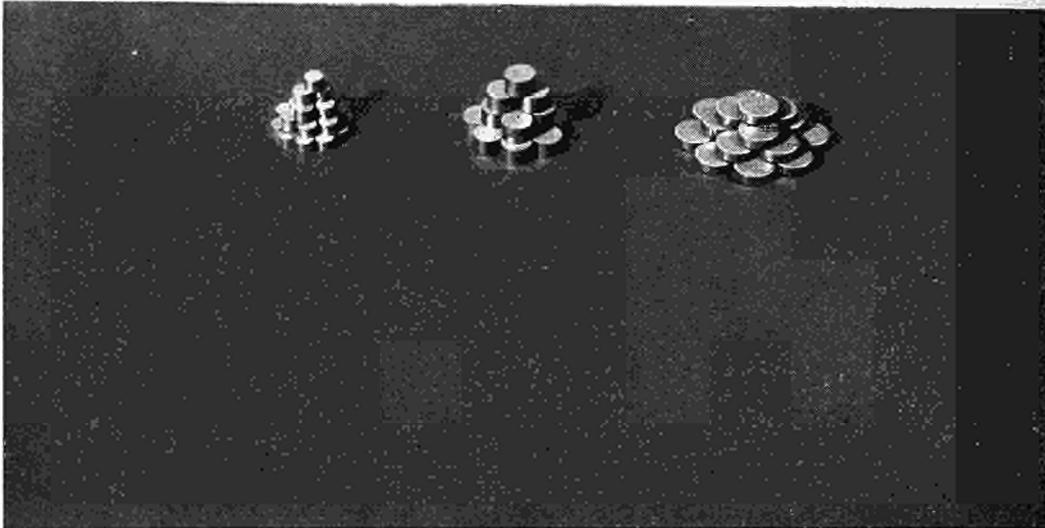


Abb. 6 — Aus UO_2 -C-Mischung gepreßte Tabletten verschiedener Größe.

Wenn die obige Reaktion einseitig und schnell in Richtung einer vollständigen UC-Bildung ablaufen soll, dann muß man das entstehende CO laufend abpumpen, um den Gleichgewichtsdruck zu unterschreiten. Dieser Gleichgewichtsdruck, den man sich aus in der Literatur zu findenden thermodynamischen Daten berechnen kann, liegt im Temperaturbereich von 1200°C bis 1600°C zwischen 10^{-2} und 10 Torr. Man muß also

im Vakuum arbeiten, wenn die Reaktion bei nicht zu hohen Temperaturen ablaufen soll. Ferner braucht man eine große Pumpe, um die entstehende Gasmenge hinreichend schnell wegschaffen zu können. Deshalb wurden die Versuche in einem Vakuum-Induktionsofen ausgeführt, an den eine Roots-Pumpe mit einer Förderleistung von $2000 \text{ m}^3/\text{h}$ angeschlossen ist. Die Tabletten befanden sich während der Reaktion in einem Graphittiegel, der durch Induktionsheizung auf die gewünschten Temperaturen gebracht wurde. Abb. 7 zeigt die Tabletten im Graphittiegel, umgeben von der Induktionsspule.



Abb. 7 — Blick in den Reaktionsofen.

Die ersten Versuche zeigten, daß die Reaktion bei einem Vakuum von $5 \cdot 10^{-3}$ Torr spontan bereits zwischen 1250 und 1300°C beginnt. Bei einer Temperatur von 1600°C dauerte die Reaktion von 2 kg Gemisch etwa 20 Minuten. Die Dichte der zu 100% zu UC umgesetzten Pellets betrug 8 g/cm^3 . Diese Pellets erlitten beim einwöchigen Stehen

an Luft keine Gewichtsveränderungen. Auf Abb. 8 sieht man die vorreagierten im Vergleich mit noch nicht reagierten Tabletten.

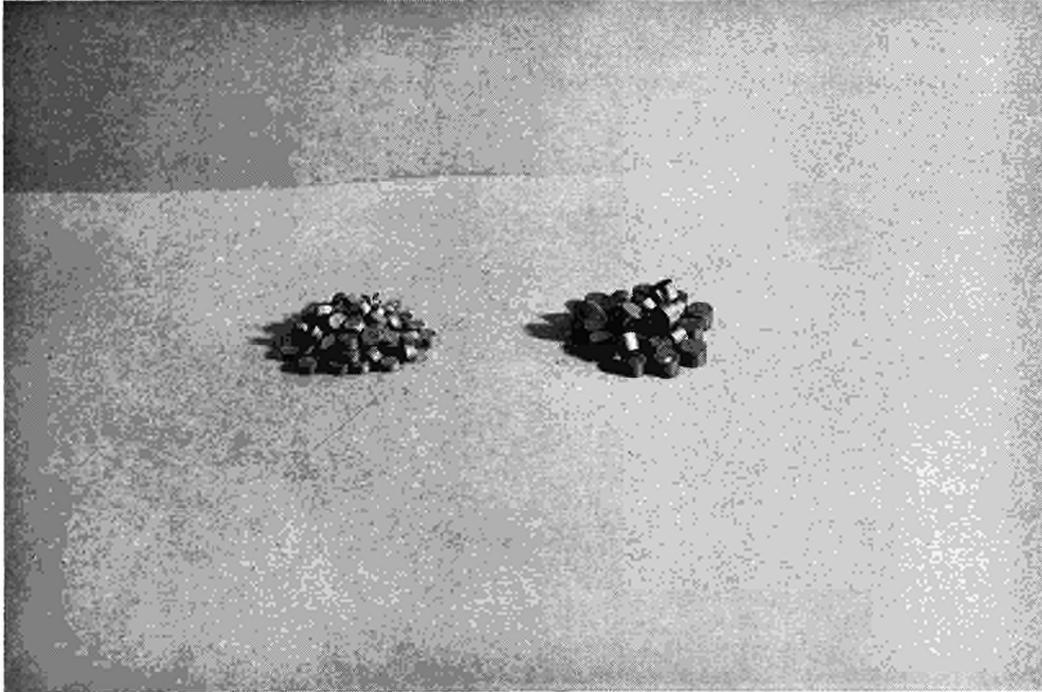


Abb. 8 — Tabletten vor (r) und nach (l) der Reaktion.

3 — Weiterverarbeitung zur hochdichten Form

3.1 — *Skull-melting*

Unter den Schmelzmethoden für Stoffe mit hohem Schmelzpunkt bietet sich das Skull-melting mit 2 Vorzügen an. Einerseits lassen sich bei diesem Verfahren Schmelzen und Gießen vereinigen. Zum anderen bietet die Aufrechterhaltung eines Skulls während des Schmelzens Schutz vor Verunreinigungen aus der Kokille. Daher wurde mit dem Bau eines Skull-melting-Ofens begonnen. Die Anlage ist so ausgelegt, daß bei Stromstärken bis zu 4000 Amp. und einer Maximalleistung von 100 KVA etwa 2 kg Karbid pro Charge geschmolzen werden können. Die Schmelzkokille ist drehbar angeordnet, so daß durch Herausschleudern der Schmelze Granulat erzeugt oder Stäbe gegossen werden können.

3.2 — *Kontinuierliches Lichtbogenschmelzen*

Um UC ohne großen apparativen Aufwand im Labor schmelzen zu können, wurde ein kleiner Lichtbogenofen mit 500 Amp. maximaler Stromstärke gebaut, in dem etwa 100 g UC in einer wassergekühlten Kupferkokille flüssig gehalten werden können. Er ist mit einer einfachen kontinuierlichen Zugabevorrichtung versehen, mit deren Hilfe vorreagierte Pellets von der einen Seite in die Schmelzpfütze fallen. Auf der anderen Seite läuft die Schmelze über, tropft ab und erstarrt im freien Fall oder am Boden des Ofens. Mit dieser Anordnung kann 1 kg UC pro Stunde geschmolzen werden.

3.3 — Rundhämmern

Zum Rundhämmern am besten geeignet ist ein Pulver, dessen einzelne Partikelchen schon hochdicht sind. Daher dient Material, das nach 2.2 oder 2.3 hergestellt wird, als Ausgangsprodukt zum Rundhämmern.

Dieses Ausgangsprodukt wurde unter Argon zu einem grobkörnigen Pulver mit einer Teilchengröße unter 0,5 mm zermahlen (siehe Abb. 9).

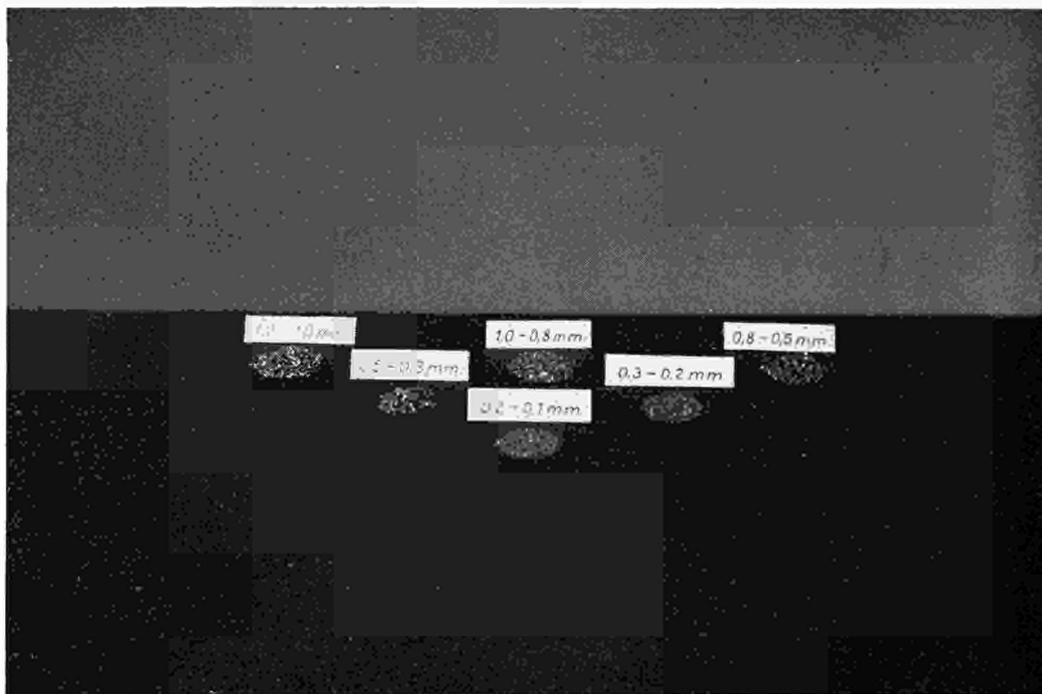


Abb. 9 — UC-Pulver verschiedener Korngröße.

Das so erhaltene Pulver wurde — ebenfalls unter Argon — in einseitig verschlossene V-Stahlrohre von 1 mm Wandstärke und 14 mm Innendurchmesser eingestampft. Bei der dazu entwickelten Methode wird ein durchbohrter, mit einem Pulvervorratsgefäß verbundener Stempel in das Rohr eingeführt. Wird das Rohr durch einen mechanisch über Nocken angetriebenen Vibrator in Vertikalschwingungen versetzt, so übertragen sich diese auf den Stempel. Der Stempel hüpfert dann im Rohr auf und ab. Dabei rieselt bei jedem Hüpfert eine geringe Menge Pulver in das Rohr und wird sofort festgestampft. Mit dem erwähnten Urankarbidpulver betrug die beim Einstampfen erreichte Dichte 71,5 % der Theoretischen Dichte. Die so behandelten Rohre wurden schließlich zugeschweißt und durch kaltes Rundhämmern auf 10 mm Innendurchmesser reduziert. Dabei erhöhte sich die Dichte des Urankarbids auf 90 % Th. D. Zweifellos lassen sich durch Mischen geeigneter Siebfraktionen Pulver herstellen, mit denen durch Vibrationsverdichten und Rundhämmern noch höhere Dichten erreicht werden können. Mit Versuchen zur Gewinnung solcher Pulver und zur Anwendung verbesserter Vibrationsverfahren wurde begonnen.

CDNA00354DEC