

EUR 355.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT – EURATOM

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

von

**P. HIMMELSTEIN, F. HOFMANN, B. LIEBMANN,
O. NEUMANN, L. SCHÄFER**

1963



**Abkommen über Zusammenarbeit Euratom - Vereinigte Staaten
EURAEK-BERICHT NR. 402 ABGEFASST VON DER
NUKLEAR-CHEMIE UND -METALLURGIE GMBH (NUKEM), WOLFGANG BEI HANAU,
IM RAHMEN DES EURATOM-VERTRAGES NR. 061-61-5 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 50 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 355.d - Entwicklung von Verfahren zur Herstellung von Urankarbiden sowie Cermets auf UC-Basis.“

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

EUR 355.d

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

by P. HIMMELSTEIN, F. HOFMANN, B. LIEBMANN, O. NEUMANN, L. SCHÄFER

European Atomic Energy Community - EURATOM

Euratom/United States Agreement for Cooperation

EURAEC Report No. 402 established by Nuklear-Chemie und -Metallurgie GmbH (NUKEM), Wolfgang bei Hanau (Germany), under the Euratom Contract No. 061-61-5 RDD Brussels, September 1963 - pages 36, fig. 20

The aim of the work during the preceding contract period was to prepare UC by the solid-state reaction



to melt the reaction product and to produce cast rods therefrom. To this end the following investigations were carried out:

Various types of UO_2 and carbon were checked as to their suitability as starting materials. UO_2 , prepared from ADU by calcination and reduction at 800°C , and graphite proved to be the most suitable materials.

EUR 355.d

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

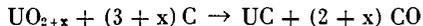
by P. HIMMELSTEIN, F. HOFMANN, B. LIEBMANN, O. NEUMANN, L. SCHÄFER

European Atomic Energy Community - EURATOM

Euratom/United States Agreement for Cooperation

EURAEC Report No. 402 established by Nuklear-Chemie und -Metallurgie GmbH (NUKEM), Wolfgang bei Hanau (Germany), under the Euratom Contract No. 061-61-5 RDD Brussels, September 1963 - pages 36, fig. 20

The aim of the work during the preceding contract period was to prepare UC by the solid-state reaction



to melt the reaction product and to produce cast rods therefrom. To this end the following investigations were carried out:

Various types of UO_2 and carbon were checked as to their suitability as starting materials. UO_2 , prepared from ADU by calcination and reduction at 800°C , and graphite proved to be the most suitable materials.

EUR 355.d

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

by P. HIMMELSTEIN, F. HOFMANN, B. LIEBMANN, O. NEUMANN, L. SCHÄFER

European Atomic Energy Community - EURATOM

Euratom/United States Agreement for Cooperation

EURAEC Report No. 402 established by Nuklear-Chemie und -Metallurgie GmbH (NUKEM), Wolfgang bei Hanau (Germany), under the Euratom Contract No. 061-61-5 RDD Brussels, September 1963 - pages 36, fig. 20

The aim of the work during the preceding contract period was to prepare UC by the solid-state reaction



to melt the reaction product and to produce cast rods therefrom. To this end the following investigations were carried out:

Various types of UO_2 and carbon were checked as to their suitability as starting materials. UO_2 , prepared from ADU by calcination and reduction at 800°C , and graphite proved to be the most suitable materials.

UO₂ and graphite have to be carefully blended and pressed into pellets if they are to react completely to UC in the solid state reaction. Several blenders were therefore tested and pressing techniques were studied, in order to find methods of preparing pellets of sufficient homogeneity.

The most favourable conditions for carrying out the solid-state reaction were ascertained. The influence of the surface of the UO₂ and of the temperature on the reaction rate was determined. UC with a density of 8.9 g/cm³, a total carbon content of 4.8 ± 0.2 % wt, an oxygen content of 0.1 % wt and a free carbon content of 0.05 % wt has been produced.

A furnace is being built for the semi-continuous production of UC.

Two arc furnaces for the melting of uranium carbide were built. In one of these furnaces a UC granulate suitable for vibratory compaction and swaging can be continuously produced. The other furnace is a skull-melting type with a device for centrifugal casting. In this furnace, 16 rods 13 mm in diameter and 100 mm in length can be cast in a single operation. Investigations on crucible and electrode materials, furnace atmosphere and melting time were carried out in order to establish the most favourable operating conditions.

A special device for cutting the cast UC rods was built.

Density, hardness, impact strength and grain sizes of several rods were measured.

Swaging experiments were carried out with fused UC. Densities of 91.5 % of the theoretical density were obtained.

UO₂ and graphite have to be carefully blended and pressed into pellets if they are to react completely to UC in the solid state reaction. Several blenders were therefore tested and pressing techniques were studied, in order to find methods of preparing pellets of sufficient homogeneity.

The most favourable conditions for carrying out the solid-state reaction were ascertained. The influence of the surface of the UO₂ and of the temperature on the reaction rate was determined. UC with a density of 8.9 g/cm³, a total carbon content of 4.8 ± 0.2 % wt, an oxygen content of 0.1 % wt and a free carbon content of 0.05 % wt has been produced.

A furnace is being built for the semi-continuous production of UC.

Two arc furnaces for the melting of uranium carbide were built. In one of these furnaces a UC granulate suitable for vibratory compaction and swaging can be continuously produced. The other furnace is a skull-melting type with a device for centrifugal casting. In this furnace, 16 rods 13 mm in diameter and 100 mm in length can be cast in a single operation. Investigations on crucible and electrode materials, furnace atmosphere and melting time were carried out in order to establish the most favourable operating conditions.

A special device for cutting the cast UC rods was built.

Density, hardness, impact strength and grain sizes of several rods were measured.

Swaging experiments were carried out with fused UC. Densities of 91.5 % of the theoretical density were obtained.

UO₂ and graphite have to be carefully blended and pressed into pellets if they are to react completely to UC in the solid state reaction. Several blenders were therefore tested and pressing techniques were studied, in order to find methods of preparing pellets of sufficient homogeneity.

The most favourable conditions for carrying out the solid-state reaction were ascertained. The influence of the surface of the UO₂ and of the temperature on the reaction rate was determined. UC with a density of 8.9 g/cm³, a total carbon content of 4.8 ± 0.2 % wt, an oxygen content of 0.1 % wt and a free carbon content of 0.05 % wt has been produced.

A furnace is being built for the semi-continuous production of UC.

Two arc furnaces for the melting of uranium carbide were built. In one of these furnaces a UC granulate suitable for vibratory compaction and swaging can be continuously produced. The other furnace is a skull-melting type with a device for centrifugal casting. In this furnace, 16 rods 13 mm in diameter and 100 mm in length can be cast in a single operation. Investigations on crucible and electrode materials, furnace atmosphere and melting time were carried out in order to establish the most favourable operating conditions.

A special device for cutting the cast UC rods was built.

Density, hardness, impact strength and grain sizes of several rods were measured.

Swaging experiments were carried out with fused UC. Densities of 91.5 % of the theoretical density were obtained.

EUR 355.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT – EURATOM

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

von

**P. HIMMELSTEIN, F. HOFMANN, B. LIEBMANN,
O. NEUMANN, L. SCHÄFER**

1963



**Abkommen über Zusammenarbeit Euratom - Vereinigte Staaten
EURAEK-BERICHT NR. 402 ABGEFASST VON DER
NUKLEAR-CHEMIE UND -METALLURGIE GMBH (NUKEM), WOLFGANG BEI HANAU,
IM RAHMEN DES EURATOM-VERTRAGES NR. 061-61-5 RDD**

INHALTSVERZEICHNIS

| | Seite |
|--|-------|
| 1 — HERSTELLUNG VON URANKARBID | 6 |
| 1.1 — Ausgangsmaterialien | 6 |
| 1.1.1 — UO_2 | 6 |
| 1.1.2 — Kohlenstoff | 7 |
| 1.2 — Mischen und Pressen | 7 |
| 2.2.1 — Mischen | 7 |
| 2.2.2 — Pressen | 8 |
| 1.3 — Festkörperreaktion | 9 |
| 2 — SCHMELZEN VON UC | 11 |
| 2.1 — Kontinuierliches Lichtbogenschmelzen | 11 |
| 2.2 — Skull-melting | 12 |
| 2.2.1 — Ofenentwicklung | 12 |
| 2.2.2 — Schmelzversuche | 14 |
| 3 — BEARBEITUNG DER STÄBE | 15 |
| 4 — EIGENSCHAFTSUNTERSUCHUNG | 15 |
| 4.1 — Dichte | 15 |
| 4.2 — Härte | 16 |
| 4.3 — Kerbschlagzähigkeit | 16 |
| 4.4 — Korngrößenmessung | 17 |
| 5 — EINVIBRIEREN UND RUNDHÄMMERN | 17 |

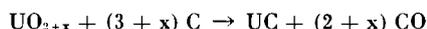
A B B I L D U N G E N

| A n h a n g | Seite |
|--|-------|
| Abb. 1 — 1. Stufe des halbkontinuierlichen UC-Reaktionsofens | 21 |
| Abb. 2 — Halbkontinuierlicher UC-Reaktionsofen | 22 |
| Abb. 3 — Gegenüberstellung vorreagierter und nicht reagierter Pellets | 23 |
| Abb. 4 — Schliff eines vorreagierten Pellets ungeätzt | 23 |
| Abb. 5 — Kontinuierliche Schmelzeinrichtung | 24 |
| Abb. 6 — Blick in den kontinuierlich arbeitenden UC-Schmelzofen | 25 |
| Abb. 7 — Fördereinrichtung des kontinuierlich arbeitenden UC-Schmelzofens | 26 |
| Abb. 8 — Skull-melting-Ofen | 27 |
| Abb. 9 — Skull-melting-Ofen | 28 |
| Abb. 10 — Blick in Skull-melting-Ofen - Elektrode und Graphittiegel | 29 |
| Abb. 11 — Zusammengebauter Cu-Tiegel | 30 |
| Abb. 12 — Abbrand von Graphit-Elektroden als Funktion der Stromstärke bei bei 10, 300 und 760 Torr Argon | 31 |
| Abb. 13 — Gegossene UC-Stäbe mit 13 mm Durchmesser | 32 |
| Abb. 14 — Makroaufnahme eines 13 mm Stabes | 32 |
| Abb. 15 — Gegossene UC-Stäbe mit 30 mm Durchmesser | 33 |
| Abb. 16 — Mit Gamma-Strahlen durchleuchtete UC-Stäbe | 34 |
| Abb. 17 — Trennschleifmaschine | 35 |
| Abb. 18 — Ultraschallaufnahmen nach dem Echo-Impuls-Verfahren an 3 UC- Stäben mit zunehmend größerem Gefüge | 36 |
| Abb. 19 — Siehe Abb. 18 | 36 |
| Abb. 20 — Siehe Abb. 19 | 36 |

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

ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel der Arbeiten des abgelaufenen Forschungsvertrages war es, UC durch die Festkörperreaktion



darzustellen, das Reaktionsprodukt zu schmelzen und daraus gegossene Stäbe herzustellen. Dazu wurden folgende Untersuchungen ausgeführt:

Verschiedene UO_2 - und Kohlenstoffsorten wurden auf ihre Eignung als Ausgangsmaterialien geprüft. Durch Calcination und Reduktion bei 800°C aus ADU hergestelltes UO_2 und Graphit erwiesen sich als besonders geeignet.

UO_2 und Graphit müssen gut gemischt und zu Tabletten verpreßt werden, damit in der Festkörperreaktion vollständig UC gebildet wird. Es wurde daher geprüft, mit welchen Mischertypen sich hinreichend homogene Mischungen herstellen lassen und wie homogene Tabletten gepreßt werden können.

Die günstigsten Bedingungen, unter denen die Festkörperreaktion abläuft, wurden ermittelt. Der Einfluß der Oberfläche des UO_2 und der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Reaktion wurde bestimmt. UC mit einer Dichte von 8.9 g/cm^3 , einem Gesamtkohlenstoff von $4,8 \pm 0,2 \text{ Gew.}\%$, einem Sauerstoffgehalt von $0,1 \text{ Gew.}\%$ und einem Gehalt an freiem Kohlenstoff von $0,05 \%$ konnte hergestellt werden.

Mit dem Bau eines Ofens, in dem UC halbkontinuierlich erzeugt werden soll, wurde begonnen.

Zum Schmelzen von UC wurden zwei Lichtbogenöfen gebaut. In dem einen Ofen kann kontinuierlich ein körniges UC erzeugt werden, das sich als Ausgangsprodukt zum Einvibrieren und Rundhämmern eignet. Der andere Ofen ist ein Skull-melting-Ofen mit Schleudergußeinrichtung. In ihm lassen sich 16 Stäbe mit 13 mm Durchmesser und 100 mm Länge in einem Guß herstellen. Die günstigsten Bedingungen, unter denen diese Öfen arbeiten, wurden ermittelt. Dazu wurden Untersuchungen über Tiegel- und Elektrodenmaterialien sowie über Ofenatmosphäre und Schmelzzeit angestellt.

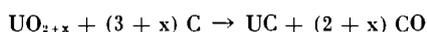
Zum Schneiden der gegossenen Stäbe wurde eine spezielle Trennschleifmaschine gebaut.

An einer Reihe von Stäben wurden Dichte, Härte, Kerbschlagzähigkeit und Korngrößen gemessen.

Mit geschmolzenem UC wurden Rundhämmerversuche durchgeführt. Sie ergaben Dichten von $91,5 \%$ der theoretischen Dichte.

SUMMARY

The aim of the work during the preceding contract period was to prepare UC by the solid-state reaction



to melt the reaction product and to produce cast rods therefrom. To this end the following investigations were carried out:

Various types of UO_2 and carbon were checked as to their suitability as starting materials. UO_2 , prepared from ADU by calcination and reduction at 800°C , and graphite proved to be the most suitable materials.

UO_2 and graphite have to be carefully blended and pressed into pellets if they are to react completely to UC in the solid state reaction. Several blenders were therefore tested and pressing techniques were studied, in order to find methods of preparing pellets of sufficient homogeneity.

The most favourable conditions for carrying out the solid-state reaction were ascertained. The influence of the surface of the UO_2 and of the temperature on the reaction rate was determined. UC with a density of 8.9 g/cm^3 , a total carbon content of $4.8 \pm 0.2 \%$ wt, an oxygen content of 0.1% wt and a free carbon content of 0.05% wt has been produced.

A furnace is being built for the semi-continuous production of UC.

Two arc furnaces for the melting of uranium carbide were built. In one of these furnaces a UC granulate suitable for vibratory compaction and swaging can be continuously produced. The other furnace is a skull-melting type with a device for centrifugal casting. In this furnace, 16 rods 13 mm in diameter and 100 mm in length can be cast in a single operation. Investigations on crucible and electrode materials, furnace atmosphere and melting time were carried out in order to establish the most favourable operating conditions.

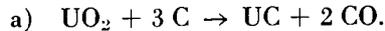
A special device for cutting the cast UC rods was built.

Density, hardness, impact strength and grain sizes of several rods were measured.

Swaging experiments were carried out with fused UC. Densities of 91.5% of the theoretical density were obtained.

1 — HERSTELLUNG VON URANKARBID

Die im abgelaufenen Berichtsjahr durchgeführten Arbeiten konzentrierten sich darauf, Uranmonokarbid, UC, herzustellen. Zu seiner Darstellung bedienten wir uns der Reaktion:



Da Urandioxydpulver gewöhnlich mehr Sauerstoff enthält als dem stöchiometrischen Wert entspricht, ist dem Überschußsauerstoff Rechnung zu tragen. Daher muß die Gleichung richtiger wie folgt formuliert werden:



Zur Durchführung der Reaktion mischten wir die Ausgangsmaterialien, verpreßten sie zu Tabletten und ließen sie bei Temperaturen über 1500° C im Vakuuminduktionsofen zu UC reagieren. Um die Darstellung von UC nach dieser Methode zu beherrschen, mußten wir uns im einzelnen mit folgenden Fragen beschäftigen:

1.1 — Welches sind die geeignetsten *Ausgangsmaterialien* ?

1.2 — Wie muß man *Mischen und Pressen* ?

1.3 — Welches sind die günstigsten Bedingungen, unter denen sich bei der *Festkörperreaktion* vollständig UC bildet ?

1.1 — Ausgangsmaterialien

1.1.1 — UO_2

Bei den Untersuchungen der Ausgangsmaterialien stand vor allem das Urandioxyd im Mittelpunkt des Interesses. Urandioxyd muß vor seiner Verwendung auf seinen Sauerstoffgehalt hin analysiert werden, damit gemäß Gleichung b die für die Umsetzung notwendige Menge an Kohlenstoff eingewogen werden kann. Es war daher interessant zu prüfen, welche Urandioxydsorten beim Stehen an Luft im Laufe der Zeit so wenig Sauerstoff aufnehmen, daß man mit einer einmaligen Sauerstoffanalyse des zu verwendenden Pulvers auskommt, auch wenn zwischen dem Zeitpunkt der Analyse und dem der Verwendung mehrere Tage vergehen sollten. Es wurden die Gewichtsveränderungen dreier verschiedener UO_2 -Proben an Luft und an mit Wasserdampf gesättigter Atmosphäre über einen Zeitraum von 8 Wochen Tag für Tag gemessen. Dabei erhielten wir folgende Ergebnisse:

Ein bei 1100° C calciniertes und reduziertes Dioxyd, dessen BET-Oberfläche 0,17 m²/g betrug, zeigte keine Gewichtsveränderungen.

Ein bei 800° C calciniertes und reduziertes Pulver, das nach der Herstellung $\text{UO}_{2,00}$ war und eine BET-Oberfläche von 0,53 m²/g besaß, nahm nach 8 Wochen an Luft um 0,03 %, an mit H₂O-Dampf gesättigter Atmosphäre um 0,11 % seines Gewichtes zu.

Ein im Produktionsgang der NUKEM — Calcinationstemperatur = 500-600° C, Reduktionstemperatur = 700° C — hergestelltes Pulver nahm an Luft um 0,06 %, an

mit H₂O-Dampf gesättigter Atmosphäre um 0,88 % seines Gewichtes zu. Die Analyse dieses Pulvers ergab ein UO_{2,06} und eine BET-Oberfläche von 3 m²/g.

Diese Resultate zeigen, daß es nicht notwendig ist, das sich zwar ideal verhaltende, aber in großen Mengen schwieriger herzustellende Hochtemperatur-Dioxyd für die Darstellung von UC heranzuziehen. Man kann durchaus mit dem im normalen Produktionsgang gewonnenen Pulver auskommen. Dieses Pulver wird in 8 Wochen an Luft bei einem Feuchtigkeitsgehalt von 55-65 % um 0,06 % schwerer, was einer Sauerstoffzunahme von 0,01 Grammatomen entspricht. Diese Zunahme im Sauerstoffgehalt kann vernachlässigt werden. Allerdings erscheint es nicht angebracht, zwischen dem Zeitpunkt der Analyse und dem der Verwendung wirklich 8 Wochen vergehen zu lassen, weil die Möglichkeit einer größeren Luftfeuchtigkeit während dieses Zeitraumes und einer damit verbundenen gesteigerten Gewichts- und Sauerstoffzunahme immer gegeben ist. Es ist daher zweckmäßig, das Pulver nach der Analyse höchstens einige Tage unbenutzt stehen zu lassen.

Während somit die Verwendung dieses Pulvers mit einem wenn auch kleinen Risiko verbunden ist, läuft man keine Gefahr, wenn man das bei 800° C calcinierte und reduzierte Pulver verarbeitet. Seine Zusammensetzung änderte sich im Verlaufe von etwa 10 Monaten beim Stehen an Luft nur von UO_{2,00} auf UO_{2,02}.

Wir haben beide Pulver erfolgreich zu UC umgesetzt, werden aber in Zukunft mit dem bei 800° C calcinierten und reduzierten UO₂ weiterarbeiten, um kein Risiko einzugehen. Außerdem hat dieses Pulver bessere Fließeigenschaften, worüber noch im Abschnitt „Mischen und Pressen“ gesprochen werden soll.

1.1.2 — Kohlenstoff

Der Kohlenstoff für die Festkörperreaktion wurde immer in Form von Natur-Graphit zugegeben. Der Graphit stammte von der Fa. Kropfmühl AG. und hatte einen Aschegehalt von 0,06 %. Er enthielt folgende Elemente: B = 0,07 ppm, Si = 53 ppm, Mn = 1 ppm, V = 0,05 ppm, Ti = 3,6 ppm und Cu = 1,5 ppm. Diese Graphitsorte bewährte sich sehr. Wir versuchten nur einmal, an Stelle von Graphit Ruß zu verwenden. Der Versuch mißlang, weil sich das Gemisch UO₂ + Ruß nicht ohne weiteres zu Tabletten verpressen ließ.

1.2 — Mischen und Pressen

1.2.1 — Mischen

Um bei der Darstellung von UC ein möglichst homogenes und vollständig zu UC reagiertes Produkt zu erzielen, war es notwendig, die Ausgangsmaterialien so gut wie möglich zu mischen. Wir führten daher einige Versuche durch, um herauszufinden, welche Mischertypen die geringsten Schwankungen im Kohlenstoffgehalt der UO₂ + Graphit-Mischung liefern. Die besten Ergebnisse erhielten wir beim Mischen kleiner Mengen (3 kg) mit einem Taunelmischer, beim Mischen größerer Mengen (12-15 kg) mit einem Mischer der Firma Lödige. Die folgenden Resultate zeigen, welcher Grad der Homogenisierung mit diesen Geräten erreicht werden konnte. Sie stellen Mittelwerte aus jeweils 10 Einzelmessungen dar. Die angegebenen Abweichungen sind nicht der mittlere Fehler des Mittelwertes, sondern die Maximalabweichungen nach oben und unten:

Der Anteil der vor dem Mischen eingewogenen Graphitmenge betrug: C = 11,86 Gew. %.

In 100 mg-Proben fanden wir: C = 11,89 $\begin{matrix} + 0,36 \\ - 0,26 \end{matrix}$ Gew. %

In 500 mg-Proben fanden wir: C = 11,90 $\begin{matrix} + 0,03 \\ - 0,07 \end{matrix}$ Gew. %

In 1 g-Proben fanden wir: C = 11,87 $\pm 0,06$ Gew. %

In 2-3 g-Proben fanden wir: C = 11,87 $\pm 0,04$ Gew. %

Man sieht, daß die Abweichungen vom Mittelwert um so größer werden, je kleiner die zu analysierende Probe ist. Daraus kann man einerseits erkennen, wo die Grenzen des Mixers liegen. Andererseits wird die Homogenität in kleinen Bezirken stark durch die im UO_2 vorhandenen großen Körner bedingt (7-9 % der Körner sind $> 0,09$ mm; davon ist 1 % $> 1,5$ mm). Siebt man nämlich die großen Körner aus, stellt mit dem Feinanteil eine neue Mischung her und analysiert wieder 100 mg-Proben, dann findet man nur noch Schwankungen von $\pm 0,15$ %. Hieraus sollte man schließen, daß es angebracht ist, den Grobanteil des UO_2 immer auszusieben. Es zeigte sich jedoch, daß es nicht möglich ist, ein UO_2 , dessen grobe Körner ausgesiebt sind, im Verein mit Graphit zu Tabletten zu verpressen. Benutzt man daher unausgesiebtes UO_2 zum Mischen und Pressen, dann muß man jedoch auf Grund der obigen Analyseergebnisse dafür sorgen, daß das Gewicht der beim Pressen entstehenden Tabletten mindestens 500 mg beträgt, damit die Abweichungen vom Mittelwert im C-Gehalt einer Tablette nicht zu groß werden.

1.2.2 — Pressen

Da es sich bei unserem Verfahren der UC-Darstellung um eine Festkörperreaktion handelt, ist es zweckmäßig, die Ausgangsmaterialien in einen engen Kontakt zu bringen, d.h., aus ihnen Tabletten zu pressen.

Wir benutzten zum Herstellen solcher Pellets eine Rundläuferpresse, die etwa 110 Pellets pro Minute von der Dichte $4,5 \text{ g/cm}^3$ und genügender Festigkeit lieferte. Die Preßlinge hatten einen Durchmesser von 6 mm, eine Höhe von 4 mm und wogen etwa 500 mg. Das Pressen ließ sich gut durchführen, ohne daß zu der zu verpressenden Mischung ein Bindemittel zugegeben werden mußte. Es gelang jedoch — wie bereits erwähnt — nicht, wenn aus dem UO_2 der Grobanteil entfernt oder an Stelle von Graphit Ruß verwendet wurde.

Beim Zugeben der ($\text{UO}_2 + \text{C}$)-Mischung aus einem Fülltrichter trat immer eine gewisse Entmischung auf, die zunahm, wenn der Fülltrichter und damit die Auslaufzeit vergrößert wurden. Bei Verwendung eines Trichters, der etwa 3 kg faßte, konnte die Entmischung in Grenzen gehalten werden. So ergab die Analyse des C-Gehaltes einzelner Pellets einen Mittelwert von $11,92 \begin{matrix} + 0,16 \\ - 0,15 \end{matrix}$ Gew. %, während 500 mg schwere Proben unmittelbar nach dem Mischen einen C-Gehalt von $11,90 \begin{matrix} + 0,03 \\ - 0,07 \end{matrix}$ Gew. % besaßen, wie bereits im vorigen Abschnitt beschrieben wurde.

1.3 — Festkörperreaktion

Nachdem im ersten Jahr unserer Arbeiten gezeigt worden war, daß sich aus UO_2 und Graphit im Vakuuminduktionsofen bei 1600°C nahezu vollständig UC bilden läßt, führten wir nun Untersuchungen durch, um die vorteilhaftesten Bedingungen für den Ablauf und die Durchführung der Reaktion zu finden.

Zunächst wurden der Einfluß der Oberfläche des UO_2 -Pulvers und der Temperatur studiert. Dazu dienten die folgenden Versuche:

a) 3 kg einer Mischung, in der das UO_2 eine BET-Oberfläche von $3\text{ m}^2/\text{g}$ hatte und 3 kg einer Mischung, in der das UO_2 eine Oberfläche von $0,5\text{ m}^2/\text{g}$ aufwies, wurden bei 1700°C im Vakuuminduktionsofen zur Reaktion gebracht.

b) 3 kg-Mischungen, die UO_2 mit gleicher BET-Oberfläche enthielten, wurden jeweils bei 1800°C , 1700°C , 1600°C und 1500°C zur Reaktion gebracht.

Ergebnisse:

Zu a): Die beiden Mischungen, die UO_2 mit verschiedenen BET-Oberflächen enthielten, benötigten dieselbe Reaktionszeit.

Zu b): Die Reaktionszeit für 3 kg betrug bei 1800°C und 1700°C etwa 20 Minuten, bei 1600°C 28 Minuten und bei 1500°C 55 Minuten. (Die Aufheizzeit, die etwa 10 bis 15 Minuten betrug, ist in diesen Zeitangaben nicht enthalten.) Die Gleichheit der Reaktionszeit bei 1700°C und 1800°C zeigt an, daß bei diesen Temperaturen die Festkörperteilchen schneller ineinander diffundieren und UC und CO bilden als die Pumpe (Pumpgeschwindigkeit = $2000\text{ m}^3/\text{h}$ bei $5 \cdot 10^{-2}$ Torr) das entwickelte CO wegschaffen kann. Die lange Reaktionszeit bei 1500°C dagegen läßt erkennen, daß hier die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist.

Aus diesen Versuchen kann man folgern: Beide, uns leicht zur Verfügung stehenden UO_2 -Pulver lassen sich vom Standpunkt der Festkörperreaktion gleich gut zur UC-Darstellung verwenden. Weiterhin ist es nicht nötig, die Reaktionstemperatur über 1700°C zu steigern, da das mit den uns zur Verfügung stehenden Pumpen keine Verkürzung der Reaktionszeit bringt. Um die Reaktionszeit nicht zu lang werden zu lassen, ist es andererseits nicht zweckmäßig, mit der Temperatur unter 1600°C zu bleiben. Wir haben daher auf Grund dieser Resultate alle Umsetzungen bei 1700°C durchgeführt.

Im einzelnen gingen wir dabei wie folgt vor:

Nach dem Einbringen der Pellets in den Graphittiegel wurde der Ofen bis zu einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-2}$ Torr leer gepumpt. Dann wurde so schnell wie möglich auf 1700°C aufgeheizt. Nach Einsetzen der Reaktion stieg der Druck auf $0,5\text{-}1$ Torr an. Die Temperatur wurde so lange bei 1700°C gehalten, bis der Druck auf $(5\text{-}8) \cdot 10^{-3}$ Torr abgesunken war. Danach wurde die Heizung abgestellt. Der Ofen wurde geöffnet, nachdem die Pellets auf Zimmertemperatur abgekühlt waren. Die Abkühlzeit betrug mindestens 12 Stunden.

Wie man sieht, läßt sich auf die geschilderte Weise nur ein Tiegel innerhalb von 24 Stunden reagieren. Um den Durchsatz zu steigern, bauten wir zunächst für den uns zur Verfügung stehenden Ofen einen neuen Deckel. Der so umgebaute Ofen — wir haben ihn 1. Stufe des halbkontinuierlichen UC-Ofens genannt — erlaubte uns, 3 Tiegel mit je

3 kg Inhalt pro Tag zur Reaktion zu bringen. Er ist in Abb. 1 schematisch gezeichnet und arbeitet wie folgt:

Im Ofengehäuse *A* stehen 3 Tiegel, *C*, *D* und *E* übereinander. Während der Tiegel *C* in die Spule *B* ragt, befindet sich Tiegel *E* ganz im Rohr *F*. Zunächst werden die Pellets im Tiegel *C* zu UC umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion werden alle 3 Tiegel mit Hilfe der Hebevorrichtung *G* so hoch gefahren, daß nunmehr Tiegel *D* in der Spule *B* steht und Tiegel *C* in den Aufsatz *H* des Ofendeckels ragt. Wenn die Reaktion im Tiegel *D* stattgefunden hat, werden die Tiegel wiederum angehoben, bis Tiegel *E* in der Spule steht, in der nun die Reaktion durchgeführt werden kann. Ist auch diese Umsetzung beendet, wird die Leistung abgeschaltet. Die Tiegel kühlen unter Vakuum ab. An weiteren Einzelheiten sieht man auf der Skizze noch eine Ruß-Isolierschicht *I*, ein Schauglas *M*, die Stromzuführung *L* und den Pumpstutzen *K*.

Dieses Verfahren, UC darzustellen, das von uns nur als Übergangslösung ausersehen war, weist zwei Mängel auf. Einmal kann es sehr leicht geschehen, daß CO, das z.B. im Tiegel *D* entwickelt wird, mit schon gebildetem UC im Tiegel *C* zu $\text{UO}_2 + \text{Kohlenstoff}$ zurückreagiert. Um das zu verhindern, muß man dafür sorgen, daß der Tiegel *C* kälter als 800°C wird, bevor die Reaktion im Tiegel *D* einsetzt. Durch ein Versehen kann das leicht vergessen werden. Weiterhin braucht man auch bei dieser Arbeitsweise mindestens 12 Stunden zum Abkühlen der Tiegel. Wir begannen daher mit der Konstruktion eines neuen halbkontinuierlichen Ofens, bei dem diese Mängel nicht auftreten. Der Ofen wird zur Zeit gebaut. Er ist in Abb. 2 schematisch wiedergegeben und soll wie folgt arbeiten:

Die zu reagierenden $\text{UO}_2\text{-C}$ -Pellets befinden sich im Vorratsgefäß *A*. Dieses Gefäß ist evakuiert. Wenn Pellets reagiert werden sollen, werden sie mit Hilfe des Förderbandes *B* durch die Schleuse *C* zum Einfüllrohr *D* transportiert, wo sie über ein Sieb in den Graphittiegel *E* rutschen. Durch die Induktionsspule *F* wird der Tiegel aufgeheizt. Wenn die Reaktion beendet ist, wird die Schleuse *H* geöffnet und der als Tiegelboden dienende Graphitstempel *G* nach unten aus dem Tiegel gezogen. Die reagierten Pellets fallen in das evakuierte Vorratsgefäß *I* und die Schleuse wird wieder geschlossen, sobald der Tiegel entleert ist. Nun können die Schleuse *C* wieder geöffnet, der Tiegel gefüllt und eine weitere Reaktion begonnen werden.

Die UC-Pellets, die wir bei richtiger Durchführung der Vorreaktion bei 1700°C erhielten, hatten gewöhnlich eine Dichte von $8\text{-}9 \text{ g/cm}^3$. Der Sauerstoffgehalt betrug $0,1\text{-}0,15 \text{ Gew. } \%$ der Gehalt an freiem Kohlenstoff etwa $0,05 \text{ Gew. } \%$ und der Gehalt an Kjeldahlstickstoff bis zu $0,03 \text{ Gew. } \%$. Der Kohlenstoffwert in den Pellets lag im Mittel bei $4,7\text{-}4,8 \text{ Gew. } \%$. Die Schwankungen machten $\pm 0,2 \%$ aus. Abb. 3 zeigt nicht vorreagierte und vorreagierte Pellets nebeneinander. Auf Abb. 4 sieht man die Schliffaufnahme eines vorreagierten Pellets. Der mittlere Porendurchmesser dieser Pellets wurde mit einem Quecksilberporosimeter gemessen und liegt bei $5,5 \mu$.

2 — SCHMELZEN VON UC

Um das aus der Festkörperreaktion entstandene Karbid in eine hochdichte Form zu bringen, bedienen wir uns des Schmelzens und Gießens. Dabei wandten wir zwei Methoden an:

2.1 — Einen kontinuierlichen Schmelzprozeß im Lichtbogen zur Erzeugung geschmolzenen Granulats, das als Ausgangsprodukt zum Einvibrieren und Rundhämmern benutzt werden kann.

2.2 — Das Skull-melting-Verfahren zur Herstellung gegossener Stäbe.

2.1 — Kontinuierliches Lichtbogenschmelzen

Die im Abschlußbericht der Kontraktperiode 1960/61 beschriebene Anlage zur Darstellung von UC wurde so umgebaut, daß sie zum kontinuierlichen Schmelzen benutzt werden konnte. In den Versuchsofen wurde eine wassergekühlte Kupferkokille montiert, in die vorreagierte Pellets mit Hilfe einer elektromagnetischen Fördereinrichtung kontinuierlich zugeführt werden können. Die Schemazeichnung Abb. 5 läßt die wesentlichen Teile dieses kleinen Schmelzofens erkennen. Der Vorrat an vorreagierten UC-Pellets befindet sich in dem Behälter (*g*) der Fördereinrichtung (*f*). Dieses Gerät kann elektromagnetisch in Schwingungen versetzt werden und fördert die Pellets nacheinander durch ein schräg montiertes Graphitrohr (*e*) in den wassergekühlten Kupfertiegel (*b*). Zwischen dem Tiegel (*b*) und der darüber befindlichen Wolframelektrode (*c*) brennt ein Gleichstromlichtbogen bei einer Spannung von ca. 30 V mit einer Stromstärke von 300 bis 350 A, unter dessen Wirkung das UC geschmolzen wird. In die Schmelzpfütze fallen weiter laufend UC-Pellets hinein und werden aufgeschmolzen, so daß schließlich die Schmelze über den Rand des Tiegels läuft und im Freien oder am Boden in unregelmäßiger Form erstarrt. Der Schmelzprozeß muß wegen der Reaktionsfreudigkeit des UC in inerter Atmosphäre (Argon bei 300 Torr) ablaufen. Deshalb befindet sich die geschilderte Einrichtung in einem dicht abgeschlossenen Behälter (*h*). Durch das Schauglas (*d*) kann der Ablauf beobachtet werden. Um den Lichtbogen am Auswandern zu hindern, ist unter der Kokille (*b*) eine Magnetspule (*a*) angebracht, die von Gleichstrom variabler Stärke durchflossen wird. Durch das Magnetfeld dieser Spule wird der Lichtbogen spiralförmig auf die Mitte der Kokille hingezogen. Die Wände des Schmelzraumes sind wassergekühlt, um eine unzulässige Erwärmung der notwendigen Gummidichtungen zu verhindern. Einen Einblick in den Schmelzraum vermittelt die Abb. 6, während in Abb. 7 die ausgebaute elektromagnetische Fördereinrichtung mit Regelgerät zu sehen ist.

Der Durchgang an Schmelzgut beträgt etwa 700 g/h. Das geschmolzene UC diente als Ausgangsmaterial zum Einvibrieren und Rundhämmern. Es läßt sich sehr leicht zerkleinern, da es große innere Spannungen besitzt, die sich bei der großen Abkühlungsgeschwindigkeit einstellen. Die Schmelzmethode hat jedoch zwei Nachteile. Einmal läßt sich die Schmelze nicht gut homogenisieren, und zum anderen findet eine Wolframaufnahme bis zu 500 ppm statt. Wir haben dieser Nachteile wegen die Versuche an dieser Schmelzanlage vorerst wieder zurückgestellt.

2.2 — Skull-melting

2.2.1 — Ofenentwicklung

a) Allgemein

Zur Herstellung von UC-Stäben wurde ein Skull-melting-Ofen mit Schleuderguß entwickelt, Mitte vorigen Jahres fertiggestellt und zwischenzeitlich verbessert. Seine jetzige Form ist schematisch auf Abb. 8 wiedergegeben.

Da der Schmelzprozeß in inerter Atmosphäre durchgeführt werden muß, wurde das Gehäuse (*t*) des Ofens und alle festen und beweglichen Dichtungen wie z.B. der Flansch (*i*) nach vakuumtechnischen Gesichtspunkten entwickelt. Das Gehäuse kann über die Saugleitung (*r*) und das Absperrventil (*s*) auf besser als 0,1 Torr evakuiert oder über ein in der Zeichnung nicht sichtbares Ventil mit Argon geflutet werden. Das Manometer (*q*) dient zur Druckkontrolle.

An dem mit dem Ofengehäuse verbundenen Unterflansch (*e*) ist ein Traggerüst befestigt, in dem die Achse, die den Graphittiegel (*f*) trägt, drehbar gelagert ist. Mit dem Traggerüst ist ein Gleichstrom-Hauptschlußmotor (*a*) verbunden, der über ein kleines Zahnradgetriebe die Achse in Rotation versetzt. Ferner befindet sich in dem Traggerüst noch die bewegliche Stromzuführung, die den Plus-Pol des Gleichrichters mit dem Tiegel (*f*) verbindet. Der Strom fließt von den Kupferschienen (*d*) über zwei Kupferzöpfe auf eine relativ zum Ofen feststehende Kupfer-Graphit-Platte (*c*), von dort über eine mit der Achse sich mitdrehende Kupferscheibe (*b*) und die Achse selbst zum Tiegel (*f*). Im Tiegel ist eine Mulde ausgedreht, die den Skull und die Schmelze (*g*) aufnimmt. Im oberen zylindrischen Rand der Mulde sind Löcher radial gebohrt, in die die Kokillen (*h*) zum Gießen von Stäben verschiedener Durchmesser eingesteckt werden können. Die Kokillen sind gegen Herausfliegen beim Schleudern durch einen Haltering gesichert.

Der Oberflansch (*n*) trägt die Elektrodenhalterung. An der Elektrodenstange (*m*) aus Kupfer, die während des Betriebs mit Wasser gekühlt wird, ist unten die Graphit-elektrode (*k*) befestigt. Um die Länge und den Auftreffpunkt des Lichtbogens beeinflussen zu können, ist erstens die Elektrodenstange in ihrer Längsachse beweglich gelagert. Der Vorschub kann mittels eines Kettentriebes (*p*) gesteuert werden. Zweitens ist die hochvakuumdichte Elektrodenführung kardanischn aufgehängt (*o*), um eine gewisse Kreisfläche mit der Elektrode bestreichen zu können. Zur Unterstützung der Zentrierung des Lichtbogens auf die Mitte der Schmelze dient ein axiales Magnetfeld, das durch eine Spule, die sich im Unterflansch (*e*) befindet und die Drehachse umschließt, erzeugt werden kann. Nicht eingezeichnet ist schließlich die bewegliche Stromzuführung von dem Minus-Pol des Gleichrichters zur Elektrodenstange. Die Beobachtung des Schmelzvorganges ist durch zwei mit Quarzglas abgedeckte Schauöffnungen (*l*) möglich. Die Gesamtansicht des Ofens ist in Abb. 9 wiedergegeben, während Abb. 10 einen Einblick in das Ofeninnere vermittelt.

b) Tiegel

Für alle bisherigen Schmelzversuche wurde immer ein Graphittiegel verwendet. Die Benutzung von Graphit als Tiegelmateriale hatte den Vorteil, daß leicht Veränderungen am Tiegel vorgenommen werden konnten. Solche Veränderungen erwiesen sich zu Anfang als notwendig, bis die endgültige Form des Tiegels und der in ihm befindlichen

Mulde sowie die Lage der in den Rand der Mulde gebohrten Gießöffnungen feststand. Es stellte sich jedoch heraus, daß beim Schmelzen manchmal unkontrolliert Kohlenstoff vom Graphittiegel in die UC-Schmelze gelangte. Solche Kohlenstoffaufnahmen können bei Verwendung eines wassergekühlten Kupfertiegels unterbunden werden. Wir begannen daher bald damit, einen wassergekühlten Kupfertiegel zu bauen, der unterdessen fertiggestellt wurde. Abb. 11 zeigt das Traggerüst mit dem zusammengesetzten Tiegel. Den oberen Rand des Tiegels bildet ein Kupferring, der 16 radial gebohrte Öffnungen zur Aufnahme der Gießkokillen aus Graphit enthält. Da dieser Kupferring nicht wassergekühlt ist, ist die dem Schmelzraum zugekehrte Innenwand durch Graphit abgeschirmt. Schmelzversuche mit diesem Tiegel sollen demnächst begonnen werden.

c) Elektroden

Als Elektrodenmaterial benutzten wir Graphit. Um einen Hinweis darüber zu erhalten, welche Graphitsorten den geringsten Abbrand ergeben, haben wir in einem kleinen Labor-Lichtbogenofen mit unterschiedlichen Graphitsorten unter verschiedenen Bedingungen UC geschmolzen und den Abbrand gemessen. In Abb. 12 sind die wesentlichsten Ergebnisse dargestellt. Das oberste Bild zeigt den Abbrand von drei Graphitsorten als Funktion der Stromstärke bei einem Argondruck von 10 Torr. Auffallend ist der große Abbrand bei niedriger Stromstärke. Die Ursache dieses Effektes liegt wahrscheinlich in der Kathodenzerstäubung durch Argonionen, die erst bei größerer Stromstärke und damit verbundener höherer Temperatur der Elektrode durch stärkere Elektronenemission vor dem Auftreffen auf die Kathode neutralisiert werden.

Im mittleren Bild ist der Abbrand der drei gleichen Graphitsorten als Funktion der Stromstärke bei einem Argondruck von 300 Torr aufgetragen.

Im unteren Bild schließlich ist der Abbrand bei einem Druck von 760 Torr dargestellt.

Auf Grund der Kurven kann man folgern, daß es günstig ist, bei einem Druck von etwa 300 Torr mit der Graphitsorte H von der Fa. Conradty (Kurve c) zu arbeiten, was wir beim Schmelzen im Skull-melting-Ofen getan haben.

Es liegt nahe, zu vermuten, daß ein Zusammenhang zwischen dem Abbrand der Elektroden und ihrer Wärmeleitfähigkeit besteht. Um das zu prüfen, führten wir folgende Versuche durch:

Aus einer Graphitplatte der Qualität EK 41 der Firma Ringsdorff, die blockgepreßt war, wurden in den drei Achsenrichtungen parallel und senkrecht zur Preßrichtung (d.h. senkrecht und parallel zum Korn) je eine Elektrode und eine Wärmeleitfähigkeitsprobe herausgearbeitet. Aus der stranggepreßten Graphitsorte EK 4882 a wurde eine Elektrode und eine Wärmeleitfähigkeitsprobe in der Preßrichtung (die in diesem Falle parallel zum Korn liegt) hergestellt. Von den Elektroden wurde der Abbrand bei einem Argondruck von 300 Torr und einer Stromstärke von 300 Ampere ermittelt. An den Vergleichsproben wurde die Wärmeleitfähigkeit bei etwa 60°C gemessen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

| Graphitsorte | Abbrand (mg/2 min) | λ (cal/sec.cm.°C) |
|----------------------|--------------------|---------------------------|
| EK 41 / z. Korn | 53 | 0,096 |
| EK 41 // z. Korn | 38 | 0,155 |
| EK 41 // z. Korn | 35 | 0,159 |
| EK 4882 a // z. Korn | 26 | 0,20 |

Nach diesen Ergebnissen ist anzunehmen, daß der Abbrand bei Graphitsorten mit verbesserter Wärmeleitfähigkeit weiter erniedrigt werden kann.

Da bei Verwendung von Graphit als Elektrodenmaterial immer eine gewisse Menge Kohlenstoff in die Schmelze gelangen wird, lag es nahe, andere Stoffe, z.B. UC selbst, als Elektrodenmaterial auszuprobieren. Wir setzten daher im kleinen Lichtbogenofen sowohl gegossene als auch vorreagierte, 10-13 mm starke UC-Stäbe als Elektroden ein. Die vorreagierten Stäbe waren durch Strangpressen einer ($\text{UO}_2 + \text{Graphit}$)-Mischung unter Zugabe eines organischen Bindemittels, anschließendes Entwachsen unter CO_2 bei 900°C und Reagieren bei 1700°C gewonnen worden. Es zeigte sich, daß sowohl die gegossenen als auch die vorreagierten Stäbe im kleinen Lichtbogenofen bei Stromstärken bis zu 350 A sehr gut als Elektroden dienen können. Es fand nur ein langsames Abschmelzen der Elektroden statt, so daß mehrere Schmelzen durchgeführt werden konnten, ohne daß die Elektroden ausgewechselt werden mußten. Diese Ergebnisse ermutigen uns, UC auch bei höheren Stromstärken im Skull-melting-Ofen als Elektrodenmaterial auszuprobieren.

2.2.2 — Schmelzversuche

Nach Anfangsversuchen sind wir dazu übergegangen, den Schmelz- und Gießvorgang etwa nach folgendem Schema ablaufen zu lassen:

Zunächst werden 10-12 kg vorreagierte Pellets unter Reinstargon im Tiegel so aufgeschmolzen, daß sich ein Skull an der Tiegellinnenwand bildet. Danach beginnt der eigentliche Schmelz- und Gießprozeß. Dazu werden noch einmal 3-5 kg Pellets in den Skull gefüllt und im Verlaufe von etwa 4 Minuten unter langsamer Steigerung der Stromstärke auf 4000 A bei 300 Torr unter Reinstargon aufgeschmolzen. In weiteren 1-3 Minuten geschieht das völlige Durchschmelzen des UC. Danach schließt sich das Schleudern an. In dem durch den Motor in Rotation versetzten Tiegel (700 Umdrehungen/Minute) steigt das flüssige UC bei brennendem Lichtbogen hoch und wird in die Kokillen geschleudert. Nach dem Abschalten des Lichtbogens muß noch etwa 30 sec weitergeschleudert werden, bis sich alles UC in den Kokillen verfestigt hat. Das erstarrte UC benötigt etwa 3 Stunden, bevor es auf Zimmertemperatur abgekühlt ist.

Es war möglich, auf die beschriebene Weise 16 Stäbe von 13 mm Durchmesser und 100 mm Länge in einem Guß zu erzeugen. Die Stäbe haben eine gute Oberfläche und sind ohne Lunker. Abb. 13 zeigt die Stäbe. Auf Abb. 14 ist das Gefüge eines Stabes zu sehen. Es wurde am Kopf des Stabes aufgenommen. Die Korngröße am Kopf liegt zwischen 200 und 800 μ , die Korngröße am Boden zwischen 60 und 200 μ .

Ebenso ließen sich 6 Stäbe mit 30 mm Durchmesser und 40 mm Länge gießen, wie sie auf Abb. 15 zu sehen sind. Bei den ersten Versuchen fanden wir, daß diese Stäbe Lunker bis hinab in die Mitte besaßen, so wie das auf dem linken Bild der Abb. 16 zu sehen ist. Durch seitliches Ablenken des Lichtbogens und Hinlenken auf die Gießöffnungen während des Schleudervorganges konnte bewirkt werden, daß die Lunker in den Kopf des Stabes wanderten, so wie das auf der rechten Aufnahme der Abb. 16 zu erkennen ist. Diese Art der Herstellung von Stäben mit größerem Durchmesser stellt jedoch noch nicht die beste Lösung dar, weil das UC dabei bis zu 1 % Kohlenstoff aufnimmt, während wir normalerweise mit einer Kohlenstoffaufnahme von 0,1-0,2 % zu rechnen haben. Weitere Versuche zur Beseitigung dieses Nachteils müssen durchgeführt werden.

3 — BEARBEITUNG DER STÄBE

Von den gegossenen Stäben muß vor allem der Gußkopf abgetrennt werden. Das konnte mit einer handelsüblichen Trennschleifmaschine geschehen, nachdem diese etwas umgebaut worden war. Wir nahmen folgende Veränderungen vor:

Zunächst wurde die Maschine von Wasserkühlung auf Ölkühlung umgestellt. Als Schleiföl benutzten wir ein dünnflüssiges Mineralöl. Weiterhin mußte die feststehende Spannvorrichtung abgeändert werden, da bei feststehendem UC-Stab die Berührungsfläche zwischen Trennscheibe und Stab mit zunehmender Schnitttiefe immer größer wird, so daß die stumpfen Körner aus der Scheibe nicht mehr weggeschleudert werden und eine Überhitzung der Schnittfläche bewirken.

Wir montierten daher eine Spannvorrichtung, die durch einen Getriebemotor langsam im gleichen Sinne wie die Scheibe gedreht wird. Dadurch hat die Trennscheibe nur eine kleine Berührungsfläche mit dem UC-Stab. Durch diese Art des Trennens können auch Kantenausbrüche beim Abschneiden des letzten Stababschnittes vermieden werden. Der abzutrennende Stabteil bricht am Schlusse des Schneidvorganges in der Mitte ab, derart, daß noch ein kleiner Zapfen stehen bleibt. Dieser kann ohne weitere Ausbrüche abgeschliffen werden. Als Trennscheiben wurden Siliziumcarbidscheiben und diamantbelegte Scheiben benutzt. (Die Schnittleistung der Siliziumcarbidscheiben unterscheidet sich nicht von der der diamantbelegten Scheiben.) Abb. 17 zeigt die umgebaute Maschine.

4 — EIGENSCHAFTSUNTERSUCHUNGEN

Gegen Ende des Kontraktjahres begannen wir damit, Stäbe für Eigenschaftsuntersuchungen herzustellen. Zunächst kam es darauf an zu prüfen, ob sich verschiedene Teile eines Stabes oder verschiedene Stäbe untereinander stark in einigen physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Dazu wurden aus einem Guß, bei dem 16 Stäbe erzeugt worden waren, einige Stäbe ausgewählt. Sie hatten einen Durchmesser von 13,7 mm und eine Länge von 100 mm. Folgende Eigenschaften wurden untersucht:

- 4.1 — Dichte
- 4.2 — Härte
- 4.3 — Kerbschlagzähigkeit
- 4.4 — Korngröße

4.1 — Dichte

Am Kopf, in der Mitte und am Boden eines jeden von 5 Stäben wurde jeweils die Dichte gemessen. Es ergaben sich folgende Resultate (in g/cm^3):

| | Kopf | Mitte | Boden |
|--------|-------|-------|-------|
| Stab 1 | 13,43 | 13,46 | 13,51 |
| Stab 2 | 13,45 | 13,44 | 13,47 |
| Stab 3 | 13,46 | 13,49 | 13,48 |
| Stab 4 | 13,43 | 13,45 | 13,44 |
| Stab 5 | 13,42 | 13,44 | 13,43 |

Der Mittelwert aus all diesen Werten beträgt 13,45 g/cm³. Die größte Abweichung nach oben macht 0,06, die größte nach unten 0,04 aus. Durch bessere Durchmischung der Schmelze vor dem Gießen sollte sich diese Streuung noch verringern lassen.

4.2 — Härte

Die Härte wurde über die ganze Länge der Stäbe bestimmt. Gemessen wurde die Mikrohärtigkeit mit 5 kg Belastung. Eine Ausmessung der Makrohärte war wegen der Sprödigkeit des Materials nicht möglich. Es wurden jeweils 30 Einzelmessungen durchgeführt. Härteunterschiede zwischen den einzelnen Abschnitten der Stäbe konnten nicht festgestellt werden. Die Mittelwerte der Härtemessungen ergaben sich für die einzelnen Stäbe wie folgt (in kg/mm²):

| Stab 1 | Stab 2 | Stab 3 | Stab 4 | Stab 5 |
|---------|---------|---------|---------|---------|
| 620 ± 6 | 633 ± 6 | 638 ± 6 | 634 ± 6 | 637 ± 5 |

Man sieht, daß die Schwankungen in den Härtewerten gering sind.

4.3 — Kerbschlagzähigkeit

Da sich aus den UC-Stäben die für Kerbschlagzähigkeitsprüfungen notwendigen Kerben nicht herausarbeiten lassen, konnten keine absoluten, sondern nur vergleichende Messungen durch Durchschlagen zylindrischer Proben vorgenommen werden. Dabei wurden die Stäbe im Gußzustand dem Test unterworfen. Es ergaben sich die folgenden Ergebnisse für die Trennarbeit (in kg · cm):

| Stab 1 | Stab 2 | Stab 3 | Stab 4 | Stab 5 |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 12,6 | 15,2 | 11,2 | 15,5 | 14,3 |

Die Werte liegen alle in der gleichen Größenordnung. Da die Dichte- und Härtemessungen gezeigt haben, daß wir es bei den UC-Stäben mit einem recht homogenen Material zu tun haben, müssen die Schwankungen der Kerbschlagwerte auf die relativ geringe Zuverlässigkeit der Methode zurückzuführen sein.

4.4 — Korngrößenmessung

Wir begannen damit, die Korngröße an UC-Stäben mit Hilfe des Ultraschalls zu bestimmen. Hierbei bedienten wir uns der Impuls-Echo-Methode. Bei dieser Methode wird ein Impuls an der Stirnfläche in einen Stab gesandt. Der Impuls läuft so oft im Stab hin und her, bis seine Energie durch Absorption und Streuung verzehrt ist. Jedesmal, wenn er an der Stirnfläche ankommt, wird er registriert. Aus dem Höhenunterschied der einzelnen registrierten Impulse kann man den Grad der Schwächung entnehmen. Die Schwächung ist u.a. ein Maß für die Kornstruktur. Solange man sich im Bereich der Rayleigh-Streuung befindet, d.h. solange die Wellenlänge des Schalls viel größer als der Durchmesser der Körner des Materials ist, ist die Schwächung um so größer, je größer der Korndurchmesser ist. Die einzelnen Echos lassen sich jedoch nur dann ohne Störung registrieren, wenn gewisse Voraussetzungen erfüllt sind. Dazu gehört, daß der Durchmesser der zu prüfenden Probe nicht zu klein im Vergleich zur Länge ist. Das trifft jedoch für unsere Stäbe mit 13 mm Durchmesser und 100 mm Länge nicht zu. In diesem Falle erscheinen zusätzliche Echos durch Reflexion an der Seitenwand des Stabes und durch Interferenz. Es ist dann nicht mehr möglich, durch Ausmessen der Intensität mehrerer aufeinanderfolgender Echos etwas über die Schwächung und damit über die Korngrößen auszusagen. Aber auch das Auftreten von Seitenwandechos und Interferenzechos ist — wie wir feststellten — an die Kornstruktur gebunden. So zeigen die Abbildungen 18, 19 und 20, wie mit größer werdendem Korn die Zahl der eng beieinander liegenden, registrierten Echos abnimmt. Bei der UC-Probe, die zur Aufnahme der in Abb. 18 gezeigten Abklingkurve diente, waren alle Körner kleiner als 160μ . Beim UC, mit dem Aufnahme 19 gemacht wurde, lagen schon 15 % der Körner zwischen 160 und 280μ . Für die Aufnahme 20 schließlich lag ein UC vor, dessen Körner bis zu 500μ groß waren.

Man sieht den Aufnahmen an, daß sich zunächst qualitative Aussagen über den Unterschied der Korngrößen machen lassen. Wie weit auch quantitative Aussagen möglich sind, müssen noch eine ganze Reihe weiterer Versuche zeigen. Vor allem muß auch der Einfluß der UC₂-Phase untersucht werden.

5 — EINVIBRIEREN UND RUNDHÄMMERN

Zu Beginn der Kontraktperiode wurden einige Versuche durchgeführt, UC durch Einvibrieren und Rundhämmern zu verdichten. Dazu wurde stöchiometrisches UC verwendet. Zum Zermahlen diente ein selbst gebauter Backenbrecher, der ein Mahlgut lieferte, bei dem die Kornverteilung wie folgt aussah:

8 % der Körner waren $> 1,6$ mm, 25 % hatten einen Durchmesser zwischen 1,0 und 1,6 mm, bei 32 % der Körner lag der Durchmesser zwischen 0,5 und 1,0 mm, und der Rest war kleiner als 0,5 mm. Mit Pulver, das den Fraktionen 0,5 - 1 mm, 1 - 1,6 mm und $> 1,6$ mm entstammte, wurden auf einer mechanischen Stampfapparatur Stampfversuche durchgeführt. Dabei ergaben sich Dichten von 78 % der theoretischen Dichte. Sowohl das Zerkleinern als auch das Stampfen von UC geschah unter Reinstargon. Nur wenn eine Aufoxydation des UC vermieden wurde, konnte eine hohe Dichte erzielt werden. Die gestampften Rohre wurden kalt auf einer Rundhämmermaschine gehämmert. Dabei erhielten wir mit allen drei Siebfraktionen eine Hämmerdichte von 91,2 - 91,5 %. Heißhämmern ergab keine Dichtezunahme.

ANHANG

**ABBILDUNGEN
KURVEN
SCHEMASKIZZEN**

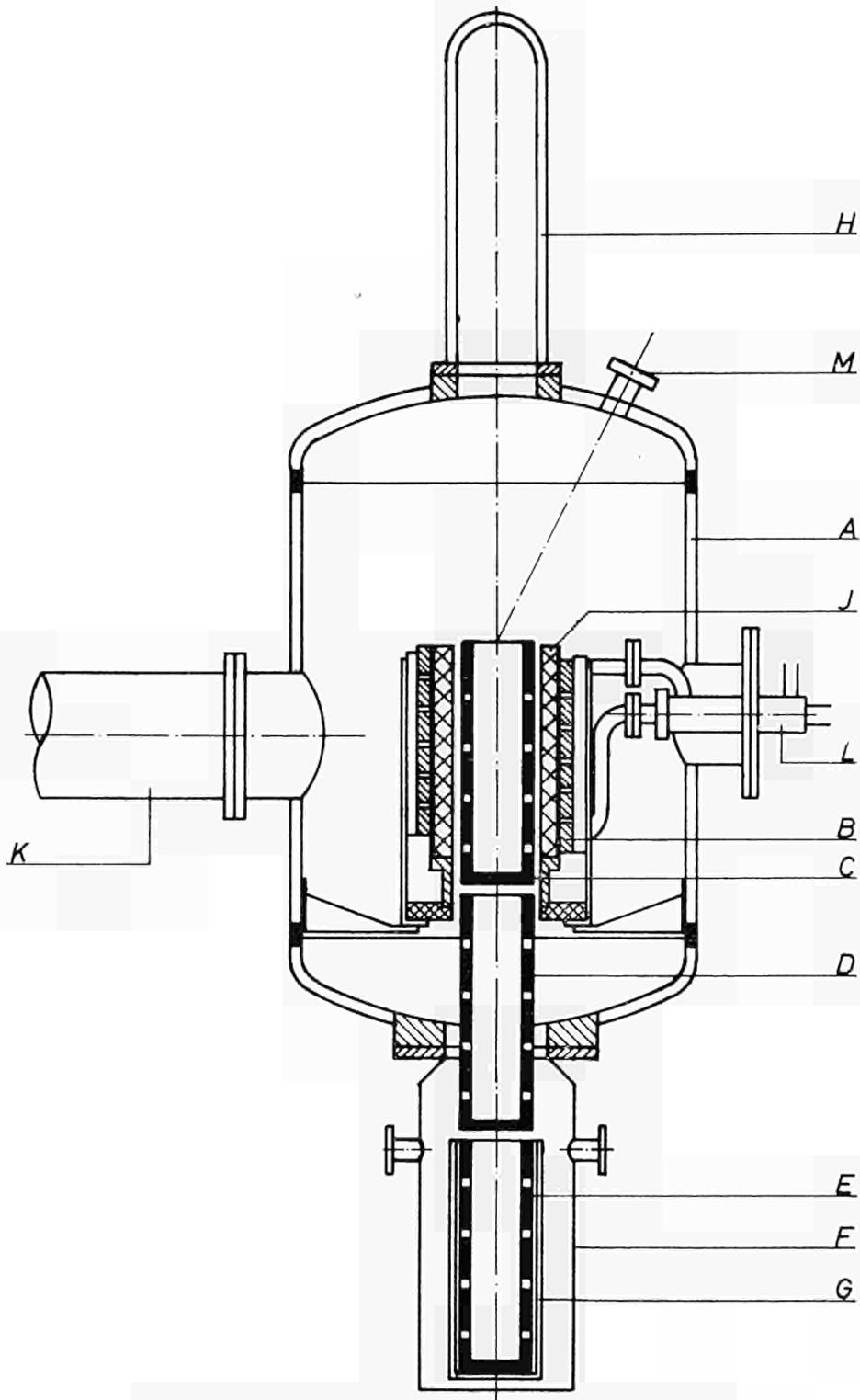


Abb. 1 — 1. Stufe des halbkontinuierlichen UC-Reaktionsofens.

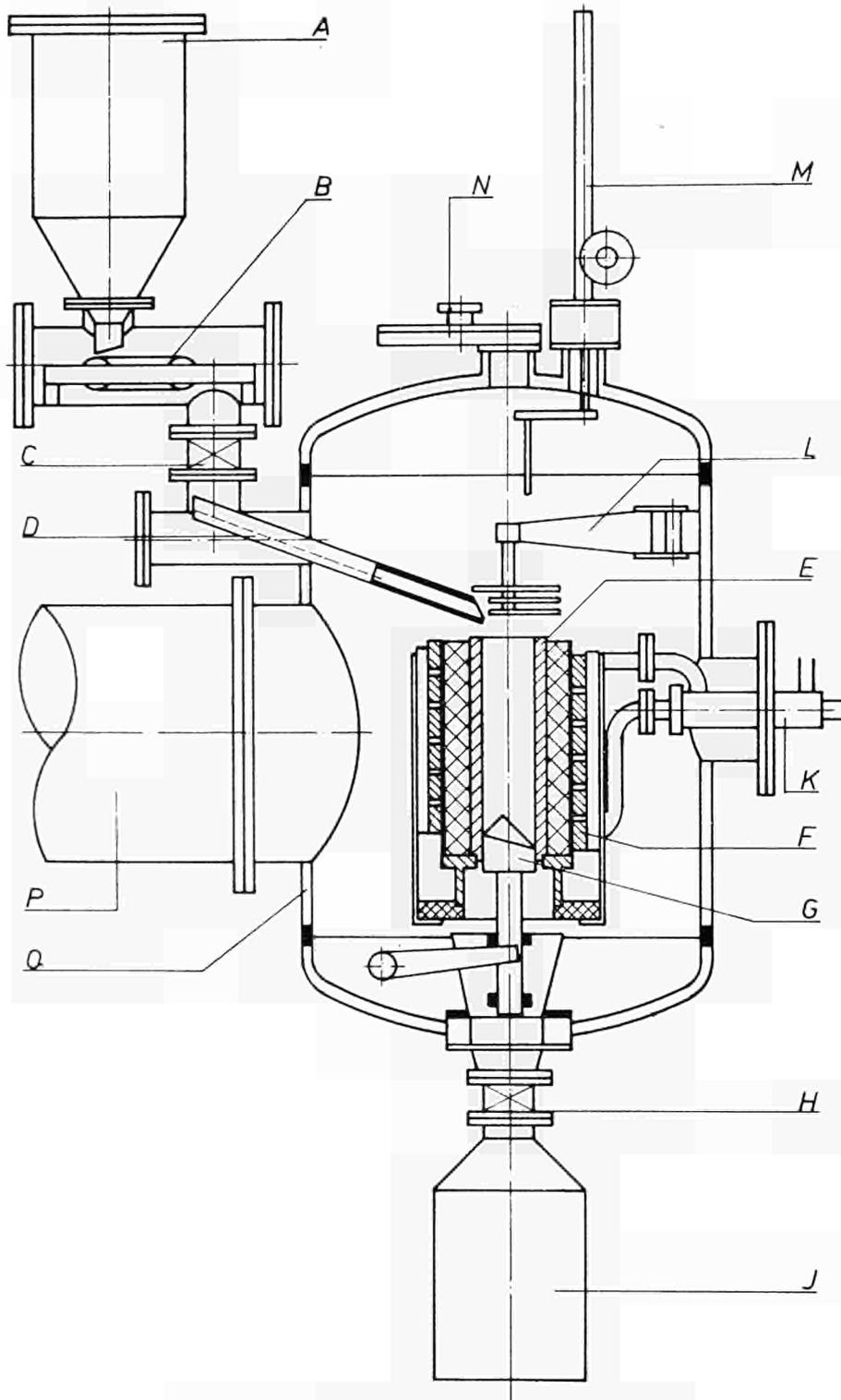


Abb. 2 — Halbkontinuierlicher UC-Reaktionsofen.

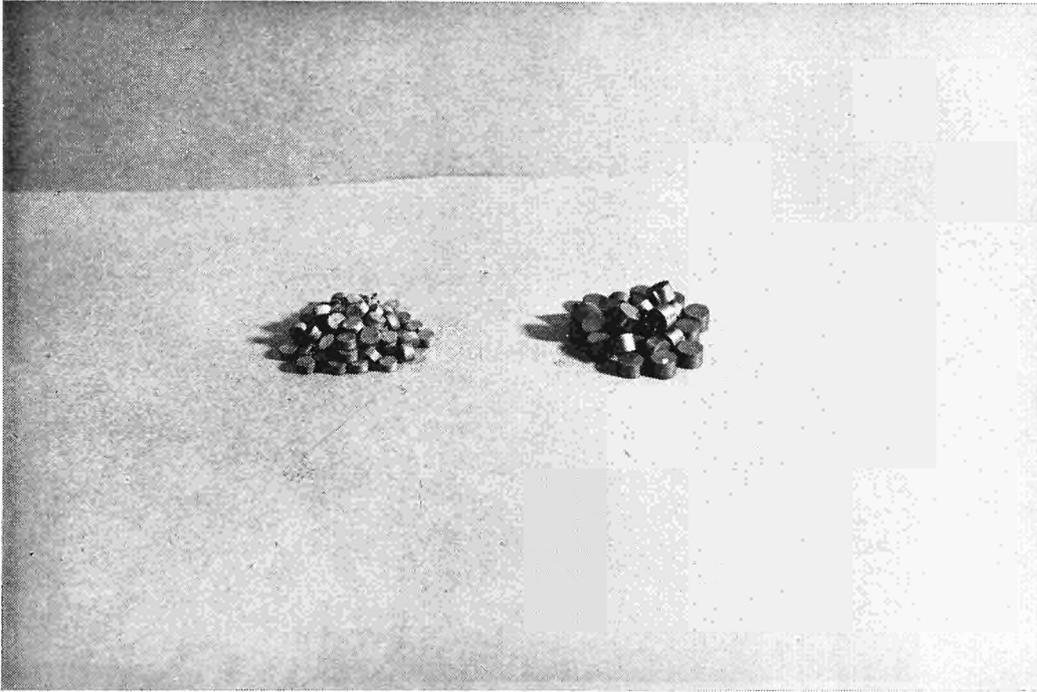


ABB. 3 — Links: vorreagierte Pellets. - Rechts: nicht reagierte Pellets.

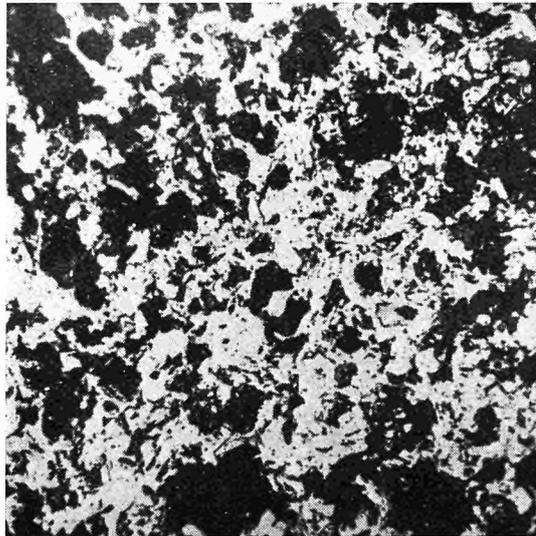


ABB. 4 — Schliff eines vorreagierten Pellets ungeätzt.

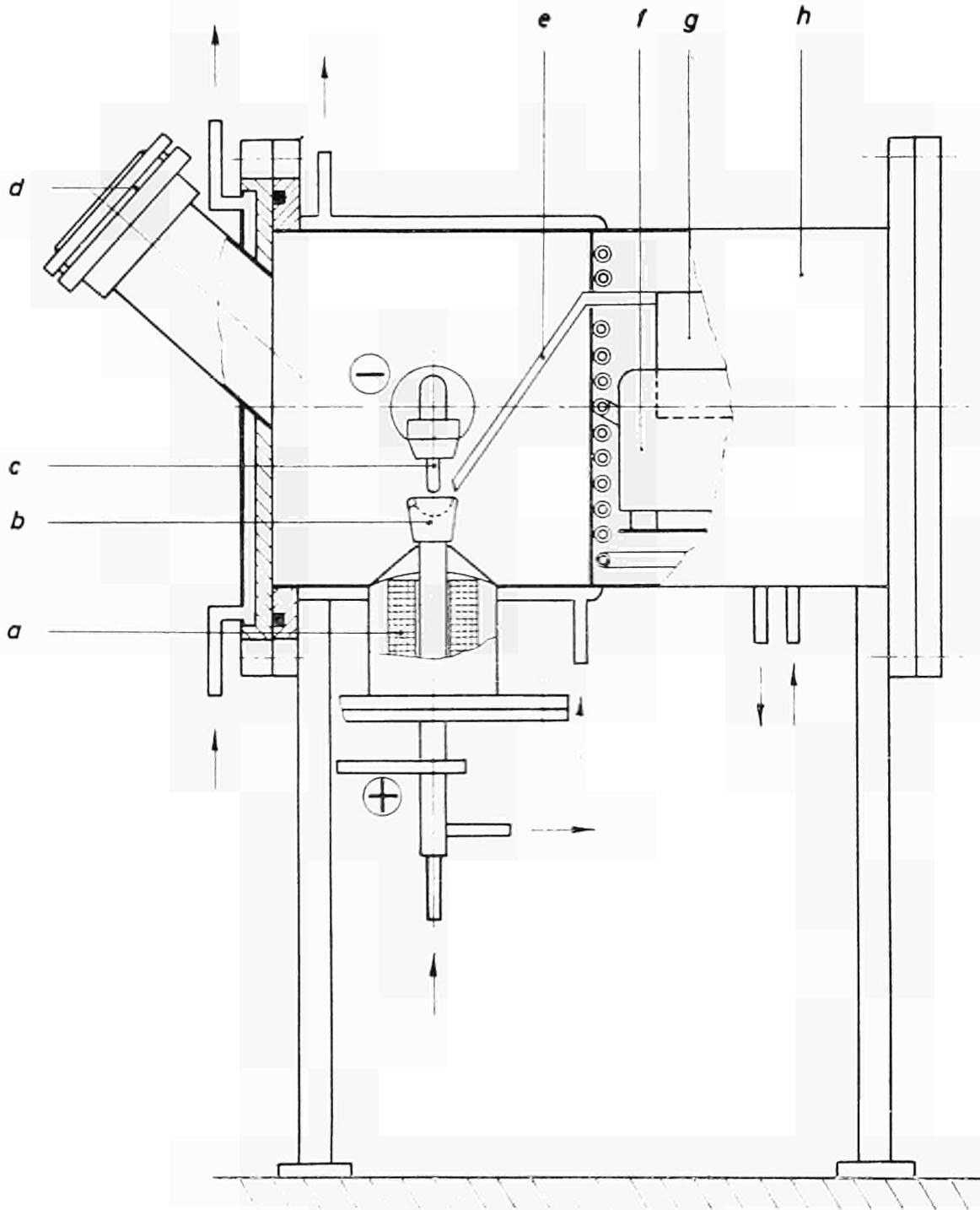


Abb. 5 — Kontinuierliche Schmelzeinrichtung.

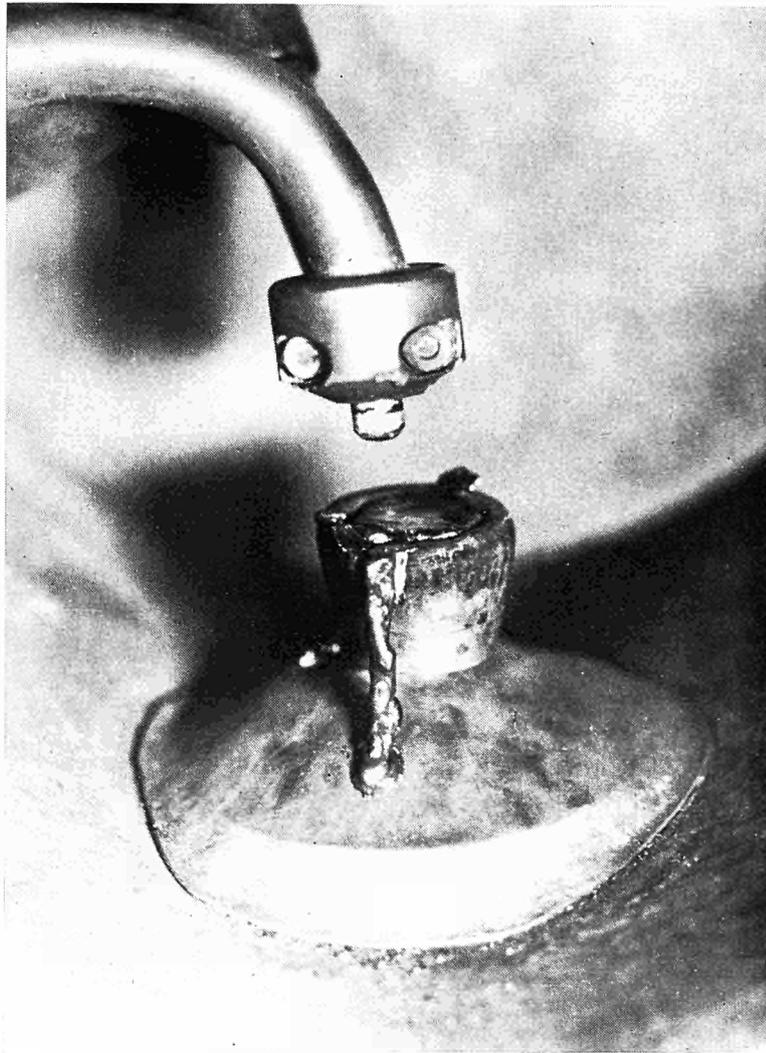


Abb. 6 — Blick in den kontinuierlich arbeitenden UC-Schmelzofen.
Elektrode + Tiegel + erstarrtes UC.



Abb. 7 — Fördereinrichtung des kontinuierlich arbeitenden UC-Schmelzofens.

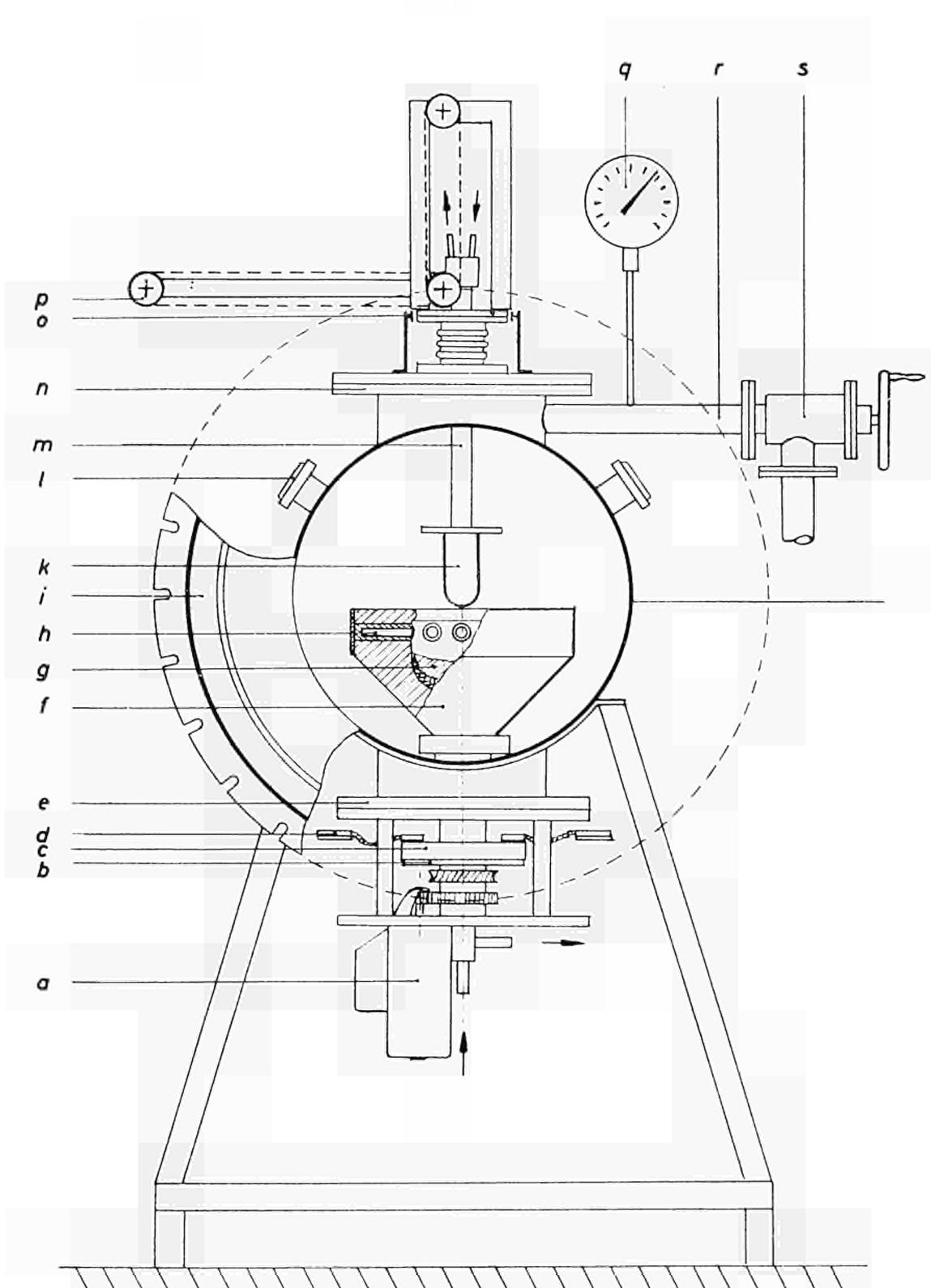


Abb. 8 — Skull-melting-Ofen.

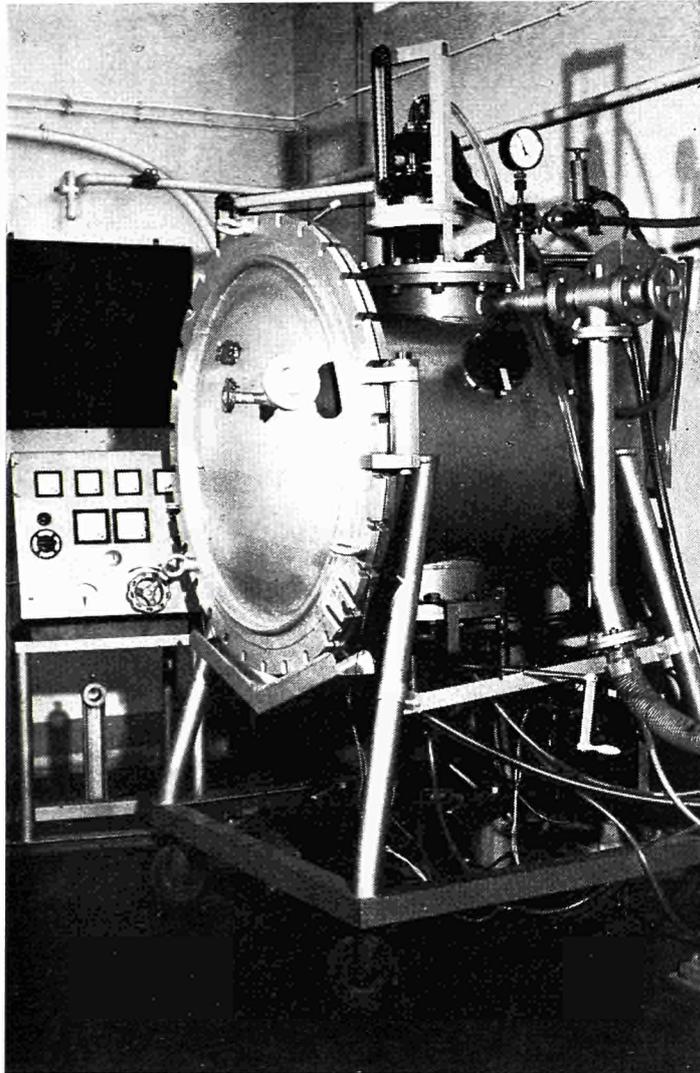


Abb. 9 — Skull-melting-Ofen.

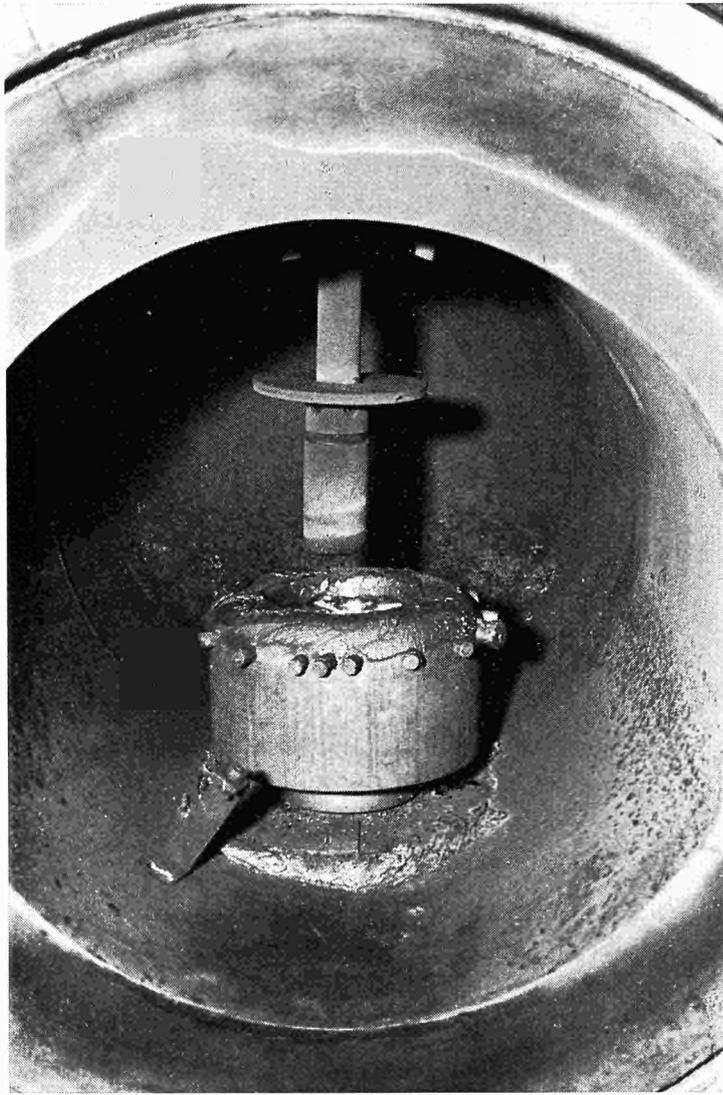


ABB. 10 — Blick in Skull-melting-Ofen.

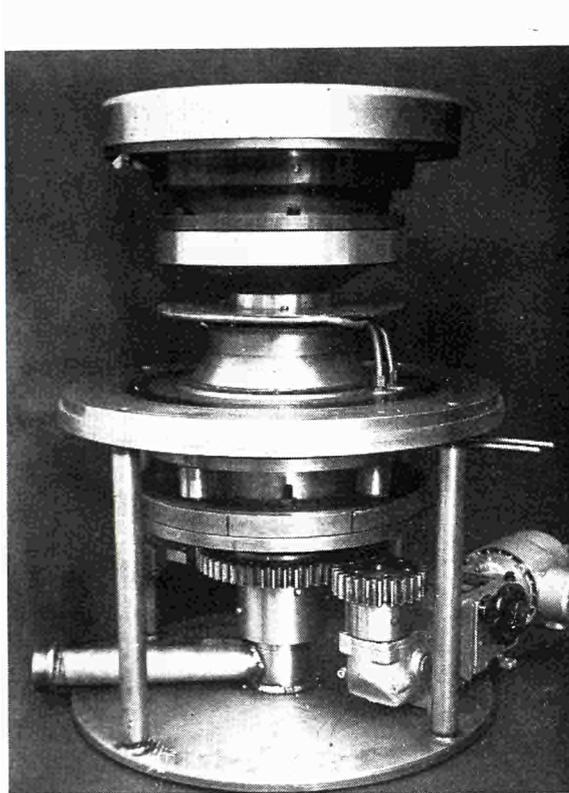


ABB. 11 — Zusammengebauter Cu-Tiegel.

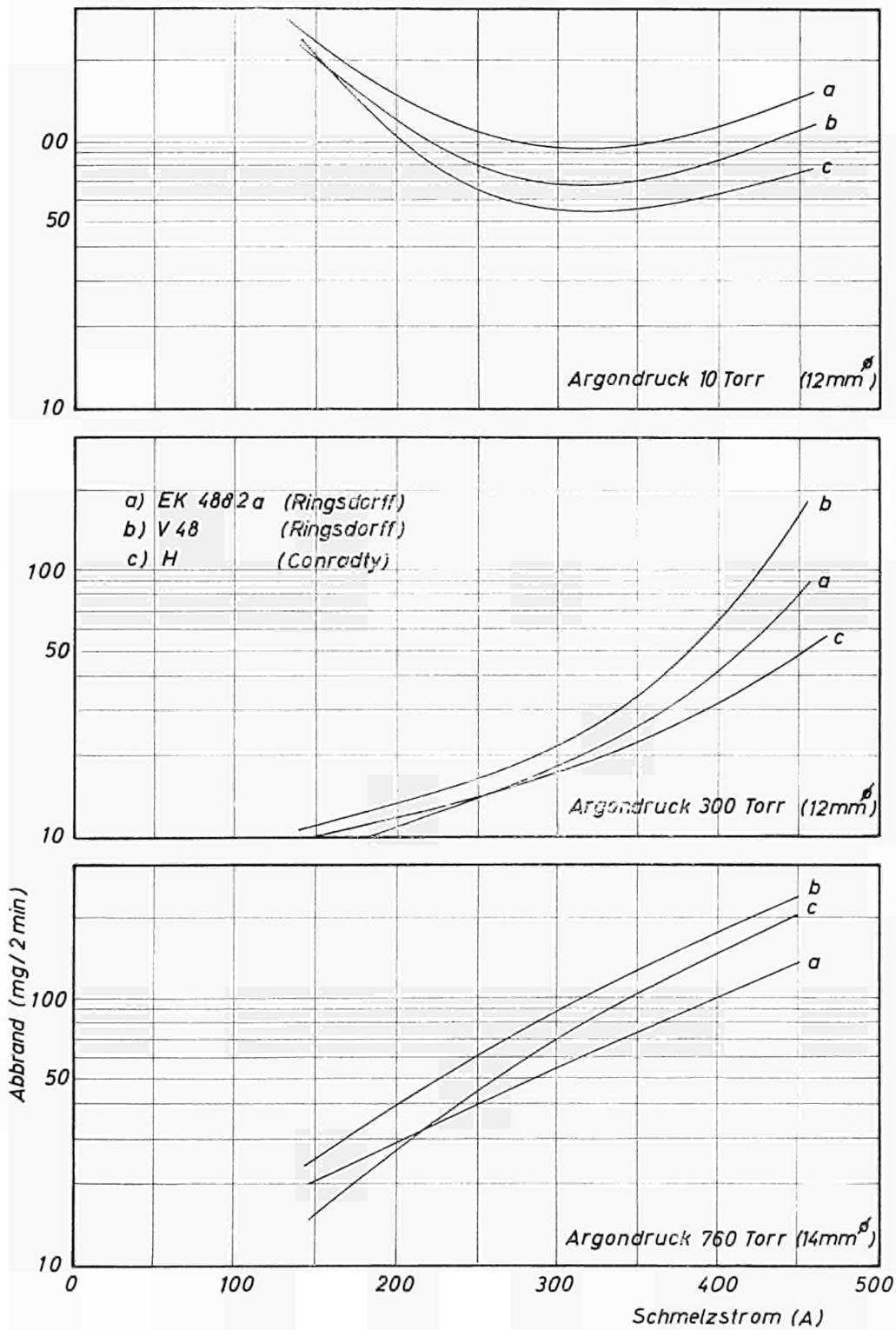


ABB. 12 — Abbrand von Graphit-Elektroden als Funktion der Stromstärke bei 10, 300 und 760 Torr Argon.



Abb. 13 — Gegossene UC-Stäbe mit 13 mm Durchmesser.

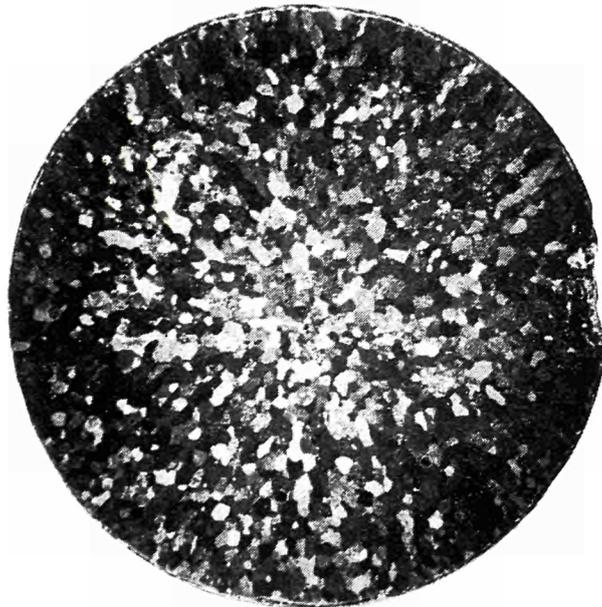


Abb. 14 — Makroaufnahme eines 13 mm-Stabes.
Vergrößerung: 30-fach.

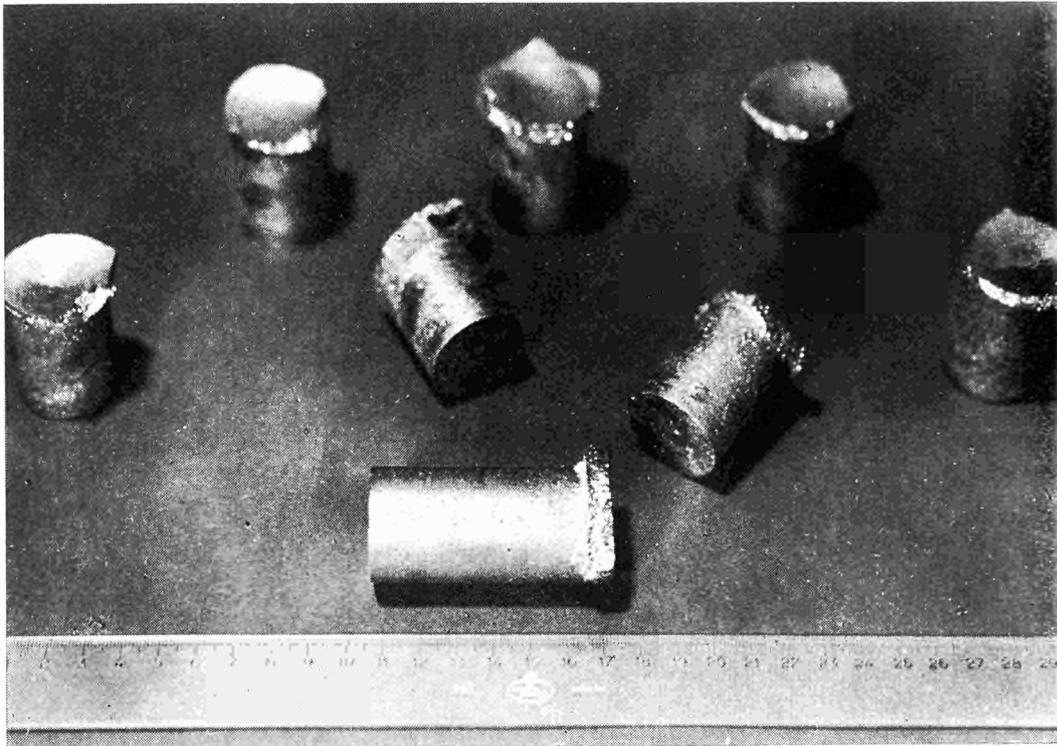


ABB. 15 — Gegossene UC-Stäbe mit 30 mm Durchmesser.

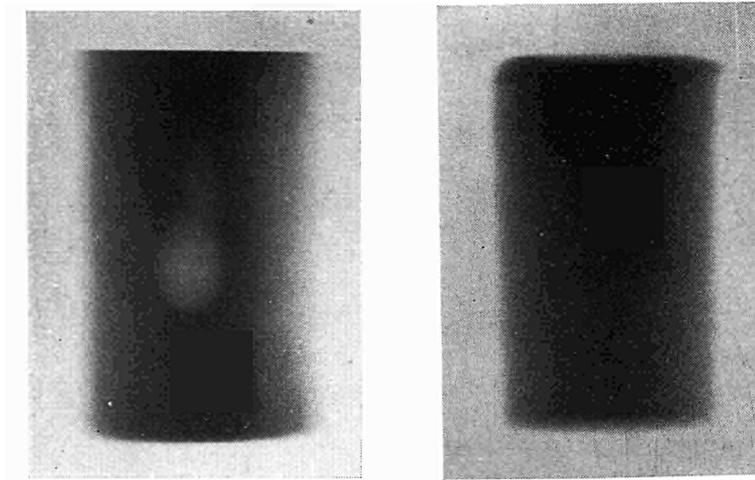


Abb. 16 — Mit γ -Strahlen durchleuchtete UC-Stäbe.
Links: Lunker in der Mitte. - Rechts: Lunker am Kopf.

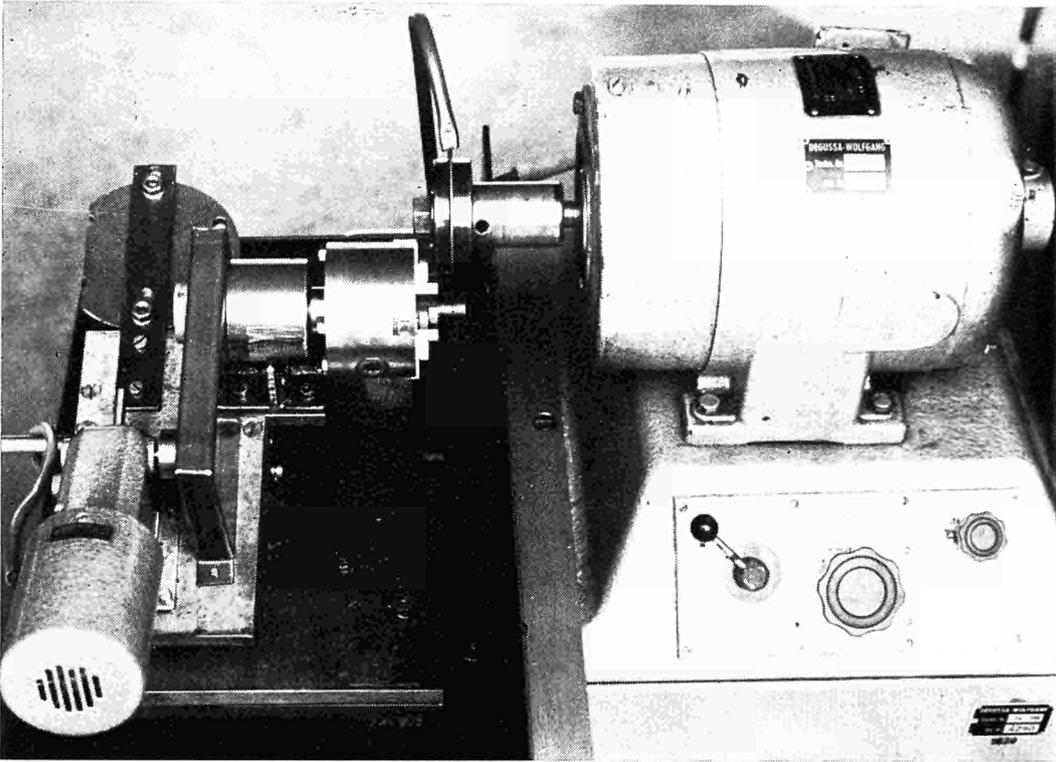


Abb. 17 — Tremschleifmaschine.

Abb. 18

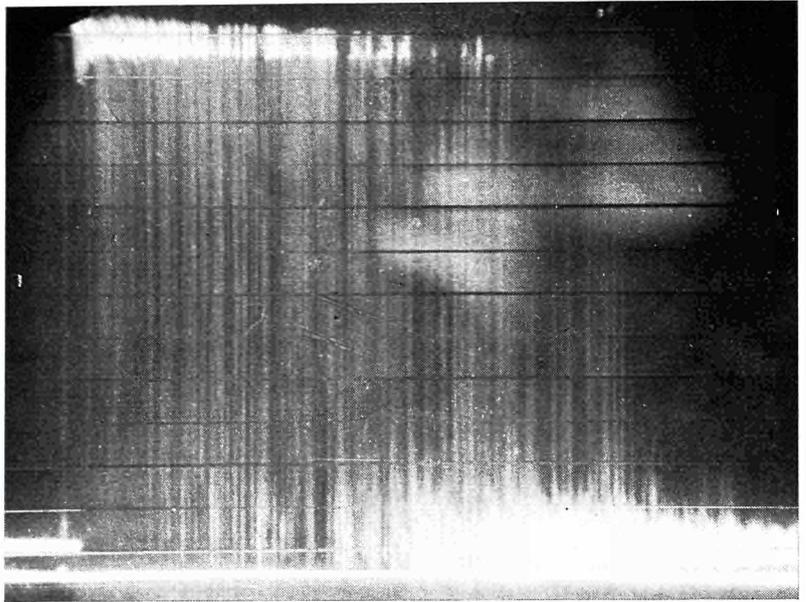


Abb. 19

Ultraschallaufnahmen nach dem Echo-Impuls-Verfahren an 3 UC-Stäben mit zunehmend größerem Gefüge.

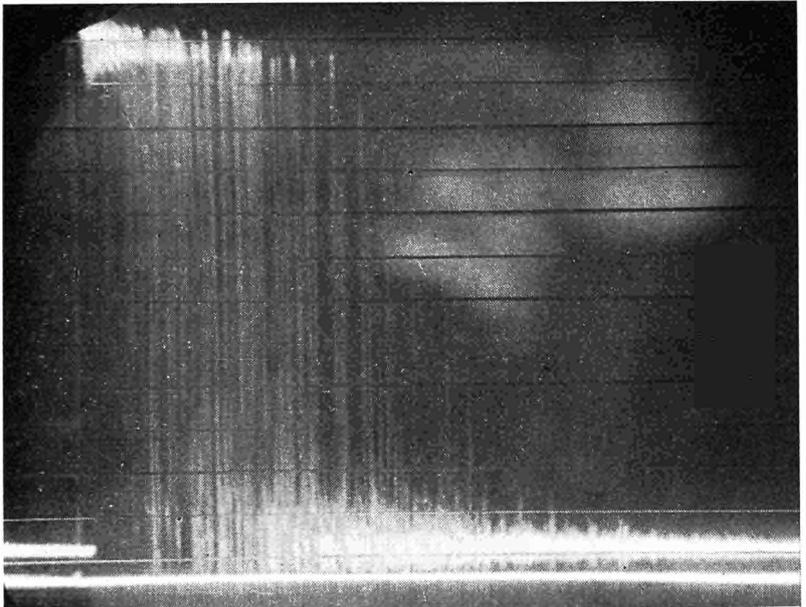
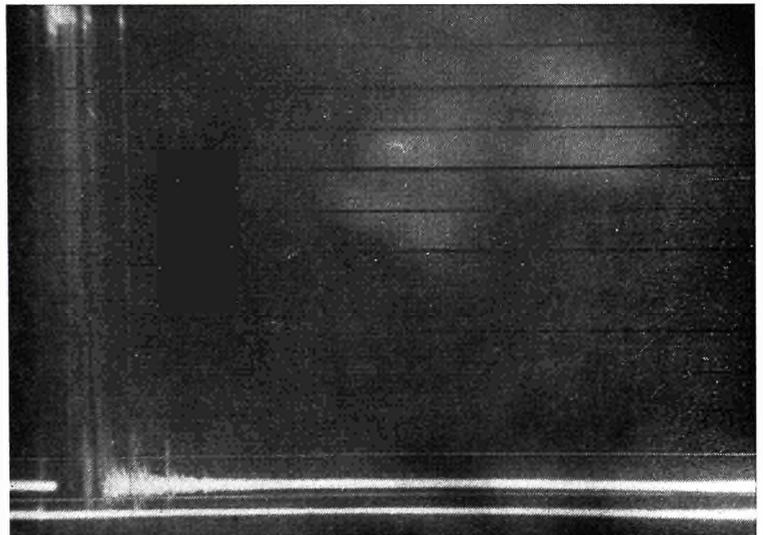


Abb. 20



CDNA00355DEC