

Keramische Werkstoffe im Reaktorbau

Die Tagung fand am 8. und 9. November 1962 in Baden-Baden im Anschluß an die Jahrestagung der Deutschen Keramischen Gesellschaft als Gemeinschaftssitzung des Ausschusses für Reaktormetalle der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde mit der Deutschen Keramischen Gesellschaft statt. Die Diskussionsleitung lag in den Händen von Prof. Dr. A. Dietzel, Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg und Prof. E. Gebhardt, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart.

Die Berichte und die Diskussionen machten deutlich, daß den keramischen Werkstoffen besonders beim Bau von Leistungsreaktoren eine ständig wachsende Bedeutung zukommt. Es wird angestrebt in solchen Anlagen möglichst hohe Temperaturen zu erreichen, damit sie gegenüber der herkömmlichen Erzeugung elektrischer Energie wirtschaftlich konkurrenzfähig sind. Das bedingt die Verwendung keramischer Werkstoffe. Dabei sind aber, und das betrifft in erster Linie die Brennelemente, manche Probleme noch ungelöst: Strahlungsschäden unter Reaktorbedingungen, Austritt von Spaltgasen, Wärmeleitung, Korrosionsfragen und wirtschaftliche Herstellungsmethoden [1].

Der von Prof. Dr.-Ing. habil. E. Gebhardt, Stuttgart, geleitete Tagungsteil beschäftigte sich hauptsächlich mit Uranoxiden und Urancarbid.

H. Bumm, Karlsruhe, zeigte, daß man als Brennstoff mehr und mehr Urandioxyd und Uranmonocarbid statt des metallischen Urans verwendet. Ferner wurden auf die Herstellung von Metall-Keramik-Kombinationen (Cermets) und die Kombination UO_2 -BeO eingegangen.

Physikalische Eigenschaften von UO_2 -Sinterkörpern in Abhängigkeit von BeO-Zusätzen haben D. Hartkort, G. Honcia und H. G. Kling, Frankfurt/Main, untersucht. Die Proben, mit einem Berylliumoxydgehalt von 5, 10, 15 und 20 Vol.-%, wurden kaltgepreßt und bei Temperaturen bis zu 1600°C in einer Wasserstoff-Atmosphäre bis zu einer Dichte von 95 % der theoretischen Dichte gesintert. Es wurde gefunden, daß die Wärmeleitfähigkeit mit steigendem BeO-Gehalt steigt, und zwar bei einem Zusatz von 20 Vol.-% BeO genau auf den doppelten Wert der Wärmeleitfähigkeit von Urandioxyd. Eine Abhängigkeit der thermischen Ausdehnung von BeO-Zusätzen konnte nicht festgestellt werden, ebenso wie auch keine Löslichkeit des Berylliumoxyds im Urandioxyd vorhanden zu sein scheint.

In der Diskussion wurde besprochen, ob die angegebenen Glühdaten von 1600°C und einer Stunde ausreichend sind, um die Gleichgewichte in diesem System einzustellen. Die Sicherheitsvorkehrungen wurden nach den Vorschriften der AEC getroffen und keine Überschreitung der zulässigen Luftdosis von $2 \mu\text{g}$ Beryllium pro m^3 Luft festgestellt. Die Staubfilter sind für Stäube mit einem Durchmesser $> 0,3 \mu$ ausgelegt. Interessant ist die Frage, ob es sich lohnt, die Leitfähigkeit des Urandioxyds bei tiefen Temperaturen durch den Zusatz von BeO zu erhöhen, da doch in der Praxis bei den Hochtemperaturreaktoren die Wärme sowieso in der Hauptsache durch Strahlung übertragen wird.

Die Untersuchungen über das Kornwachstum an Urandioxyd-Körpern (H. Stehle, Erlangen), gewinnen dadurch besondere Bedeutung, daß es möglich ist, das Kornwachstum zur indirekten Temperaturbestimmung heranzuziehen und außerdem der Austritt von Spaltprodukten aus dem Brennstoffelement durch das Kornwachstum beeinflusst werden kann. Es wurde festgestellt, daß in UO_2 -Sinterkörpern

durch einen thermisch aktivierten Vorgang die großen Körner auf Kosten der kleinen wachsen und keine Keimbildung im Spiel ist. Die Ergebnisse lassen sich in die Form

$$\bar{D}_t^3 - \bar{D}_0^3 = k_0 \cdot e^{-87000/RT} \cdot t$$

bringen, wobei \bar{D} den mittleren Korndurchmesser in μ zur Zeit t und k_0 eine Konstante bezeichnet, deren Wert $0,3 \cdot 10^{12}$ bis $1,2 \cdot 10^{12} \mu^3/\text{h}$ beträgt. Aus den Meßergebnissen folgt außerdem, daß die großen Poren auf Kosten der kleinen wachsen.

In der Diskussion wurde besonders betont, daß gesintertes Urandioxyd frei von Eigenspannungen ist und daß deshalb die gemessene Aktivierungsenergie von 87 kcal/Mol praktisch lediglich dem Elementarschritt bei der Korngrenzenverschiebung zukommt. Weiter wurde festgestellt, daß durch Bestrahlung das Kornwachstum in zwei Richtungen beeinflußt werden kann: Einmal wird es durch Anregung der Elementarschritte beschleunigt, zum anderen verankern die Spaltprodukte die Korngrenzen und können dadurch eine Verzögerung im Kornwachstum hervorrufen. Eine grobe Abschätzung zeigt, daß diese Einflüsse der Bestrahlung insgesamt den erhaltenen Befund kaum verändern dürften.

Das Sintern von UO_2 behandelte N. Müller, Wolfgang b. Hanau. Urandioxyd hat mit 2800°C einen höheren Schmelzpunkt als Uranmetall. Es macht beim Erhitzen keine Phasenumwandlung durch und wird deshalb trotz seiner schlechteren Wärmeleitfähigkeit als Brennstoff bevorzugt. Dazu muß Urandioxydpulver zu sog. „Pellets“ zusammengesintert werden. Die spezifische Oberfläche des Ausgangspulvers und die Dichte der Preßlinge sollten möglichst groß sein, um große Sinterdichten zu erhalten. Feinere Pulver haben auch wesentlich kleinere Porendurchmesser und es ergibt sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Stehle (s. o.), daß die Poren mit einem mittleren Durchmesser $\sim 2000 \text{ \AA}$ während des Sinterns völlig verschwinden. Die Enddichte scheint dann erreicht zu sein, wenn die vorhandenen Restporen einen zu großen Durchmesser haben, um noch schrumpfen zu können. Beim überstöchiometrischen Sintern ergeben die Versuche, daß die Sinterdichte über der Sintertemperatur aufgetragen bei ca. 1200°C ein Maximum durchläuft. Sintert man bei höheren oder tieferen Temperaturen, dann erhält man Körper geringerer Dichte. Dieser Effekt wurde an Körpern mit einem O/U-Verhältnis von 2,05; 2,12 und 2,21 gefunden. Wahrscheinlich verlangsamt der Sauerstoff, der ja bei höheren Temperaturen einen höheren Partialdruck hat, den Sinterprozeß und bewirkt so den Dichteabfall. An Fremdbeimengungen ergaben TiO_2 und V_2O_5 eine Erhöhung der Sinterdichte bei niederen Temperaturen und Ca(OH)_2 eine Erniedrigung. Sintertemperatur und Sinterzeit sind bis zu einem gewissen Grad austauschbare Variable. Für eine ökonomische Fertigung von Urandioxyd-Pellets müssen alle die Tatsachen gegeneinander abgewogen werden.

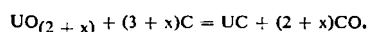
Die durch Sintern hergestellten Pellets durchlaufen einen komplizierten Herstellungsprozeß und müssen durch kostspieliges Schleifen auf die endgültigen Abmessungen gebracht werden. Die Ausschußrate beträgt dabei 5–15 %. Aus Gründen der Kostenersparnis wurde nach anderen Verfahren gesucht. F. Hofmann, H. Kroll, B. Liebmann und O. Neumann, Wolfgang b. Hanau, haben die Möglichkeiten zur Herstellung von UO_2 -Brennelementen durch Einvibrieren und Rundhämmern untersucht. Eine günstige Möglichkeit, die sich auch besonders für die Verarbeitung von Uran-Plutonium-Mischoxiden, die ja nur unter großen Sicherheitsvorkehrungen gehandhabt werden dürfen, eignet, besteht darin,

[1] Die Vorträge werden in einem Sonderheft der „Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft“ veröffentlicht.

die Pulver in einem Hüllrohr durch einen Vibrationsprozeß vorzuverdichten und danach durch Rundhämmern die endgültige Dichte einzustellen. Für diesen Prozeß müssen die Pulver sorgfältig vorbereitet werden, was durch Schmelzen von UO_2 in einer besonderen Schmelzanlage und anschließendes Mahlen geschieht. Nach Fertigstellung der Brennelementstäbe ist eine sehr sorgfältige Endkontrolle unerlässlich. Die Wärmeleitfähigkeit der durch dieses Verfahren erhaltenen Körper beträgt nur 35–50 % derjenigen der gesinterten Pellets. Im Reaktor tritt unter starker Neutronenbestrahlung jedoch eine Nachsinterung ein, wodurch praktisch die Wärmeleitfähigkeit der gesinterten Pellets erreicht wird.

Die Herstellung und Verarbeitung von Uranmonocarbide für Brennelemente beschrieben *P. Himmelstein, B. Liebmann* und *L. Schäfer*, Wolfgang b. Hanau.

Uranmonocarbide hat eine hohe Uran-Dichte und eine Wärmeleitfähigkeit, die um den Faktor 3 bis 6 größer ist als die von Urandioxyd. Behandelt wurde die Darstellung nach



Das Ausgangspulver hatte ein O/U-Verhältnis von 2,00 und eine Oberfläche von etwa $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Der Kohlenstoff wurde in Form von Fein-Puder-Naturgraphit zugegeben. In einem Lödige-Mischer wurden die Anteile gut vermischt, aus der Mischung Tabletten gepreßt und diese bei 1700°C im Vakuum-Induktionsofen gesintert. In einer speziellen Lichtbogen-Schleuderguß-Anlage wurden die Pellets dann unter Argon aufgeschmolzen und im Schleudergußverfahren Uranmonocarbide-Stäbe von $13 \text{ mm } \varnothing$ und 100 mm Länge hergestellt. Die Stäbe zeigten gute Homogenität. Besonders wurde darauf hingewiesen, daß zur Herstellung von Uranmonocarbide etwa gleich viel Arbeitsgänge wie beim Urandioxyd benötigt werden. Der erheblich höhere Preis für das Carbide rührt daher, daß auf diesem Gebiet noch nicht so viele Erfahrungen vorliegen. Er kann beträchtlich gesenkt werden, wenn dieser Brennstoff in künftigen Reaktoren in größeren Mengen benötigt wird.

Eine Übersicht über weniger bekannte Uran-Verbindungen und ihre evtl. Verwendung als Kernbrennstoffe bot *F. Thümmler*, Stuttgart. Behandelt wurden die Nitride, Silicide, Sulfide, Aluminide, Beryllide, Boride, Phosphide, Selenide und

Telluride des Urans. Die wichtigste Verbindung aus dieser Reihe stellt das UN dar, dessen Verwendung als Dispersionspaltstoff zusammen mit Niob, Molybdän, nichtrostendem Stahl u. ä. Metallen günstig beurteilt wird. Weiter sind Verbindungen wie das US, U_3Si_2 , U_3Si , UP und UAl_2 von Interesse. Die Selenide und Telluride werden hauptsächlich wegen ihrer thermoelektrischen Eigenschaften studiert.

Untersuchungen im Cermetsystem Urandioxyd-Molybdän haben *E. Gebhardt* und *G. Ondracek*, Stuttgart, ausgeführt. Die Herstellung von UO_2 -Mo-Cermets geschieht durch Mischen, Kaltpressen und Sintern der entsprechenden Pulver. Während des Sintervorganges wurde die lineare Schwindung gemessen, die mit zunehmender Sinterdauer im Falle des reinen Molybdäns und Urandioxyds konstant bleibt, bei den Cermetproben dagegen in unerwarteter Weise wieder ansteigt. Durch metallographische, röntgenographische und elektronenoptische Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Reaktion



während des Sintervorganges mit großer Wahrscheinlichkeit nicht abläuft. Die Cermetkörper zeigten im Gegensatz zu Urandioxyd-Pellets nach einer Bestrahlung mit 10^{16} thermischen Neutronen pro cm^2 keine Oberflächenrisse. Zwischen 30 und 50 Gew.-% Molybdän-Zusatz nähert sich die elektrische Leitfähigkeit der Proben stark der des reinen Molybdäns, woraus zu schließen ist, daß ab dieser Konzentration das Molybdän eine kontinuierliche Grundmasse bildet, was auch aus dem unregelmäßigen Verlauf der Dichtekurven in diesem Konzentrationsbereich folgt. Messungen der thermischen Ausdehnung ergaben eine Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten von Urandioxyd mit steigendem Molybdängehalt. Zerspanungsversuche auf der Drehbank liefern bei den Urandioxyd-Körpern mit Molybdän-Zusätzen einen nicht staubförmigen Span.

In der Diskussion wurde die experimentell gefundene Tatsache besprochen, daß zwar zwischen 30 und 60 Gew.-% Molybdän mit steigendem Molybdän-Gehalt die Preßlingsdichte anwächst, die Sinterlingsdichte jedoch abnimmt. Diese Erscheinung wird durch die Annahme der Ausbildung eines Molybdän-Kontinuums in diesem Konzentrationsbereich erklärt.

[VB 668]

π -komplexe Mehrzentrenreaktionen

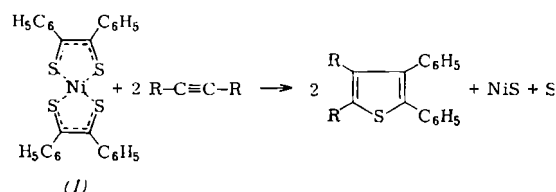
G. N. Schrauzer, München

GDCh-Ortsverband Marburg/L., am 16. November 1962

Unter dem Begriff „ π -komplexe Mehrzentrenreaktion“ wird eine Gruppe von Reaktionen zusammengefaßt, bei denen die Reaktionsprodukte durch Elektronenverschiebungen innerhalb von Organometall- π -Komplexen entstehen. Aus der Vielzahl der inzwischen aus verschiedenen Arbeitskreisen bekanntgewordenen Reaktionen dieses Typs wurden einige Beispiele herausgegriffen: Bei der Cyclooctatetraen-Synthese nach *W. Reppe* wurden ursprünglich durchweg Ni(II) -Katalysatoren verwendet. Vor kurzem wurde die Cyclooctatetraen-Bildung aus Acetylen jedoch auch an Ni(0) -Katalysatoren beobachtet, z. B. an Bis-acrylnitril-nickel(0) und an analogen Komplexen des Nickels mit Dicyan- und Tricyanäthylen-Derivaten. Um festzustellen, ob die Bildung des Cyclooctatetraens in beiden Fällen an den gleichen katalytisch aktiven Komplexfragmenten stattfindet, wurde die Lösungsmittelabhängigkeit der Cyclooctatetraen-Ausbeute bestimmt. Es zeigte sich, daß die Ni(II) -Katalysatoren auf Änderungen der Polarität des Lösungsmittels empfindlich reagieren, während dies bei den Ni(0) -Katalysatoren nicht der Fall ist. Daraus ist zu schließen, daß hier zwei verschiedene Bildungsweisen

vorliegen, d. h., daß der cyclische Kohlenwasserstoff sowohl an koordinativ ungesättigten Ni(II) -, als auch an Ni(0) -Teilchen entstehen kann. Ein weiteres Beispiel für eine π -komplexe Mehrzentrenreaktion ist die z. B. durch Bis-acrylnitril-nickel(0) katalysierbare Anlagerung von Acrylnitril oder -ester an Norbornadien, wobei Derivate des Tetracyclononans entstehen. Hier handelt es sich um den ersten Fall einer Übergangsmetallkatalysierten Homo-Diels-Alder-Addition.

Schließlich kann als π -komplexe Mehrzentrenreaktion auch die vom Vortr. vor kurzem gefundene neue Bildungsweise von Thiophen-Derivaten aufgefaßt werden. Bei der Reaktion von bestimmten Nickelsulfiden mit Diphenylacetylen entsteht die sehr stabile Komplexverbindung (1), die mit weiteren Alkinmolekülen bereits unter milden Bedingungen unter Bildung von NiS, Schwefel und dem entspr. Thiophen-Derivat zerfällt. (Nach Arbeiten mit *S. Eichler* und *V. Mayweg*.)



[VB 666]