

⑤1

Int. Cl. 2:

**C 04 B 35/56**

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 04 B 35/58

G 21 C 3/42

**DEUTSCHES PATENTAMT**



1  
6  
7

**DT 20 49 566 B 2**

①1

## **Auslegeschrift 20 49 566**

②1

Aktenzeichen: P 20 49 566.3-45

②2

Anmeldetag: 9. 10. 70

④3

Offenlegungstag: 13. 4. 72

④4

Bekanntmachungstag: 8. 9. 77

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

—

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines Kernbrennstoffes aus Uran-Plutonium-Monokarbid bzw. Uran-Plutonium-Mononitrid

⑦1

Anmelder: Nukem GmbH, 6450 Hanau

⑦2

Erfinder: Krauth, Axel, Dipl.-Ing. Dr., 8700 Würzburg;  
Müller, Norbert, Dipl.-Phys. Dr., 6451 Wolfgang

⑤6

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

US 32 36 922

Z: Atomwirtschaft, Februar 1969, S. 79 u. 80

2

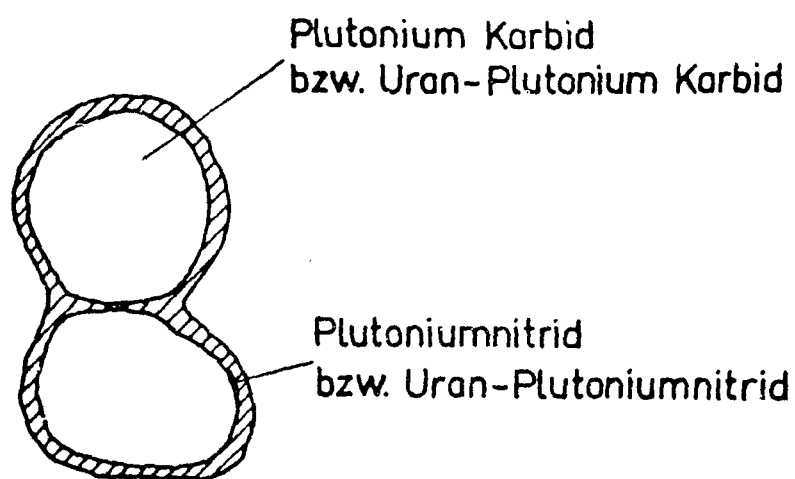
Nummer:

20 49 566

Int. Cl. 2:

C 04 B 35/56

Bekanntmachungstag: 8. September 1977



## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Kernbrennstoffes aus Uran-Plutonium-Monokarbid bzw. Uran-Plutonium-Mononitrid durch Kaltpressen eines Uran- und Plutonium-Verbindungen enthaltenden Ausgangspulvers mit Kohlenstoff zu Formkörpern und Reaktionssintern dieser Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangspulver reines Urankarbidpulver bzw. Uran-Nitridpulver und Plutoniumoxid eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das reine Uran-Karbidpulver bzw. Uran-Nitridpulver mit Hilfe chemischer Substanzen inaktiviert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst das reine Uran-Karbidpulver bzw. Uran-Nitridpulver hergestellt und anschließend mit einem Gemisch aus vorreagiertem Plutoniumoxid und Kohlenstoff gemischt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst das reine Uran-Karbidpulver bzw. Uran-Nitridpulver granuliert hergestellt wird.

5. Verfahren zur Herstellung eines Kernbrennstoffes aus Uran-Plutonium-Monokarbid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zunächst hergestellte reine Uran-Karbidpulver mit einer reagierten, gemahlenden, unterstöchiometrisch eingestellten Mischung aus Plutoniumoxid und Kohlenstoff gemischt, bindemittelfrei zu Brennstofftabletten gepreßt und das bei der Reaktionssinterung entstandene Brennstoffmetall gegen Ende der Sinterung nitriert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die unterstöchiometrisch eingestellte Mischung aus Plutoniumoxid und Kohlenstoff vorreagiert wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kernbrennstoffes aus Uran-Plutonium-Monokarbid bzw. Uran-Plutonium-Mononitrid durch Kaltpressen eines Uran- und Plutoniumverbindungen enthaltenden Ausgangspulvers mit Kohlenstoff zu Formkörpern und Reaktionssintern dieser Formkörper.

Heute werden in den meisten Kernreaktoren Brennstoffoxide eingesetzt. Trotz guter Korrosionsstabilität und hoher Temperaturbeständigkeit (Schmelzpunkt 2850°C) ist dieser Brennstoff für bestimmte Reaktorkonzepte nicht besonders geeignet. Dies gilt insbesondere in allen Fällen, in denen eine hohe Leistungsdichte im Brennstab notwendig wird, wie z. B. bei den »Schnellen Brüttern« oder bei »Schnellen Hochflußtestreaktoren«. Hier macht sich die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Uranoxids unangenehm bemerkbar. Bei der Suche nach geeigneten Brennstoffen scheint insbesondere das Brennstoffmonokarbid bzw. das Brennstoffmononitrid mit seiner hohen Wärmeleitfähigkeit und seinem noch relativ hohen Schmelzpunkt von 2400°C bzw. 2800°C geeignet. Die hohe Korrosionsanfälligkeit, z. B. gegen Wasser, schließt jedoch das Karbid als Brennstoff bei Wasser- oder Dampfkühlung aus. Außerdem wird durch diese Eigenschaften die Herstellung des Karbidbrennstoffes erschwert und verteuert, da weitgehend in Boxsystemen mit extrem

reiner Atmosphäre gearbeitet werden muß. Da bei den natriumgekühlten Schnellen Brüttern nicht das reine Urankarbid bzw. Urannitrid, sondern ein Mischkarbid bzw. Mischnitrid aus Uran und Plutonium im Vordergrund des Interesses steht, das Plutonium jedoch wegen seiner Strahlungsgefährdung und seiner Giftigkeit unter besonderen Sicherheitsvorkehrungen gehandhabt werden muß, werden die Brennstoffkosten durch diese zusätzlichen Vorkehrungen nochmals verteuert.

Aus diesen Gründen fand das Brennstoffmonokarbid bzw. Brennstoffmononitrid, obwohl seit vielen Jahren bekannt und für spezielle Anwendungszwecke auch schon in Mengen von vielen Tonnen hergestellt, bisher noch keinen verbreiteten Einsatz.

Die Herstellung von Urankarbid-Plutoniumkarbid-Sinterkörpern ist bekannt (Zeitschrift »atomwirtschaft«, Februar 1969, S. 79 und 80; US-PS 32 36 922). Bei diesen Verfahren wird entweder eine Mischung von Uranoxid- und Plutoniumoxid-Pulver oder eine Mischung von Uranmetallpulver und Plutonium-Karbid-Pulver mit Graphitpulver vermischt, gegebenenfalls zu Formkörpern gepreßt und bei Temperaturen oberhalb 1000°C zu einem Uran-Plutonium-Mischkarbid umgewandelt. Diese Verfahren haben jedoch den Nachteil, daß sie in sehr reiner Atmosphäre durchgeführt werden müssen und durch den Plutoniumumsatz bereits zu Beginn des Prozesses wegen der besonderen Sicherheitsbedingungen sehr umständlich und teuer sind.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Uran-Plutonium-Monokarbid bzw. Uran-Plutonium-Mononitrid zu finden, bei dem zu einem möglichst späten Prozeßzeitpunkt erst unter Plutoniumsicherheitsbedingungen gearbeitet werden muß.

Diese Aufgabe wurde gelöst durch Kaltpressen eines Uran- und Plutoniumverbindungen enthaltenden Ausgangspulvers mit Kohlenstoff zu Formkörpern und Reaktionssintern dieser Formkörper, wobei erfindungsgemäß als Ausgangspulver reines Urankarbidpulver bzw. Urannitridpulver und Plutoniumoxid eingesetzt wird.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird zunächst ein reines Urankarbid- bzw. Urannitrid-Pulver hergestellt und erst dieses mit Plutoniumoxid- und Graphit-Pulver vermischt und weiterverarbeitet. Dadurch können die Herstellkosten von Uran-Plutonium-Karbid bzw. Uran-Plutonium-Nitrid-Brennstoff wesentlich herabgesetzt werden, da nur diejenigen Verfahrensschritte, die die Komponente Plutonium enthalten, unter den das Endprodukt stark verteuernenden Sicherheitsbedingungen in Handschuhboxen mit Unterdruck ablaufen müssen. Die Urankarbid- bzw. Urannitrid-Synthese kann sogar außerhalb irgendwelcher Boxensysteme und die Herstellung der sinterfähigen Pulver daraus unter normaler Schutzgasatmosphäre, d. h. in einem wesentlich billigeren Überdruck-Boxsystem, durchgeführt werden. Plutoniumspezifische Schutzmaßnahmen können für diese Verfahrensschritte ganz entfallen.

Erst das sinterfähige Urankarbid- bzw. Urannitrid-Pulver wird jetzt in die Plutoniumlinie eingeführt, mit Plutoniumoxid und Kohlenstoff vermischt, gepreßt und gesintert. Für Brennstofftabletten mit Dichten zwischen 75 und 85% der theoretischen Dichte kann das Plutonium in Form eines Gemisches von Plutoniumoxid und Kohlenstoff eingeführt werden, für Brennstofftabletten mit Dichten zwischen 85 und 95% der theoretischen Dichte wird ein bei Temperaturen zwischen 1300 und 1400°C vorreagiertes Gemisch aus

Y

Plutoniumoxid und Kohlenstoff verwendet. Während des eigentlichen Sintervorganges findet dann die Synthese des Plutoniumkarbides bzw. Plutoniumnitrides statt. Durch Mischung der Komponenten und geeignete Sinterführung wird eine homogene Verteilung des Plutoniumkarbides bzw. Plutoniumnitrides im Urankarbid bzw. Urannitrid bzw. eine ausreichende Mischkristallbildung gewährleistet. Ein weiterer, die Fabrikationskosten senkender Vorteil dieser Erfindung liegt darin, daß die Verdampfungsverluste an Plutonium geringer sind als bei der normalen Herstellung von Uran-Plutonium-Karbid- bzw. Uran-Plutonium-Nitrid-Brennstofftablettten, wo die Synthese und die Sinterung in zwei verschiedenen Fertigungsschritten bei jeweils 1600 bis 1650°C durchgeführt werden.

Um eine weitere Senkung der Fabrikationskosten zu erreichen, kann das Urankarbidpulver granuliert oder ungranuliert mit Plastifizierungsmitteln umhüllt werden. Das so behandelte Karbidpulver kann dann ohne Schutzgas — wie beschrieben — zu Grünlingen verarbeitet werden.

Durch die hohe Korrosionsanfälligkeit des Uran-Plutonium-Karbid-Mischkristalls ist es sehr schwierig, den Karbidbrennstoff in Hüllrohre einzufüllen und dabei den Gehalt an adsorbierten Gasen und an Sauerstoff an der Oberfläche des Brennstoffes niedrig zu halten. Dies gilt insbesondere dann, wenn — wie bei den Schnellen Brütern — nur eine geringe Brennstoffdichte zwischen 80 und 90% der theoretischen maximalen Dichte zulässig ist und damit ein Brennstoff von hoher spezifischer Oberfläche in Form von porösen Sinterkörpern vorliegt. Allgemein bekannt sind Versuche, durch Zusätze von z. B. Stickstoff ein Urankarbonitrid bzw. Uran-Plutonium-Karbonitrid herzustellen, welches stabiler gegen Korrosionsangriff ist. Dies führte bei Stickstoff-Kohlenstoff-Verhältnissen von ca. 1:4 und höher auch zu einem weitgehenden Erfolg, jedoch ist diese Menge Stickstoff neutronenphysikalisch für die in Frage kommenden Reaktorkonzepte möglicherweise zu hoch.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht es nun, den stabilisierenden Einfluß von Fremdzusätzen, wie z. B. Stickstoff, schon bei so geringen Zusatzmengen zu erhalten, daß sie neutronenphysikalisch noch erträglich sind. Dies wird dadurch erreicht, daß die Fremdzusätze als eine Art Hülle um die Uran-Plutonium-Karbidkörner gelegt werden und dadurch das Karbid nach außen weitgehend abschirmen.

Als Zusätze kommen vor allem Stickstoff, Schwefel bzw. Phosphor in Frage. Diese Stoffe bilden als Brennstoffnitrid, -sulfid bzw. -phosphid mit dem Monokarbid lückenlose Mischkristalle, wodurch es zusätzlich noch möglich ist, einen einphasigen Kernbrennstoff in Form eines modifizierten Monokarbides herzustellen, der besonders günstiges Reaktorverhalten verspricht. Die Aufgabe dieser Hüllschicht aus z. B. Brennstoffnitrid ist dabei nicht, wie dies von den »coated particles« bekannt ist, die Verhinderung des Spaltgasaustritts.

Der erfindungsgemäß umhüllte Brennstoff hat vielmehr den Vorteil, daß bei sehr geringen Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphorgehalten sowohl eine stabilisierende Wirkung gegenüber dem Wasser- und Sauerstoffgehalt der Atmosphäre als auch die Einphasigkeit des Brennstoffes erreicht wird. Der Gehalt an Zusatzelementen kann dabei weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf den Plutoniumkarbidgehalt, die Dicke der Schutzschicht zwischen 2 und 20 µm betragen. Das Bild

zeigt den beispielsweise Aufbau eines derart behandelten Plutoniumkarbidkerns.

Beispiel 1

Urankarbidpulver mit einer Oberfläche von 1,0 bis 2,0 m<sup>2</sup>/g wird mit einem Gemisch aus Plutoniumoxid und Kohlenstoff (20 Gew.-%) in einem Mischer homogenisiert. Wegen des Kohlenstoffanteils können die Brennstofftablettten dann ohne Gleitmittel bei Preßdrücken zwischen 2 und 5 t/cm<sup>2</sup> zu Preßlingen zwischen 50 und 80% der theoretischen Dichte verpreßt werden. Das Sintern dieser Preßlinge erfolgt bei Temperaturen von ca. 1600°C unter Vakuum oder Argon.

Beispiel 2

Urankarbidpulver mit einer Oberfläche von 0,6 bis 1,2 m<sup>2</sup>/g wird mit einem bei 1300 bis 1400°C vorreagierten und anschließend auf eine Oberfläche von 0,6 bis 1,2 m<sup>2</sup>/g gemahlenem Gemisch aus Plutoniumoxid und Kohlenstoff (15 Gew.-%) in einem Mischer homogenisiert. Die Brennstofftablettten werden bei Preßdrücken zwischen 2 und 5 t/cm<sup>2</sup> zu Preßlingen mit Dichten zwischen 50 und 80% der theoretischen Dichte verpreßt. Das Sintern dieser Preßlinge erfolgt bei Temperaturen zwischen 1600 und 1700°C unter Vakuum oder Argon.

Beispiel 3

Urankarbidpulver mit einer Oberfläche von 1,0 bis 2,0 m<sup>2</sup>/g wird zu Sekundärteilchen mit Durchmessern zwischen 100 und 10 000 µm agglomeriert. Dieses Agglomerat wird mit einem Gemisch aus Plutoniumoxid und Kohlenstoff in einem Mischer homogenisiert. Die Brennstofftablettten werden ohne Gleitmittel bei Drücken zwischen 1 und 5 t/cm<sup>2</sup> zu Grünlingen mit Dichten zwischen 50 und 80% der theoretischen Dichte verpreßt. Das Sintern erfolgt bei Temperaturen zwischen 1600 und 1700°C unter Vakuum oder Argon.

Beispiel 4

Urankarbidpulver mit einer Oberfläche von 1,0 bis 2,0 m<sup>2</sup>/g wird mit einem Gemisch aus Plutoniumoxid und Kohlenstoff (20 Gew.-%) in einem Mischer homogenisiert. Das Gemisch aus Plutoniumoxid und Kohlenstoff wird dabei so eingestellt, daß ein unterstöchiometrisches Produkt mit einem Metallanteil von ca. 5 Gew.-% entsteht. Das Gemisch aus Urankarbidpulver, Plutoniumoxid und Kohlenstoff wird dann bei Drücken zwischen 1 und 5 t/cm<sup>2</sup> zu Grünlingen mit Dichten zwischen 50 und 80% der theoretischen Dichte verpreßt. Das Sintern erfolgt bei Temperaturen zwischen 1600 und 1700°C unter Vakuum. Gegen Ende der Sinterung wird der entstandene Metallanteil, welcher bevorzugt an den Korngrenzen des Plutoniumkarbides angereichert ist, in einem Stickstoffstrom zwischen 700 und 1800°C nitriert.

Beispiel 5

Urankarbidpulver mit einer Oberfläche von 1,0 bis 2,0 m<sup>2</sup>/g wird durch Mahlen in einer Vibrationskugelmühle mit Dekalin als Mahlflüssigkeit hergestellt. Stearinsäure wird in Mengen von 0,2 bis 1,0 Gew.-% des trockenen Mahlgutes bereits in der Mühle zugegeben. Durch Vakuumdestillationstrocknung wird die Mahlflüssigkeit entfernt. Das so hergestellte Pulver kann an Luft gehandhabt werden. Dieses Pulver wird mit einem Gemisch aus Plutoniumoxid und Kohlenstoff in einem

5

Mischer homogenisiert. Die Brennstofftabletten werden bei Drücken zwischen 1 und 5 t/cm<sup>2</sup> zu Grünlingen mit Dichten zwischen 50 und 80% der theoretischen Dichte verpreßt. Das Austreiben der Stearinsäure erfolgt bei Temperaturen zwischen 400 und 800°C, das Sintern bei Temperaturen zwischen 1600 und 1700°C unter Vakuum oder Argon.

#### Beispiel 6

Granuliertes Urankarbidpulver mit einer Oberfläche von 1,0 bis 2,0 m<sup>2</sup>/g, hergestellt durch trockenenes Mahlen in einer Attritormühle, wird in einem Rotationsverdampfer mit Hilfe von Stearinsäure inaktiviert. Hierbei wird Dekalin mit einem Zusatz von 5 bis 10 Gew.-% Stearinsäure in das, das Urankarbidpulver enthaltende, evakuierte und rotierende Gefäß eingespritzt. Während das Dekalin verdampft und sofort aus dem Gefäß entfernt wird, überzieht die Stearinsäure die Urankarbidgranulate mit einer Schutzschicht. Das so präparierte Pulver wird an Luft mit einem Gemisch aus Plutoniumoxid und Kohlenstoff in einem Mischer homogenisiert. Die Brennstofftabletten werden bei Drücken zwischen 1 und 5 t/cm<sup>2</sup> zu Grünlingen mit Dichten zwischen 50 und 80% der theoretischen Dichte verpreßt. Das Austreiben der Stearinsäure erfolgt bei Temperaturen zwischen 300 und 800°C, das Sintern bei Temperaturen zwischen 1600 und 1700°C unter Vakuum oder Argon.

#### Beispiel 7

Urannitridpulver mit einer Oberfläche von 1,0 bis 2,0 m<sup>2</sup>/g wird mit einem Gemisch aus Plutoniumoxid und Kohlenstoff (20 Gew.-%) in einem Mischer homogenisiert. Das Verhältnis an Plutoniumoxid und

6

Kohlenstoff wird dabei so eingestellt, daß bei der Reaktion unter Stickstoff Plutoniumnitrid entstehen würde. Die Brennstofftabletten werden bei Preßdrücken zwischen 2 und 5 t/cm<sup>2</sup> zu Preßlingen mit Dichten zwischen 50 und 80% der theoretischen Dichte verpreßt. Das Sintern dieser Preßlinge erfolgt bei Temperaturen zwischen 1600 und 1700°C unter Stickstoff. Die Abkühlung erfolgt unterhalb 1450°C unter Vakuum oder Argon.

#### Beispiel 8

Urannitridpulver mit einer Oberfläche von 1,0 bis 2,0 m<sup>2</sup>/g wird durch Mahlen in einer Attritormühle mit Dekalin als Mahflüssigkeit hergestellt. Stearinsäure wird in Mengen von 0,2 bis 1,0 Gew.-% des trockenen Mahlgutes in der Mühle zugegeben. Durch Vakuumdestillation wird die Mahflüssigkeit entfernt. Das so hergestellte Pulver kann an Luft gehandhabt werden. Dieses Pulver wird mit einem bei 1300 bis 1400°C vorreagierten und anschließend auf eine Oberfläche von 0,6 bis 1,2 m<sup>2</sup>/g gemahlenem Gemisch aus Plutoniumoxid und Kohlenstoff (20 Gew.-%) in einem Mischer homogenisiert. Das Gemisch aus Plutoniumoxid und Kohlenstoff wurde dabei so eingestellt, daß bei der Reaktion unter Stickstoff Plutoniumnitrid entsteht. Die Brennstofftabletten werden bei Preßdrücken zwischen 2 und 5 t/cm<sup>2</sup> zu Preßlingen mit Dichten zwischen 50 und 80% der theoretischen Dichte verpreßt. Das Sintern dieser Preßlinge erfolgt bei Temperaturen zwischen 1600 und 1700°C unter Stickstoff. Die Abkühlung erfolgt bei Temperaturen unterhalb von 1450°C unter Vakuum oder Argon.

---

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

---