

Die Metallurgie der Spaltstoffelemente

Von A. STEINEGGER

Reaktor AG, Würenlingen

Nach der Entdeckung des Urans durch KLAPROTH (1789) hatte man für dieses Metall während nahezu hundert Jahren keine Verwendung. Als CURIE das Radium entdeckte (1898), war es für die Radiumgewinnung von einer gewissen Bedeutung. Mit der von HAHN und STRASSMANN an Uran entdeckten Möglichkeit der Kernspaltung (1938/39) wurde Uran ein Metall von größtem technischem Interesse.

Natürliches Uran besteht aus 3 Isotopen, nämlich ^{238}U , ^{235}U und ^{234}U . Den Großteil macht das ^{238}U aus (99,27 %), der Rest ist hauptsächlich ^{235}U (0,72 %); das ^{234}U kommt nur in Spuren vor (0,006 %). Während nur das ^{235}U direkt als Brennstoff in Reaktoren verwendet werden kann, muß ^{238}U zuerst gebrütet werden; d. h. man muß das ^{238}U in Kernreaktoren durch Neutroneneinfang in Plutonium umwandeln.

Ein weiteres Element, das gespalten werden kann, ist das Thorium, aber erst, nachdem es ebenfalls durch Neutroneneinfang in ^{233}U umgewandelt worden ist. Da für die Schweiz vorläufig nur Uran als Kernbrennstoff in

Frage kommt, sind im nachfolgenden einige wesentliche Punkte aus der Metallurgie des Urans herausgegriffen.

Charakteristische Eigenschaften von Uran

Metallisches Uran ist ein hartes Metall mit einem großen spezifischen Gewicht (19,05). Frisch hergestellt, hat es einen weißgrauen Glanz, ein dem Eisen ähnliches Aussehen. An der Luft überzieht es sich rasch mit einem Oxydüberzug, der anfangs gelblich bis bläulich ist, jedoch rasch dunkler bis schwarz wird. Feinzerteiltes Uran muß daher unter Luftabschluß bleiben, da es sonst selbstentzündlich ist. Bei höheren Temperaturen kann Uran nur in einer Schutzatmosphäre (z. B. Argon) oder in Vakuum behandelt werden. Die große Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff macht es korrosionsanfällig, so daß z. B. unlegiertes Uran nicht direkt in Wasser angewendet werden kann.

Eine die Verwendung in Kernreaktoren begrenzende Eigenschaft ist die Gitterstruktur des Urans. In der α -Phase, die bis 668°C beständig ist, hat Uran ein

orthorombisches Gitter mit 4 Atomen in der Grundzelle. Dieser Strukturtypus ist einmalig für ein Metall. Er neigt daher gar nicht zur Bildung von Lösungen im festen Zustand. Die niedere Symmetrie ist mit einer starken Anisotropie dieser Phase verbunden. In der a - und c -Achsenrichtung, den dichter besetzten Ebenen, sind die Ausdehnungskoeffizienten ungefähr gleich ($36,7$ bzw. $34,2 \times 10^{-6}$ von 25 bis 650°C). Für die c -Achse ist er dagegen deutlich negativ ($-9,3 \times 10^{-6}$).

Von 668 bis 774°C ist die β -Phase stabil, deren Symmetrie noch tiefer ist als die des α -Urans. Sie hat ein tetragonales Gitter mit 30 Atomen in der Elementarzelle. Wegen des metalloiden Charakters der β -Phase ist Uran in diesem Zustand zur Verarbeitung ungeeignet.

Die γ -Phase des Urans erstreckt sich über den Temperaturbereich von 774 bis 1132°C ($1132^\circ =$ Schmelzpunkt). Das Gitter ist in diesem Zustand kubisch raumzentriert, mit 2 Atomen in der Elementarzelle, wobei jedes Atom von acht Atomen in gleicher Entfernung umgeben ist. In diesem Zustand der dichten kubischen Struktur, die für manche Metalle charakteristisch ist, weist Uran größere Duktilität als in der α - und β -Phase auf, in welchen es, namentlich in der letzteren, sehr spröde ist.

Korrosionsverhalten des Urans

Wie schon angedeutet, ist Uran sehr korrosionsanfällig. Aus diesem Grunde muß es im Reaktorbau durch eine dichte Umhüllung geschützt werden. Die Umhüllung hat ferner die Aufgabe, die aus der Uranoberfläche austretenden radioaktiven Spaltprodukte nicht ins Kühlmedium gelangen zu lassen. Die Auswahl der Umhüllungsmaterialien ist vor allem auf Stoffe mit geringer Neutronenabsorption beschränkt.

In der nachstehenden Tabelle sind einige Metalle nach ihrem Einfangsquerschnitt (in barn = 10^{-24} cm²) für thermische Neutronen zusammengestellt, die als Umhüllungsmaterialien oder als Legierungselemente in Frage kommen.

Metall	σ_a (barn)	Smp. ($^\circ\text{C}$)
Beryllium	0,010	1280
Magnesium	0,063	650
Zirkonium	0,18	1845
Aluminium	0,23	660
Niob	1,0	2415
Molybdän	2,5	2625
Eisen	2,5	1539
Chrom	3,1	1890
Kupfer	3,7	1083
Nickel	4,6	1455
Vanadium	4,9	1735
Titan	6,0	1670

Als Mantelmaterialien kommen für Reaktoren mit natürlichem Uran nur solche in Frage, die einen Einfangsquerschnitt $< 0,5$ haben.

Von der Perspektive des Neutronenhaushaltes aus ist das Beryllium das günstigste Material. Vorteilhaft ist auch der hohe Schmelzpunkt. Die Korrosionsbeständigkeit ist gegen Luft, CO_2 , H_2 und He bis zu etwa 800° gut, jedoch ungenügend gegen Wasser und flüssige Metalle, wie Na, K, Bi und Hg. Die große Giftigkeit und technologische Schwierigkeiten haben die Verwendung von Beryllium bis jetzt sehr eingeschränkt.

An zweiter Stelle folgt Magnesium. Seine Korrosionsbeständigkeit gegen Wasser ist bescheiden (bis 70° verwendbar). In Kontakt mit CO_2 und He kann es bis 550° angewandt werden, mit H_2 bis zu etwa 450° . Die mechanischen Eigenschaften des Magnesiums können durch Zulegieren von z. B. $0,8\%$ Al oder $1,3\%$ Zn und $0,61\%$ Zr bedeutend verbessert werden.

Die Anwendung von Zirkonium ist wegen des immer noch relativ kleinen Einfangsquerschnittes und des hohen Schmelzpunktes vielversprechend. Schwach legiert mit Sn und Ni, kann es mit Wasser bis zu 300°C angewandt werden. Der weiten Verbreitung von Zirkonium stehen nebst den technologischen Schwierigkeiten vor allem der hohe Preis (teilweise verursacht durch die Trennung von Hf, $\sigma_a = 105$) sowie die geringe Kriechbeständigkeit im Wege.

Einen nicht viel größeren Einfangsquerschnitt als Zirkonium hat Aluminium, doch liegt der Schmelzpunkt deutlich tiefer. Bis heute verwendet man Aluminium mit Wasser als Kühlmittel bis zu 150° . Es sind jedoch Untersuchungen im Gange, um die Korrosionsbeständigkeit auch bei hohen Temperaturen bis zu 250 bis 300° zu verbessern, z. B. durch schwaches Zulegieren von Ni und Fe.

Rostfreier Stahl mit einem Einfangsquerschnitt von etwa $2,7$ barn hat große Anwendungsmöglichkeiten bezüglich der Auswahl der Kühlmittel. So kann er mit Luft, H_2 , CO_2 bis zu 500° (mit H_2 versprödet er unter dem Einfluß der Bestrahlung), mit Na bis zu 800° und mit Bi und Hg bis zu 400° angewandt werden. Wegen des relativ hohen Einfangsquerschnittes (rund zehnmal größer



Abb. 1. Korrosion an «defekten» mit Aluminium umhüllten Uranstäben im Wasser (nach K. M. CARLSEN, JENER, Norwegen)

als Aluminium) kommt rostfreier Stahl als Umhüllungsmaterial von natürlichem Uran nicht in Frage.

Die Umhüllungen müssen den ihnen gestellten Anforderungen gerecht sein, denn Fehler, z. B. kleine Löcher oder Risse, können ein Element durch Korrosion mit dem Kühlmittel weitgehend zerstören. In Abb. 1 ist die Wirkung der Korrosion durch Wasser an mit Aluminium umhüllten Stäben gezeigt. In die Umhüllung, die ohne metallische Verbindung auf die Uranstäbe gezogen ist, wurde vorgängig je ein kleines Loch von 1mm Durchmesser gemacht.

Legiert man Uran z. B. mit 9 bis 12 % Molybdän oder Niob, so kann dadurch die Korrosionsbeständigkeit stark erhöht werden. Das Ausmaß dieser Zulegierung jedoch ist so groß, daß man das Uran an ^{235}U anreichern muß, um es in Reaktoren verwenden zu können.

Verhalten von Uran bei Temperaturbeanspruchung

Besonders ungünstig wirkt sich die Anisotropie der α -Phase bei Verwenden des Urans bei erhöhten Temperaturen aus. Durch die Ausdehnung in 2 Richtungen, begleitet von einer gleichzeitigen Kontraktion in der dritten Richtung, entstehen im Mikrogefüge irreversible Veränderungen, die sich bei wiederholter Temperaturbeanspruchung addieren. Bei ungünstigen metallurgischen Voraussetzungen erfolgt eine Verlängerung unter gleichzeitiger Einschnürung der Uranstäbe; die Verlängerung kann z. B. bei einer 3000fachen Wechseltemperaturbeanspruchung von 50 auf 550°C ein Sechsfaches der ursprünglichen Länge ausmachen¹. Solch ungünstige metallurgische Zustände entstehen durch gerichtetes Erstarren, grobes Korn und vor allem Walztexturen. Nebst Wärmebehandlung, z. B. Erhitzen ins β -Gebiet mit nachfolgendem Abschrecken, kann zusätzlich durch Zulegieren von z. B. 0,2 % Mo ein sehr feines Korngefüge erhalten werden, wodurch Dimensionsänderungen des ganzen Stückes weitgehend vermieden werden können.

¹ FRANK G. FOOTE, *Physical Metallurgy of Uranium, Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 8 (1955) S. 555.

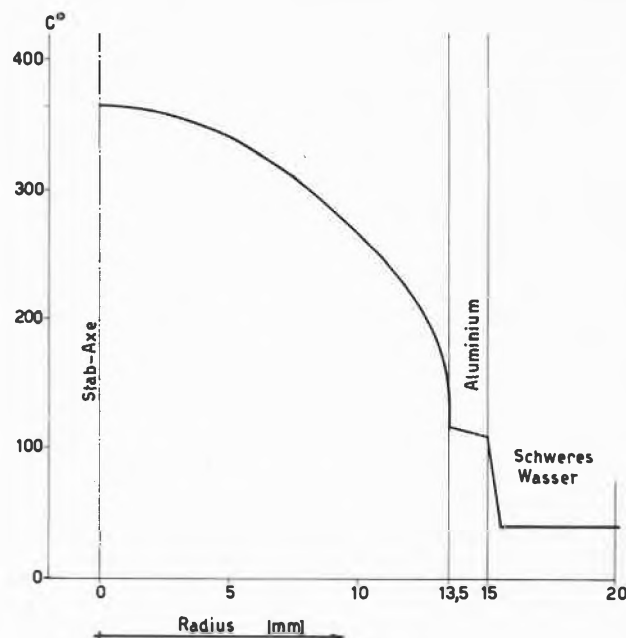


Abb. 2. Temperaturverteilung in einem Spaltstoffelement in Reaktormitte (D_2O stationär). Reaktorleistung = 20 MW, wovon 94 % im Uran und 6 % im Moderator. Stabdurchmesser: Uran = 27 mm, mit Hülle = 30 mm

Ein weiterer Punkt, der beim Reaktorbau berücksichtigt werden muß, sind die relativ tiefen Phasenumwandlungstemperaturen (668 und 774°). Betrachtet man z. B. die Temperaturverteilung in einem Uranstab, wie sie für den Schwerwasserreaktor «Diorit» in Würmlingen errechnet worden ist (vgl. Abb. 2), so stellt man fest, daß bei einem Stab in der Reaktormitte sich radial eine Temperaturdifferenz von über 300° einstellt. Die Schwerwassertemperatur im Reaktortank beträgt 60°C (an der betreffenden Stelle des Stabes 40°).

Bei Leistungsreaktoren ist man an möglichst hohen Temperaturen des Kühlmittels, z. B. 300°C, interessiert, um einen wirtschaftlichen Nutzeffekt zu erzielen. Nimmt man nun für diese Temperatur des Kühlmittels eine ähnliche Temperaturdifferenz innerhalb des Stabes an, so wird bereits die Temperatur der α - β -Umwandlung

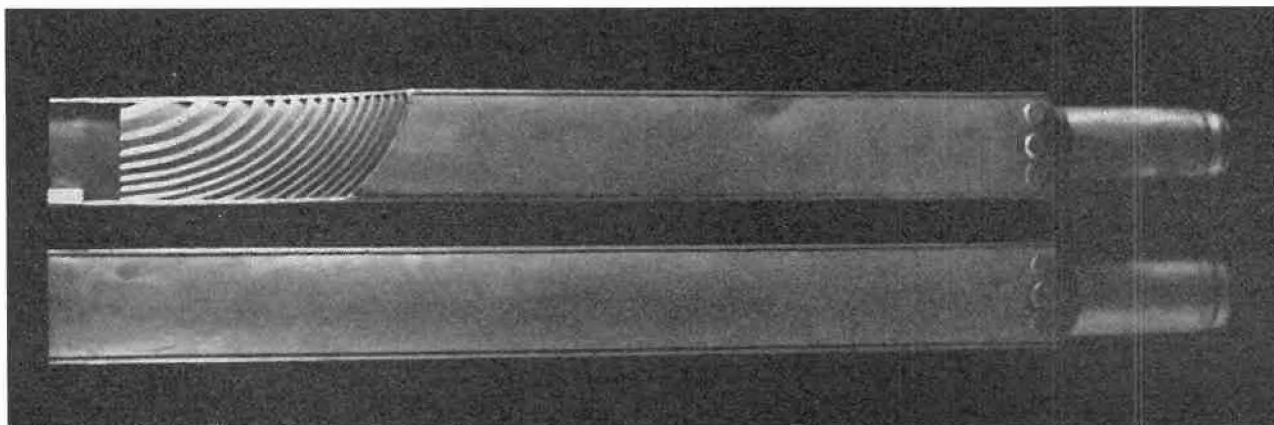


Abb. 3. Spaltstoffelemente des «Saphir»-Reaktors. Das obenstehende aufgeschnittene Element zeigt die 18 Aluminiumplatten, in welche der Kernbrennstoff (20 % ^{235}U) eingewalzt ist

überschritten. Eine solche Umwandlung jedoch muß unter allen Umständen vermieden werden, da das Atomvolumen in der β -Phase größer ist als in der α -Phase, was eine mechanische Schädigung des Spaltstoffelementes zur Folge hätte. Dies kann z. B. durch eine gute Wärmeabführung mittels einer metallischen Verbindung zwischen Spaltstoffen und Umhüllung im Zusammenhang mit einer andern geometrischen Anordnung erzielt werden. Die Möglichkeit, die γ -Phase durch Zulegieren von z. B. 12 % Mo zu tiefen Temperaturen zu stabilisieren, fällt aus Rücksicht auf den Neutronenhaushalt für natürliches Uran weg.

Verhalten von Uran unter Bestrahlung

Die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften durch Neutronenbestrahlung beruhen darauf, daß das Kristallgitter in seinem Aufbau gestört wird. Da Uran selbst Brennstoff ist, werden nicht nur Atome durch hochenergetische Neutronen und Spaltprodukte aus ihren Gitterplätzen geschlagen, sondern es lagern sich auch Spaltprodukte im Gitter ein. Das führt im Gegensatz zu andern bestrahlten Metallen dazu, daß die Strahlungsschäden auch nach langen Wärmebehandlungen nicht mehr rückgängig gemacht werden können. Nach einer Bestrahlung von einem integrierten Neutronenstoß von z. B. $10^9 nvt$ (n = Anzahl Neutronen/cm², v = Geschwindigkeit der Neutronen, t = Bestrahlungszeit) nimmt die Zerreißfestigkeit je nach den metallurgischen Ausgangsbedingungen um 25 bis 60 % ab, die Fließgrenze bis zu 100 % zu, die Schlagfestigkeit um ungefähr 60 bis 70 % ab, die Mikrohärtigkeit um etwa 15 % zu²⁻³. Bezüglich der Formbeständigkeit überlagern sich im Reaktorbau der Einfluß der Bestrahlung und der Wechseltemperaturbeanspruchung. Im allgemeinen jedoch ist eine Volumenzunahme zu beobachten, die nebst Einlagerung von Spaltprodukten im Gitter auch auf Hohlräume im Uran zurückzuführen ist, von denen man annimmt, daß sie durch die bei der Spaltung entstehenden Edelgase, vor allem Xenon und Krypton, verursacht werden.

Mit den mechanischen Eigenschaften ändern sich auch der elektrische Widerstand, die Wärmeleitfähigkeit usw.

Ähnlich wie bei der Wechseltemperaturbeanspruchung kann auch der Einfluß der Bestrahlung durch eine geeignete Gefügeausbildung stark vermindert werden, doch lassen sich die Resultate aus Versuchen der Wärmebeanspruchung nicht streng auf das Verhalten unter Bestrahlung übertragen.

Brennstoffelemente mit angereichertem Uran

Den hier aufgezeigten Nachteilen des metallischen Urans kann dadurch begegnet werden, daß man Uran

² S. T. KONOBEEVSKY et al., Effect of Irradiation on Structure and Properties of Fissionable Materials, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 8 (1955) S. 681.

³ S. F. PUGH, Damage Occurring in Uranium During Burn-up, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 8 (1955) S. 443.

nicht in metallischer Form, sondern als Oxyd, Carbide, Silizid usw. verwendet. Dies bringt jedoch den Nachteil mit sich, daß man eventuell nicht mehr die nötige Dichte

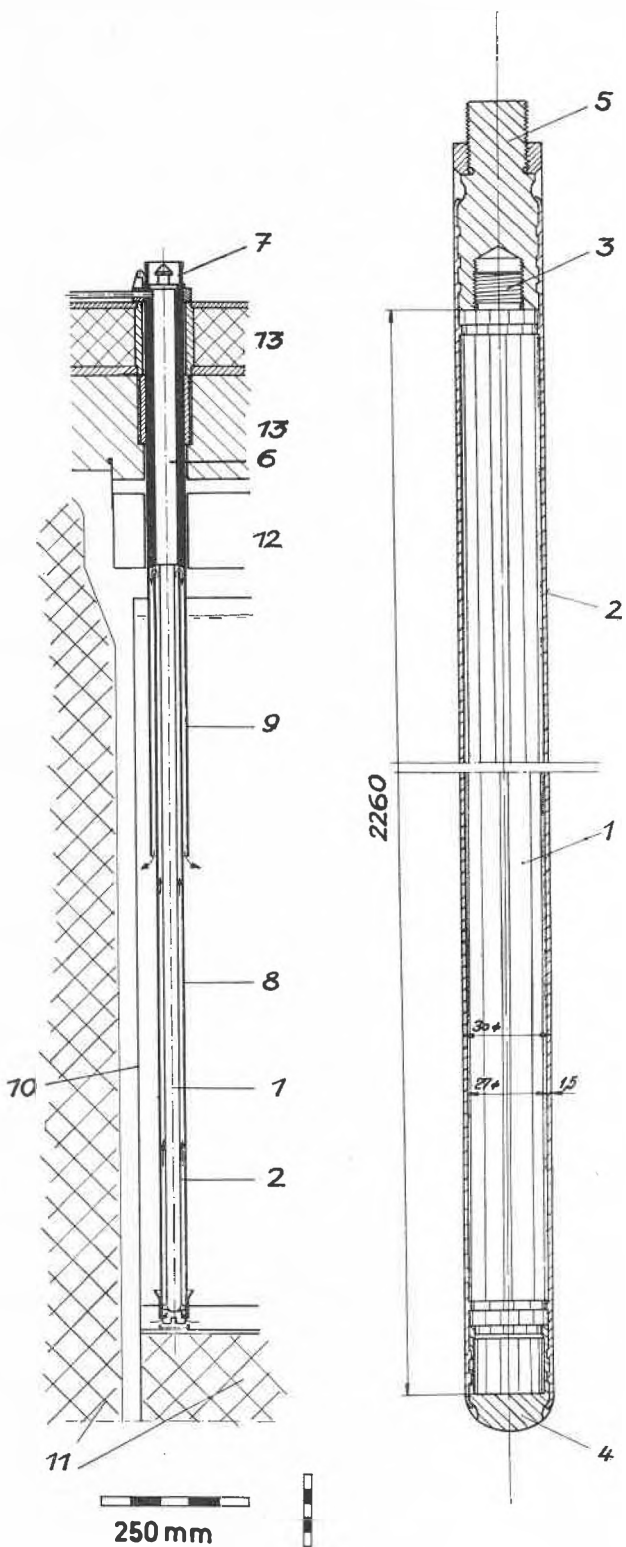


Abb. 4. Brennstoffelemente des Schwerwasserreaktors «Diorit»

- 1 Uranstab. 2 Al-Umhüllung. 3 Zapfen. 4 Unteres Endstück. 5 Oberes Endstück. 6 Verlängerungszapfen. 7 Greifkopf. 8 Wasserleitrohr. 9 Siphonrohr. 10 Reaktortank. 11 Graphitreflektor. 12 Leichtwasserreflektor. 13 Obere Reaktorabschirmung

an Uran hat, um einen Reaktor mit natürlichem Uran zu betreiben. Die Strahlenschäden kann man auf ein Minimum reduzieren, indem man spaltbares Material, metallisches oder keramisches Uran, in ein anderes Material dispergiert.

Nebst den Vorteilen bei der Auswahl der Matrizen und der in ihnen dispergierten Uran-Verbindungen bezüglich Korrosionsbeständigkeit haben diese Art Brennstoffelemente noch den Vorteil, daß sich die Strahlenschäden auf kleine Bereiche lokalisieren lassen, ohne daß vorerst das ganze Element in Mitleidenschaft gezogen wird.

Die Brennstoffelemente der Reaktoren in Würenlingen

Beim Swimming-Pool-Reaktor «Saphir» werden Brennstoffelemente vom obgenannten «dispersion-type» verwendet. Das spaltbare Material (Uranoxyd) ist in Aluminium dispergiert, wobei jedoch angereichertes Uran verwendet werden muß (20 prozentige Anreicherung an ^{235}U). Die Herstellung solcher Elemente ist kurz folgende: Uranoxyd (entsprechend $9,5\text{ g}^{235}\text{U}$) und Aluminiumpulver werden gemischt und zu einem Stück von etwa $57 \times 51 \times 6\text{ mm}$ gesintert. Das Sinterstück wird dann in einen Aluminiumrahmen gelegt und oben und unten mit Aluminiumplatten zugedeckt. Das ganze

Sandwich wird darauf zu leicht gewölbten Platten von 70 mm Breite und 610 mm Länge verwalzt. 18 solche Platten werden zu einem Element vereinigt, wie dies in Abb. 3 gezeigt ist.

Im Gegensatz zum «Saphir» wird beim Schwerwasserreaktor «Diorit» natürliches Uran in metallischer Form verwendet. Nahezu 6 t Uran werden in 243 zylindrischen Stäben den Brennstoff für diesen Reaktor bilden. Die gewalzten und wärmebehandelten Uranstäbe haben eine Länge von 2260 mm und einen Durchmesser von 27 mm (vgl. Abb. 4). Das Uran (1) wird in dem oberen Endstück (5) mittels eines Zapfens (3) verschraubt und darüber wird eine Al-Hülle von 1,5 mm Wanddicke (2) gezogen. Somit kann der für den Wärmeabfluß notwendige gute Kontakt zwischen Uran und Aluminium erreicht werden. Die Umhüllung wird an den beiden Endstücken dicht verschweißt. Das ganze Brennstoffelement hängt in der oberen Abschirmung (13) und kann mit dem Greifkopf (7) herausgezogen werden. Der Uranstab (1) mit der Umhüllung (2) ist von einem Wasserleitrohr (8) umgeben, durch welches das schwere Wasser zur Kühlung von unten her emporfließt, oben umgelenkt wird und weiter unten durch das Siphonrohr (9) in den Reaktortank austritt.