



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG

Institut für Reaktorwerkstoffe

**Untersuchungen zur Herstellung
kugelförmiger Brennstoffteilchen
nach einem Sol-Gel-Verfahren**

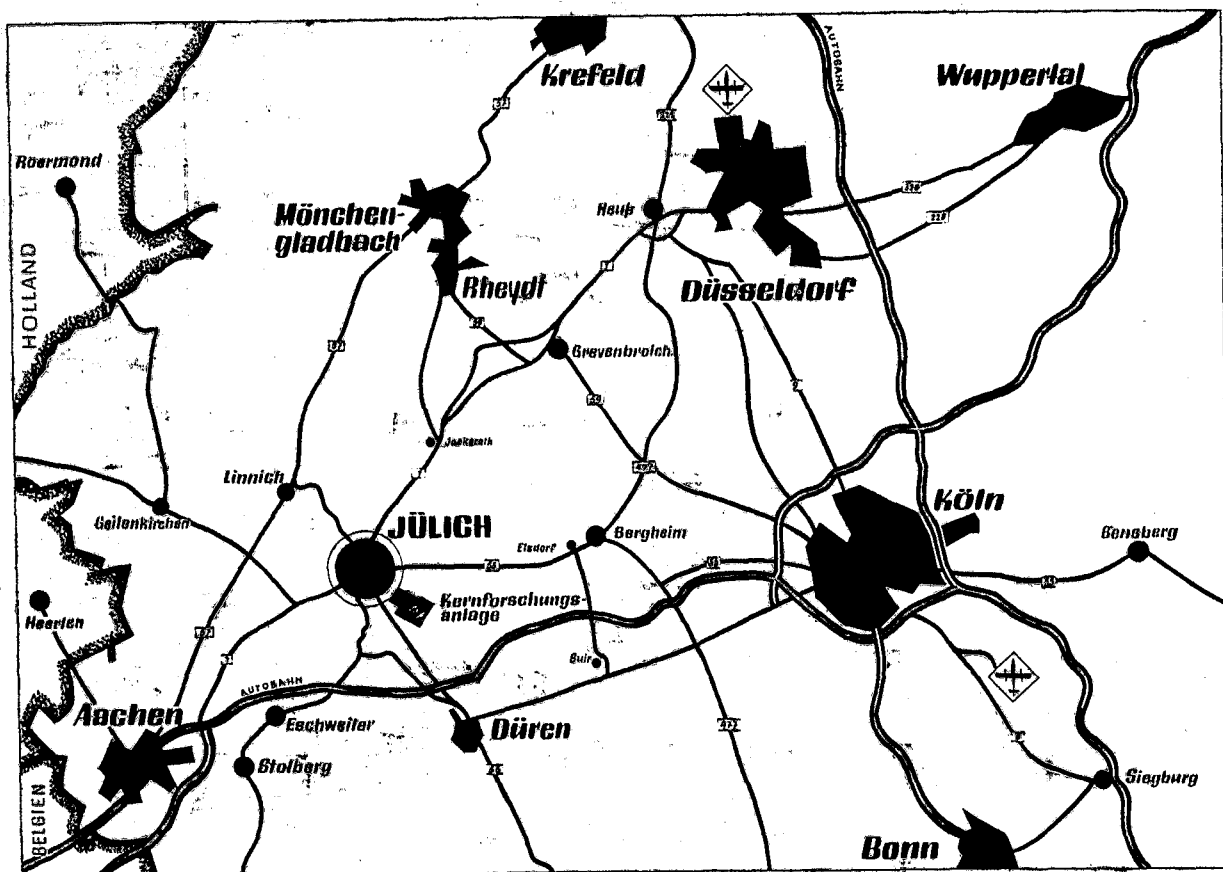
von

R. Förthmann, A. Naoumidis und H. Nickel

JÜL - 583 - RW

März 1969

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 583

Institut für Reaktorwerkstoffe Jül – 583 – RW

Dok.: Reactor Fuels - Preparation
Sol-Gel Process

DK: 621.039.54 - 49.002.1
541.182.644.002.2

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Untersuchungen zur Herstellung kugelförmiger Brennstoffteilchen nach einem Sol-Gel-Verfahren

von

R Förthmann, A. Naoumidis und H. Nickel

<u>Inhalt</u>	<u>Seite</u>
1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Bekannte Verfahren zur Herstellung sphärischer Brennstoffteilchen</u>	1
2.1 Übersicht	1
2.2 Chemie des Sol-Gel-Verfahrens	3
2.2.1 Struktur von Solen und Gelen	3
2.2.2 Chemische Grundlagen der Gelierung	5
2.2.3 Wärmebehandlung sphärischer Gelteilchen	8
2.3 Bekannte Sol-Gel-Verfahren	9
2.3.1 Amerikanisches Sol-Gel-Verfahren	9
2.3.2 Italienisches Sol-Gel-Verfahren	11
2.3.3 KEMA-DRAGON-Prozeß	11
2.3.4 Uranperoxid-Verfahren	12
3. <u>Experimentelle Untersuchungen zur Herstellung sphärischer Brennstoffteilchen</u>	13
3.1 Zielsetzung	13
3.2 Untersuchung der Bedingungen für die innere Gelierung eines UO_2 -Sols	13
3.3 Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung kugelförmiger UO_2 -Teilchen	17
3.3.1 Sol-Herstellung	17
3.3.2 Gelierung	18
3.3.3 Sinterung	20
3.4 Anwendung des Verfahrens zur Herstellung thoriumhaltiger Brennstoffkerne	21
3.5 Charakterisierung von Solen und Gelen	21
3.5.1 Analyse	22
3.5.2 Viskosität	24
3.5.3 Kristallitgröße	24
3.5.4 Elektronenmikroskopie	25
3.6 Trocknung und Sinterung	26
3.6.1 Vortrocknung	26
3.6.2 Entgasung und Sinterung	26

3.7	Charakterisierung der Kerne	28
3.7.1	Durchmesser	28
3.7.2	Dichte	30
3.7.3	Porosität	31
3.8	Carbidische Brennstoffkerne	34
3.8.1	Einbau von Kohlenstoff in Gel-Teilchen	34
3.8.2	Reaktionssinterung zu Dicarbid	34
3.8.3	Reaktionssinterung zu Carbonitrid	35
4.	<u>Zusammenfassung</u>	36
5.	<u>Literaturverzeichnis</u>	38

1. Einleitung

Als Kernbrennstoff für gasgekühlte Hochtemperaturreaktoren werden Carbide oder Oxide des Spaltstoffs (U^{235} , U^{233} , Pu^{239}) und des Brutstoffs (Th^{232} , U^{238}) in Form von beschichteten Teilchen ("coated particles") eingesetzt. Diese Teilchen bestehen aus einem kugelförmigen Brennstoffkern mit einem Durchmesser von etwa 0,5 mm und einer Beschichtung aus mehreren Schichten Pyrokohlenstoff und häufig einer Siliciumcarbid-Schicht. Die Beschichtung ist nahezu gasdicht und soll die Freisetzung der im Reaktor gebildeten Spaltprodukte verhindern. In der Praxis liegt die relative Freisetzungsrate für Spaltgase in der Größenordnung 10^{-5} , für einige feste Spaltprodukte wie Cs, Sr, Ba jedoch auch höher¹⁾. Zur Verbesserung der Spaltproduktrückhaltung im Brennstoff, insbesondere im Hinblick auf die Entwicklung von Hochtemperaturreaktoren mit einer Heliumturbine im Primärkreislauf, sind umfangreiche Untersuchungen und Bestrahlungstests an Teilchen mit variierten Schicht- und Kernparametern erforderlich. Ferner besteht Interesse an der Entwicklung von Hochtemperaturbrennstoffen mit erhöhter Schwermetалldichte, was durch Einsatz von beschichteten Teilchen mit größeren Kernen (Durchmesser bis 1 mm) erreicht werden kann. Für diese Untersuchungen sollte daher auf der Grundlage bereits bekannter Verfahren ein möglichst vielseitiges Verfahren zur Herstellung der erforderlichen Brennstoffkerne erarbeitet werden.

2. Bekannte Verfahren zur Herstellung sphärischer Brennstoffteilchen

2.1 Übersicht

Für die Herstellung kugelförmiger Kernbrennstoffteilchen werden in der Literatur zahlreiche Verfahren beschrieben, die in drei Gruppen unterteilt werden können:

- a) Pulvermetallurgisches Verfahren
(Granulationsverfahren)

b) Schmelzverfahren

Rundschmelzen im Lichtbogen
Rundschmelzen im Plasmabrenner
Suspensions-Schmelzverfahren
Rundschmelzen von Salzhydraten

c) Wäßrige Verfahren

Kunstharz-Kondensationsverfahren
Emulsionsverfahren
Gel-Fällungsverfahren
Sol-Gel-Verfahren

Von den nichtwäßrigen Verfahren hat das Granulationsverfahren die größte praktische Bedeutung für die Herstellung sphärischer Brennstoffteilchen. Es eignet sich sehr gut zur Produktion von dichten Carbidteilchen durch Einsatzschmelzen kohlenstoffhaltiger Brennstoffoxidgranulate im Graphitpulverbett. Oxidteilchen sind jedoch stets porös und haben schalenförmigen Aufbau²⁾, zur Herstellung dichter Oxidkerne ist das Verfahren deshalb nicht brauchbar.

Die Schmelzverfahren für Oxidteilchen³⁾⁴⁾ sind sehr aufwendig und liefern Teilchen mit sehr starker Streuung der Durchmesser, der maximal erreichbare Kerndurchmesser ist auf 500 µm begrenzt.

Von den wäßrigen Verfahren ist das Kunstharz-Kondensations-Verfahren⁵⁾ zur Herstellung von Carbidpartikeln oder porösen Oxidpartikeln geeignet. Grundlage des Verfahrens ist die Polymerisation von Resorzin mit Formaldehyd in einer Uranyl- und/oder Thoriumnitratlösung nach dem Eintropfen in heißes Paraffinöl. Das gebildete Kunstharz wird beim Kalzinieren zu Kohlenstoff zersetzt, der entweder bei hohen Temperaturen mit Uran bzw. Thorium zu Carbid umgesetzt wird oder durch Oxydation entfernt wird und dabei Poren zurückläßt.

Das Emulsionsverfahren⁶⁾ und das Gel-Fällungs-Verfahren⁷⁾ beruhen auf der Bildung von schwerlöslichen Hydroxiden oder Uranaten beim Eintropfen einer Emulsion oder Lösung hoher Viskosität in konzentrierte Ammoniaklösung. Die Entfernung der notwendigen organischen Substanz aus den Teilchen ist schwierig und führt meist zu porösen Brennstoffkernen.

Das wässrige Verfahren mit der größten praktischen Bedeutung ist das Sol-Gel-Verfahren. Es ermöglicht die Herstellung von hochdichten und porösen Oxidkernen, daneben können aber auch Carbid-, Nitrid- und Carbonitridkerne hergestellt werden. Wegen der besonders vielseitigen Anwendbarkeit wurde das Sol-Gel-Verfahren für die Herstellung der Brennstoffkerne ausgewählt, die für gezielte Bestrahlungstests an beschichteten Teilchen mit variierten Kern- und Schichtparametern erforderlich sind.

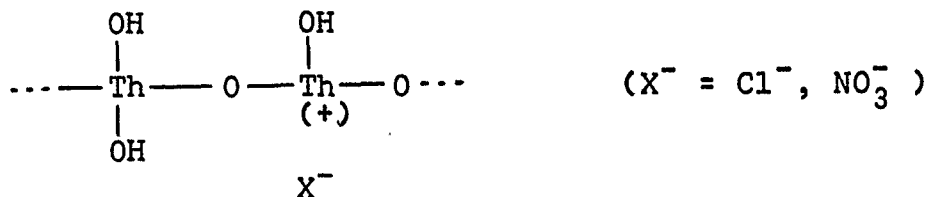
2.2 Chemie des Sol-Gel-Verfahrens

Das Sol-Gel-Verfahren beruht darauf, daß eine kolloidale Lösung ("Sol") des Kernbrennstoffs (UO_2 , ThO_2 , PuO_2) beim Eintropfen in eine mit Wasser nicht oder nur begrenzt mischbare Flüssigkeit kugelförmige Tropfen bildet, die durch Gelierung verfestigt werden ("Gel"). Diese Gel-Teilchen werden anschließend getrocknet und zu sphärischen Brennstoffkernen gesintert. Wegen der sehr geringen Teilchengröße der Oxide im kolloidalen Zustand (Größenordnung 100 Å) führt die drucklose Sinterung schon bei 1200°C zu Oxiden mit fast theoretischer Dichte.

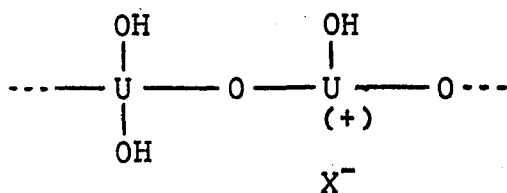
2.2.1 Struktur von Solen und Gelen

Die kolloidale Lösung des Kernbrennstoffs (Sol) besteht aus Oxidteilchen der Größenordnung 10 bis 1000 Å, die in Wasser suspendiert sind. Ein Zusammenwachsen dieser Teilchen auf Grund von Oberflächenkräften wird durch ihre gleichsinnige elektrische Ladung und die dadurch bedingte gegenseitige Abstoßung aller Teilchen verhindert. Bei Oxidsolen sind die Teilchen im allgemeinen durch Absorption von H^+ -Ionen positiv geladen. Die zusätzliche Stabilisierung

durch Hydratation der Oxidteilchen ermöglicht Sol-Konzentrationen von 3 bis 4-molar bei Viskositäten unter 10 cP (Centipoise) Nach Untersuchungen von Lundgren und Sillén⁸⁾ sowie Dobry und Guinand⁹⁾ enthält ein Thoriumoxid-Sol kettenförmige Makromoleküle folgender Struktur:

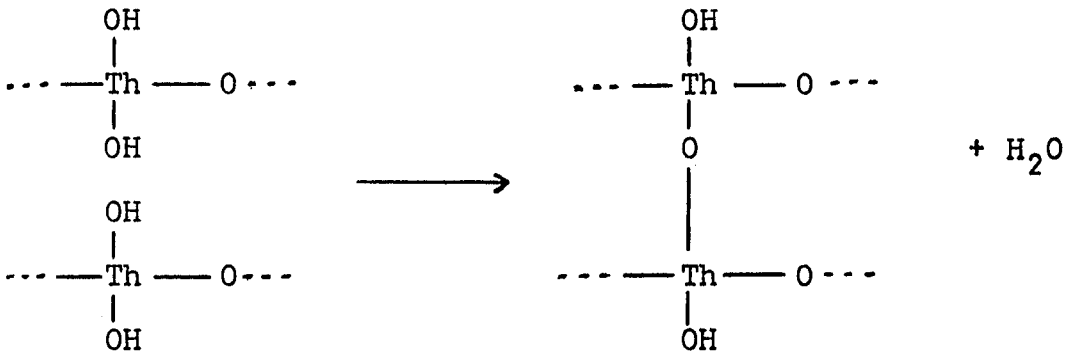


Nach Sillén sind im Uran(IV)oxid-Sol analog gebaute Kettenmoleküle enthalten:



Die im Sol vorhandenen Anionen ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$) sind nach Scibona und Mitarbeitern¹⁰⁾ parallel zu den Ketten frei beweglich, dagegen sind die in einem Ameisensäurestabilisierten UO_2 -Sol vorhandenen Formiatanionen (HCOO^-) an der Oberfläche der kolloidalen UO_2 -Teilchen an bestimmte Uranatome gebunden¹¹⁾.

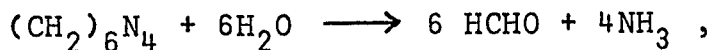
Im Gel sind die kolloidalen Teilchen nicht mehr getrennt, sondern zunächst durch schwache Oberflächenkräfte miteinander vernetzt, das so gebildete Gerüst aus kolloidalen Teilchen ist mit Wasser oder einer wässrigen Lösung getränkt, aber weitgehend formstabil. Derartige Gele lassen sich durch Zugabe von Wasser leicht wieder in Sole überführen ("peptisieren"). Durch Trocknen verlieren die Kolloidteilchen ihre Wasserhülle ("Alterung") und bilden unter Wasserabspaltung Sauerstoffbrücken¹⁰⁾:



Gealterte Gele können daher nicht mehr durch Wasserzugabe peptisiert werden.

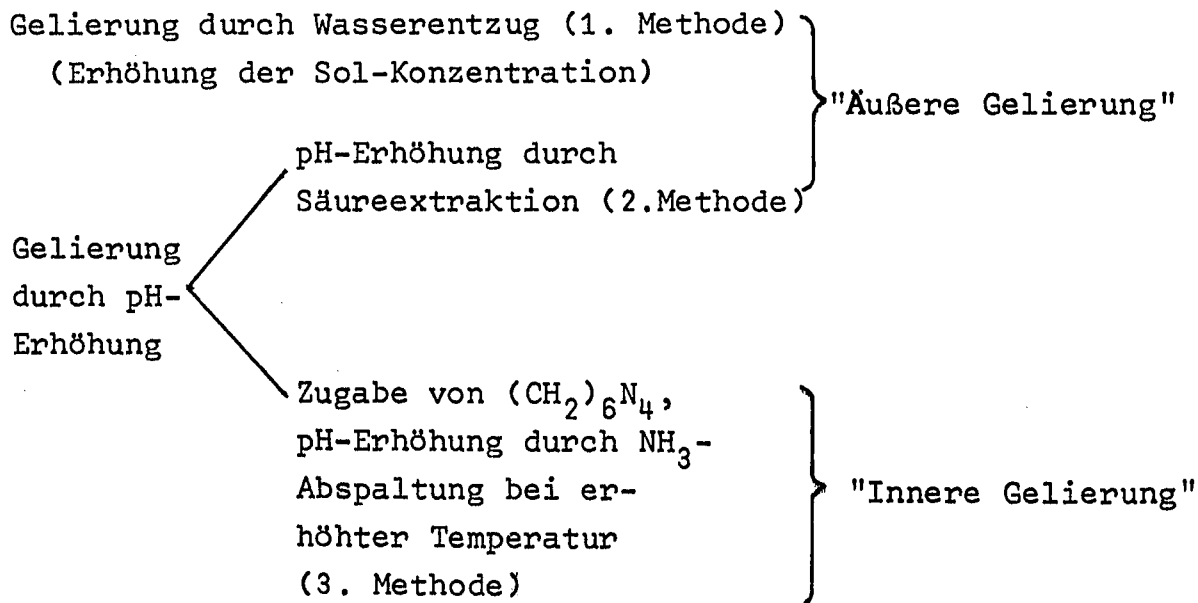
2.2.2 Chemische Grundlagen der Gelierung

Aus einem Sol entsteht ein formstabiles Gel, wenn die Kolloidteilchen durch die Wirkung von Oberflächenkräften miteinander verknüpft werden und damit ihre Beweglichkeit verlieren. Dazu muß entweder der mittlere Abstand der Teilchen so weit verkürzt werden, daß die Oberflächenkräfte größer werden als die elektrostatische Abstoßung der positiv geladenen Teilchen, oder die Aufladung der Teilchen muß beseitigt werden. Eine Verkürzung des mittleren Teilchenabstandes wird durch Erhöhung der Sol-Konzentration, d.h. durch Wasserentzug erreicht. Man erhält dabei wasserlösliche Gele. Die zweite Methode, die Gelierung durch Beseitigung der Ladung der Teilchen, gelingt durch pH-Erhöhung im Sol, weil die positive Ladung der Oxidteilchen durch absorbierte H^+ -Ionen bedingt ist. Bei einer pH-Erhöhung wird das Sol auch dann in ein Gel überführt, wenn die Konzentration dabei nicht verändert wird. Zur pH-Erhöhung eignen sich zwei Methoden: Extraktion der Säure - z.B. durch Ionenaustauscher - oder Zugabe einer Base zur Neutralisation der Säure. Die Base wird zweckmäßig in Form eines basenabspaltenden Stoffes wie Hexamethylentetramin zugegeben. Bei Raumtemperatur ist die Mischung mit dem Sol noch flüssig, aber bei erhöhter Temperatur wird das Hexamethylentetramin zersetzt nach der Reaktionsgleichung:



der dabei entstehende Ammoniak bewirkt den gewünschten pH-Anstieg und damit die Gelierung der Mischung.

Für die Herstellung sphärischer Teilchen nach dem Sol-Gel-Verfahren stehen also drei Methoden zur Verfügung:



Die Herstellung sphärischer Gelteilchen durch Wasserentzug erfolgt durch Eintropfen des Sols in eine mit Wasser begrenzt mischbare organische Flüssigkeit bei Raumtemperatur. Man verwendet dafür bevorzugt primäre Alkohole, die nur einige Prozent Wasser lösen. Für die Herstellung sphärischer Gelteilchen in 2-Äthylhexanol nach dieser Methode wurden in Oak Ridge kontinuierlich arbeitende Anlagen entwickelt.¹²⁾ Die Gelierung durch Wasserentzug beginnt an der Oberfläche des Tropfens, es entsteht zunächst eine Gel-Schale um den Tropfen, während sich innen noch flüssiges Sol befindet. Durch diese primär gebildete Gel-Schale diffundiert Wasser nach außen, wobei der Tropfen unter Schrumpfung von außen nach innen geliert. Der Säuregehalt des Sols muß gering sein, um zu vermeiden, daß die empfindliche Gel-Schale durch Anstieg der Säurekonzentration während der Gelierung angegriffen und zerstört wird.

Ähnlich erfolgt die Gelierung bei dem italienischen Verfahren¹³⁾ durch Säureextraktion aus Sol-Tropfen. Das Sol wird in ein Gemisch langkettiger primärer Alkohole ("Alphanol-79" von Shell) eingetropft, das mit Wasser gesättigt ist und einige Prozent des als Anionenaustauscher wirkenden primären Amin Primene-JMT enthält. Das Amin entzieht dem Sol-Tropfen durch dessen Oberfläche Salpetersäure und bewirkt damit die Gelierung des Tropfens von außen nach innen. Das Verfahren erfordert konzentrierte Sole (über 3 M) mit hohem Säuregehalt.

Die beiden Methoden der "äußeren Gelierung" durch Wasserentzug oder Säureextraktion haben den Vorteil, daß sie sphärische Gel-Teilchen liefern, die ohne Nachbehandlung getrocknet und gesintert werden können. Nachteile sind die lange Dauer der Gelierung, die es notwendig macht, daß die Teilchen bis zu dreißig Minuten in einer Geliensäule gewirbelt werden müssen und die Begrenzung des maximal erreichbaren Durchmessers der gesinterten Kerne auf etwa 0,5 mm. Versuche, durch äußere Gelierung größere Teilchen herzustellen, scheiterten an der Deformation der noch weichen Teilchen durch gegenseitige Berührung beim Wirbeln und am Bruch der primär gebildeten äußeren Gel-Schale.

Zur Herstellung sphärischer Gel-Teilchen nach der Methode der "inneren Gelierung" wird das Sol bei Raumtemperatur mit einer wäßrigen Lösung von Hexamethylentetramin gemischt und die Mischung in eine heiße organische Flüssigkeit eingetropft¹⁴⁾¹⁵⁾ Da die Ammoniakabspaltung aus Hexamethylentetramin im Tropfen überall gleichzeitig erfolgt, geliert er sehr schnell und gleichmäßig. Diese Methode ermöglicht daher die Gelierung großer Tropfen ohne Deformation, da die Reaktion so schnell abläuft, daß die Teilchen sich nicht berühren, bevor sie ausgehärtet sind. Daher gelang es auch, ThO₂- und (U,Th)O₂-Kerne herzustellen, deren Durchmesser nach dem Sintern 1 mm und mehr betrug. Die innere Gelierung gelang jedoch nicht bei UO₂-Solen¹⁴⁾.

2.2.3 Wärmebehandlung sphärischer Gel-Teilchen

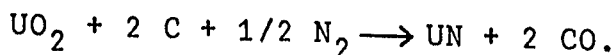
Zur Überführung der Gel-Teilchen in dichte Brennstoffkerne werden sie getrocknet und gesintert. Die Sintertemperaturen liegen wegen der geringen Kristallitgröße des Materials (unter $100\text{\AA}$) sehr niedrig, bereits bei 1200°C werden Dichten bis zu 99 % der Theorie erreicht. Teilchen aus ThO_2 oder PuO_2 können in Luft gesintert werden, UO_2 -haltige Teilchen erfordern jedoch eine reduzierende Sinteratmosphäre, um die Bildung von höheren Uranoxiden oder von überstöchiometrischem UO_{2+x} zu vermeiden. Das Temperaturprogramm und die Schutzgas-Zusammensetzung haben besonders bei UO_2 große Bedeutung für die Herstellung einwandfreier Kerne¹⁶⁾.

Gel-Teilchen, die durch innere Gelierung erzeugt wurden, erfordern vor der Trocknung eine Waschbehandlung, um das bei der Gelierung gebildete Ammoniumnitrat zu entfernen. Ammoniumnitrat zerfällt bei Temperaturen oberhalb 200°C sehr heftig unter Bildung von Wasserdampf und Distickstoffoxid, diese plötzliche Gasentwicklung würde die Teilchen zerstören. - Die Waschlösung soll die Gel-Teilchen nicht erneut peptisieren, flüchtig sein und etwa den gleichen osmotischen Druck wie die Gel-Teilchen haben. Zu große Unterschiede der osmotischen Drucke führten zu gebrochenen Partikeln^{15) 17)}.

Die Sinterung ergibt dichte kugelförmige Brennstoffkerne aus ThO_2 , UO_2 , PuO_2 oder Mischungen dieser Oxide. Es ist jedoch auch gelungen, Carbidkerne zu erhalten, wenn dem Sol vor dem Einspeisen in die Geliersäule Ruß geeigneter Korngröße zugesetzt wurde. Die kohlenstoffhaltigen Gel-Teilchen wurden zunächst bei 1200°C vorgesintert und anschließend im Graphitpulverbett bei Temperaturen oberhalb 2000°C zu sphärischen Carbidkernen umgesetzt, z.B.:



In analoger Weise wurden aus kohlenstoffhaltigen Oxidteilchen durch Reaktionssintern in einer Stickstoffatmosphäre Nitridkerne¹⁸⁾ hergestellt:



2.3 Bekannte Sol-Gel-Verfahren

2.3.1 Die amerikanischen Sol-Gel-Verfahren

Das Sol-Gel-Verfahren wurde zuerst in Oak Ridge auf die Herstellung oxidischer Kernbrennstoffe angewendet¹⁹⁾. Alle im Oak Ridge National Laboratory entwickelten Sol-Gel-Verfahren beruhen auf der Methode der äußeren Gelierung von Soltropfen durch Wasserentzug. Als Medium für die Gelierung wird 2-Äthylhexanol eingesetzt. Um einwandfreie Teilchen zu erhalten, darf das eingesetzte Sol nur wenig Säure enthalten. Es wurden daher verschiedene Verfahren zur Herstellung säurearmer Sole entwickelt.

Zur Herstellung von ThO_2 -Sol wird $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Hydrat bei 500°C mit Wasserdampf denitratisiert. Das dabei entstehende ThO_2 -Pulver mit einem Nitratgehalt von $\text{NO}_3^-/\text{Th} < 0,03$ kann durch einfaches Lösen in Wasser in ein ThO_2 -Sol überführt werden (Peptisation). Schon lange ist bekannt, daß ein ThO_2 -Sol eine begrenzte Menge sechswertiges Uran (z.B. UO_3) aufnehmen kann²⁰⁾, die Herstellung eines thoriumfreien UO_3 -Sols mit hoher Urankonzentration ist jedoch bisher nicht gelungen. In Oak Ridge werden ThO_2 - UO_3 -Sole vorwiegend durch Extraktion von NO_3^- -Ionen aus $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen mit dem Anionenaustauscher Amberlite LA-2 gewonnen¹²⁾²¹⁾.

Zur Herstellung von UO_2 -Sol wurden zwei Verfahren entwickelt: Ein Fällungs-Peptisations-Prozeß und ein Extraktionsverfahren (Abb. 1). Beim Fällungs-Peptisations-Prozeß¹⁶⁾ wird zunächst eine salpetersaure Uranyl nitrat-Lösung katalytisch mit Wasserstoff zu $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ reduziert, das Uran nach Zusatz von Ameisensäure mit Ammoniak und Hydrazin als UO_2 -Hydrat gefällt und dieses nach sorgfältigem Auswaschen peptisiert. Das Sol enthält zur Stabilisierung Salpetersäure ($\text{HNO}_3/\text{U} = 0,16$) und Ameisensäure ($\text{HCOOH}/\text{U} = 0,2$ bis $0,4$)¹²⁾. Es wurden auch UO_2 -Sole hergestellt, die nur mit Salpetersäure stabilisiert waren, diese Sole waren weitgehend oxydiert (über 20 % U^{6+}) und wurden nicht auf ihre Eignung zur Herstellung von UO_2 -Kernen untersucht²²⁾.

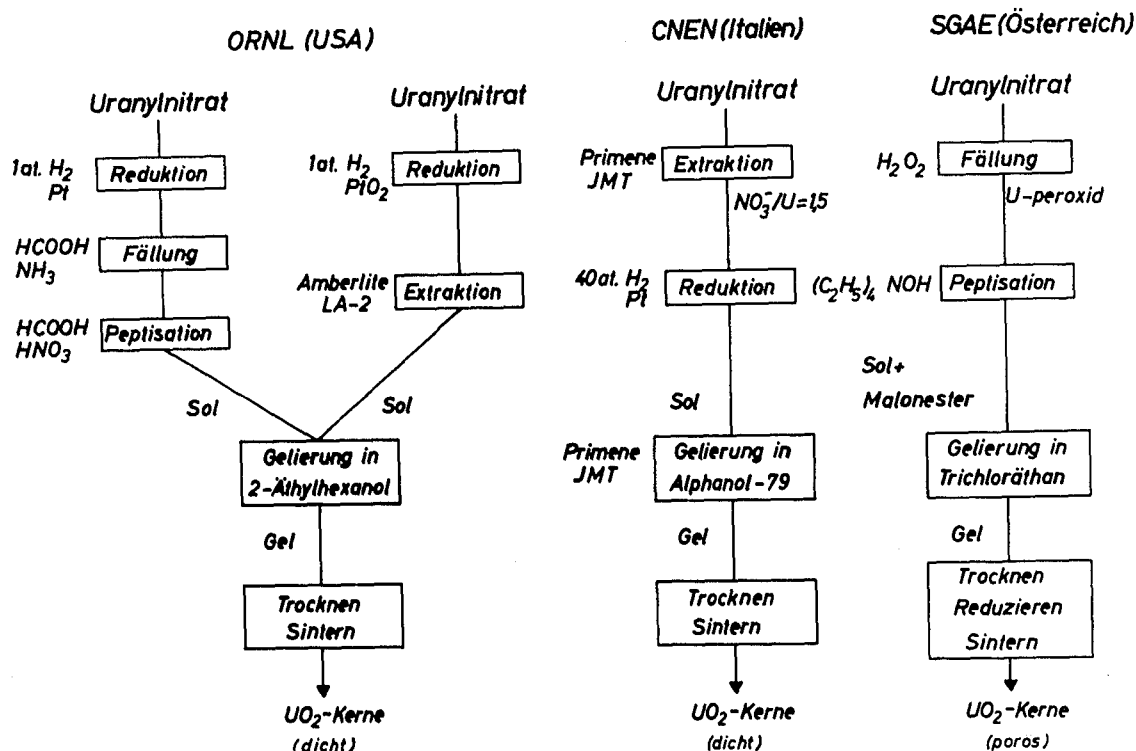


Abb. 1: Bekannte Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung kugelförmiger UO_2 -Kerne

Das zweite Verfahren zur Herstellung von UO_2 -Sol ist die Solventextraktion von $U(NO_3)_4$ -Lösungen mit Amberlite LA-2²³⁾. Eine Uranyl nitrat-Lösung wird nach Zusatz von Ameisensäure ($HCOOH/U = 0,5$) unter Verwendung von PtO_2 als Katalysator mit Wasserstoff reduziert, durch diese Reduktionsbedingungen wird die Bildung von störenden NH_4^+ -Ionen vermieden. Nach mehrstufiger Extraktion der reduzierten Lösung in Mixer-Settlern wird direkt das UO_2 -Sol erhalten.

Zur Herstellung eines Plutoniumoxid-Sols wurde ein Fällungs-Peptisations-Verfahren entwickelt¹²⁾²³⁾, das nach der thermischen Denitratisierung des zuerst hergestellten nitratreichen Sols ($NO_3^-/Pu = 2$) zu einem säurearmen Sol führt ($NO_3^-/Pu = 0,1$ bis $0,15$). Dieses PuO_2 -Sol kann durch äußere Gelierung in 2-Äthylhexanol zu sphärischen PuO_2 -Teilchen verarbeitet werden.

2.3.2 Das italienische Sol-Gel-Verfahren

Das von C.N.E.N. in Rom entwickelte Sol-Gel-Verfahren^{13) 24)} basiert auf der Gelierung des tropfenförmig zerteilten Sols durch Säureextraktion. Als Medium für die Gelierung dient ein wassergesättigtes Gemisch primärer Alkohole (Alphanol-79), das ein bis zwei Prozent des langkettigen Amins Primene-JMT und 0,5 Vol.% Span 80 als Tensid enthält. Das Verfahren ermöglicht die Verarbeitung von konzentrierten Solen (3-4 M) mit hohem Säuregehalt ($\text{NO}_3^-/\text{Me} = 0,5$ bis $1,0$, $\text{Me} = \text{Th}, \text{U}, \text{Pu}$). Alle Sole werden durch Nitratextraktion aus Nitratlösungen in Mixer-Settlern mittels Primene-JMT hergestellt. Für die Gewinnung von thoriumhaltigen Solen (ThO_2 -Sol oder $\text{ThO}_2\text{-UO}_3$ -Sol) wird die Nitratlösung zunächst bis $\text{NO}_3^-/\text{Th+U} = 1 - 1,2$ extrahiert, dann das Sol durch "Alterung" bei 80°C stabilisiert und in einer weiteren Extraktion ein Nitratgehalt von $\text{NO}_3^-/\text{Th} + \text{U} = 0,5$ erreicht. Zur Herstellung des UO_2 -Sols wird $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ bis $\text{NO}_3^-/\text{U} = 1,3 - 1,5$ extrahiert und anschließend mit 40 Atmosphären Wasserstoff katalytisch zum UO_2 -Sol reduziert (Abb. 1). Das Gelingen dieses Reduktionsschrittes ohne spontane Gelierung des Sols ist von der genauen Einhaltung zahlreicher Parameter abhängig²⁴⁾. Das erhaltene UO_2 -Sol hat einen Säuregehalt von mindestens $\text{NO}_3^-/\text{U} = 1,0$. Auch ein PuO_2 -Sol mit einem Nitratgehalt von $\text{NO}_3^-/\text{Pu} = 1,0$ wurde durch Extraktion einer Plutoniumnitrat-Lösung mit Primene-JMT hergestellt.

2.3.3 Der KEMA-DRAGON-Prozeß

Im Rahmen des DRAGON-Projekts (England) wurde bei der KEMA in Arnhem (Niederlande) ein Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von Brennstoffkernen aus $(\text{U,Th})\text{O}_2$ oder $(\text{U,Th})\text{C}_2$ entwickelt¹⁴⁾¹⁵⁾. Grundlage des Verfahrens ist die "innere Gelierung" des Sols durch Zersetzung von Hexamethylentetramin bei erhöhter Temperatur. Die Gelierung erfolgt in 2-Äthylhexanol bei 45°C (DRAGON-Verfahren²⁵⁾). Daneben wurden auch andere Methoden der Gelierung von Soltropfen erprobt¹⁵⁾.

- a) Innere Gelierung bei 90°C in Tetrachloräthylen,
- b) äußere Gelierung bei 90°C in Kerosin das kein Wasser löst, mittels Emulgatoren,
- c) äußere Gelierung mit Ammoniak-Gas zur Herstellung von Kernen mit Durchmessern unter 25 µm.

Zur Solherstellung wird durch Zugabe einer Thoriumnitratlösung zu konzentriertem Ammoniak Thoriumoxidhydrat gefällt und der gewaschene Niederschlag nach Zugabe von Salpetersäure ($\text{NO}_3^-/\text{Th} = 0,2 \text{ bis } 0,4$) durch Kochen peptisiert. Diese Methode wurde auch in Harwell²⁶⁾ angewendet. Bei der Herstellung von $\text{ThO}_2\text{-UO}_3$ -Sol wurde das Uran entweder bei der Peptisation als Uranyl nitrat zugegeben ($\text{U/Th} < 0,25$) oder mit dem Thorium gemeinsam gefällt ($\text{U/Th} < 1,0$). UO_2 -Sol wurde nach dem amerikanischen Fällungs-Peptisations-Verfahren¹⁶⁾¹²⁾ und nach dem italienischen Extraktionsverfahren¹³⁾ hergestellt. Beide UO_2 -Sole waren jedoch für die innere Gelierung nicht brauchbar¹⁴⁾.

Die Methode der inneren Gelierung mit Hexamethylentetramin wurde in Mol (Belgien) auch auf Plutoniumoxid-Sol angewendet²⁷⁾. Zur Herstellung von kohlenstoffverdünnten PuC_2 - und $(\text{Pu,Th})\text{C}_2$ -Kernen wurden aus Nitratlösungen mit Ammoniak $\text{PuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bzw. eine Mischung aus $\text{PuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ThO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gefällt und der gewaschene Niederschlag durch Zugabe von $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ oder $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ bei 70°C peptisiert. Das Sol wurde nach Zugabe von Kohlenstoff und Hexamethylentetramin in 2-Äthylhexanol bei 35 - 45°C zu sphärischen Partikeln geliert, die anschließend getrocknet und gesintert wurden.

2.3.4 Das Uranperoxid-Verfahren

Im österreichischen Reaktorzentrum in Seibersdorf (SGAE) wurde ein Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von UO_2 -Kernen entwickelt, das in wässriger Phase nur sechswertiges Uran verwendet²⁸⁾. Frisch gefälltes und gewaschenes Uranperoxidhydrat ($\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) wird mit Tetraäthylammoniumhydroxid peptisiert und nach dem Einengen im Vakuum durch innere Gelierung durch Zersetzung von Malonsäurediäthylester in chlorierten

Kohlenwasserstoffen als Geliermedium zu sphärischen UO_4 -Gelteilchen verarbeitet (Abb. 1). Das UO_4 -Sol ist durch absorbierte OH^- -Ionen stabilisiert, die kolloidalen UO_4 -Teilchen sind also negativ geladen. Das Verfahren hat den Vorteil, daß nicht mit luftempfindlichen Lösungen ($\text{U}(\text{NO}_3)_4$, UO_2 -Sol) gearbeitet werden muß. Nach der Sinterung der UO_4 -Teilchen im Wasserstoffstrom werden jedoch poröse UO_2 -Kerne erhalten, deren Dichten zwischen 80 und 85 % TD liegen. Dichte UO_2 -Kerne konnten nach diesem Verfahren nicht hergestellt werden.

3. Experimentelle Untersuchungen zur Herstellung sphärischer Brennstoffteilchen

3.1 Zielsetzung

Das Ziel der Untersuchungen war ein Verfahren, das zur Herstellung von dichten und porösen kugelförmigen Teilchen aus UO_2 , ThO_2 und $(\text{U,Th})\text{O}_2$ mit beliebigem U/Th-Verhältnis mit Durchmessern von 200 bis 1000 μm geeignet ist. Dabei wurde besonderer Wert darauf gelegt, auch thoriumfreie Kerne (UO_2) mit Durchmessern über 700 μm herstellen zu können. In der Literatur wurde bisher kein Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung dichter UO_2 -Kerne dieser Größe beschrieben.

3.2 Untersuchung der Bedingungen für die innere Gelierung eines UO_2 -Sols

Am Beginn der Untersuchungen stand der Versuch, die innere Gelierung auf ein UO_2 -Sol anzuwenden, das nach bekannten Verfahren gewonnen wurde. Das UO_2 -Sol wurde nach dem amerikanischen Fällungs-Peptisations-Prozeß¹²⁾ hergestellt. Daneben wurden Versuche zur Herstellung eines UO_2 -Sols nach dem italienischen Extraktionsverfahren¹³⁾ durchgeführt. In Übereinstimmung mit den dort gemachten Erfahrungen gelang es nicht, die partiell denitratisierte Uran(VI)-Lösung mit Wasserstoff bei normalem Druck zu reduzieren, ohne daß dabei spontane Gelierung eintrat.

Die Apparatur für die äußere und innere Gelierung wurde nach den Angaben von Podo und Horsley²⁵⁾ gebaut. Auf Grund der Untersuchung der Verdampfung von Neodym aus ThC_2 -Kernen von Podo und Nickel²⁹⁾ waren die Teile für die Apparatur bereits vorhanden. Als Medium für die Gelierung diente 2-Äthylhexanol. Durch Anwendung der äußeren Gelierung konnten zwar kleine UO_2 -Teilchen hergestellt werden, aber alle Versuche, Gel-Teilchen mit Durchmessern von 1 mm oder mehr zu erhalten, führten zu deformierten Partikeln, die oft auf einer Seite Löcher hatten. Eine Erhöhung der Grenzflächenspannung durch verringerte Zusätze an oberflächenaktiven Stoffen (Tenside) wie Amine O und Span 80 ergab zwar runde Gel-Teilchen, führte aber gleichzeitig dazu, daß die Teilchen im 2-Äthylhexanol miteinander verklebten. Alle weiteren Versuche, durch systematische Variation von Tensidgehalt, Wassergehalt und Badtemperatur einwandfreie Teilchen mit Durchmessern über 1 mm zu erhalten, waren erfolglos. In Übereinstimmung mit den Erfahrungen von KEMA¹⁴⁾ versagte auch der Versuch, das UO_2 -Sol durch innere Gelierung bei 45°C zu sphärischen Partikeln zu gelieren. Als Grund für das Versagen der inneren Gelierung ist die Pufferwirkung des Systems $\text{HCOOH}/\text{HCOONH}_4$ anzusehen, die den für die innere Gelierung erforderlichen starken pH-Anstieg im Soltropfen verhindert.

Um die Pufferwirkung der Ameisensäure zu vermeiden, wurden Versuche gemacht, das bei $\text{pH} = 7$ gefällte und sorgfältig gewaschene UO_2 -Hydrat nur mit Salpetersäure zu peptisieren. Der Niederschlag wurde mit Wasser zu einer hellgrünen Suspension aufgerührt und 1 M Salpetersäure bis zu einem Verhältnis $\text{HNO}_3/\text{U} = 0,2$ zugegeben. Bei 65°C wurde unter Rühren vollständige Peptisation zu einem grünscharzen UO_2 -Sol erreicht. Das Sol konnte im Vakuum bis 2 M UO_2 eingeengt werden. Bei höheren Konzentrationen fiel ein schwarzer Niederschlag aus, der röntgenographisch als U_3O_8 identifiziert wurde. Das ameisensäurefreie 2 M UO_2 -Sol konnte erwartungsgemäß durch innere Gelierung in 2-Äthylhexanol bei $50 - 60^\circ\text{C}$ zu sphärischen Gel-Partikeln verarbeitet werden. Es ergaben sich jedoch erhebliche Schwierigkeiten

beim Waschen der Teilchen, das zur Entfernung von NH_4NO_3 erforderlich ist. Waschversuche mit verdünntem und konzentriertem Ammoniak führten regelmäßig zu Partikeln mit Rissen oder gebrochenen Teilchen, wie sie auch an thoriumhaltigen Gel-Teilchen¹⁷⁾ beobachtet wurden, die durch innere Gelierung erzeugt wurden. Versuche, die Differenzen der osmotischen Drucke zwischen Gel und Waschlösung durch abgestufte Zusätze von Ammoniumacetat zur Waschlösung zu verringern, waren bei den UO_2 -Gel-Teilchen erfolglos. Da die mikroskopische Untersuchung der Bruchstücke in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der KEMA¹⁷⁾ zeigte, daß die Fragmente schalenförmig sind, wurde vermutet, daß die gleichzeitige Wirkung von innerer Gelierung durch Zersetzung von Hexamethylentetramin und von äußerer Gelierung durch Wasserentzug in 2-Äthylhexanol für die inneren Spannungen der Teilchen verantwortlich sind. Da die Teilchen in wassergesättigtem 2-Äthylhexanol (kein Wasserentzug!) zum Verkleben neigten, wurden Versuche gemacht, die Gelierung in einer mit Wasser völlig unmischbaren Flüssigkeit durchzuführen. Die für eine Hochtemperaturgelierung bei 90°C bereits verwendeten chlorierten Kohlenwasserstoffe¹⁵⁾ erschienen uns wegen ihrer niedrigen Viskosität bei 90°C und der Toxizität ihrer Dämpfe weniger geeignet als dickflüssiges Paraffinöl, dessen Viskosität bei 25°C 103 cP und bei 90°C 7,5 cP beträgt. Paraffinöl wurde auch zur Herstellung von $(\text{U,Th})\text{O}_2$ -Kernen eingesetzt⁶⁾. Die durch innere Gelierung in Paraffinöl bei 90 - 95°C erhaltenen UO_2 -Gelteilchen hatten keine Schalenstruktur und konnten mehrere Stunden mit konzentriertem Ammoniak gewaschen werden, wobei keine Risse in den Teilchen gefunden wurden. Sie ließen sich auch rißfrei trocknen und zu dichten UO_2 -Kernen sintern. Damit wurden die Voraussetzungen für ein Sol-Gel-Verfahren auf der Basis der inneren Gelierung geschaffen, das die Herstellung von kugelförmigen UO_2 -Kernen mit Durchmessern bis zu $1000\text{ }\mu\text{m}$ ermöglicht. Das UO_2 -Sol-Gel-Verfahren (Abb. 2) wird im folgenden Abschnitt ausführlich beschrieben.

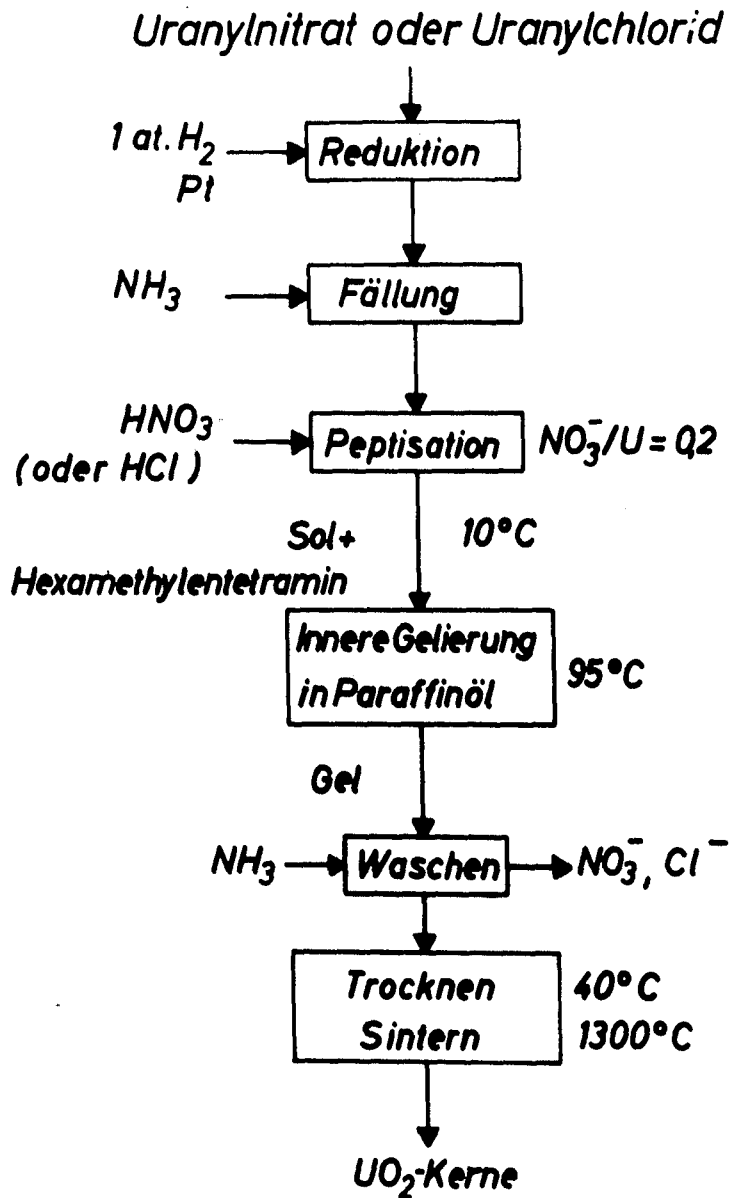


Abb. 2: Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung kugelförmiger UO_2 -Kerne

3.3 Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Uranoxyd-Kerne

3.3.1 Sol-Herstellung

Eine salpetersaure $0,25 \text{ M UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ($\text{NO}_3^-/\text{U} = 3 \text{ bis } 4$) wird in einem 70 cm langen und 10 cm breiten Glaszylinder mit Wasserstoff katalytisch reduziert. Als Katalysator dient Platin auf Aluminiumoxid-Pulver ($5\% \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$, Korngröße $50 - 100 \mu\text{m}$), das auf einer in die Säule eingebauten Glasfilterplatte (G 3) liegt und vom durchperlenden Wasserstoff aufgewirbelt wird. Um eine Knallgasbildung zu vermeiden, wird die Lösung vor dem Einleiten des Wasserstoffs $10 \text{ bis } 15$ Minuten mit Stickstoff gespült. Die Reduktion ist nach $1 \text{ bis } 1 \frac{1}{2}$ Stunden beendet. Zur Kontrolle der vollständigen Reduktion wird 1 ml Lösung entnommen, U^{4+} mit Ammoniumoxalat als $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ gefällt und nach Abzentrifugieren des Niederschlags in der überstehenden Lösung mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ auf UO_2^{2+} -Ionen geprüft. Bei Ausbleiben einer Braunfärbung wird die reduzierte Lösung (Uran(IV)nitrat) abgesaugt, wobei der Katalysator auf der Glasfilterplatte zurückbleibt. Unter Schutzgas (Wasserstoff oder Stickstoff) wird zu der lebhaft gerührten Uran(IV)nitrat-Lösung zunächst Ameisensäure ($\text{HCOOH}/\text{U} = 0,6$) und anschließend 9 M NH_3 -Lösung gegeben, bis der pH-Wert auf 7 gestiegen ist. Das Uran fällt dabei als hellgrünes $\text{UO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ aus. Nach dem Absaugen der überstehenden Lösung wird der Niederschlag mit destilliertem Wasser gewaschen, um Ameisensäure, Nitrat und Ammoniak zu entfernen. Für 100 g Uran sind etwa 10 l Wasser erforderlich. Der gewaschene Niederschlag wird mit Wasser zu einer hellgrünen Suspension aufgerührt, deren pH-Wert zwischen $4,5$ und $5,5$ liegt. Es wird nun 1 M HNO_3 oder HCl eingerührt ($\text{NO}_3/\text{U} = 0,2$), dabei stellt sich der pH-Wert auf $2,5 \pm 0,5$ ein. Die Peptisation erfolgt unter Rühren bei 65°C , die Farbe vertieft sich dabei nach grünschwarz, der pH-Wert sinkt auf $1,5 \pm 0,3$. Das verdünnte Sol wird in einem Vakuumrotationsverdampfer soweit eingeeengt, daß ein 3 M UO_2 -Sol erhalten wird.

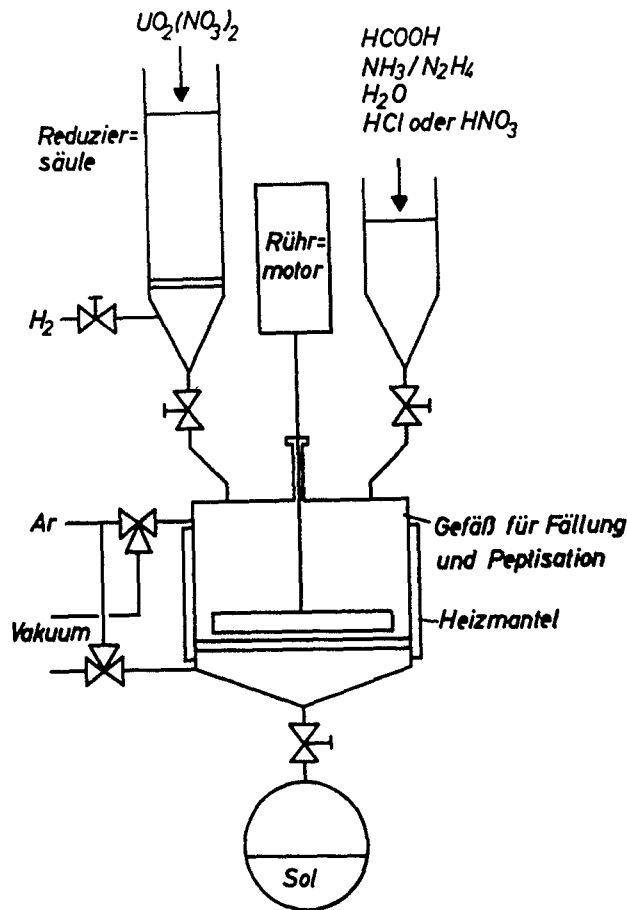


Abb. 3: Apparatur zur Herstellung des UO_2 -Sols

3.3.2 Gelierung

In einem Becherglas, das in einem Eis-Wasser-Bad steht, wird das 3 M UO_2 -Sol mit einer 2 M $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ -Lösung verrührt. Die Hexamethylentetramin-Lösung wird aus einer Bürette in das Sol eingetropft. Es sind etwa 1 - 1,5 ml 2 M $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ -Lösung/ 10 g Sol erforderlich. Durch lebhaftes Rühren mit einem Magnet-rührer wird verhindert, daß durch die erhöhte Konzentration des Hexamethylentetramin an der Eintropfstelle Gel-Klump-chen entstehen, die später die Düse verstopfen würden. Für die innere Gelierung wurde die in Abb. 4 dargestellte Apparatur entwickelt. Das Sol fließt aus einem gekühlten

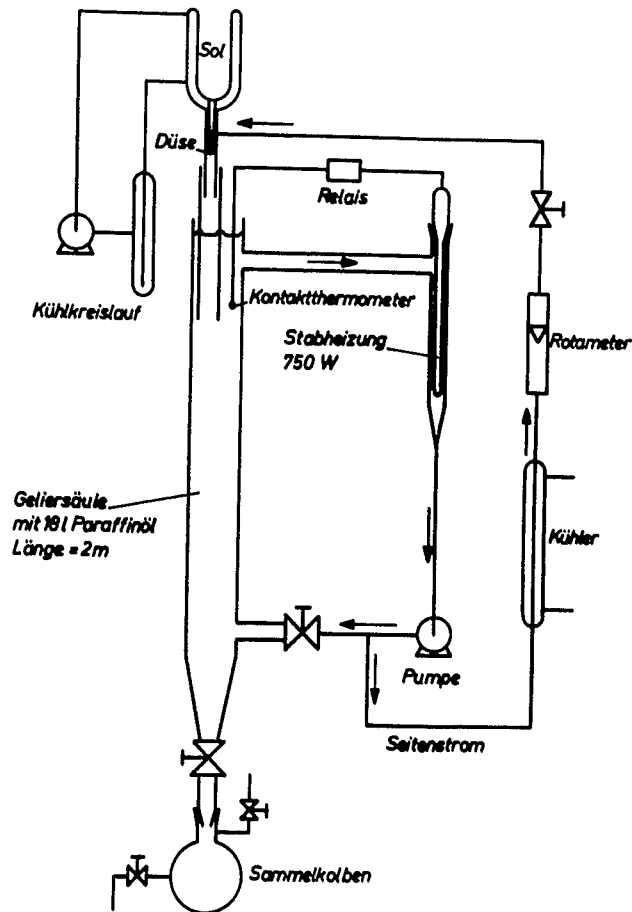


Abb. 4: Apparatur zur Herstellung von kugelförmigen Partikeln durch innere Gelierung

Gefäß (10°C) durch eine Düse tropfenweise in die 2 m hohe Säule, die mit Paraffinöl gefüllt ist. Die Soleinspeisung mit geringem Überdruck (0,1-0,5atm) hat sich gut bewährt. Das Paraffinöl wird von einer Pumpe ständig umgewälzt und passiert dabei einen Quarzheizstab, der auf eine Badtemperatur von 95°C geregelt ist. Ein gekühlter Paraffinseitenstrom schwemmt die Soltropfen in das heiße Öl, wo sie in wenigen Sekunden aushärten und in einen Sammelkolben absinken. Wegen der kurzen Gelierdauer ist es nicht

erforderlich, die Teilchen durch Wirbeln in der Schwebelage zu halten. Wenn der Sammelkolben mit Teilchen gefüllt ist, kann er nach Schließen des großen Hahns am unteren Ende der Säule (Bohrung: 20 mm Ø) und Öffnen der beiden kleinen Hähne am Kolben entfernt werden, ohne daß die Gelierung unterbrochen wird. Um ein Kleben der frischen UO_2 -Gel-Teilchen an der Glaswand zu vermeiden, wird dem Paraffinöl eine geringe Menge eines oberflächenaktiven Stoffes zugegeben ($< 0,1$ Vol % Span 80). Größere Mengen an oberflächenaktiven Stoffen führen zu deformierten Teilchen, weil dann die Grenzflächenspannung für die Bildung kugelförmiger Soltropfen nicht ausreicht. Bei der Herstellung großer Gel-Teilchen für Kerne mit Durchmessern über $800\text{ }\mu\text{m}$ ist aus diesem Grunde ein Zusatz von Span 80 ganz zu vermeiden. Die gelierten Teilchen werden mit dem anhaftenden Öl auf eine Glasfilterplatte (Durchmesser 15 cm) gespült und zunächst mit Petroläther paraffinfrei gewaschen. Sie bleiben dann fünf Stunden in konzentrierter Ammoniak-Lösung liegen, wobei die NO_3^- - bzw. Cl^- -Ionen aus den Partikeln entfernt werden. Anschließend werden sie ammoniakfeucht in einem Trockenschrank bei 40°C unter strömendem Stickstoff über Nacht vorgetrocknet. Nach dieser Behandlung sind die Teilchen ammoniakfrei und äußerlich trocken, so daß sie frei rollen. Sie bestehen jedoch auch jetzt noch aus einem wasserhaltigen UO_2 -Gel.

3.3.3 Sinterung

Die vorgetrockneten UO_2 -Gel-Teilchen werden in Al_2O_3 -Schiffchen gefüllt und in einem mit Argon-Wasserstoff (4 Vol % H_2) gespülten Rohrofen entgast und gesintert. Der Ofen wird sehr langsam bis 300°C geheizt ($< 100^\circ\text{C/h}$), wobei die Teilchen ihr Wasser abgeben und stark schrumpfen, der lineare Schrumpfungsfaktor beträgt 2 bis 2,5. Ab 300°C kann schneller aufgeheizt werden (200°C/h), bis die Sinter-temperatur von 1300°C erreicht ist. Nach 5 Stunden Sinterung bei 1300°C wird der Ofen abgeschaltet. Es wird ein mit

Silitstäben beheizter Rohrofen mit Programmsteuerung verwendet.

3.4 Anwendung des Verfahrens zur Herstellung thoriumhaltiger Brennstoffkerne

Das für die Herstellung von UO_2 -Kernen beschriebene Verfahren der inneren Gelierung in Paraffinöl bei 95°C kann unverändert auf die Herstellung von ThO_2 -Kernen und $(\text{U,Th})\text{O}_2$ -Kerne angewendet werden. ThO_2 -Sol wurde nach den bekannten Methoden¹⁴⁾ hergestellt: Fällung von $\text{ThO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ durch Zugabe einer 1 M $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung zu konzentrierter NH_3 -Lösung, Absaugen und Waschen des Niederschlags auf einer Nutsche, Peptisation nach Zugabe von Salpetersäure ($\text{NO}_3^-/\text{Th} = 0,4$) unter Rühren bei $95 - 100^\circ\text{C}$, Einengen auf 3 - 4 M ThO_2 -Sol. Zur Herstellung eines ThO_2 - UO_3 -Sols wurde entweder bei der Peptisation des $\text{ThO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ eine entsprechende Menge $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zugegeben ($\text{U/Th} < 0,25$) oder Thorium und Uran aus einer Nitratlösung gemeinsam gefällt und peptisiert.

Bei der Gelierung thoriumhaltiger Sole ist darauf zu achten, daß das Paraffinöl keine oberflächenaktive Stoffe (z.B. Span 80) enthält, die die Bildung unrunder Teilchen verursachen. Die gelierten Teilchen werden nach dem Waschen mit konzentriertem Ammoniak über Nacht an der Luft bei Raumtemperatur flach ausgebreitet, wobei sie soweit vorgetrocknet werden, daß sie am nächsten Morgen frei rollen. ThO_2 -Teilchen können an der Luft im Muffelofen bei 1200°C gesintert werden, UO_3 - ThO_2 -Teilchen erfordern eine reduzierende Atmosphäre, um das UO_3 zu UO_2 zu reduzieren. Bei der Sinterung von UO_3 - ThO_2 -Teilchen bei 1400°C in $\text{Ar}-4\%\text{H}_2$ -Atmosphäre wurden durchscheinende hellgrüne $(\text{U,Th})\text{O}_2$ -Kerne hoher Dichte erhalten.

3.5 Charakterisierung von Solen und Gelen

Für den störungsfreien Ablauf der Kernherstellung nach dem Sol-Gel-Verfahren ist es notwendig, die Eigenschaften der verwendeten Sole und Gele zu kennen und während des Prozesses zu kontrollieren. Es wurden daher an Solen und Gelen analytische Bestimmungen, Messungen der Viskosität, Bestimmung der

Kristallitgröße sowie elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Einige typische Eigenschaften verschiedener Sole sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Sol	Analyse				Konz. [Mol/l]	Visko- sität [cP]	Kristal- litgröße [Å]	Farbe
	U/Th+U	U ⁶⁺ /U	NO ₃ ⁻ /Th+U	Cl ⁻ /U				
UO ₂	1.0	0.10	-	0.2	3 <u>M</u>	4,3	62	grün- schwarz
UO ₂	1.0	0.07	0.2	-	2 <u>M</u>	1.7	58	grün- schwarz
UO ₃ -ThO ₂	0.1	1.00	0.4	-	4 <u>M</u>	3.8	55	rot
ThO ₂	0.0	-	0.4	-	4 <u>M</u>	3.9	35	farblos

3.5.1 Analyse

Bei der Herstellung von sphärischen UO₂-Teilchen ist eine partielle Oxydation des vierwertigen Urans zum sechswertigen Uran nicht zu vermeiden. Die Gründe sind einerseits die leichte Oxydierbarkeit des feinkristallinen UO₂.nH₂O durch Luftsauerstoff und andererseits die oxydierende Wirkung von NO₃⁻-Ionen. Zur Kontrolle des U⁶⁺-Gehalts wurden bei allen Verfahrensschritten Proben genommen, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und auf den Gehalt an U⁴⁺ und an Gesamturan analytisch untersucht. Zur Bestimmung des U⁴⁺-Gehalts wurde sofort nach dem Lösen der Probe in verdünnter Schwefelsäure mit einer N/10 K₂Cr₂O₇-Lösung potentiometrisch titriert. Anschließend wurde der Gesamturangehalt der Lösung bestimmt, dann wurde das Uran mit Fe²⁺ in Gegenwart von konzentrierter Phosphorsäure quantitativ zu U⁴⁺ reduziert³⁰⁾ und dann mit N/10 K₂Cr₂O₇-Lösung potentiometrisch titriert⁴⁾. Die Differenz der Werte für U⁴⁺ und U (gesamt) ergibt den Gehalt an U⁶⁺ in der Probe. In Abb. 5 sind die bei den einzelnen Verfahrensschritten bei mehreren Versuchen erhaltenen U⁶⁺/U-Werte aufgetragen, sie betragen in der Regel vor dem Trocknen der Teilchen weniger als 10 % U⁶⁺ entsprechend einer Zusammensetzung

⁴⁾ An dieser Stelle möchten wir Herrn Schwalm für die Ausführung der Titrationen danken.

$\text{UO}_{2.10}$ von Sol und Gel-Teilchen.

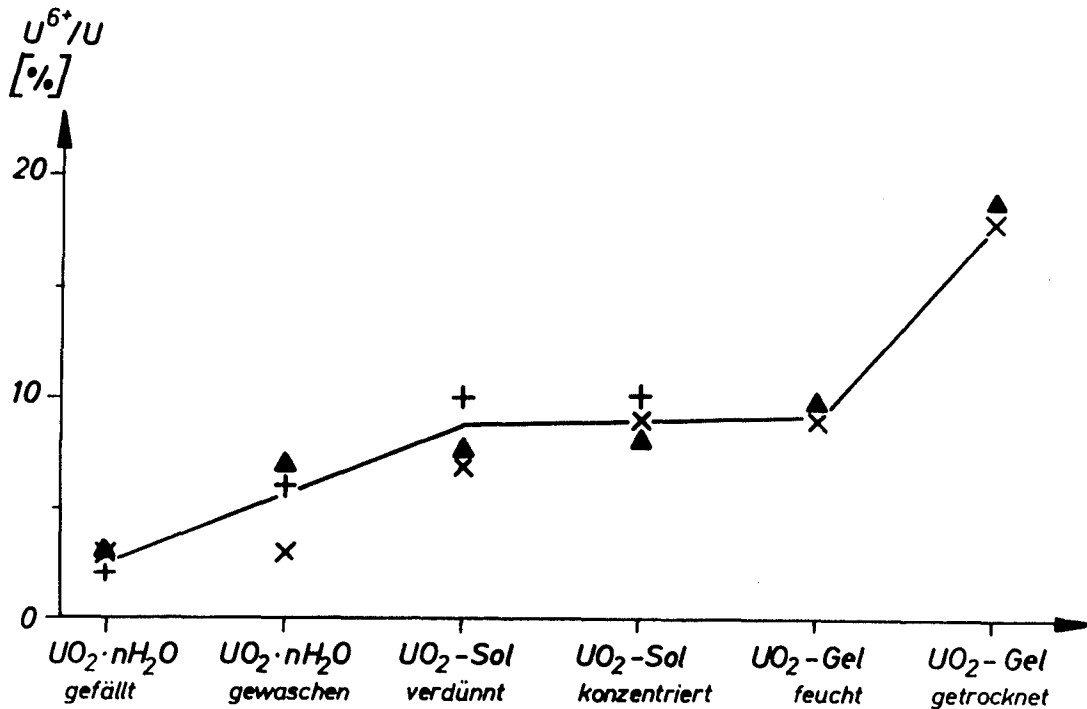


Abb. 5: U^{6+}/U -Verhältnis beim UO_2 -Sol-Gel-Verfahren

Beim Trocknen steigt der U^{6+} -Gehalt auf etwa 20 %, was auf Sauerstoffabsorption aus der Luft zurückzuführen ist. Es wurde beobachtet, daß Teilchen mit wesentlich höheren U^{6+} -Gehalten als 20 % ($\text{UO}_{2.20}$) beim Sintern in reduzierender Atmosphäre (Ar mit 4 % H_2) Risse bekamen. Vielleicht spielt dabei die Bildung von Uran-Sauerstoff-Phasen wie U_4O_9 eine Rolle, die mit UO_2 keine Mischkristalle bilden (U_4O_9 entspricht der Zusammensetzung $\text{UO}_{2.25}$). Es ist daher notwendig, den Gehalt an sechswertigem Uran zu kontrollieren und Gehalte über 20 % zu vermeiden.

3.5.2 Viskosität

Die Viskosität eines Sols steigt mit der Solkonzentration und ist abhängig von der Größe der kolloidalen Teilchen und bei UO_2 -Solen vom U^{6+}/U -Verhältnis. Die Viskosität des Sols hat nicht nur Bedeutung für das Fließverhalten bei der Einspeisung in die Geliersäule, sondern beeinflusst auch den Ablauf der Gelierung selbst. Zu hohe Viskositäten führen zu deformierten Gel-Teilchen oder zum Versagen der inneren Gelierung. Daher ist eine Kontrolle der Viskosität des Sols notwendig. Die Messungen wurden mit einem Rotationsviskosimeter⁺⁾ durchgeführt. Das Sol befindet sich in einem auf 25°C thermostatierten Ringspalt, dessen innere Wand aus einem langsam rotierenden Hohlzylinder besteht. Das durch die innere Reibung der Flüssigkeit auf den Hohlzylinder übertragene Drehmoment wird gemessen. Die Eichung erfolgte durch Messung von Flüssigkeiten bekannter Viskosität. Die Messungen ergaben, daß die Viskosität des 3 $\underline{\text{M}}$ UO_2 -Sols in der Regel zwischen 2 und 5 cP liegt und daß Viskositäten über 10 cP für die Gelierung ungünstig sind. An 4 $\underline{\text{M}}$ ThO_2 - und 4 $\underline{\text{M}}$ UO_3 - ThO_2 -Solen wurden Viskositäten zwischen 3 und 5 cP gemessen.

3.5.3 Kristallitgröße

Es wurde schon erwähnt, daß die Kristallitgröße kolloidaler Lösungen in der Größenordnung 100 Å liegen. Kristalle dieser Größe verursachen eine gut meßbare Verbreiterung von Röntgeninterferenzlinien, aus der die mittleren Kristalldimensionen bestimmt werden können. Zur Messung wurde die Probe in flüssiger Form (Sol) oder fester Form (feuchtes $\text{UO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, UO_2 -Gel) in ein flaches Aluminiumschälchen gefüllt und mit einer dünnen Polyäthylenfolie luftdicht verschlossen. Zur Aufnahme diente ein Röntgen-goniometer. Die Zählraten wurden als Funktion des doppelten Glanzwinkels digital ausgedruckt. Aus den gemessenen Daten wurde nach Abzug des Untergrundes die Halbwertsbreite (B) des 111-Reflexes ermittelt und daraus nach der von L. Alexander³¹⁾ angegebenen Korrekturkurve $\frac{\beta}{B} = f(\frac{b}{B})$ die physikalische Halbwertsbreite (β) berechnet. Die apparative Halbwertsbreite (b) wurde durch Ausmessen des 111-Reflexes von grobkristallinem

⁺⁾ Type "Rotovisko" der Firma Haake, Berlin

ThO₂-Pulver bestimmt. Das ThO₂ war vor der Messung 15 Stunden bei 1200°C gegläht worden. Aus der korrigierten Halbwertsbreite (β) wurde die Kristallitgröße (h) nach der bekannten Gleichung von Bragg berechnet:

$$h = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

(Wellenlänge $\lambda = 1,54\text{\AA}$, Glanzwinkel θ , Formkonstante k , es wurde $k = 0,9$ gesetzt).

Da für das Produkt $\beta \cdot \cos \theta$ bei drei Reflexen (111, 200, 220) der gleichen Probe (ThO₂-Gel) gleiche Werte gefunden wurden, scheint die Linienverbreiterung nicht durch Gitterverzerrungen bedingt zu sein. In diesem Fall wäre nicht $\beta \cdot \cos \theta$, sondern $\beta/\text{tg } \theta$ konstant³²⁾.

Die Messungen⁺⁾ ergaben mittlere Kristallitgrößen zwischen 35 $\text{\AA}$ (ThO₂-Sol) und 90 $\text{\AA}$ (UO₂-Sol), die von den Fällungsbedingungen abhängig sind. An UO₂-Solen, deren Verarbeitung zu einwandfreien Kernen führte, wurden Kristallitgrößen zwischen 50 und 60 $\text{\AA}$ gefunden. Eine Änderung der Kristallitgröße bei der Peptisation und bei der Gelierung über die Fehlergrenzen hinaus wurde nicht beobachtet, die Größe der bei der Fällung gebildeten Primärkristalle wird demnach weder durch die Dispersion zum Sol noch durch die Verknüpfung der kolloidalen Teilchen im Gel wesentlich geändert.

3.5.4 Elektronenmikroskopie

Für elektronenmikroskopische Aufnahmen von Solen und Gelen sind sehr dünne Schichten des zu untersuchenden Materials erforderlich. Das Sol wurde daher zunächst mit bidestilliertem Wasser auf eine Konzentration von 0,01 M verdünnt und aus einer Sprühdose in ein 80 cm langes und 4 cm weites, an beiden Enden offenes horizontal eingespanntes Glasrohr versprüht. Am anderen Ende des Rohrs lagen einige mit Kohlefolie bedampfte Kupfernetze, auf denen sich nur sehr kleine Tröpfchen des Sols absetzten. Mit dieser Methode wurde erreicht, daß die kolloidalen Teilchen des Sols auch nach dem Abdampfen des Wassers getrennt blieben, der Zustand der

⁺⁾ Für die Durchführung sei Herrn K. Bruch gedankt.

Teilchen im Sol bleibt dabei erhalten. Bei größeren Konzentrationen oder größeren Tropfen tritt beim Verdunsten des Wassers Gelierung ein: die kolloidalen Teilchen werden miteinander vernetzt. Beide Zustände konnten im Elektronenmikroskop⁺⁾ beobachtet werden (Abb. 6). Man findet im ThO_2 -Sol und -Gel überwiegend unregelmäßig runde Kolloidteilchen, im UO_2 -Sol und -Gel mehr fadenförmige Kolloidteilchen, die offenbar aus mehreren Kristalliten bestehen. Durch Ausmessen der Durchmesser der kleinsten Kolloidteilchen auf den Aufnahmen findet man Werte um $40 \pm 10 \text{ \AA}$ beim ThO_2 -Sol und $60 \pm 10 \text{ \AA}$ beim UO_2 -Sol. Diese Größen stimmen mit den röntgenographisch bestimmten mittleren Kristallitgrößen überein.

3.6 Trocknung und Sinterung

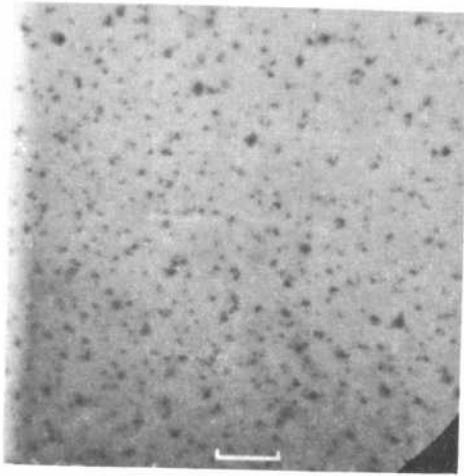
3.6.1 Vortrocknung

Die frischen, mit konzentriertem Ammoniak behandelten UO_2 -Gel-Teilchen sind sauerstoffempfindlich. Sie werden daher in strömendem Stickstoff bei 40°C soweit vortrocknet, daß sie das äußerlich anhaftende Wasser und ihren Ammoniak abgeben. Die Teilchen schrumpfen dabei nur geringfügig und bestehen nach der Vortrocknung noch aus stark wasserhaltigem UO_2 -Gel. Eine weitgehende Trocknung hat sich als ungünstig erwiesen, weil Teilchen, die bei $80 - 100^\circ\text{C}$ getrocknet und dabei stark geschrumpft waren, beim anschließenden Sinterprozeß Risse bekamen. Es wird angenommen, daß aufgrund der großen inneren Oberfläche des getrockneten Gels zuviel Luftsauerstoff adsorbiert wird. Aus diesem Grunde wurden die frischen Gel-Teilchen nur soweit vortrocknet, bis sie frei rollten und ammoniakfrei waren, das Gel jedoch noch mit Wasser gesättigt war.

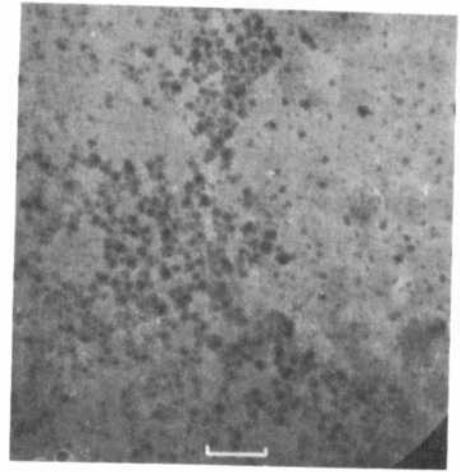
3.6.2 Entgasung und Sinterung

Die Entgasung der Gel-Teilchen erfolgte im Rohrofen unmittelbar vor der Sinterung in strömendem Schutzgas (Argon mit $4\%\text{H}_2$). Dadurch wird eine Sauerstoffadsorption im getrockneten Gel verhindert. Die Wasserabgabe erfolgt im

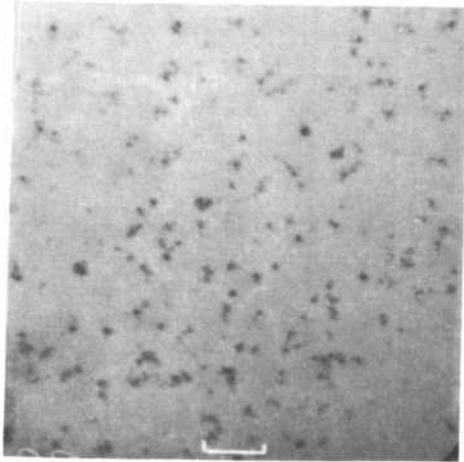
⁺⁾ An dieser Stelle sei Herrn Dipl.Phys. H. Grübmeier für die Anfertigung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen gedankt.



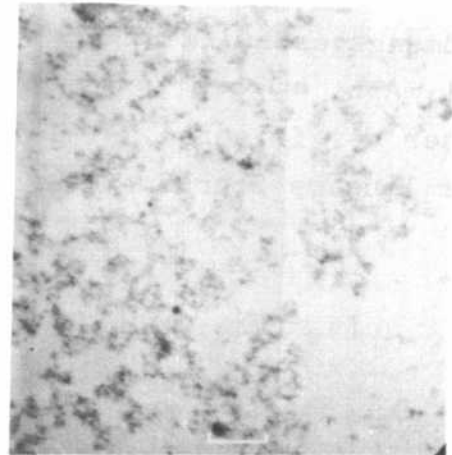
1000 Å
 ThO_2 - Sol



ThO_2 - Gel



UO_2 - Sol



UO_2 - Gel

Abb. 6: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Solen
und Gelen (Vergrößerung 80 000 fach)

wesentlichen im Temperaturbereich zwischen 50 und 200°C. Der entstehende Wasserdampf treibt gleichzeitig Reste an organischer Substanz aus (Paraffinöl, Harnstoff, Formaldehyd sowie deren Folgeprodukte), die sonst erst bei höherer Temperatur verdampfen würden und dabei Risse erzeugen könnten. Die Gel-Teilchen schrumpfen stark, es tritt jedoch noch keine Sinterung ein. Die Aufheizgeschwindigkeit wurde bis 300°C auf 100°C/h eingestellt, oberhalb 300°C sind die Teilchen wasserfrei und fast auf ihre endgültige Größe geschrumpft. Sie können nun schneller (200 - 300°C/h) bis auf ihre Sintertemperatur aufgeheizt werden (1300°C). Die gesinterten UO₂-Kerne sind an der Luft beständig.

3.7 Charakterisierung der Kerne

3.7.1 Durchmesser

Der Kerndurchmesser wird vom Düsenquerschnitt und von der Strömungsgeschwindigkeit des Paraffin-Seitenstroms (vgl. Abb. 4) bestimmt. Das Verhältnis der Durchmesser der frischen Gel-Teilchen und der gesinterten Kerne (der lineare Schrumpfungsfaktor) ist gegeben durch:

$$\frac{d_{\text{Gel}}}{d_{\text{Kern}}} = \sqrt[3]{\frac{\rho_{\text{Kern}}}{\rho_{\text{Gel}}}}$$

(d = Durchmesser, ρ = Dichte des Teilchens).

Da die Teilchen bei der inneren Gelierung nicht schrumpfen, kann bei der Berechnung statt der Dichte des Gel-Teilchens auch die Dichte des Gemischs aus Sol und Hexamethylentetramin-Lösung eingesetzt werden. Bei Verwendung eines 3 M UO₂-Sols und Sinterung bis 98% der theoretischen Dichte beträgt der lineare Schrumpfungsfaktor $d_{\text{Gel}}/d_{\text{Kern}}$ etwa 1,9. Bei Kenntnis des Schrumpfungsfaktors kann also der gewünschte Kerndurchmesser schon bei der Gelierung eingestellt werden. Es wurden Kerne mit Durchmessern von 200 µm bis über 1000 µm aus UO₂, (U,Th)O₂ und ThO₂ hergestellt (Abb.7). Innerhalb einer Charge war die Abweichung des an den Kernen gemessenen Durchmessers in der Regel bei 90% aller Kerne kleiner als 10 %.

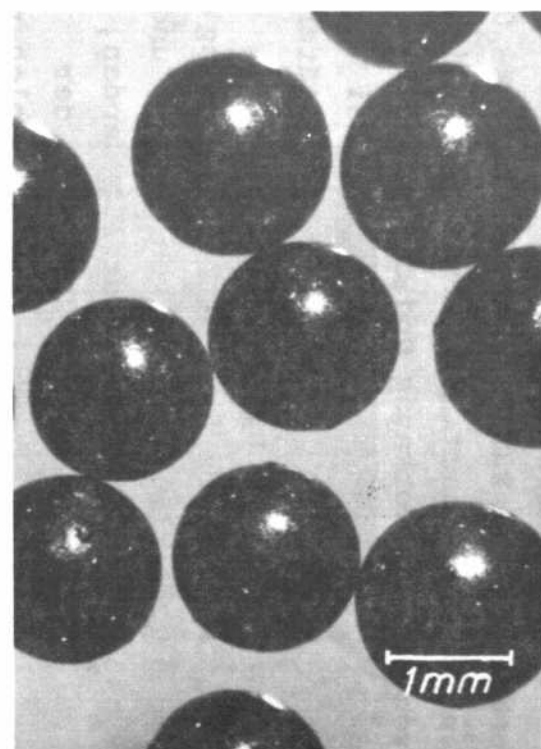
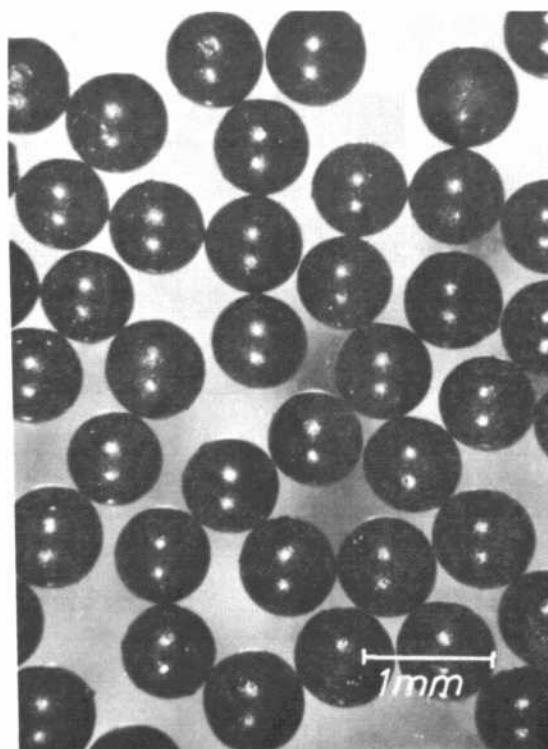
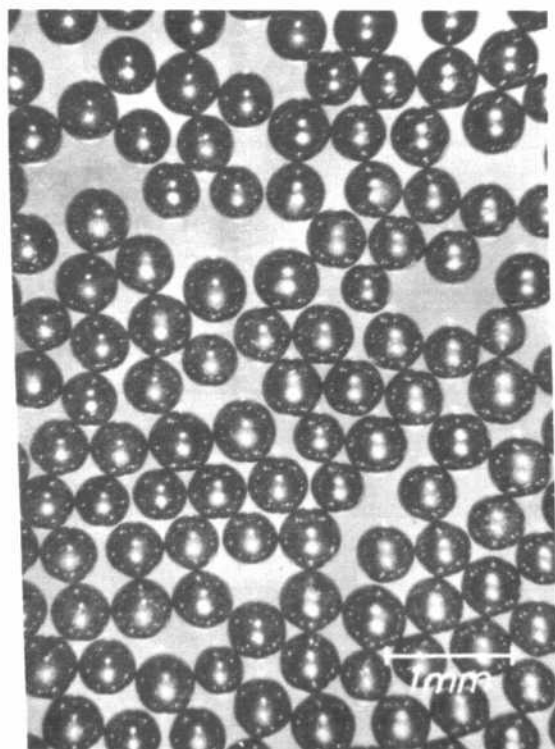


Abb. 7: UO_2 -Kerne mit Durchmesser von $500 \pm 50 \mu\text{m}$,
 $800 \pm 50 \mu\text{m}$ und $1600 \pm 100 \mu\text{m}$

3.7.2 Dichte

Die Dichte der gesinterten Kerne wurde durch Wägung an Luft und Wägung unter Xylol bestimmt. Die erreichbare Dichte ist stark abhängig von der Vortrocknung und der Aufheizgeschwindigkeit beim Entgasungs- und Sinterprozeß. Bei Verzicht auf die Vortrocknung wurden Kerne mit Porositäten über 10% erhalten. Dagegen konnten nach 15-stündiger Vortrocknung bei 40°C in strömendem Stickstoff, Entgasung bis 300°C bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 100°C/h und Sinterung bei 1300 - 1400°C UO_2 -Kerne hergestellt werden, deren Dichte $10,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ betrug. Das sind über 98 % der theoretischen Dichte ($10,97 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Schliffbilder⁺ solcher Kerne zeigen daher keine Porosität (Abb. 8).

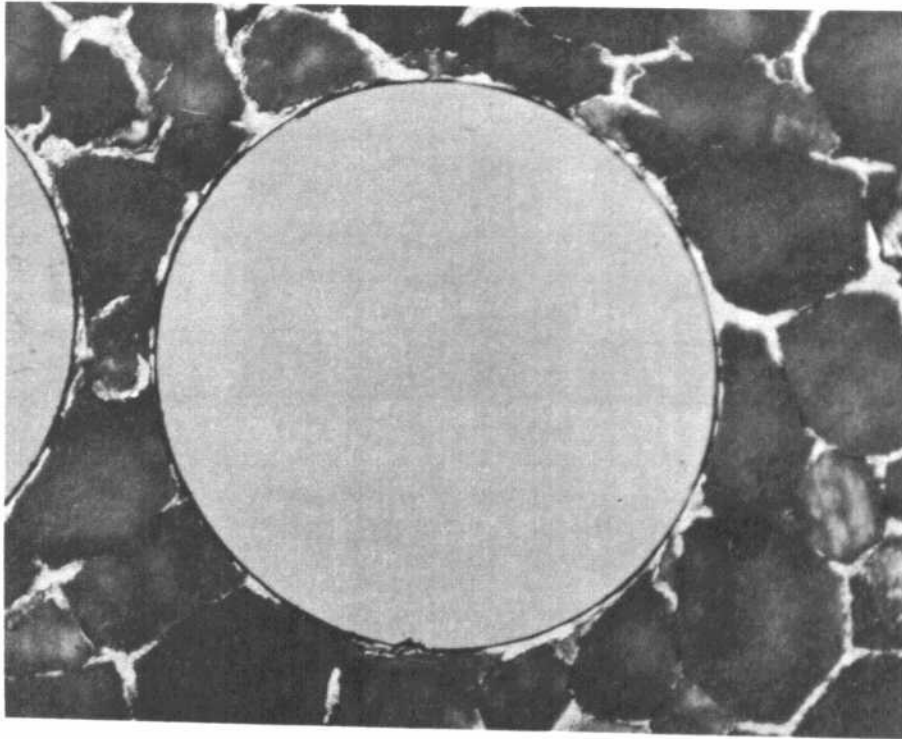


Abb. 8: Ungeätzter Schliff eines dichten UO_2 -Kerns
($\times 150$)

⁺) Herrn H. Hoven danken wir für die Anfertigung der metallographischen Schliffe.

Die dichten UO_2 -Kerne bestehen aus sehr gleichmäßig großen UO_2 -Kristallen von 2 bis 5 μm Durchmesser (Abb. 9).

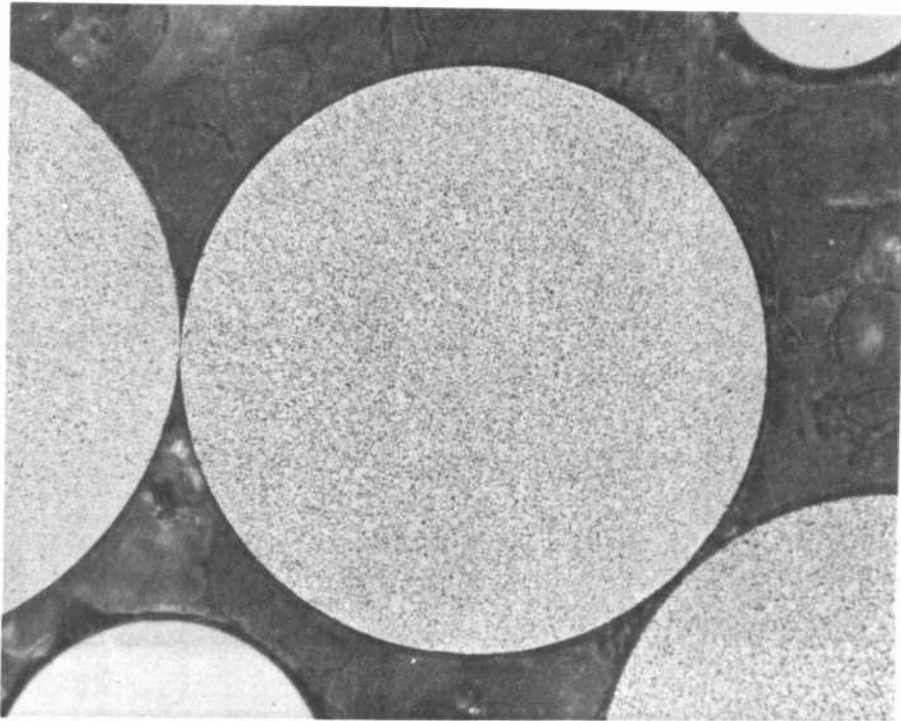


Abb. 9: Geätzter Schliff eines dichten UO_2 -Kerns
($\times 150$, Ätzung 30 sek mit Mischung aus 9 Teilen
35% H_2O_2 und 1 Teil konz. H_2SO_4)

3.73_Porosität_

Es wurde schon erwähnt, daß die Trocknungs- und Entgasungsbedingungen großen Einfluß auf die Dichte der gesinterten Kerne **haben**. Bei schneller Entgasung stark wasserhaltiger Gel-Teilchen werden poröse Kerne erhalten (Abb. 10). Die Dichte der abgebildeten UO_2 -Kerne beträgt $10,28 \text{ g cm}^{-3}$, das entspricht 93,7 % der theoretischen Dichte. Die Porosität ist im Inneren des Kerns sehr gleichmäßig verteilt, die Außenzone des Kerns ist dicht. Eine gezielte Steuerung der Porosität durch Einhaltung bestimmter Bedingungen bei der Entgasung von Gel-Teilchen ist bisher noch nicht gelungen. Dieses Problem wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

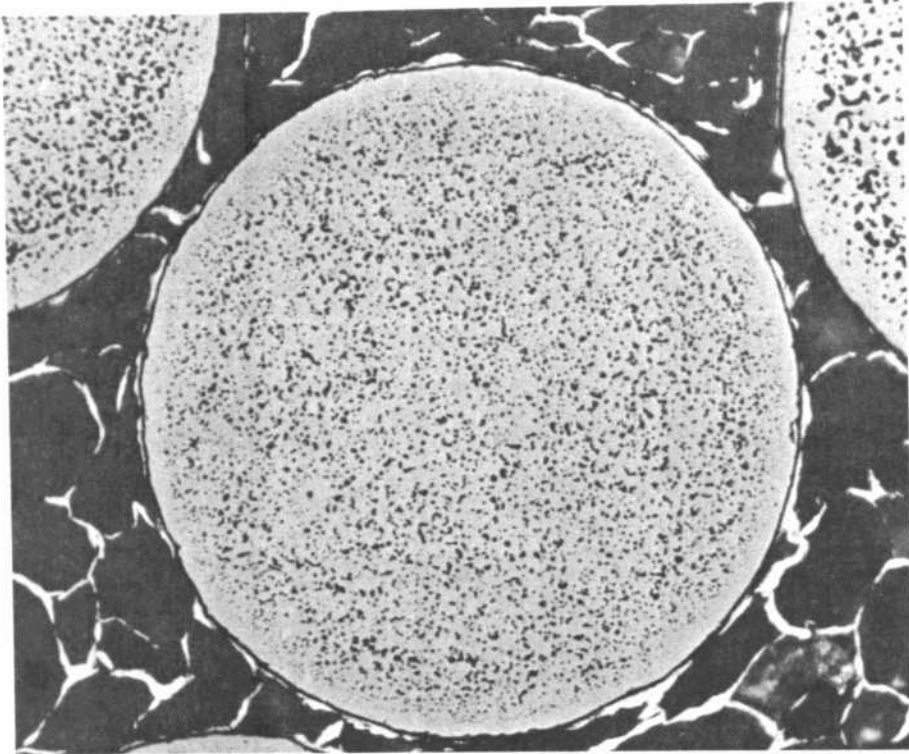


Abb. 10: Ungeätzter Schliff eines porösen UO_2 -Kerns
(x 150)

Eine andere Möglichkeit, poröse Kerne nach dem Sol-Gel-Verfahren herzustellen, beruht auf dem Einbau von Kohlenstoff in die Gel-Teilchen und oxydative Entfernung des Kohlenstoffs nach der Sinterung²³⁾. Der Kohlenstoff wird in Form von Ruß mit dem Sol gemischt und nach der Sinterung in reduzierender Atmosphäre (CO) durch Glühen der Teilchen an der Luft oder in CO_2 entfernt. Die zurückbleibenden Poren sind abhängig von der Verteilung des Kohlenstoffs im Kern vor der Oxydation. Die Methode wurde an ThO_2 -Kernen und $(\text{U,Th})\text{O}_2$ -Kernen ($\text{U/Th} = 0,1$) erprobt, dabei wurde eine von der zugesetzten Kohlenstoffmenge abhängige Porosität erzielt (Abb. 11). Die Abbildung zeigt ungeätzte Schlitte von porösen $(\text{U,Th})\text{O}_2$ -Kernen, die auf Grund der Zugabe verschiedener Rußmengen zum Sol unterschiedliche Porosität aufweisen. Die zugesetzten Rußmengen betrugen bei den abgebildeten Kernen (Abb. 11) $\text{C/U} + \text{Th} = 0,22$ und $\text{C/U} + \text{Th} = 0,44$. Bei Zugabe von Kohlenstoff bis $\text{C/U} + \text{Th} = 0,66$ waren nach der Oxydation alle Kerne gerissen.

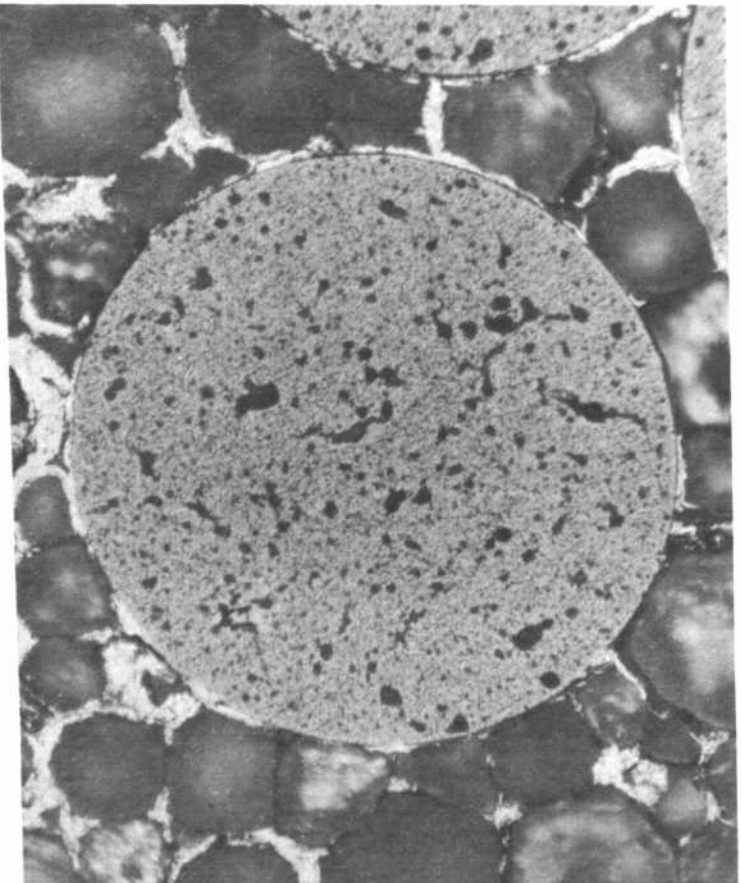
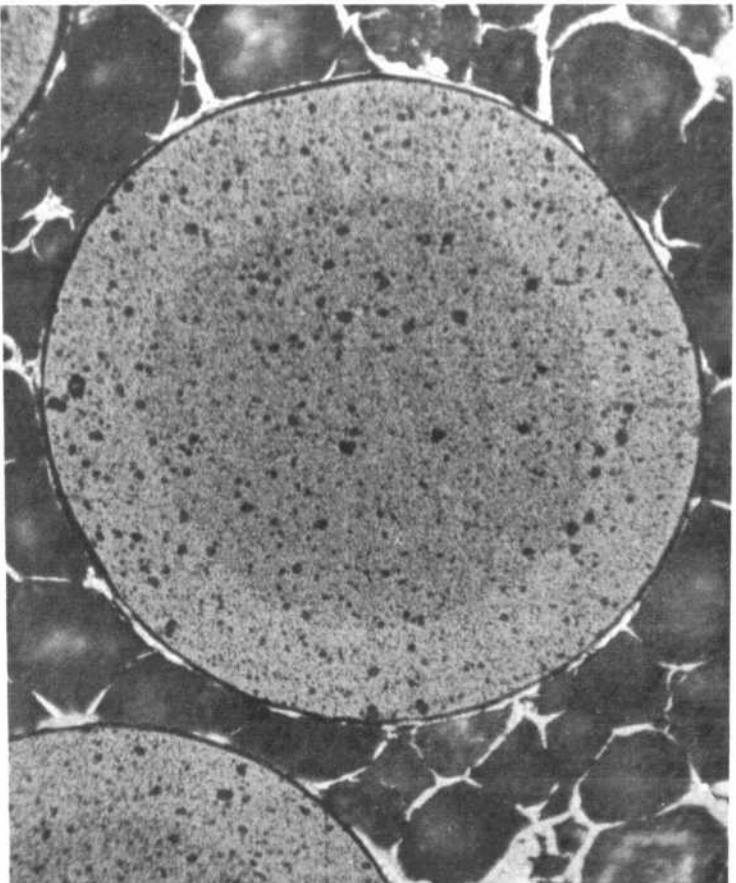


Abb. 11: (U,Th)O₂-Kerne mit unterschiedlicher Porosität

Die Porenverteilung ist noch unbefriedigend und kann vielleicht durch bessere Homogenisierung von Sol und Ruß verbessert werden.

3.8 Carbidische Brennstoffkerne

3.8.1 Einbau von Kohlenstoff in Gel-Teilchen

Zur Herstellung carbidischer Brennstoffkerne nach dem Sol-Gel-Verfahren wird das Sol vor der Gelierung zu sphärischen Teilchen mit einer entsprechenden Menge Kohlenstoff in Form von feinteiligem Ruß gemischt. Zur Herstellung einer hinreichend homogenen Mischung soll der Ruß Korngrößen unter $25\text{ }\mu\text{m}$ und einen pH-Wert unterhalb 3,0 haben. Die Mischung wird etwa 2 Stunden geschüttelt oder mit Ultraschall homogenisiert. Die weitere Verarbeitung zu kohlenstoffhaltigen Oxidkernen erfolgt ebenso wie die reiner Oxidsole.

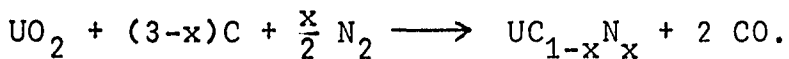
3.8.2 Reaktionssinterung zu Dicarbid

Kohlenstoffhaltige Uranoxidkerne mit einem Kohlenstoffgehalt von $C/U > 4$ wurden mit der doppelten Gewichtsmenge Graphitpulver vermischt und in einem Graphittiegel im Argonstrom oder im Vakuum drei bis vier Stunden bei $1800 - 2000^{\circ}\text{C}$ geglüht. Es wurden Urandicarbidkerne mit Zusammensetzungen zwischen $\text{UC}_{1,95}$ bis $\text{UC}_{2,00}$ erhalten. Zur Herstellung von $(\text{U,Th})\text{C}_2$ -Kernen ist diese Methode schon häufig angewandt worden²³⁾²⁵⁾. Da es keine Schwierigkeiten bereitet, poröse UO_2 -Kerne mit genügend großen Durchmessern herzustellen, können auch UC_2 -Kerne mit Durchmessern über $800\text{ }\mu\text{m}$ erhalten werden.

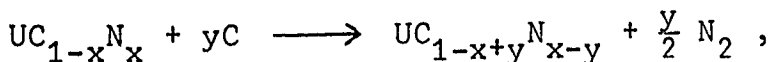
3.8.3 Reaktionssinterung zu Carbonitrid

Über Versuche zur Herstellung von Brennstoffkernen aus UN und U(C,N) nach dem Sol-Gel-Verfahren wurde bereits in Oak Ridge berichtet. Dabei wurden jedoch entweder überstöchiometrisch zusammengesetzte Produkte erhalten (UN_{1+x} , $U(C,N) + C$, $U(C,N) + UO_2$), oder die Teilchen zerfielen zu Pulver²³).

Zur Herstellung von Urancarbonitrid-Kernen wurden bei uns aus einem rußhaltigen UO_2 -Sol durch innere Gelierung zunächst poröse UO_2 -C-Teilchen hergestellt, die einen Kohlenstoffgehalt von $2 < C/U < 3$ hatten. Diese Teilchen wurden in reduzierender Atmosphäre (CO) bei $1000^\circ C$ vorge-sintert und dann im Stickstoffstrom bei Temperaturen zwischen 1750 und $1900^\circ C$ 3 Stunden geglüht. Unter diesen Bedingungen entsteht aus UO_2 und Kohlenstoff Urancarbonitrid:



Um die Bildung von überstöchiometrischem Nitrid bei tieferen Temperaturen zu vermeiden und den noch nicht umgesetzten Kohlenstoff zur Reaktion zu bringen, wurde ein Stunde vor Beendigung der Glühung der Gasstrom von Stickstoff auf Argon umgeschaltet. Der überschüssige Kohlenstoff reagiert dabei mit dem U(C,N) nach folgender Gleichung:



wobei der entstehende Stickstoff vom Argonstrom aus dem Reaktionsraum entfernt wird. Auf diese Weise wurden einphasige U(C,N)-Kerne erhalten. Die Kerne sind porös (Abb. 12), es wurden Dichten zwischen $9,15 \text{ g cm}^{-3}$ und $11,3 \text{ g.cm}^{-3}$ gefunden, das entspricht etwa 65 bis 80% der theoretischen Dichte. Der Durchmesser der abgebildeten Kerne lag bei $600 \mu m$, es konnten jedoch ohne Schwierigkeiten Kerne mit Durchmessern von 800 bis $1000 \mu m$ hergestellt werden. Die Möglichkeit, einphasige U(C,N)-Kerne dieser Größe herstellen zu können, ist ein weiteres Beispiel für die vielseitige Anwendbarkeit des beschriebenen neuen Sol-Gel-Verfahrens.

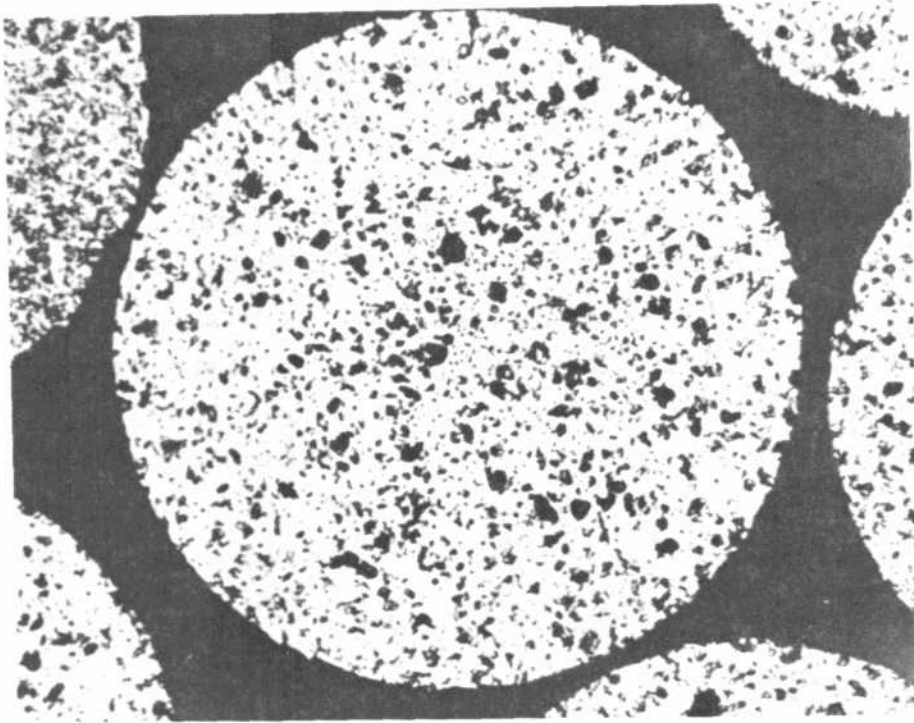


Abb. 12: Schliff eines porösen $U(C,N)$ -Kerns ($600\mu m$)
(x 150)

4. Zusammenfassung

Nach einer ausführlichen Beschreibung der Grundlagen des Sol-Gel-Verfahrens und der bekannten Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Teilchen aus Uranoxid, Thoriumoxid, Plutoniumoxid und Mischungen dieser Oxide wird über experimentelle Untersuchungen berichtet, die zur Entwicklung eines neuen Sol-Gel-Verfahrens führten. Durch die Anwendung der "inneren Gelierung" bei der Herstellung kugelförmiger Gel-Teilchen aus einem geeigneten UO_2 -Sol wurde ermöglicht, dichte UO_2 -Kerne mit Durchmessern bis über $1000\mu m$ zu erhalten. Die Durchführung der einzelnen Verfahrensschritte wie Solherstellung, Gelierung des Sols zu kugelförmigen Teilchen, Trocknung, Sinterung und die dazu verwendeten Apparaturen werden beschrieben. Das Verfahren ist in gleicher Weise für die Herstellung von

(U,Th)O₂-Kernen und ThO₂-Kernen geeignet. Die hergestellten Sole und Gele werden charakterisiert durch chemische Analyse, Messung der Viskosität, Bestimmung der Kristallitgröße aus der Verbreiterung von Röntgeninterferenzlinien und Elektronenmikroskopie. Die Kernparameter wie Durchmesser, Dichte und Porosität werden als Funktion der Gelierungs- und Sinterbedingungen beschrieben. Das Verfahren ist nicht nur zur Herstellung kugelförmiger Brennstoffkerne aus Oxiden geeignet, sondern auch auf carbidische Kernbrennstoffe anwendbar. In diesem Zusammenhang werden neben der Herstellung von UC₂-Kernen die Bedingungen für die Bildung einphasiger U(C,N)-Kerne angegeben.

Summary

After a detailed description of the stages of the Sol-Gel-process and the well-known Sol-Gel-processes for the preparation of kernels of Uranium Oxide, Thorium Oxide, Plutonium Oxide and mixtures of these oxides a report will be given about experimental investigations which led to the development of a new Sol-Gel-process. By the application of the "internal gelation" in the preparation of spherical gel particles from a suitable UO₂-Sol it was possible to obtain high-density UO₂ microspheres with diameters up to 1000 μ m. The procedure for the separate stages i.e. Sol preparation, gelation of sol to spherical particles drying and sintering and the equipment employed therein are described. This process is also suitable for the preparation of (U,Th)O₂- and ThO₂ microspheres. The sols and gels prepared are characterised by chemical analysis, measurement of viscosity, the determination of crystallite size from X-ray linebroadening and electron-microscopy. The properties of kernels i.e. diameter, density and porosity are described as a function of the conditions of gelation and sintering. This process is not only suitable for the preparation of oxide fuel kernels, but also for carbides. In this connexion the conditions for the formation of one-phase U(C,N) kernels are quoted together with those for the preparation of UC₂ kernels.

5. Literaturverzeichnis

1. G.F.F.J. Preinreich; Metal Fission Product Analysis für the DRAGON High Temperature Gascooled Reactor, D.P. Report 521 (1967)
2. G.W. Horsley, R.C. Burnett; The preparation of porous UO_2 fuel kernels from U_3O_8 powder, D.P. Report 542 (1968)

T.N. Washburn, R.C. Burnett; Production of porous UO_2 kernels by heat-treatment of powder metallurgy U_3O_8 microspheres, D.P. Report 551 (1968)
3. H. Bildstein; Ber.Dtsch.Keram.Ges. 41 (1964) 108
4. K. Knotik, H. Bildstein, P. Koss; Kerntechnik 7 (1965) 361
5. H. Bildstein, K. Knotik; Kerntechnik 9 (1967) 57
6. Private Mitteilung der Fa. NUKEM, Wolfgang
7. J.H. Grimes, W. Dress; Ital.Pat.Nr. 795.714 (1968), Franz. Pat.Nr. 1.519.066 (1968); Belg.Pat. Nr. 696.797 (1968)
- 8.) G. Lundgren, L.G. Sillén; Arkiv för Kemi 1 (1949) 277, 2 (1950) 535
9. A. Dolory, S. Guinand; J.Chim.Phys. 50 (1953) 501
10. G. Scibona, A. Bazzan, A. Cabrini, R. Chiarizia, P.R. Danesi, M. Magini, E. Mezi; Physica-chemical Considerations on Sol-Gel-Process, CNEN, Symposium on Sol-Gel-Processes for the Production of Ceramic Nuclear Fuel, Turin, Oktober 1967
11. C.J. Hardy; Examination of hydrous uranium dioxide precipitates and sols by electron microscopy, electron diffraction and spectrophotometry, ORNL-3963

12. P.A. Haas, C.C. Haes, F.G. Kitts, A.D. Ryon;
Engineering Development of Sol-Gel-Processes at the
Oak Ridge National Laboratory, ORNL-TM-1978 (1967)
13. G. Cogliati, F. Collenza, R. Lanz, V. Lupparelli,
P. Maltzeff, E. Mezi, A. Recrosio; Sol-Gel-Process
for the production of ceramic nuclear fuels in the
CNEN laboratories, Symposium on Sol-Gel-Processes
for the Production of Ceramic Nuclear Fuels, Turin,
Oktober 1967
14. J.B.W. Kanij, A.J. Noothout, Th. van der Plas,
M.E.H. Hermans; Sol-Gel Development at KEMA,
Symposium on Sol-Gel-Processes for the Production
of Ceramic Nuclear Fuel, Turin, Oktober 1967
15. M.E.A. Hermans, J.B.W. Kanij, A.J. Noothout,
Th. van der Plas; Sol-Gel-Fuel Studies in the
Netherlands, IAEA-Panel on Sol-Gel-Processes,
Vienna, 6.-10. May 1968
16. J.P. McBride; Preparation of UO_2 Microspheres by
a Sol-Gel Technique, ORNL-3874 (1966)
17. Th. van der Plas, A.J. Noothout, M.E.A. Hermans;
Proc. of the Conf. "Fuel Cycles of High Temperature
Gas-cooled Reactors", Brüssel, Juni 1965
18. T.A. Gens, D.M. Helton, S.D. Clinton; Laboratory
Preparation of Uranium Nitride Microspheres by a
Sol-Gel Technique, ORNL-3879 (1965)
19. D.E. Ferguson, O.C. Dean, P.A. Haas; Preparation of
Oxide Fuels for Vibratory Compaction by the
Sol-Gel Process, ORNL-TM-53 (1962)
20. M.B. Szilard; Compt. Rend. de l'Acad. Sc. 143
(1906) 1145

21. J.G. Moore; A Sol-Gel Process for $\text{ThO}_2\text{-UO}_3$ -Sol prepared from Nitrate solutions by Solvent Extraction by Amines, ORNL-4095 (1967)
22. A.B. Merservey; Preparation of Sols and Microspheres of ThO_2 , UO_2 , $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ and $\text{ThO}_2\text{-UO}_3$ by Sol-Gel Techniques, ORNL-TM-2128 (1968)
23. R.G. Wymer Laboratory and engineering studies of Sol-Gel Processes at Oak Ridge National Laboratory, ORNL-TM-2205 (1968)
24. M. Zifferero; Sol-Gel Research and Development in Italy, IAEA-Panel on Sol-Gel Processes, Vienna, 6. - 10. May 1968
25. L.A. Podo, G.W. Horsley; Studies on the preparation of Th/U dicarbide and thorium/uranium fuel kernels by the Sol-Gel technique in the Dragon Fuel Element Development Laboratory, D.P. Report 431
26. C.J. Hardy; Sol-Gel Processes in the United Kingdom, IAEA-Panel on Sol-Gel Processes, Vienna, 6. - 10. May 1968
27. H. Bairiot, G. Vanhellemont; Feasibility of Thorium and Plutonium diluted Sol-Gel Particles, IAEA-Panel on Sol-Gel Processes, Vienna, 6.-10. May 1968
28. H. Bildstein, K. Knotik; Sol-Gel Process for the experimental manufacture of ceramic fuel particles for use in HTGR, IAEA-Panel on Sol-Gel Processes, Vienna, 6. - 10. May 1968
29. L.A. Podo, H. Nickel; High Temperature Volatilization of Neodymium from Thorium carbide particles, Jül-502-RG-RW (1967)
30. W. Davies, W. Gray; Talanta 11 (1964) 1203 - 1211
31. L. Alexander; J.Appl.Phys. 25 (1954) 155-161
32. A. Kochendörfer; Z.Krist. 105 (1944) 393-480

Die Autoren danken besonders Herrn G. Blaß für die sehr sorgfältige Ausführung der Versuche und für die Mithilfe bei der Lösung zahlreicher experimenteller Schwierigkeiten. Herrn Dr. J. Rottmann danken wir für die analytischen Bestimmungen, Herrn Dr. G. Scheidler für die metallo-graphischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen und Herrn W. Delle für die Dichtemessungen.