

EUR 3272.d

ASSOZIATION

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT — EURATOM
BROWN BOVERI/KRUPP REAKTORBAU GmbH, DÜSSELDORF
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH DES LANDES
NORDRHEIN-WESTFALEN e.V.

**DIFFUSION VON SPALTPRODUKTEN BEI
ÜBERLAGERTER CHEMISCHER REAKTION.
THERMODYNAMISCHE BERECHNUNGEN**

von

M. LASER und H. KIRCHNER

1967



THTR 16

Bericht abgefaßt bei der KFA
Institut für Chemische Technologie
Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V.,
Jülich, Deutschland

Assoziation Nr. 003-63-1 RGAD

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft (EURATOM) ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Euratomkommission, ihre Vertragspartner und die in deren Namen handelnden Personen :

keine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind, oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;

keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird in den auf der vierten Umschlagseite genannten Vertriebsstellen

zum Preise von DM 3.20

FF 4.—

FB 40

Lit. 500

Fl. 3.—

verkauft.

Es wird gebeten, bei Bestellungen die EUR-Nummer und den Titel anzugeben, die auf dem Umschlag jedes Berichts aufgeführt sind.

Gedruckt von Van Muysewinkel,
Brüssel, Februar 1967

Das vorliegende Dokument wurde an Hand des besten Abdruckes vervielfältigt, der zur Verfügung stand.

EUR 3272.d

DIFFUSION VON SPALTPRODUKTEN BEI ÜBERLAGERTER CHEMISCHER REAKTION. THERMODYNAMISCHE BERECHNUNGEN von M. LASER und H. KIRCHNER

Assoziation: Europäische Atomgemeinschaft - EURATOM
Brown Boveri/Krupp Reaktorbau GmbH, Düsseldorf
Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V.
Bericht THTR 16 abgefaßt bei der KFA - Institut für Chemische Technologie
Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V.,
Jülich (Deutschland)
Assoziation Nr. 003-63-1 RGAD
Brüssel, Februar 1967 - 18 Seiten - 3 Abbildungen - FB 40

Die bisher veröffentlichten experimentellen Ergebnisse über die Diffusion von Spaltprodukten in Graphit zeigen, daß in vielen Fällen nicht das einfache Ficksche Gesetz erfüllt ist. Es wird daher vermutet, daß der reinen Diffusion eine Verbindungsbildung überlagert ist. Da zur Berechnung einer solchen Ver-

EUR 3272.d

DIFFUSION OF FISSION PRODUCTS IN OVERLAPPING CHEMICAL REACTION. THERMODYNAMIC CALCULATIONS by M. LASER and H. KIRCHNER

Association: European Atomic Energy Community - EURATOM
Brown Boveri/Krupp Reaktorbau GmbH, Düsseldorf
Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V.
Report THTR 16 prepared at KFA - Institut für Chemische Technologie
Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V.,
Jülich (Germany)
Association No. 003-63-1 RGAD
Brussels, February 1967 - 18 Pages - 3 Figures - FB 40

The experimental results published to date on the fission products diffusion in graphite show that in many cases the simple Fick law is not fulfilled. It is therefore suspected that a compound formation overlaps the pure diffusion. As scarcely any thermodynamic data are available for the

EUR 3272.d

DIFFUSION OF FISSION PRODUCTS IN OVERLAPPING CHEMICAL REACTION. THERMODYNAMIC CALCULATIONS by M. LASER and H. KIRCHNER

Association: European Atomic Energy Community - EURATOM
Brown Boveri/Krupp Reaktorbau GmbH, Düsseldorf
Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V.
Report THTR 16 prepared at KFA - Institut für Chemische Technologie
Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V.,
Jülich (Germany)
Association No. 003-63-1 RGAD
Brussels, February 1967 - 18 Pages - 3 Figures - FB 40

The experimental results published to date on the fission products diffusion in graphite show that in many cases the simple Fick law is not fulfilled. It is therefore suspected that a compound formation overlaps the pure diffusion. As scarcely any thermodynamic data are available for the

bindungsbildung nahezu alle thermodynamischen Daten fehlen, wurden die Bildungswärmen von Erdalkali- und Lanthanidencarbiden nach einem Born-Haberschen-Kreisprozeß abgeschätzt.

Der Dampfdruck über den Carbiden und damit die Abdampfrate der Spaltprodukte liegen zum Teil erheblich unter dem der entsprechenden Metalle. Auch die Diffusion durch das Coating oder im Graphit kann über den sich aufbauenden Konzentrationsgradienten vom Dampfdruck abhängig sein. Schließlich scheint z.B. bei porösem Graphit der Massentransport der Spaltprodukte auch über die Gasphase zu erfolgen. Die von anderen Autoren gefundenen großen Unterschiede im Diffusionskoeffizienten von z.B. Barium und Strontium können halbquantitativ durch die unterschiedlichen Dampfdrucke erklärt werden.

Eine wirksame Dekontamination von carbidischen Brennstoff-Partikeln durch Abdampfen der wichtigsten Neutronengifte bei Temperaturen über 2000°C erscheint sehr problematisch, da zwar mit steigender Temperatur die Abdampfraten steigen, die Dampfdruckkurven von Uran und Spaltprodukten sich aber immer stärker annähern.

calculation of such a compound formation, the heat-formation values for earth alkali and lanthanide carbides were estimated by a Born-Haber cycle process.

The vapour pressure over the carbides and consequently the fission-product evaporation rate are to some extent appreciably below those for the corresponding metals. The diffusion through the coating or in the graphite may also be dependent on the vapour pressure over the concentration gradient which is built up. It would further appear, for example, that in the case of porous graphite the mass transport of the fission products also takes place via the gas phase. The considerable differences found by other authors in the diffusion coefficient of, for instance, barium and strontium may be accounted for semi-quantitatively by the different vapour pressures.

Effective decontamination of carbide fuel particles by evaporation of the most important neutron poisons at temperatures above 2000°C seems to be extremely tricky, since, while it is true that evaporation rates rise with temperature, the vapour-pressure curves for uranium and fission products tend to approach each other more and more.

calculation of such a compound formation, the heat-formation values for earth alkali and lanthanide carbides were estimated by a Born-Haber cycle process.

The vapour pressure over the carbides and consequently the fission-product evaporation rate are to some extent appreciably below those for the corresponding metals. The diffusion through the coating or in the graphite may also be dependent on the vapour pressure over the concentration gradient which is built up. It would further appear, for example, that in the case of porous graphite the mass transport of the fission products also takes place via the gas phase. The considerable differences found by other authors in the diffusion coefficient of, for instance, barium and strontium may be accounted for semi-quantitatively by the different vapour pressures.

Effective decontamination of carbide fuel particles by evaporation of the most important neutron poisons at temperatures above 2000°C seems to be extremely tricky, since, while it is true that evaporation rates rise with temperature, the vapour-pressure curves for uranium and fission products tend to approach each other more and more.

EUR 3272.d

ASSOCIATION

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT — EURATOM
BROWN BOVERI/KRUPP REAKTORBAU GmbH, DÜSSELDORF
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH DES LANDES
NORDRHEIN-WESTFALEN e.V.

**DIFFUSION VON SPALTPRODUKTEN BEI
ÜBERLAGERTER CHEMISCHER REAKTION.
THERMODYNAMISCHE BERECHNUNGEN**

von

M. LASER und H. KIRCHNER

1967



THTR 16

Bericht abgefaßt bei der KFA
Institut für Chemische Technologie
Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V.,
Jülich, Deutschland

Assoziation Nr. 003-63-1 RGAD

Zusammenfassung

Die bisher veröffentlichten experimentellen Ergebnisse über die Diffusion von Spaltprodukten in Graphit zeigen, daß in vielen Fällen nicht das einfache Ficksche Gesetz erfüllt ist. Es wird daher vermutet, daß der reinen Diffusion eine Verbindungsbildung überlagert ist. Da zur Berechnung einer solchen Verbindungsbildung nahezu alle thermodynamischen Daten fehlen, wurden die Bildungswärmen von Erdalkali- und Lanthanidencarbiden nach einem Born-Haberschen-Kreisprozeß abgeschätzt.

Der Dampfdruck über den Carbiden und damit die Abdampftrate der Spaltprodukte liegen zum Teil erheblich unter dem der entsprechenden Metalle. Auch die Diffusion durch das Coating oder im Graphit kann über den sich aufbauenden Konzentrationsgradienten vom Dampfdruck abhängig sein. Schließlich scheint z.B. bei porösem Graphit der Massentransport der Spaltprodukte auch über die Gasphase zu erfolgen. Die von anderen Autoren gefundenen großen Unterschiede im Diffusionskoeffizienten von z.B. Barium und Strontium können halbquantitativ durch die unterschiedlichen Dampfdrucke erklärt werden.

Eine wirksame Dekontamination von carbidischen Brennstoff-Partikeln durch Abdampfen der wichtigsten Neutronengifte bei Temperaturen über 2000°C erscheint sehr problematisch, da zwar mit steigender Temperatur die Abdampfraten steigen, die Dampfdruckkurven von Uran und Spaltprodukten sich aber immer stärker annähern.

Diffusion von Spaltprodukten bei überlagerter chemischer Reaktion
Thermodynamische Berechnungen⁺ ++)

Einleitung

Die Kenntnis der Diffusion von Spaltprodukten in einer Graphitmatrix und ihre Abgabe in den Kühlkreislauf sind für den Betrieb von Hochtemperaturreaktoren, die mit Coated Particles enthaltenden Graphitbrennelementen beschickt werden, wichtig. Vor allem ist der Massentransport von Xe, J, Cs, Ba und Sr vielfach untersucht worden, weil Graphit für diese Spaltprodukte eine relativ hohe Permeabilität besitzt. Besonders im Rahmen des Dragon-Projektes wurden zahlreiche Experimente durchgeführt, die über das Verhalten in der Graphitmatrix bei der Bestrahlung der keramischen Brennelemente Aufschluß geben. Allerdings waren sie in erster Linie speziell auf die technischen Bedürfnisse des Projektes zugeschnitten und daher vor allem als Tests für die Güte der Brennelemente zu werten.

Während unter Reaktorbetriebsbedingungen die Spaltprodukt-diffusion und -abgabe unerwünscht ist, strebt man bei einem "low decontamination cycle" bei hoher Temperatur eine möglichst weitgehende Abgabe der als Neutronengifte wirksamen Spaltprodukte an.

Der Mechanismus der Spaltproduktabgabe ist außerordentlich komplex. So konnten z.B. ZIMEN (1) und Mitarbeiter zeigen, daß

⁺) Auszugsweise vorgetragen auf dem Symposium über Reaktorchemie, veranstaltet von der Fachgruppe "Kern-, Radio- und Strahlenchemie" in der Gesellschaft Deutscher Chemiker und der Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V. am 3. und 4. Oktober 1966 in Jülich.

⁺⁺) Manuskript erhalten am 29. November 1966.

selbst die Edelgasdiffusion in der Brennelementmatrix in der Regel nicht einer einfachen Diffusionsgleichung gehorcht, sondern besser durch eine Diffusion mit Senken und Quellen beschrieben wird. Die Abgabe der übrigen Spaltprodukte an die umgebende Gasphase wird zum Teil vermutlich zusätzlich durch eine Carbiddbildung beeinflusst, die den Dampfdruck über der kondensierten Phase und damit die Abdampftrate wesentlich erniedrigt. Auch die Diffusion durch das Coating und im Graphit kann über den sich aufbauenden Konzentrationsgradienten vom Dampfdruck der Spaltprodukte abhängig sein. Schließlich scheint in einigen Fällen der Massentransport der Spaltprodukte in der porösen Matrix über die Gasphase zu erfolgen. Die Diffusion wird dann durch eine von CRANK (2) abgeleitete Gleichung beschrieben. Auch hier handelt es sich im Prinzip um eine Diffusion mit Senken und Quellen.

Um einen Überblick über den möglichen Einfluß einer solchen Verbindungsbildung zu bekommen, stellten wir die wenigen bekannten thermodynamischen Daten der Spaltprodukt-Carbide zusammen, schätzten die fehlenden Werte nach bekannten Methoden und berechneten daraus die Dampfdrucke über den betreffenden Carbiddphasen.

Berechnung der thermodynamischen Daten von Dicarbiden

Besonders für die Lanthanidendicarbide liegen nur wenige Messungen vor, die außerdem sehr streuen. Wir haben daher die thermodynamischen Daten dieser Verbindungen abgeschätzt und mit denen der Erdalkalidicarbide, die zum Teil erst kürzlich bekannt wurden, verglichen. Die Lanthanidendicarbide werden ebenso wie die Erdalkalidicarbide als vorwiegend salzartig angesehen. Zur Abschätzung der Bildungswärmen kann daher der Born-Habersche-Kreisprozeß benutzt werden. Danach ist die Bildungswärme eines Dicarbides MC_2 gegeben durch die Gleichung

$$\Delta H_{\text{Subl.}} + J + \Delta H_{C_2}^{2-} - U_M + U_A = \Delta H_{MC_2}^{298}$$

- $\Delta H_{\text{Subl.}}$ = Sublimationsenthalpie des Metalls,
 J = Ionisationspotential des Metalls,
 $\Delta H_{\text{C}_2}^{2-}$ = Bildungswärme des gasförmigen C_2^{2-} -Ions,
 U_{M} = Madelung-Energie
 U_{A} = Abstoßungsenergie im Gitter
 $\Delta H_{\text{MC}_2}^{298}$ = Bildungswärme des Dicarbides.

Die verwendeten Werte und die daraus errechneten Bildungswärmen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Sublimationsenthalpien und Ionisationspotentiale stammen, soweit bekannt, aus Tabellenwerken (3,4,5). Unbekannte Sublimationsenergien wurden nach der Pictet-Troutonschen Regel abgeschätzt. Ionisationspotentiale konnten durch Interpolieren zwischen bekannten Werten ermittelt werden. Die Schätzwerte sind in Klammern gesetzt. Für die Bildungswärme des gasförmigen C_2^{2-} -Ions gibt HODES (6) einen Wert von 245 kcal an.

Tabelle 1: Berechnung der Bildungswärmen der Dicarbide

	$+\Delta H_{\text{V}}$	$+J_{\text{M}}$	$+\Delta H_{\text{C}_2}^{2-}$	$+U_{\text{A}}$	$-U_{\text{M}}$	$= \Delta H_{298}$
BaC_2	46,0	353,6	245	57,6	720,3	-18,1
YC_2	(85,0)	433	245	68,5	856,2	-24,7
LaC_2	83,7	392	245	64,0	798,7	-14,0
CeC_2	(85,5)	(394)	245	64,8	810,3	-21,0
PrC_2	(77,5)	(401)	245	62,2	815,5	-26,8
NdC_2	75,2	(410)	245	65,7	821,6	-25,7
PmC_2	73,0	(412)	245	66,2	(827)	-30,8
SmC_2	47,1	415	245	66,6	832,4	-58,7
EuC_2	42,5	393	245	62,2	777,9	-35,2
GdC_2	75,7	(422)	245	67,4	843,6	-33,5

Die Madelung-Energie der Carbide errechnet sich nach der Formel

$$U_M = N_L \cdot \frac{Z^2 \cdot e^2 \cdot A_f}{\delta} = \frac{1326,640 \cdot A_f}{\delta}$$

wobei $\delta = \frac{a}{2} \sqrt[3]{2 \frac{c}{a}}$ ist.

N_L = Loschmidtsche Zahl

Z = Ionenladung

e = Elementarladung

A_f = Madelung-Konstante

a, c = Gitterkonstanten der pseudokubischen flächenzentrierten Elementarzelle

Die Gitterkonstanten bestimmten SPEDDING und Mitarbeiter (7) sowie GEBELT und EICK (8), die den Carbiden eine tetragonale raumzentrierte Struktur zuweisen. Zur Umrechnung mußten daher die tabellierten Gitterkonstanten a mit dem Faktor $\sqrt{2}$ multipliziert werden. Die Madelung-Konstanten variieren mit dem Achsenverhältnis $\alpha = c/a$. Nach KASARNOWSKAJA (9,10) kann sie nach der Gleichung

$M_f = 2,2018 + 1,467 (\alpha-1)^2 - 5,919 (\alpha-1)^3 + 18,96(\alpha-1)^4 - 24,3(\alpha-1)^5$ errechnet werden.

Die Abstoßungsenergie U_A ergibt sich nach

$$U_A = U_M \cdot \frac{1}{n},$$

wobei die Größe n meist nur empirisch ermittelt werden kann. In diesem Falle wurde als Modellsubstanz das Bariumdicarbid BaC_2 gewählt, das die größte Ähnlichkeit mit den Lanthanidencarbidien besitzt. Seine Bildungswärme ΔH^{298} (11,) sowie die Sublimationsenergie und das Ionisationspotential von Barium sind mit genügender Genauigkeit bekannt. Aus diesen Werten ergibt sich $n = 12,5$.

Außer den bei dieser Abschätzung verwendeten Größen spielt neben der Nullpunkts- und der Dispersionsenergie, die beide nur

geringe Beiträge zur Bildungswärme leisten, bei Nebengruppenelementen die Kristallfeldstabilisation eine gewisse Rolle. Dementsprechend könnten die hier geschätzten Bildungswärmen noch um einige Kilokalorien negativer sein.

Die wichtigsten Fehlerquellen bei der Abschätzung der Bildungswärmen nach dem Born-Haberschen-Kreisprozeß ist die ungenaue Kenntnis der Sublimationswärmen und der Ionisationspotentiale der Metalle. Dementsprechend muß mit einem Fehler von ± 10 kcal gerechnet werden.

Trotzdem aber stehen die Werte wahrscheinlich untereinander sowie zu den Aktinidencarbiden in einer richtigen Relation. Nach RICHARDS (12) besteht nämlich eine Beziehung zwischen der Bildungswärme und der bei der Reaktion auftretenden Volumenkontraktion.

$$\Delta V = \frac{(\sum V_A - 0,828 V_M) \cdot 100}{\sum V_A}$$

(V_A = Atomvolumen, V_M = röntgenographisches Molvolumen der Carbide)

In Abbildung 1 sind daher die Bildungswärmen und die Volumenkontraktionen gegen die Ordnungszahl der Lanthaniden aufgetragen. Vergleichsweise sind ebenfalls die Werte für UC_2 und ThC_2 eingezeichnet.

Innerhalb der Reihe der Lanthanidencarbide fällt ein deutliches Maximum sowohl der Bildungswärme als auch der Volumenkontraktion beim Samarium auf. Ein noch höherer Wert wäre beim Europium zu erwarten, wenn hier nicht die niedrige Sublimationsenthalpie und das relativ niedrige Ionisationspotential durch eine verhältnismäßig geringe Gitterenergie kompensiert würde.

Die Standardentropien der festen Dicarbide lassen sich nach LATIMER (13,3) durch Addition empirischer Werte für den kationischen und anionischen Teil der Verbindung errechnen. Als Beitrag für das C_2^{2-} -Ion wurde hier der Wert 7,5 verwendet. Mit den von LATIMER angegebenen Kationbeiträgen erhält man

dann die in Tabelle 2 angegebenen Standardentropien.

Tabelle 2: Standardentropien der Dicarbide

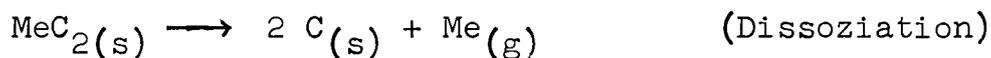
SrC ₂	19,5	NdC ₂	21,4
BaC ₂	21,2	PmC ₂	(21,5)
YC ₂	20,0	SmC ₂	21,6
LaC ₂	21,3	EuC ₂	21,6
CeC ₂	21,3	GdC ₂	21,8
PrC ₂	21,3		

Für die Entropien der gasförmigen Metalle wurde ein mittlerer Wert von 41 cal/Mol-Grad verwendet.

Die Molwärmen der Metalldämpfe betragen ca. 5 cal/Mol, für die der festen Dicarbide wurde ein mittlerer Wert von 18 cal/Mol eingesetzt.

Dampfdruck über den Carbiden

Die Verdampfung kann durch zwei Gleichungen beschrieben werden:



und



Die jeweiligen Partialdampfdrucke sind durch die Gleichungen

$$\log p_{\text{Me}} = - \frac{\Delta H_{\text{Diss.}}}{4,573 \cdot T} + \frac{\Delta S}{4,573} \quad \text{und}$$

$$\log p_{\text{MeC}_2} = - \frac{\Delta H_{\text{Subl}}(\text{MeC}_2)}{4,573 \cdot T} + \frac{\Delta S_{\text{Subl.}}(\text{MeC}_2)}{4,573}$$

gegeben.

Die Reaktionswärme $\Delta H_{(\text{Diss})}$ ist gleich der Bildungswärme ΔH_{T} mit umgekehrtem Vorzeichen plus der Sublimationswärme des betreffenden Metalls $\Delta H_{\text{Subl.}}(\text{Me})$

$$\Delta H_{(\text{Diss.})} = - \Delta H_{\text{T}} + \Delta H_{\text{Subl.}}(\text{Me})$$

Nach diesen Gleichungen läßt sich unter Berücksichtigung der Molwärme aus der Bildungswärme ΔH_{298} der festen Carbide der Dampfdruck errechnen. Die so erhaltenen Werte sind in Abbildung 2 für den Temperaturbereich von 1000 bis 2000°K dargestellt. Außer den geschätzten Werten wurden in dieser Darstellung Meßwerte verschiedener Autoren benutzt (3,4,11,14 - 20). Diese Werte gelten für reine Phasen. Liegt eine feste Lösung der Spaltproduktcarbide ineinander oder in Uran- bzw. Thoriumcarbid vor, erniedrigt sich der Dampfdruck entsprechend ihrer thermodynamischen Aktivität in der Lösung. Gute Löslichkeit in Uran- oder Thoriumcarbid ist für ZrC, NbC, Mo₂C und die Lanthanidencarbide zu erwarten, während z.B. BaC₂ und SrC₂ sowie Cs wegen der wesentlich größeren Ionenradien sicher kaum im Uran- und Thoriumcarbid löslich sind.

Die Darstellung zeigt, daß Cs den höchsten Dampfdruck besitzt, es folgen dann die Erdalkalien Ba und Sr, dann das Eu, darauf die anderen Seltenen Erden und schließlich die am wenigsten flüchtigen Elemente wie U, Th, Zr, Nb usw.

Die Dampfdruckkurven der reinen Metalle zeigen einen ganz ähnlichen Verlauf. Das ist verständlich, da in den meisten Fällen die Sublimationswärme der Metalle als einflußreichste Größe in die Rechnung eingeht. Dieses Ergebnis erklärt auch die Parallelität zwischen der Abdampftrate der Seltenen Erden und den Siedepunkten der Metalle, die ORTH (21) beobachtete, als er mit Uran und Lanthaniden imprägnierten Graphit auf 1600 - 2600°C erhitze. Abweichend von diesen Ergebnissen sollte für Samarium, das als Metall sehr leicht flüchtig ist, ein Dampfdruck erwartet werden, der sich nicht wesentlich von den anderen Lanthaniden unterscheidet, da die niedrige Sublimationswärme des Metalls durch eine höhere Bildungswärme des Carbids kompensiert werden sollte.

Der Sublimationsdampfdruck der Carbide spielt bei niedrigen Temperaturen ($<1500^{\circ}\text{K}$) eine verhältnismäßig geringe Rolle. Mit steigender Temperatur ($>2000^{\circ}\text{K}$) nimmt er aber stark zu, so daß er in einigen Fällen bei ca. 2500°K in die Größenordnung des Dissoziations-Dampfdrucks kommt. Nimmt man nun an, daß die Sublimationswärmen der übrigen Lanthaniden- und Erdalkalidcarbide nicht wesentlich geringer sind als die des Lanthanidcarbids, und daß schließlich auch die Entropiedifferenz bei der Sublimation für alle Carbide etwa in der gleichen Größenordnung liegt, so erkennt man, daß nur bei Carbiden, über denen ein hoher Dissoziationspartialdruck herrscht, wie z.B. bei den Carbiden des Sr, Ba und Eu, der Sublimationsdampfdruck der Carbide gegenüber ihrem Dissoziationspartialdruck vernachlässigt werden kann.

Ein ganz ähnliches Verhalten fand PANISH (22,23) bei den gasförmigen Lanthanidenmonoxiden. Auch in diesem Falle wird der Dampfdruck über dem Europiumoxid fast ausschließlich durch den Partialdruck des Metalls bestimmt, während bei allen anderen Lanthanidenoxiden der Ceriterdengruppe einschließlich dem SmO der Dampfdruck der Monoxide in der gleichen Größenordnung liegt oder gar größer ist, d.h., das SmO muß in Analogie zum SmC_2 eine höhere Bildungswärme als die übrigen Monoxide dieser Reihe haben.

Dampfdruck über den Oxiden

Neben den carbidischen Brennstoffen gewinnen in neuerer Zeit die oxidischen immer größere Bedeutung. Ein Vergleich der Dampfdrucke der Aktinidenoxide mit denen der Spaltproduktoxide ist daher interessant. Leider liegen aber bis heute nur wenig Ergebnisse vor. In Tabelle 3 sind die von PANISH (23) und von ACKERMANN (24) gemessenen Dampfdrucke bei 2000°K angegeben.

Tabelle 3: Dampfdruck bei 2000°K

Oxid	P_M	P_{MO}	P_{MO_2}	Zitat
UO ₂			$1 \cdot 10^{-7}$	(24)
Pr ₂ O ₃	$< 1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$< 5 \cdot 10^{-9}$	(23)
Nd ₂ O ₃	$< 5 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-8}$	-	(23)
Sm ₂ O ₃	$\sim 3 \cdot 10^{-9}$	$\sim 3 \cdot 10^{-9}$	-	(23)
Eu ₂ O ₃	$7 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-9}$	-	(23)

Die Zusammenstellung zeigt, daß der Dampfdruck des UO₂ in der gleichen Größenordnung liegt wie der der Lanthaniden.

Dampfdruck über den Siliciden

Bei Siliciumcarbid-umhüllten keramischen Brennstoffkügelchen können die aus dem Inneren herausdiffundierenden Spaltprodukte mit der Umhüllung unter Bildung von Siliciden und Kohlenstoff reagieren.

Die zur Berechnung der Reaktion notwendigen thermodynamischen Daten sind nur sehr ungenau bekannt und lassen sich auch nur sehr schwer schätzen. Mit Sicherheit läßt sich aber sagen, daß die Bildungswärmen der Silicide im allgemeinen größer sind als die der Carbide. Der Partialdruck über den Siliciden ist also vermutlich erheblich niedriger als über den Carbiden.

Diskussion

Auf Grund der thermodynamischen Daten läßt sich nun Folgendes sagen:

Die Diffusion der Spaltprodukte in porösem Graphit läßt sich zum Teil durch die Überlagerung von Festkörperdiffusion und Dampfphasendiffusion halbquantitativ erklären. Nach SAUNDERS (25) sollte nämlich die Diffusion der Spaltprodukte im Graphit eine Funktion der Ionenradien sein. Tatsächlich aber wandert z.B.

das Cäsium trotz seiner Größe schneller als Barium und Strontium. Strontium wiederum hat einen um ca. 2 Zehnerpotenzen größeren Diffusionskoeffizienten als Barium, obwohl es nur wenig kleiner ist (Abb. 3) (26). Diese Unterschiede können durch die unterschiedlichen Dampfdrucke erklärt werden. (Im Falle des Cäsiums muß eventuell auch ein anderer Wanderungsmechanismus in Betracht gezogen werden).

Für den meist wesentlich dichteren Pyrokohlenstoff sind keine Diffusionskoeffizienten von Spaltprodukten bekannt. Die sog. R/B-Werte (release rate/birth rate) bestrahlter Coated Particles (27) lassen sich nur bedingt als Maßstab für die Diffusion im Coating verwenden, da die thermodynamische Aktivität der Spaltprodukte auf der Brennstoffseite wegen der sehr unterschiedlichen Löslichkeit der Spaltprodukte im Uran- bzw. Thoriumcarbid ebenfalls sehr unterschiedliche Werte aufweist. Vergleicht man jedoch nur die R/B-Werte von Ba, Sr und Cs, deren Aktivitätskoeffizienten wahrscheinlich nahe bei eins liegen, so scheint eine geringere Cs-Abgabe auf eine überwiegende Festkörperdiffusion im Coating hinzuweisen.

Gegenüber den Pyrokohlenstoff-Coatings sind Siliciumcarbid-Coatings thermodynamisch gesehen überlegen. Die bekannten Vorteile dieser Coatings wurden bisher allerdings dem Diamantgitter des SiC zugeschrieben.

Bei einem "low decontamination cycle" ist besonders die Diffusion und die Abdampfrate der als Neutronengifte wirksamen Spaltprodukte von Interesse. Nach GREENHOW und HANSEN (28) verursachen die Isotope ^{103}Rh , ^{131}Xe , ^{133}Cs , ^{143}Nd , ^{147}Pm , ^{149}Sm , ^{151}Sm und ^{236}U ca. 85 %, weitere 10 % die Isotope ^{95}Mo , ^{99}Tc , ^{135}Cs , ^{141}Pm , ^{145}Nd , ^{152}Sm und ^{153}Eu . Ein Vergleich der Dampfdrucke über den Carbiden zeigt nun, daß bei ca. 2000°K tatsächlich die wichtigsten Neutronengifte höhere Dampfdrucke besitzen als z.B. Uran und Thorium. Sie liegen aber sicher nicht soviel höher, daß man eine annähernd quantitative Abtrennung ohne Uranverluste erreichen kann. Bei höheren Temperaturen, bei denen wegen der höheren Dampfdrucke die Abdampfraten erheblich ansteigen, werden die Verhältnisse noch ungünstiger. Liegt schließlich eine feste Lösung der Spaltpro-

duktcarbide ineinander und im UC_2 bzw. ThC_2 vor, wird wegen des kleinen Molenbruchs der Dampfdruck der Spaltprodukte erheblich herabgesetzt, so daß er vor allem für die Lanthaniden-carbide noch mehr in die Größenordnung des Uran- bzw. Thorium-dampfdrucks kommt.

Eine Abtrennung von gebrütetem Protaktinium aus ThC_2 oder $(Th,U)C_2$ erscheint auf Grund der Dampfdruckkurven unmöglich.

Oxidische Brennelemente sind für eine Hochtemperaturbehandlung noch weniger geeignet, da die Dampfdrucke wichtiger Lanthanidenoxide in der gleichen Größenordnung liegen wie die des UO_2 . Erhitzt man dagegen die Oxide ohne Abtrennung der Pyrokohlenstoff-Coatings, so muß sich das Oxid mit dem Kohlenstoff zu Carbiden und CO umsetzen. Dadurch könnten die etwas günstigeren Verhältnisse des Carbidsystems wenigstens an der Grenzfläche geschaffen werden.

Trotzdem erscheint aber eine wirksame Dekontamination sowohl der carbidischen als auch der oxidischen Brennelemente durch eine einfache Hochtemperaturbehandlung zumindest sehr problematisch.

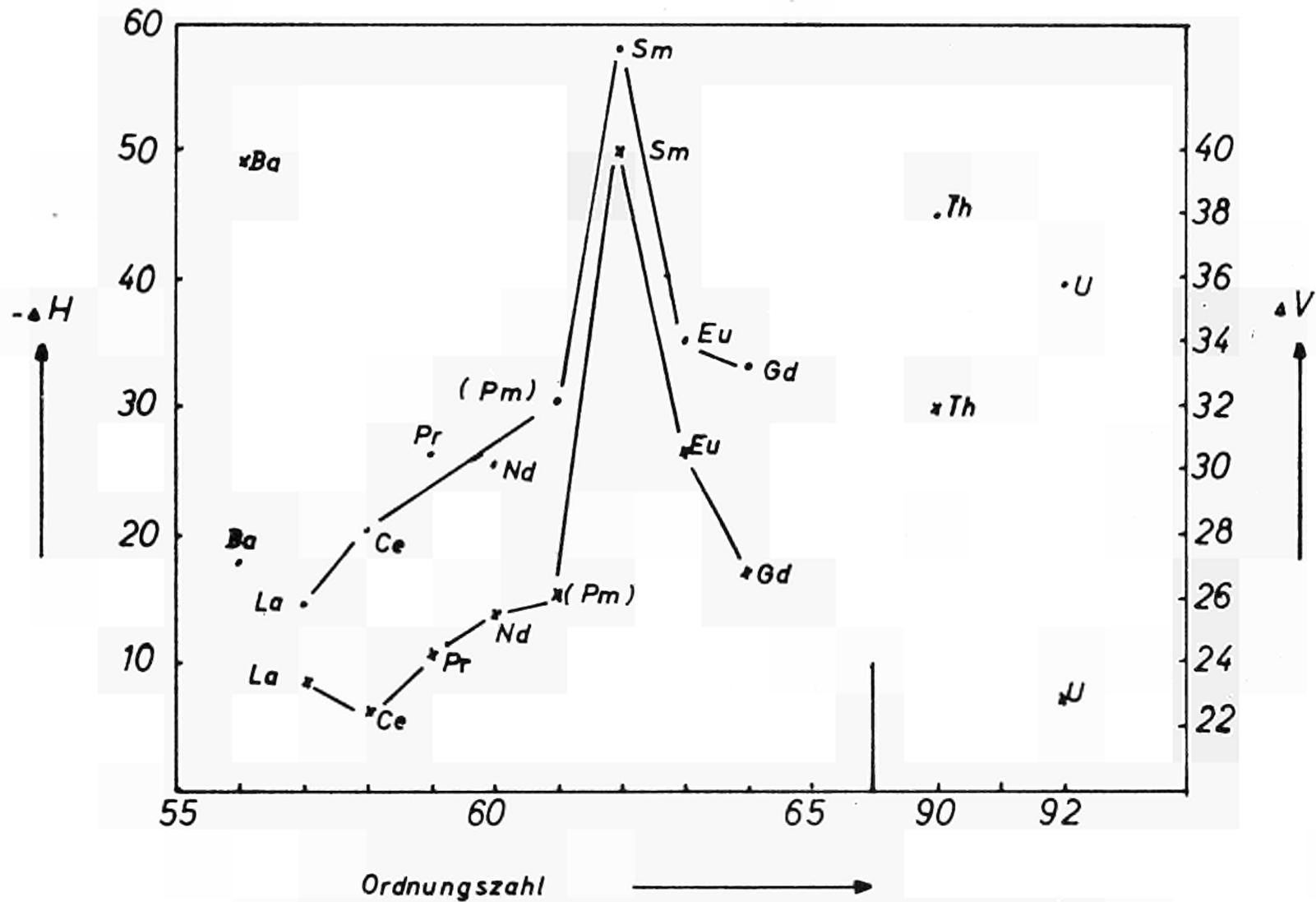


Abb. 1 Volumenkontraktion bei der Carbiddbildung (x)
Bildungswärmen der Dicarbide (•)

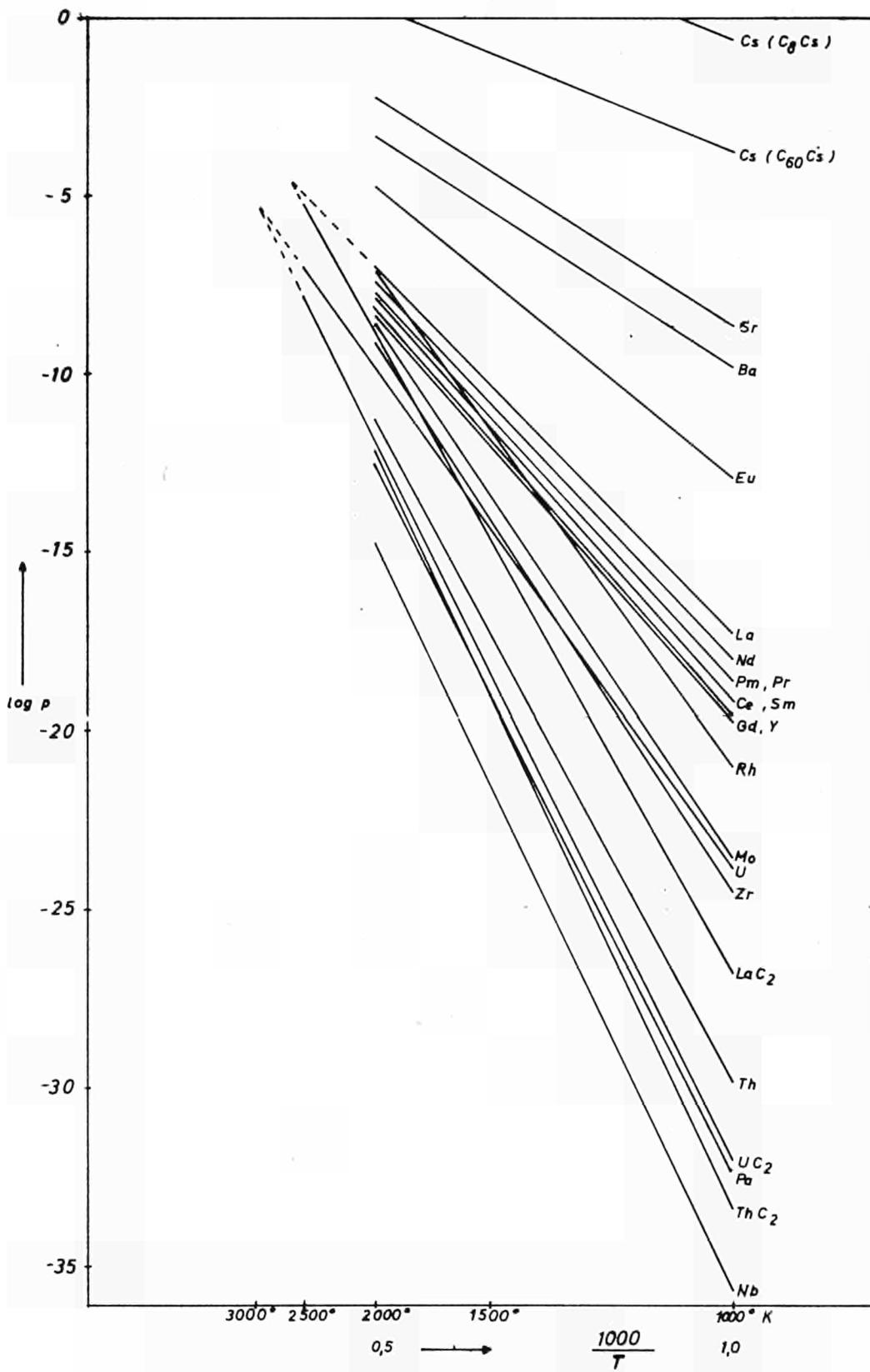
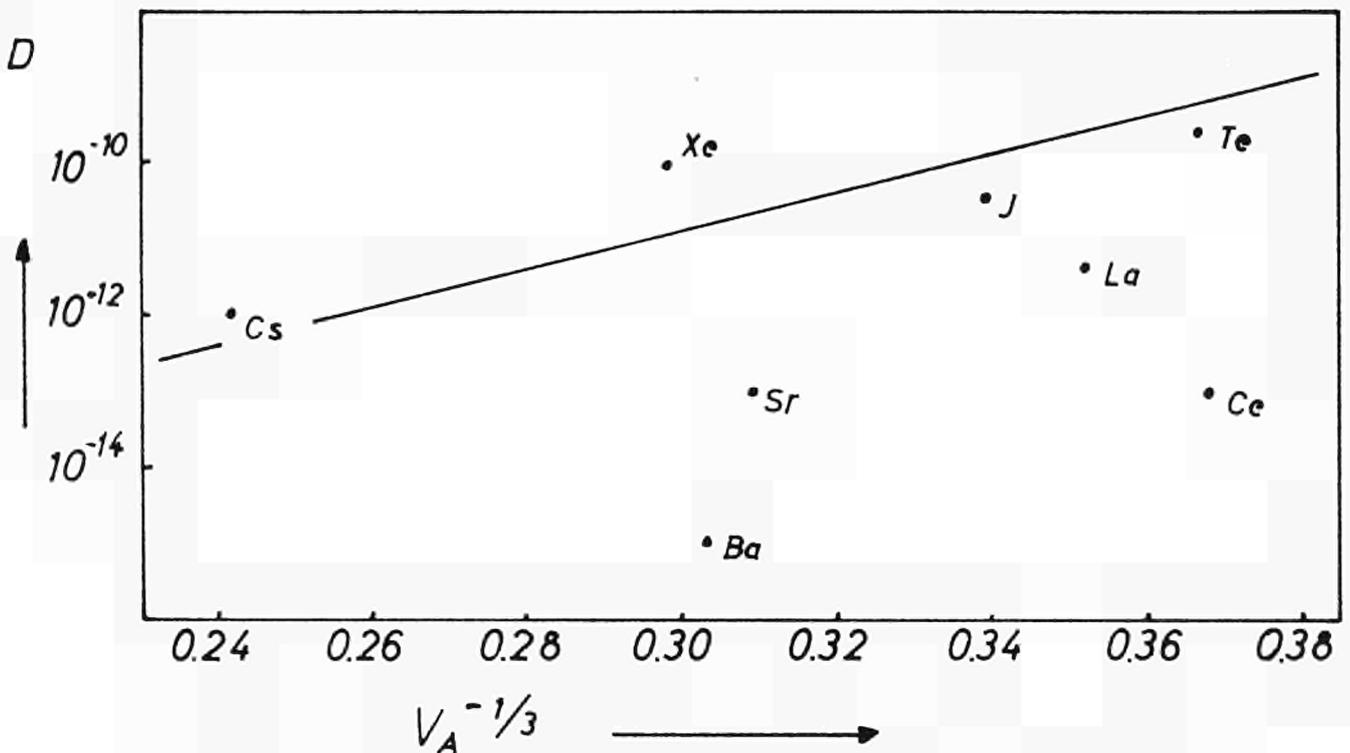


Abb. 2 Dampfdruck der Carbide



*Diffusionskoeffizienten bei 800°C in Graphit
(nach Large und Walton, AERE C/M 346)*

Abb. 3

Die von LARGE und WALTON bestimmten Diffusionskoeffizienten wurden gegen den reziproken Wert der 3. Wurzel aus dem Atomvolumen aufgetragen, da der Radius des diffundierenden Teilchens kaum mit der erforderlichen Genauigkeit bekannt ist. Die eingezeichnete Gerade wurde weitgehend willkürlich durch die Meßpunkte für die nichtcarbidgebildenden Elemente gelegt. Die Diffusionskoeffizienten der carbidgebildenden Elemente liegen erheblich unter dieser Geraden.

Literatur:

- 1) Felix, F., P. Schmeling und K.E. Zimen: EUR 259 d
- 2) Crank, J.: Phil. Mag. 43, 811 (1952); vgl. Laser, M. und H. Kirchner: Nukleonik 8, 230 (1966)
- 3) Kubaschewski, O. and Ll. Evans; Metallurgical Thermochemistry (1958)
- 4) Wicks, C.E. and F.E. Block: Bureau of Mines, Bulletin 605
- 5) Handbook of Chemistry and Physics, Editor R.C. Weast, Cleveland/Ohio 1965-66
- 6) Hodes, I.: Phys. Rev. 73, 539 (1948)
- 7) Spedding, F.H., K. Gschneider, and A.H. Daane: J. Amer. Chem. Soc. 80, 4499 (1958)
- 8) Gebelt, R.E., and H.A. Eick: Inorg. Chem. 3, 335 (1964)
- 9) Waddington, T.C.: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry 1, 158 (1959)
- 10) Kazarnovskaja, L.I.: J. Phys. Chem. (USSR) 20, 1403 (1946)
- 11) Flowers, R.H. and E.G. Rauh: AERE-R-5011
- 12) Richards, T.W.: J. Phys. Chem. 40, 597 (1902); 49, 15 (1904); vergl. O. Kubaschewski and E. LL. Evans: Loc. cit.
- 13) Latimer, W.M.: J. Amer. Chem. Soc. 73, 1480 (1951)
- 14) Salzano, F.J. and S. Aronson: J. Chem. Phys. 43, 149-154 (1965)
- 15) Kent, R.A.: Dissertation, vergl. NSA 18 - 41 474
- 16) Jackson, D.D., R.G. Bedford and G.W. Barton: UCRL-7362-T
- 17) Jackson, D.D., G.W. Barton, O.H. Krikorian and R.S. Newburg: Thermodynamics of Nucl. Materials, Vienna 1962
- 18) Mulford, R.N.R., J.O. Ford and J.G. Hoffman: Thermodynamics of Nucl. Materials, Vienna 1962
- 19) Lonsdale H.K. and J.N. Graves: Thermodynamics of Nucl. Materials, Vienna 1962
- 20) Eick, H., E. Rank, R. Thorn: Thermodynamics of Nucl. Materials, Vienna 1962
- 21) Orth, C.J.: Nucl. Sci. and Eng. 9, 417 (1961)
- 22) Panish, M.B.: J. Chem. Phys. 34, 2197 (1961)
- 23) Panish, M.B.: J. Chem. Phys. 34, 1079 (1961)
- 24) Ackermann, R.J., P.W. Gilles, and R.J. Thorn: J. Chem. Phys. 25, 1089 (1956)

- 25) Saunders, A.R.: ORNL-3145 (1961)
- 26) Large, N.R. and G.N. Walton: AERE C/M 346 (1958)
- 27) Riedel, H.J.: THTR-Report, (im Druck)
- 28) Greenhow, C.R., and E.C. Hansen: KAPL - 2172

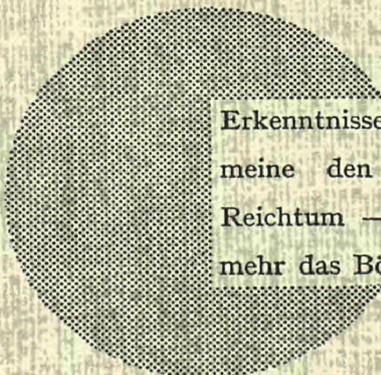
AN UNSERE LESER

Alle Euratom-Berichte werden nach Erscheinen in der von der Zentralstelle für Information und Dokumentation (CID) herausgegebenen Monatszeitschrift **EURATOM INFORMATION** angezeigt. Abonnements (1 Jahr : DM 60) und Probehefte sind erhältlich bei :

Handelsblatt GmbH
"Euratom Information"
Postfach 1102
D-4 Düsseldorf (Deutschland)

oder

Office central de vente des publications
des Communautés européennes
2, Place de Metz
Luxembourg



Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

VERTRIEBSSTELLEN

Alle Euratom-Berichte sind bei folgenden Stellen zu den auf der ersten Rückseite des Umschlags angegebenen Preisen erhältlich (bei schriftlicher Bestellung bitte die EUR-Nummer und den Titel, die beide auf der ersten Umschlagsseite jedes Bericht stehen, deutlich angeben).

OFFICE CENTRAL DE VENTE DES PUBLICATIONS DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

2, place de Metz, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE
40-42, rue de Louvain - Bruxelles
BELGISCH STAATSBLAD
Leuvenseweg 40-42 - Brussel

LUXEMBOURG

OFFICE CENTRAL DE VENTE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
9, rue Goethe - Luxembourg

DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER
Postfach - Köln 1

NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
26, rue Desaix - Paris 15^e

UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE
P. O. Box 569 - London S.E.1

ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO
Piazza G. Verdi, 10 - Roma

EURATOM — C.I.D.
51-53, rue Belliard
Bruxelles (Belgique)