

# Untersuchungen im System Uran—Thorium—Kohlenstoff

Von

F. Benesovsky und E. Rudy

Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol

Mit 3 Abbildungen

*(Eingegangen am 15. September 1961)*

Der Dreistoff Uran—Thorium—Kohlenstoff wurde an Hand druckgesinterter, vakuumgeglühter Legierungen röntgenographisch und metallographisch untersucht. Eine Aufteilung der Phasenfelder bei 1700 bzw. 1000° C wurde vorgenommen.

Die in den Randsystemen bekannten Phasen konnten bestätigt werden, allerdings gelang es nicht, die Hochtemperaturformen von  $UC_2$  bzw.  $ThC_2$  zu stabilisieren.

Im Dreistoff konnte der lückenlose Übergang der Monocarbide bestätigt werden. Auch der Gitterkonstantenverlauf stimmt mit früheren Angaben überein. Im sehr sorgfältig untersuchten Schnitt  $UC_2$ — $ThC_2$  konnte auch bei 1900° kein Übergang gefunden werden. Bei 1700° löst  $UC_2$  rd. 30 Mol%  $ThC_2$ , umgekehrt löst  $ThC_2$  ebenfalls rd. 30 Mol%  $UC_2$ .

Thermodynamisch sind die Carbide des Thoriums stabiler als jene des Urans; was die Luftbeständigkeit betrifft, ist es aber umgekehrt. Berechnungen der Differenz der Bildungsenergien der Monocarbide unter Heranziehung des metallreichen Dreiphasengleichgewichtes ergaben mit der Literatur gut übereinstimmende Werte.

Beim Aufbau des Kernes von Hochtemperatur-Leistungsreaktoren werden die Elemente Uran, Thorium und Kohlenstoff eine entscheidende Rolle spielen, und zwar in Form der Carbide als Brennstoff und Brüter, in Form des Graphits als Brennstoffbehälter und Moderator. Kenntnisse über die Umsetzungen dieser Elemente untereinander, also über den Aufbau des Systems U—Th—C, im fraglichen Temperaturbereich sind daher für die Behandlung aller Fragen, die im Zusammenhang mit Konstruktion und Betrieb derartiger Reaktoren stehen, von größter

Bedeutung. Sonderbarerweise sind unsere Kenntnisse über den Aufbau des Dreistoffs U—Th—C — soweit aus Veröffentlichungen bekannt geworden — noch recht lückenhaft, ja nicht einmal die Randsysteme Uran—Kohlenstoff und Thorium—Kohlenstoff sind, insbesondere im Bereich hoher Temperaturen, hinreichend geklärt<sup>1</sup>.

Im System Uran—Kohlenstoff<sup>2, 3</sup> existieren das kubisch flz. UC<sup>4</sup>, das kubisch raumzentrierte, lediglich unter 1800° beständige U<sub>2</sub>C<sub>3</sub><sup>3, 5-7</sup> und UC<sub>2</sub><sup>2, 4, 5</sup> (CaC<sub>2</sub>-Struktur). Bei 1820° geht dieses nach Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen von *W. B. Wilson*<sup>8, 9</sup> in eine kubische Modifikation mit CaF<sub>2</sub>-Struktur über\*.

Ein älteres Zustandsschaubild des Systems ist inzwischen durch die Untersuchungen von *W. Chubb* und *W. M. Phillips*<sup>10</sup> in dem Sinne abgeändert worden, als zwischen UC und UC<sub>2</sub> ein Eutektikum und eine Mischungslücke besteht.

Im System Thorium—Kohlenstoff existieren ein isotopes kubisch flz. ThC<sup>11</sup> sowie ThC<sub>2</sub> mit einer monoklinen<sup>11-13</sup> und einer kubischen<sup>14</sup> (CaF<sub>2</sub>-Typ) Modifikation\*.

Das früher angegebene Zustandsschaubild des Systems ist im Sinne von *F. A. Rough* und *W. Chubb*<sup>15</sup> insofern zu korrigieren, als zwischen ThC und ThC<sub>2</sub> wahrscheinlich auch ein Eutektikum auftritt und bei

<sup>1</sup> Vgl. *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Hartstoffe, Springer-Verlag Wien, demnächst.

<sup>2</sup> *H. A. Wilhelm*, *P. Chiotti*, *A. I. Snow* und *A. H. Daane*, J. Chem. Soc. [London] **1949**, Suppl. No. 2, S. 318—321.

<sup>3</sup> *W. Mallet*, *A. F. Gerds*, *D. A. Vaughan* und *H. R. Nelson*, J. Electrochem. Soc. **98**, 505 (1951); **99**, 197, (1952).

<sup>4</sup> *U. Esch* und *A. Schneider*, Z. anorg. Chem. **251**, 254 (1948).

<sup>5</sup> *R. E. Rundle*, *N. C. Baenzinger*, *A. S. Wilson* und *R. A. McDonald*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 99 (1948).

<sup>6</sup> *M. D. Burdick*, *H. S. Parker*, *R. S. Roth* und *E. L. McGandy*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **54**, 217 (1955).

<sup>7</sup> *A. E. Austin*, und *A. F. Gerds*, Battelle Mem. Inst. BMI 1272 (1958).

<sup>8</sup> *W. B. Wilson*, J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 77 (1960).

<sup>9</sup> *M. A. Bredig*, J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 493 (1960).

<sup>10</sup> *W. Chubb* und *W. M. Phillips*, Trans. Amer. Soc. Met., Prepr. 210 (1960).

<sup>11</sup> *H. A. Wilhelm* und *P. Chiotti*, Trans. Amer. Soc. Met. **42**, 1295 (1950).

<sup>12</sup> *M. v. Stackelberg*, Z. Physik. Chem. **B 9**, 437 (1930).

<sup>13</sup> *E. B. Hunt* und *R. E. Rundle*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4771 (1951).

<sup>14</sup> *N. Brett*, *D. Law* und *D. T. Livey*, J. Inorg. Nucl. Chem. **13**, 44 (1960).

<sup>15</sup> *F. A. Rough* und *W. Chubb*, Battelle Mem. Inst. BMI 1441 (1960), S. 41.

\* *S. Langer* (General Atomic, San Diego) konnte die Umwandlung auf Grund sehr sorgfältig durchgeführter thermoanalytischer Messungen ebenfalls nachweisen (persönliche Mitt., Juli 1961). Beim ThC<sub>2</sub> sind die Befunde allerdings noch nicht gesichert, obzwar auch hier in den Abkühlungskurven bei 1600° Hinweise vorliegen.

hohen Temperaturen kein Übergang stattfindet. Der Umwandlungspunkt von  $\text{ThC}_2$  wird bei etwa  $2000^\circ\text{C}$  angenommen.

Das Randsystem Uran—Thorium<sup>16</sup> ist einfach eutektisch mit einer Mischungslücke im Flüssigen. Thorium nimmt bei  $800^\circ$  etwa 5 At% U auf.

Über den Dreistoff Uran—Thorium—Kohlenstoff liegen bisher nur Teiluntersuchungen vor. Die Monocarbide sind nach *H. Nowotny* und Mitarbeitern<sup>17</sup> sowie *V. Cirilli* und *C. Brisi*<sup>18</sup> lückenlos mischbar. Die Dicarbide sollen nach Untersuchungen von *N. Brett* und Mitarbeitern<sup>14</sup> lückenlos mischbar sein, aber auch bei Schmelzproben waren die Reflexe im Mittelbereich sehr diffus.

### Probenherstellung

Als Ausgangsmaterial dienten Uranpulver (U. K. A. E. A., Winfrith, 0,14% O), Thoriumpulver (U. K. A. E. A., Winfrith, 0,026% O, 0,12% C, 0,047% Fe, 0,26% Si), Ruß reinst (Degussa, Frankfurt [Main]), Uranmonocarbide UC (hergestellt aus  $\text{UO}_2 + \text{Ruß}$  durch Vakuumcarburierung bei  $1800^\circ\text{C}$ ; 4,81% ges. C, 0,07% freier C,  $a = 4,962 \text{ \AA}$ ) und Urandicarbonid  $\text{UC}_2$  (hergestellt aus  $\text{UO}_2 + \text{Ruß}$  durch zweistufige Vakuumcarburierung bei  $2000^\circ\text{C}$ ; [8,5% ges. C, 0,4% freier C]).

Die entsprechenden Pulvermischungen wurden heißgepreßt und die Proben nach sorgfältigem Abschleifen der Graphithaut homogenisierend geglüht, und zwar: freies Uran enthaltende Legierungen 62 Stdn. bei  $1000^\circ\text{C}$  im Vak. von  $2 \cdot 10^{-5}$  Torr, freies Thorium und  $\text{ThC-Mk}$  enthaltende Legierungen  $4\frac{1}{2}$  Stdn. bei  $1000^\circ\text{C}$  und die restlichen Zusammensetzungen 16 Stdn. bei  $1700^\circ\text{C}$  im Vak.

Die röntgenographische Untersuchung der insgesamt 77 Legierungen — auf dem wichtigen Dicarbidsschnitt wurden die Proben in Abständen von 2 Mol% gelegt — erfolgte durch Pulveraufnahmen mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Die Luftempfindlichkeit der Thorium- und Kohlenstoffreichen Legierungen erforderte eine entsprechende Behandlung bei der Zerkleinerung und Aufnahme in *Mark-Röhrchen*.

### Ergebnisse

#### *System Uran—Kohlenstoff*

Eine Löslichkeit von Kohlenstoff in Uran konnte nicht nachgewiesen werden, auch der Homogenitätsbereich des Monocarbids ist sehr

<sup>16</sup> *H. A. Saller* und *F. A. Rough*, Battelle Mem. Inst. BMI 1000 (1955), S. 57; *G. G. Bentle*, Proc. Genf 1958, Vol. 6, S. 156/61, Chem. Abstr. **54**, 2127a.

<sup>17</sup> *H. Nowotny*, *R. Kieffer*, *F. Benesovsky* und *E. Laube*, Planseeber. Pulvermetallurgie **5**, 102 (1917); Mh. Chem. **89**, 312 (1958).

<sup>18</sup> *V. Cirilli* und *C. Brisi*, Ricerca Sci. **28**, 1431 (1958).

<sup>19</sup> *E. Rudy*, *F. Benesovsky* und *K. Sedlatschek*, Mh. Chem. **92**, 841 (1961).

klein. Als Gitterparameter für UC wurden Werte von  $a = 4,960$  bis  $4,962 \text{ \AA}$  erhalten.  $U_2C_3$  konnte immer nur in kleinen Mengen neben UC und  $UC_2$  gefunden werden.  $UC_2$  wurde bestätigt; als Gitterparameter fanden wir  $a = 3,527 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,980 \text{ \AA}$ .  $U_2C_3$  konnte in Schmelzproben nicht nachgewiesen werden. In Sinterproben wurde bei einer Zusammensetzung von 33,3 At% das Dicarbid stets in Begleitung des Monocarbids gefunden. Erst bei hohen Kohlenstoffkonzentrationen konnte das reine Dicarbid neben Graphit erhalten werden. In Schmelzproben hingegen war das Dicarbid leicht in reiner Form darzustellen. Die von *W. B. Wilson*<sup>8, 9</sup> bei hohen Temperaturen nachgewiesene  $CaF_2$ -Struktur konnte auch durch schroffes Abschrecken aus der Schmelze bei Raumtemp. nicht erhalten werden.

#### *System Thorium—Kohlenstoff*

Es wurde insbesondere die metallreiche Seite bei  $1500^\circ \text{ C}$  untersucht. Danach löst Thorium bei dieser Temperatur rund 6 At% Kohlenstoff, wobei sein Gitter von  $a = 5,085 \text{ \AA}$  auf  $a = 5,12 \text{ \AA}$  aufgeweitet wird. Ab 38 At% C wird nur mehr die Monocarbidphase beobachtet, wobei der Gitterparameter von  $5,30 \text{ \AA}$  auf  $5,34 \text{ \AA}$  bei der stöchiometrischen Zusammensetzung ansteigt. Metallographische Untersuchungen von Legierungen im Gebiet Th—ThC zeigten typische Ausscheidungsstrukturen, so daß bei hohen Temperaturen mit erheblich größeren homogenen Bereichen, sowohl auf der Metall- als auch auf der Monocarbidseite zu rechnen ist. Die Phase  $ThC_2$  konnte ebenfalls bestätigt werden. Die angebliche Hochtemperaturform konnte auch durch schroffes Abschrecken aus der Schmelze bei Raumtemp. nicht stabilisiert werden. Unser Befund über die Existenz einer Mischungslücke zwischen ThC und  $ThC_2$ , auch bei hohen Temperaturen; deckt sich mit den Angaben von *N. Brett*, *D. Law* und *D. T. Livey*<sup>14</sup>.

#### *System Uran—Thorium—Kohlenstoff*

Auf Grund der röntgenographischen Untersuchungen wurde eine Phasenfeldaufteilung gemäß Abb. 1 vorgenommen. Die vollkommene Mischbarkeit der isotypen Monocarbide war schon aus früheren Arbeiten bekannt und konnte bis herunter zu  $800^\circ \text{ C}$  bestätigt werden. Die Gitterkonstantenwerte stimmen gut mit den früheren Angaben überein (Abb. 2). Die Phasenfeldaufteilung auf der metallreichen Seite ist durch die Gleichgewichte  $U-(U, Th)C$ -Mk und  $Th-(Th, U)C$ -Mk charakterisiert. Das Dreiphasengleichgewicht liegt ziemlich weit auf der ThC-Seite, so daß sich auch hier die vergleichsweise größere Stabilität von ThC gegenüber UC im Sinne einer größeren Bildungsenergie zeigt. Dies geht aus den qualitativen Röntgenbefunden und den entsprechenden Gitter-

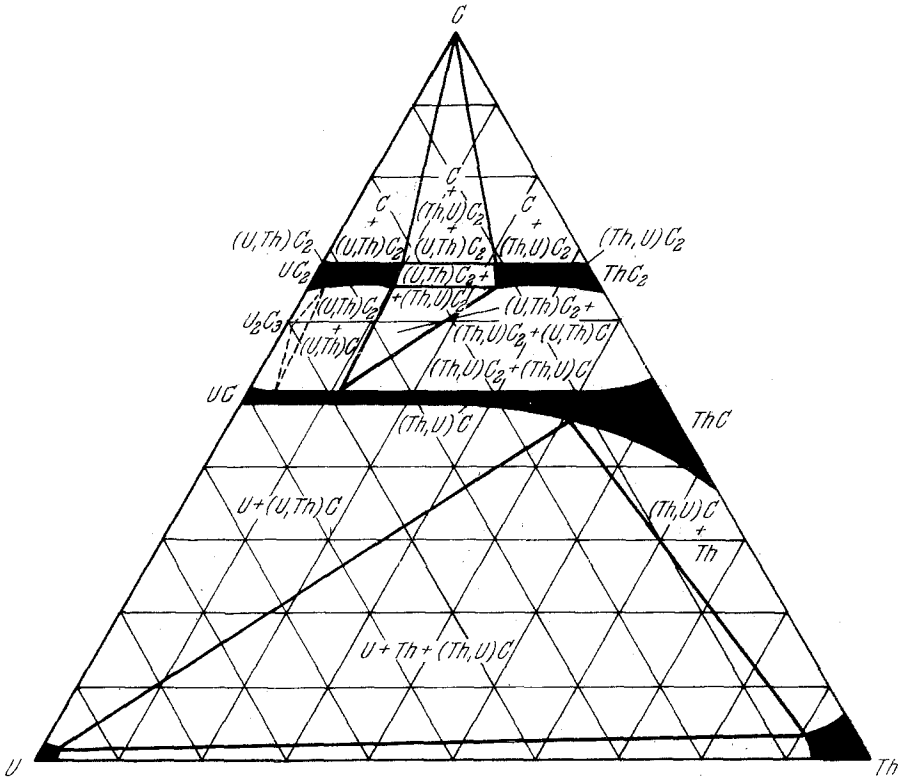


Abb. 1. Aufteilung der Phasenfelder im System Uran—Thorium—Kohlenstoff  
 Bereich UC—ThC—C Schnitt bei 1700°; Bereich U—Th—ThC—UC Schnitt bei 1000°

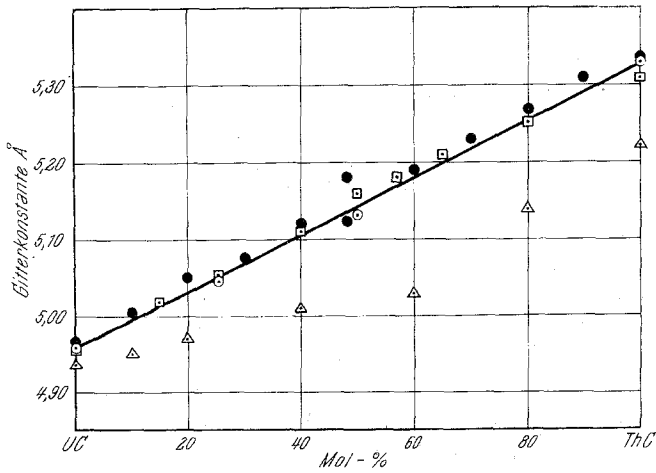


Abb. 2. Gitterkonstantenverlauf in der UC—ThC-Mischkristallreihe

- Werte von H. Nowotny, R. Kieffer, P. Benesovsky und E. Laube
- detto für U(C, O)—Th(C, O)
- △ Werte von V. Cirilli und C. Brisi
- Eigene Werte

parametern (Abb. 3) deutlich hervor. Dieser Befund steht auch im Einklang mit der *Pauling*-Beziehung zwischen Bildungsenergien und Elektronegativität, wonach dem ThC eine größere Bildungsenergie zuzuordnen ist als dem UC.

Entgegen früheren Untersuchungen konnten wir auch bei 1900° C keine vollständige Mischbarkeit der Dicarbide feststellen. Die Legierungen waren besonders im Mittelgebiet, trotz langer Glühzeiten, ziemlich inhomogen; dies könnte vielleicht auf die bei der Abkühlung stattfin-

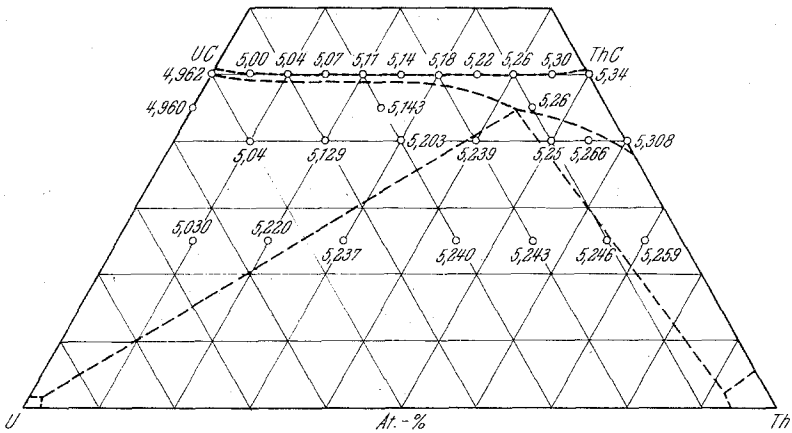


Abb. 3. Gitterparameter der B 1-Phase im System Uran—Thorium—Kohlenstoff

denden Umwandlungsvorgänge zurückgeführt werden. Immerhin sind im Mittelgebiet auf dem Dicarbid-Schnitt eindeutig der UC<sub>2</sub>-Typ und der ThC<sub>2</sub>-Typ nebeneinander nachweisbar. Nach Abb. 1 nimmt UC<sub>2</sub> rd. 30 Mol% ThC<sub>2</sub> auf; das Gitter von UC<sub>2</sub> wird dabei aufgeweitet. Umgekehrt vermag ThC<sub>2</sub> ebenfalls rund 30 Mol% UC<sub>2</sub> zu lösen. Das Dreiphasengleichgewicht UC<sub>2</sub>-Mk—ThC<sub>2</sub>-Mk—(U, Th)C-Mk liegt nahe dem Monocarbide des Urans, so daß auch bei den Dicarbiden mit einer größeren Stabilität des Thoriumcarbids im Vergleich zu Urandicarbid gerechnet werden kann. U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> konnte nur in Proben mit sehr wenig Thorium nachgewiesen werden, sein Existenzbereich konnte nicht eindeutig abgegrenzt werden. Auf Grund seiner Instabilität und aus thermodynamischen Gründen ist mit der im Diagramm gestrichelt gezeichneten Abschnürung zu rechnen.

Während die Urancarbide bei Raumtemp. auch in Pulverform unbegrenzt haltbar sind, unterliegen die Thoriumcarbide einer raschen Oxydation. Noch freies Thorium enthaltende Legierungen werden dabei allerdings ziemlich langsam oxydiert, während Legierungen etwa ab der Zusammensetzung ThC in Pulverform in wenigen Minuten in Oxyd übergehen.

Die stabilen Urancarbidreihen werden durch den Einbau von Thorium gegen den Einfluß der Atmosphäre immer instabiler. Bis zu etwa 30 Mol% ThC in der Monocarbidgeihe und etwa 20 Mol% ThC<sub>2</sub> in der Dicarbidgeihe können die Mischkristalle bei Raumtemp. an Luft noch als stabil angesehen werden, während Mischkristalle mit höheren Thoriumgehalten einer mehr oder minder schnellen Oxydation unterliegen. Für Brutreaktoren, wo Thorium im Überschuß verwendet wird, müßten derartige Carbidsmischkristalle durch Aufbringen von Schutzschichten, vorzugsweise aus Pyrographit, vor dem unmittelbaren Einfluß der Atmosphäre geschützt werden. Zugleich erhofft man durch diese Behandlung den größten Teil der im Reaktor entstehenden Spaltprodukte zurückhalten zu können.

### Thermodynamik

Eine näherungsweise thermodynamische Auswertung des Dreiphasengleichgewichtes U—Th—(U, Th)C-Mk im Hinblick auf die Stabilitätsunterschiede UC—ThC ist in folgender Weise möglich:

Unter Vernachlässigung der gegenseitigen Löslichkeit von Uran und Thorium sowie der geringfügigen Löslichkeit des Kohlenstoffs in beiden Metallen reduziert sich die in einer früheren Arbeit<sup>19</sup> angegebene Gleichung auf die Bedingung:

$$\left( \frac{\partial \Delta G_{B 1-Mk}}{\partial x_{Th (B 1-Mk)}} \right)_{T, p} = G_{Th} - G_U$$

wobei  $G_{Th}$  und  $G_U$  den freien Energieinhalt beider Metalle bei der Gleichgewichtstemperatur angeben. Mit Hilfe der bekannten spezifischen Wärmen erhält man für  $G_{Th}^{1200^\circ K} = -21558 \text{ cal}$ .

Eine analoge Berechnung bei Uran liefert unter Berücksichtigung der beiden allotropen Umwandlungen bei 662°C und 772°C den Wert  $G_U^{1200^\circ K} = -21492 \text{ cal}$ .

Die Differenz beider ist also zu vernachlässigen; damit wird der Differentialquotient auf der linken Seite Null.

Der Fußpunkt des Dreiphasengleichgewichtes liegt im Minimum der freien Energie entlang der festen Lösung (U, Th)C. Über den Verlauf der Aktivitäten der Metalle in der Carbidlösung ist nichts bekannt, doch genügt für eine Abschätzung die Annahme einer idealen bzw. regulären Mischung; für diese wird:

$$\Delta G_{B 1-Mk} = \Delta G_{UC} + x_{Th (B 1-Mk)} (\Delta G_{ThC} - \Delta G_{UC}) + RT [x_{Th (B 1-Mk)} \ln x_{Th (B 1-Mk)} + (1 - x_{Th (B 1-Mk)}) \ln (1 - x_{Th (B 1-Mk)})]$$

Differentiation dieser Gleichung und Umgruppierung ergibt

$$RT \cdot \ln \frac{x_{ThC (B 1-Mk)}}{1 - x_{ThC (B 1-Mk)}} = \Delta G_{UC} - \Delta G_{ThC}$$

Einsetzen der aus dem Dreistoffsystem entnommenen Konzentration sowie einer Gleichgewichtstemperatur von 1000°C liefert

$$\Delta G_{\text{UC}}^{1000^\circ\text{C}} - \Delta G_{\text{ThC}}^{1000^\circ\text{C}} \approx 3500 \text{ cal}$$

welcher Wert mit den für beide Carbide angegebenen Daten gut übereinstimmt.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danken wir für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.