

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

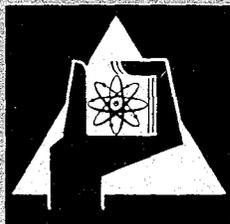
Mai 1970

KFK 809

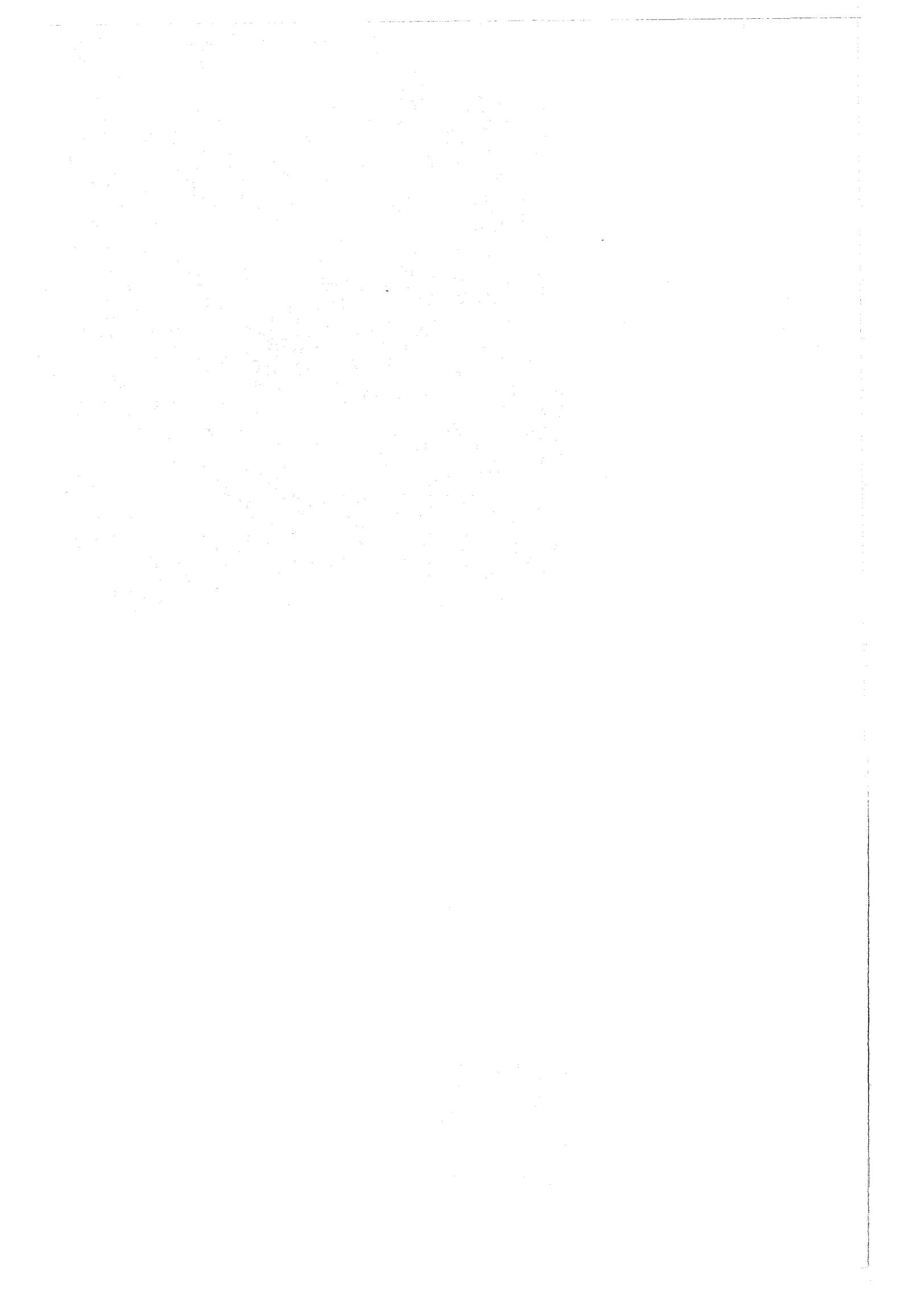
Institut für Material- und Festkörperforschung

Zur Konstitution und Thermodynamik im System  
Uran-Ruthenium-Kohlenstoff

H. Holleck, H. Kleykamp



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE



## ZUR KONSTITUTION UND THERMODYNAMIK IM SYSTEM URAN-RUTHENIUM-KOHLENSTOFF

H. HOLLECK und H. KLEYKAMP

*Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Deutschland*

Eingegangen am 18. Dezember 1969

Das Phasendiagramm des Systems Uran-Ruthenium-Kohlenstoff wurde an Hand von Schmelz- und Sinterproben bei 1300 °C aufgestellt. Der Aufbau des Systems wird durch zwei ternäre Phasen bestimmt: das Komplexkarbid  $U_2RuC_2$  und  $URu_3C_x$  mit einer Kohlenstoffgrenzlöslichkeit von  $x \approx 0,7$ .  $U_2RuC_2$  bildet sich peritektisch und kristallisiert tetragonal mit  $a=3,445-3,455$  Å und  $c=12,563-12,592$  Å. Die freien Bildungsenthalpien der Phasen  $URu_3$  und  $URu_3C_x$  wurden durch galvanische Festkörperketten mit  $CaF_2$  als Festelektrolyt bestimmt. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} {}^t\Delta G^\circ_T \langle URu_3 \rangle &= -53\,800 + 8,4 T \text{ [cal/mol]}, & 1000-1140 \text{ }^\circ\text{K}, \\ {}^t\Delta G^\circ_T \langle URu_3C_x \rangle &= -53\,100 - 7,0 T \text{ [cal/mol]}, & 860-1070 \text{ }^\circ\text{K}. \end{aligned}$$

Die Standardentropie von  $URu_3$  und die freie Bildungsenthalpie von  $U_2RuC_2$  wurden abgeschätzt. Die hohe Stabilität der untersuchten Phase  $URu_3C_x$  erklärt den Ablauf der Reaktion  $UC + 3 Ru = URu_3C_x + (1-x)C$ .

Le diagramme de phase uranium-ruthénium-carbone a été établi à 1300 °C en utilisant des échantillons de différentes compositions, fondus à l'arc et frittés. Le système présente 2 phases solides ternaires, le carbure complexe  $U_2RuC_2$  et  $URu_3C_x$  avec la solubilité maximum du carbone  $x$  égale à 0,7.  $U_2RuC_2$  est formé par la réaction péritectique et a une structure quadratique avec  $a=3,445-3,455$  Å et  $c=12,563-12,592$  Å. Les énergies libres de formation de Gibbs de  $URu_3$  et  $URu_3C_x$  ont été déterminées avec des piles galvaniques utilisant un électrolyte solide à base de  $CaF_2$ .

### 1. Einleitung

Das Uran-Plutonium-Mischkarbid gilt als ausichtsreicher Brennstoff für schnelle Brutreaktoren. In der Mischphase wird vor allem Plutonium gespalten, während der Brutprozess im Natururan stattfindet. Durch die Plutoniumspaltung entstehen Platinmetalle in erheblichen

On a trouvé que:

$$\begin{aligned} {}^t\Delta G^\circ_T \langle URu_3 \rangle &= -53\,800 + 8,4 T \text{ [cal/mole]}, & 1000-1140 \text{ }^\circ\text{K}, \\ {}^t\Delta G^\circ_T \langle URu_3C_x \rangle &= -53\,100 - 7,0 T \text{ [cal/mole]}, & 860-1070 \text{ }^\circ\text{K}. \end{aligned}$$

L'entropie standard de  $URu_3$  et l'énergie libre de formation de Gibbs de  $U_2RuC_2$  a été estimée. La stabilité élevée de la phase étudiée  $URu_3C_x$  confirme la réaction observée par ailleurs:  $UC + 3 Ru = URu_3C_x + (1-x)C$ .

The uranium-ruthenium-carbon phase-diagram was established at 1300 °C using arc-melted and sintered samples of different compositions. The system has two ternary solid phases, the complex carbide  $U_2RuC_2$  and  $URu_3C_x$  with a maximum carbon solubility of  $x \approx 0.7$ .  $U_2RuC_2$  is formed peritectically and crystallizes in a tetragonal structure with  $a=3.445-3.455$  Å and  $c=12.563-12.592$  Å. The Gibbs free energies of formation of  $URu_3$  and  $URu_3C_x$  were determined with galvanic cells using a solid  $CaF_2$  electrolyte. It is found that

$$\begin{aligned} {}^t\Delta G^\circ_T \langle URu_3 \rangle &= -53\,800 + 8,4 T \text{ [cal/mole]}, & 1000-1140 \text{ }^\circ\text{K}, \\ {}^t\Delta G^\circ_T \langle URu_3C_x \rangle &= -53\,100 - 7,0 T \text{ [cal/mole]}, & 860-1070 \text{ }^\circ\text{K}. \end{aligned}$$

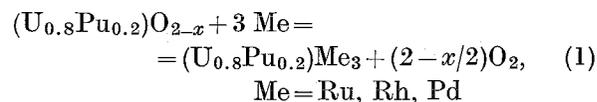
The standard entropy of  $URu_3$  and the Gibbs free energy of formation of  $U_2RuC_2$  were estimated. The high stability of the investigated phase  $URu_3C_x$  confirms the elsewhere observed reaction  $UC + 3 Ru = URu_3C_x + (1-x)C$ .

Mengen als Spaltprodukte. Ruthenium macht hierbei den Hauptanteil aus. Nach einem Abbrand von 10% sind etwa 4% der vorhandenen metallischen Atome Platinmetalle. Diese Tatsache veranschaulicht die Bedeutung, welche einer Charakterisierung des Verhaltens dieser Spaltprodukte im Brennelement zukommt.

Bei der Untersuchung eines Spaltprodukteinschlusses in einer bestrahlten (U, Pu)O<sub>2</sub>-Probe gelang es, neben einer Mo, Te, Ru, Rh und Pd enthaltenden Phase eine Verbindung zu identifizieren, die Spaltstoff mit 25,4 Gew. % U, 13,5 Gew. % Pu sowie 38,4 Gew. % Pd, 11,9 Gew. % Rh und 2,5 Gew. % Ru enthielt<sup>1)</sup>. Das Röntgenbeugungsdiagramm dieses herauspräparierten Bestandteiles zeigte das Linienmuster einer kubisch flächenzentrierten Phase mit einer Gitterkonstante von  $a = 4,127 \text{ \AA}$ . In den Systemen Aktinid-Platinmetall treten als charakteristische Verbindungen die Laves-Phasen der Zusammensetzung UMe<sub>2</sub> bzw. PuMe<sub>2</sub> und die dicht gepackten Ordnungsphasen der Zusammensetzung UMe<sub>3</sub> bzw. PuMe<sub>3</sub> auf. Die letzteren Verbindungen kristallisieren hexagonal (TiNi<sub>3</sub>- bzw. MgCd<sub>3</sub>-Typ) und kubisch (Cu<sub>3</sub>Au-Typ). Die Gitterparameter der kubisch flächenzentrierten Phasen sind:  $a = 3,988 \text{ \AA}$  (URu<sub>3</sub>);  $a = 3,991 \text{ \AA}$  (URh<sub>3</sub>);  $a = 4,063 \text{ \AA}$  (UPd<sub>3</sub>);  $a = 4,040 \text{ \AA}$  (PuRh<sub>3</sub>);  $a = 4,077\text{--}4,119 \text{ \AA}$  (PuPd<sub>3</sub>).

Konzentration und Gitterparameter der aus dem Spaltprodukteinschluss herauspräparierten Phasen legen nahe, dass es sich um eine solche kubisch flächenzentrierte Ordnungsphase handelt. Vorläufige Untersuchungen in Karbidsystemen lassen darauf schliessen, dass diese Verbindungen äusserst stabil sind. Trotzdem überrascht das Auftreten dieser metallischen Phase, durch deren Bildung Uran und Plutonium aus ihrem Oxid freigesetzt werden.

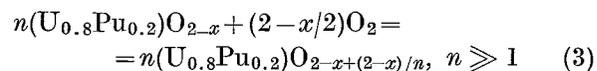
Betrachtet man die Reaktion



mit

$$\begin{aligned} r\Delta G_1 = {}^t\Delta G^\circ\langle(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})\text{Me}_3\rangle - \\ - {}^t\Delta G^\circ\langle(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})\text{O}_{2-x}\rangle, \quad (2) \end{aligned}$$

sowie die Folgereaktion



mit

$$r\Delta G_2 \approx \Delta \bar{G}_{\text{O}_2}, \quad (4)$$

so folgt, dass die freie Enthalpie

$$\begin{aligned} r\Delta G_3 = {}^t\Delta G^\circ\langle(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})\text{Me}_3\rangle - \\ - {}^t\Delta G^\circ\langle(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})\text{O}_{2-x}\rangle + \Delta \bar{G}_{\text{O}_2} \quad (5) \end{aligned}$$

der Gesamtreaktion [(1) und (3)] negativ werden muss, damit diese metallische Ordnungsphase gebildet werden kann. Bei 2000 °K und  $x = 0,06$  ist  ${}^t\Delta G^\circ\langle(\text{U, Pu})\text{O}_{1,94}\rangle \approx -170 \text{ kcal}$  und  $\Delta \bar{G}_{\text{O}_2} \approx -125 \text{ kcal}^2)$ , d.h.  ${}^t\Delta G^\circ\langle(\text{U, Pu})\text{Me}_3\rangle$  müsste negativer als  $-45 \text{ kcal}$  sein.

Infolge der geringen Stabilität der Karbide läuft die Reaktion



mit

$${}^t\Delta G^\circ_{1500}\langle 3 \text{ UC} \rangle = -77 \text{ kcal}^3) \quad (7)$$

und

$${}^t\Delta G^\circ_{1500}\langle \text{U}_2\text{C}_3 \rangle = -52 \text{ kcal}^3) \quad (8)$$

schon ab, wenn die sich bildende metallische Phase UMe<sub>3</sub> stabiler als  $-25 \text{ kcal}$  ist. Als Folge dieser Reaktion könnte sich eine zusätzliche Gefahr der Aufkarburierung des Brennstoffes ergeben.

Bisher ist nur eine binäre Uran- bzw. Plutonium-Platinmetall-Phase thermochemisch untersucht worden. Campbell et al.<sup>4)</sup> fanden mittels EMK-Messungen für die freie Bildungsenthalpie der Laves-Phase PuRu<sub>2</sub> zwischen 935 und 1069 °K:

$${}^t\Delta G^\circ_T = -26,8 + 0,0069 T \text{ kcal/mol.} \quad (9)$$

Nachstehende Untersuchungen sollen Aufschluss über den Aufbau des Dreistoffsystems U-Ru-C geben und Aussagen über die Stabilität der auftretenden Phasen liefern.

## 2. Bisherige Arbeiten

Das Randsystem Uran-Kohlenstoff ist im Hinblick auf seine Bedeutung oftmals untersucht worden, vgl. <sup>5)</sup>. Bei den Temperaturen unserer Untersuchung ( $T < 1500 \text{ °C}$ ) sind nur das Monokarbid UC und das Sesquikarbid U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> stabil. UC besitzt bei 1300 °C einen begrenzten homogenen Bereich zur kohlenstoffarmen Seite.

Das binäre System Uran-Ruthenium ist in Abb. 1 dargestellt <sup>6)</sup>. Die Verbindungen U<sub>2</sub>Ru, URu, U<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub> und U<sub>3</sub>Ru<sub>5</sub> sind hinsichtlich ihrer

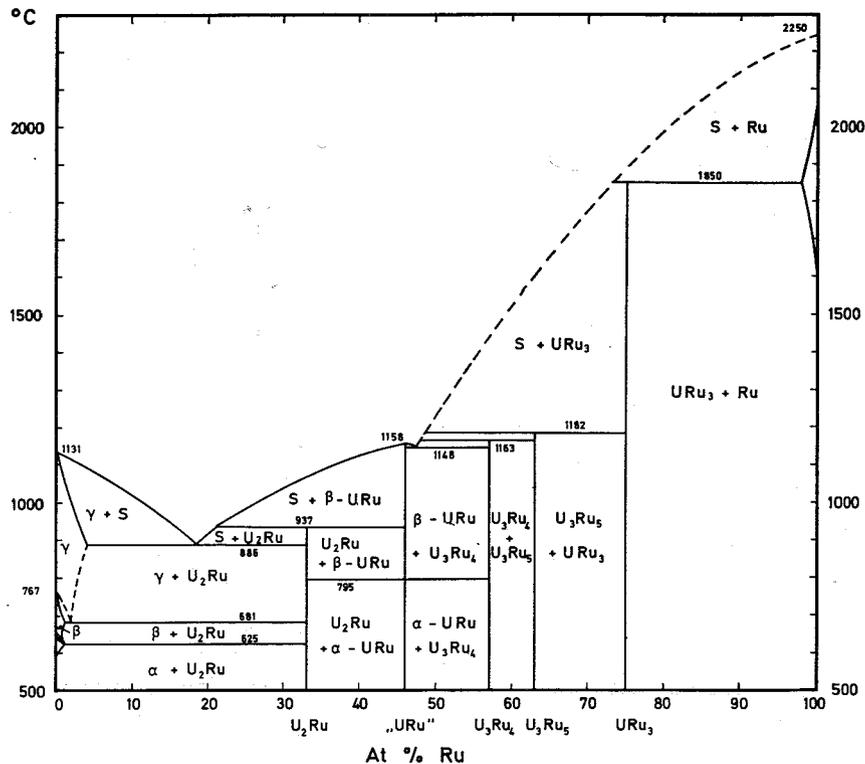


Abb. 1. Phasendiagramm des Systems Uran-Ruthenium.

Struktur noch nicht geklärt.  $URu_3$  (AuCu<sub>3</sub>-Typ,  $a = 3,889 \text{ \AA}$ ) ist die einzige intermetallische Phase, deren Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur oberhalb  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  liegt. Ruthenium zeigt weder eine nennenswerte Kohlenstofflöslichkeit noch bildet es ein Karbid im festen Zustand <sup>7)</sup>.

Über vorläufige Untersuchungen in den Dreistoffsystemen Uran-Platinmetall-Kohlenstoff berichteten wir kürzlich. Das Auftreten ternärer Verbindungen  $U_2MeC_2$  wurde dort beschrieben <sup>8, 9)</sup>. Die Phasen wurden kürzlich von Haines und Potter bestätigt <sup>10)</sup>.

### 3. Untersuchungen zum Aufbau des Systems U-Ru-C

#### 3.1. EXPERIMENTELLES

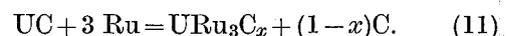
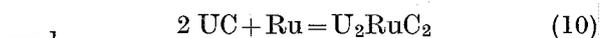
Ausgangssubstanzen waren: UC (Fa. Nukem, Wolfgang b. Hanau) mit 400 ppm O<sub>2</sub>, 4,77% C, <10 ppm N<sub>2</sub>; Uranspäne (Fa. Nukem) mit 120 ppm O<sub>2</sub>, 120 ppm N<sub>2</sub>, 53 ppm C; Ruthenium (Fa. Schuchardt, München) 99,95%; Kohlenstoff (Flammenruss 101, Fa. Degussa).

Proben 20 verschiedener Zusammensetzungen wurden aus den Komponenten kalt gepresst und entweder im Lichtbogen erschmolzen und anschliessend zwischen 1300 und 1500 °C im Hochvakuum homogenisiert oder nur im Hochvakuum einer Homogenisierungsglühung ausgesetzt.

Die Proben wurden röntgenographisch (Guinier und Debye-Aufnahmen), metallographisch und z.T. mikroanalytisch untersucht. Die Gitterkonstanten wurden mit NaCl als Eichsubstanz aus Guinier-Aufnahmen bestimmt.

#### 3.2. ERGEBNISSE

Eine Auswertung von Probenreihen, welche 90 Stunden bei  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  im Hochvakuum homogenisiert wurden, ergab eine Phasenfeldaufteilung gemäss Abb. 2. Folgende Reaktionen bestimmen den Aufbau des Systems:



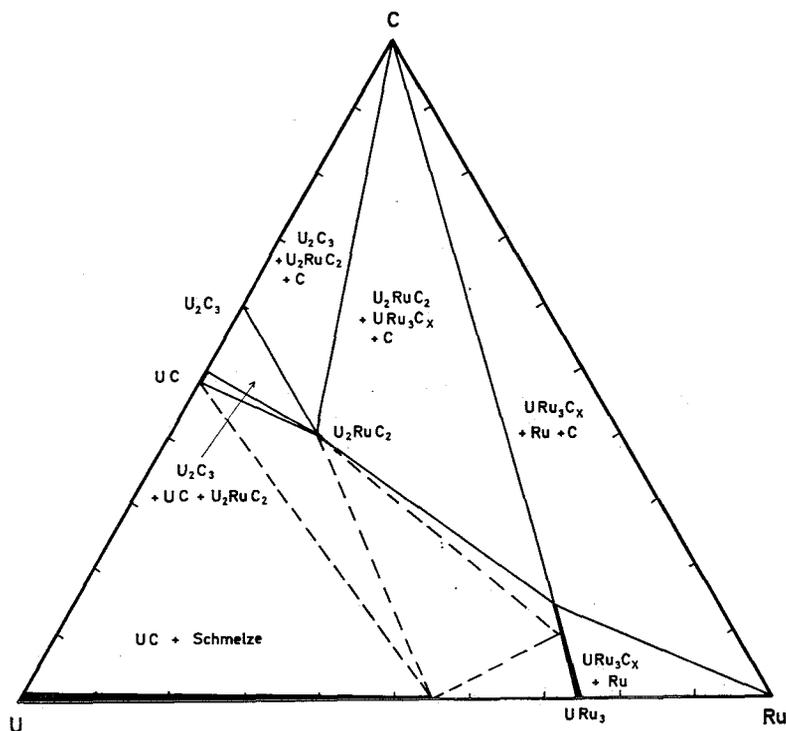


Abb. 2. Schnitt bei 1300 °C im Phasendiagramm des Dreistoffsystems Uran-Ruthenium-Kohlenstoff.

Als ternäre Phasen existieren also das Komplexkarbid  $U_2RuC_2$  sowie die aus der binären Verbindung  $URu_3$  durch Kohlenstoffeinbau entstandene Phase  $URu_3C_x$ . Das Röntgenogramm des ternären Komplexkarbides (Auswertung in Tab. 1) liess sich tetragonal raumzentriert indizieren. Bei 1300 °C ergaben sich Gitterkonstanten von  $a = 3,445\text{--}3,455 \text{ \AA}$  und  $c = 12,563\text{--}12,592 \text{ \AA}$ . Die etwas unterschiedlichen Parameter von  $U_2RuC_2$  in verschiedenen Proben lassen auf einen geringen Homogenitätsbereich schliessen. Bei höheren Temperaturen wurde ein noch geringerer Gitterparameter ( $c = 12,52 \text{ \AA}$ ) beobachtet<sup>8)</sup>. Eine Abschätzung der Dichte führt auf zwei Formeleinheiten  $U_2RuC_2$  pro Elementarzelle. Das Schlibfbild einer Schmelzprobe von  $U_2RuC_2$  (Abb. 3) zeigt die Bildung dieser Phase mit primär ausgeschiedenem  $UC_x$  (dunkel), peritektisch gebildetem  $U_2RuC_2$  (grau) und  $URu_3$  (hell). Nach einer Homogenisierungsglühung dieser Probe entsteht das einphasige Gefüge der ternären Phase (Abb. 4, dunkel=Poren).

TABELLE I

Auswertung einer Guinieraufnahme des Komplexkarbides  $U_2RuC_2$  (Cu  $K\alpha$ -Strahlung)

$hkl$	$\sin^2 \vartheta \times 10^3$ gefunden	$\sin^2 \vartheta \times 10^3$ berechnet	rel. gesch. Intensität
101	53.5	53.6	3
004	60.2	60.1	2
103	83.8	83.7	10
110	99.6	99.8	8
006	135.5	135.2	2
105	143.4	143.7	1
114	160.3	159.9	3
200	200.1	199.6	4
107	233.2	233.9	2
116	235.0	235.0	2
008	240.6	240.3	> 1
211	253.0	253.3	1
204	259.5	259.7	1
213	283.2	283.3	6
206	335.2	334.8	2
118	339.7	340.1	2

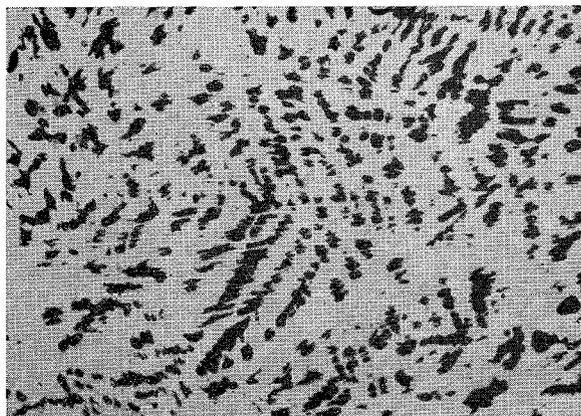


Abb. 3. Schliffbild einer Schmelzprobe der Zusammensetzung 40 U/20 Ru/40 C (At. %), geätzt. Röntgenbefund: UC (dunkel) +  $U_2RuC_2$  (grau) +  $URu_3$  (hell).  $\times 350$

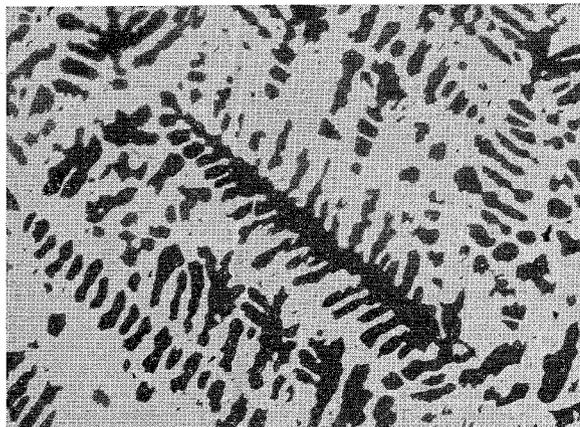


Abb. 5. Schliffbild einer bei 1700 °C homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung 40 U/10 Ru/50 C (At. %), geätzt. Röntgenbefund:  $U_2C_3$  (dunkel) + UC (helle Ausscheidungen) +  $U_2RuC_2$  (hell).  $\times 350$

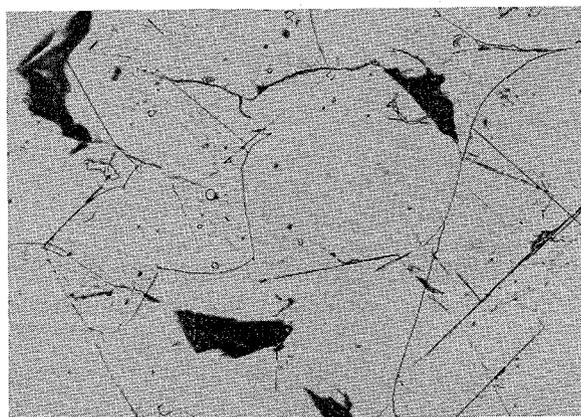


Abb. 4. Schliffbild einer bei 1300 °C homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung 40 U/20 Ru/40 C (At. %), geätzt. Röntgenbefund:  $U_2RuC_2$ .  $\times 350$

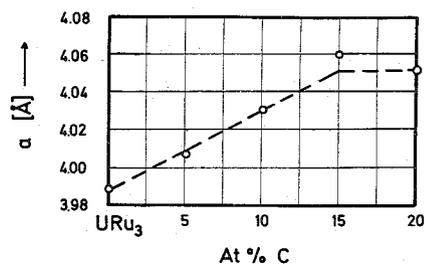


Abb. 6. Gitterparameter der Phase  $URu_3C_x$  in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt.

Das Komplexkarbid steht mit UC,  $U_2C_3$  (Abb. 5, dunkel= $U_2C_3$ ), Kohlenstoff und  $URu_3C_x$  im Gleichgewicht. In der kubisch flächenzentrierten Ordnungsphase  $URu_3$  können die oktaedrischen Lücken bei 1300 °C bis zu einer Zusammensetzung von etwa  $URu_3C_{0.7}$  aufgefüllt werden. Der Gitterparameter von  $URu_3$  wächst durch diesen Kohlenstoffeinbau von  $a = 3,988 \text{ \AA}$  auf  $a = 4,051 \text{ \AA}$  an. Abb. 6 zeigt den Gitterparameterverlauf von  $URu_3C_x$  in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt. Die Probe mit 10 At. % C zeigt ein einphasiges Gefüge, während jene mit 20 At. % C (Abb. 7) Kohlenstoffausscheidungen an den Korngrenzen auf-

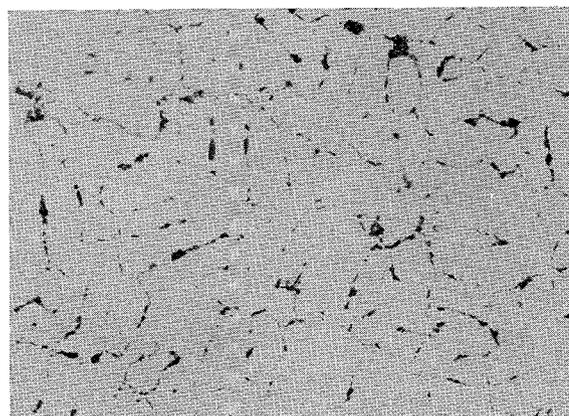


Abb. 7. Schliffbild einer bei 1300 °C homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung 20 U/60 Ru/20 C (At. %), geätzt. Röntgenbefund:  $URu_3C_x$ .  $\times 350$

weist. Der relativ hohe Gitterparameter von  $a=4,061 \text{ \AA}$  in der Probe mit 15 At. % C wurde für andere Zusammensetzungen bei  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  nicht mehr beobachtet. Er ist möglicherweise einer noch nicht vollständig im Gleichgewicht befindlichen Probe zuzuordnen. Eine Mikrosondenanalyse ergab für die Kohlenstoffkonzentration in der Ordnungsphase des Dreiphasenfeldes  $\text{U}_2\text{RuC}_2 + \text{URu}_3\text{C}_x + \text{C}$  (Abb. 8, grau =  $\text{U}_2\text{RuC}_2$ , hell =  $\text{URu}_3\text{C}_x$ ) einen Wert von etwa 2 Gew. % C. Diese Befunde lassen uns auf eine Löslichkeit von etwa 15 At. % C in  $\text{URu}_3$  bei  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  schließen.

Eine nennenswerte Rutheniumlöslichkeit in den Randphasen UC und  $\text{U}_2\text{C}_3$  konnte nicht festgestellt werden.



Abb. 8. Schliffbild einer bei  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung 25 U/30 Ru/45 C (At. %), geätzt. Röntgenbefund:  $\text{U}_2\text{RuC}_2$  (grau) +  $\text{URu}_3\text{C}_x$  (hell).  $\times 350$

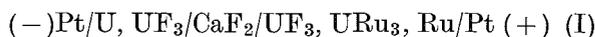
#### 4. Thermodynamische Untersuchungen

Die freien Bildungsenthalpien der Phasen  $\text{URu}_3$  und  $\text{URu}_3\text{C}_x$  wurden durch Messung elektromotorischer Kräfte (EMK) von galvanischen Festkörperketten gewonnen. Die Stabilität der Verbindung  $\text{U}_2\text{RuC}_2$  wurde aus dem Phasendiagramm U-Ru-C (Abb. 2) abgeschätzt.

##### 4.1. GRUNDLAGEN

Im Phasendiagramm Uran-Ruthenium (Abb. 1) steht die rutheniumreichste Verbindung  $\text{URu}_3$  mit Ruthenium im Gleichgewicht<sup>6)</sup>. Es

lässt sich daher folgende Bildungskette zweiter Art mit festem Calciumfluorid als Elektrolyt zur Bestimmung der freien Bildungsenthalpien von  $\text{URu}_3$  aufbauen:



Im Gleichgewicht gilt auf der linken Seite der Kette (I):

$$\mu^\circ_{\text{U}} + 3\mu'_{\text{F}} = \mu^\circ_{\text{UF}_3}, \quad (12)$$

auf der rechten Seite gilt:

$$\mu''_{\text{U}} + 3\mu''_{\text{F}} = \mu^\circ_{\text{UF}_3}, \quad (13)$$

$$\mu''_{\text{U}} + 3\mu^\circ_{\text{Ru}} = \mu^\circ_{\text{URu}_3}. \quad (14)$$

Dabei ist  $\mu^\circ$  das chemische Potential im Standardzustand,  $\mu'$  und  $\mu''$  die chemischen Potentiale in einem beliebigen Zustand auf der linken bzw. rechten Seite der Kette (I). Aus (12), (13) und (14) folgt:

$$3(\mu'_{\text{F}} - \mu''_{\text{F}}) = \mu^\circ_{\text{UF}_3} - \mu^\circ_{\text{U}} - \mu^\circ_{\text{UF}_3} + \mu^\circ_{\text{URu}_3} - 3\mu^\circ_{\text{Ru}}, \quad (15)$$

$$3(\mu'_{\text{F}} - \mu''_{\text{F}}) = {}^t\Delta G^\circ\langle\text{URu}_3\rangle. \quad (16)$$

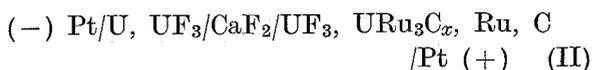
Da weiterhin gilt [11]:

$$\mu''_{\text{F}} - \mu'_{\text{F}} = FE \quad (17)$$

( $F$  Faradaysche Konstante,  $E$  elektromotorische Kraft), ergibt sich mit (16):

$${}^t\Delta G^\circ\langle\text{URu}_3\rangle = -3FE. \quad (18)$$

Diese in der Literatur beschriebene Methode zur Bestimmung freier Bildungsenthalpien binärer Verbindungen [z.B. 11, 12] lässt sich auf ternäre Verbindungen übertragen. Im isothermen Schnitt ( $T=1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) des Phasendiagramms Uran-Ruthenium-Kohlenstoff (Abb. 2) stehen  $\text{URu}_3\text{C}_x$ , Ruthenium und Kohlenstoff im Gleichgewicht, so dass folgende Bildungskette zur Bestimmung der freien Bildungsenthalpie von  $\text{URu}_3\text{C}_x$  aufgebaut werden kann:



Im Gleichgewicht gilt auf der linken Seite der Kette (II) wieder Gl. (12), auf der rechten

Seite gilt Gl. (13) und:

$$\mu''_{\text{U}} + 3 \mu^{\circ}_{\text{Ru}} + x \mu^{\circ}_{\text{C}} = \mu^{\circ}_{\text{URu}_3\text{C}_x} \quad (19)$$

Aus (12), (13) und (19) folgt:

$$3 (\mu'_{\text{F}} - \mu''_{\text{F}}) = \mu^{\circ}_{\text{UF}_3} - \mu^{\circ}_{\text{U}} - \mu^{\circ}_{\text{UF}_3} + \mu^{\circ}_{\text{URu}_3\text{C}_x} - 3 \mu^{\circ}_{\text{Ru}} - x \mu^{\circ}_{\text{C}}, \quad (20)$$

$$3 (\mu'_{\text{F}} - \mu''_{\text{F}}) = {}^f\Delta G^{\circ} \langle \text{URu}_3\text{C}_x \rangle. \quad (21)$$

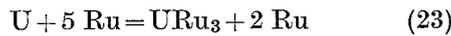
Mit Gl. (17) ergibt sich:

$${}^f\Delta G^{\circ} \langle \text{URu}_3\text{C}_x \rangle = -3FE. \quad (22)$$

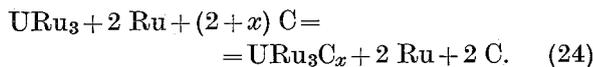
In beiden Ketten ist die EMK der freien Bildungsenthalpie direkt proportional.

#### 4.2. EXPERIMENTELLES

Das Zweiphasengleichgewicht URu<sub>3</sub>-Ru wurde durch Festkörperreaktion bei 1500 °C im Hochvakuum (18 Std.) nach der Gleichung



hergestellt. Die Bildung des Dreiphasengleichgewichts URu<sub>3</sub>C<sub>x</sub>-Ru-C erfolgte unter denselben Bedingungen nach der Gleichung



Die röntgenographische Auswertung ergab ein URu<sub>3</sub>C<sub>x</sub> mit einer Gitterkonstante  $a = 4,052 \text{ \AA}$ , das der Zusammensetzung von ungefähr URu<sub>3</sub>C<sub>0,7</sub> (ca. 15 At. % C) entspricht.

Die Elektroden wurden durch Verpressen von UF<sub>3</sub> entweder mit gleichen Gewichtsteilen Uran-Schnitzeln oder mit den pulverisierten Gemischen URu<sub>3</sub> + 2 Ru oder URu<sub>3</sub>C<sub>x</sub> + 2 Ru + 2 C hergestellt. Als Elektrolyt wurden CaF<sub>2</sub>-Einkristalle verwendet (Gulton Industries, Brighton, England). Die Kette war in Form von drei aufeinander gepressten Tabletten angeordnet. Der Aufbau der Apparatur und die Versuchsdurchführung wurden an anderer Stelle beschrieben<sup>11, 13</sup>). Die EMK-Messungen wurden zwischen 590 und 870 °C ausgeführt. Das Gleichgewicht stellte sich nach mehreren Stunden ein.

Das aus Urankarbid, Kohlenstoff und Ruthenium bei 1500 °C gebildete URu<sub>3</sub>C<sub>x</sub> enthielt stets geringe Mengen der ternären Ver-

bindung U<sub>2</sub>RuC<sub>2</sub> und war darüberhinaus für EMK-Messungen wegen mangelhafter Einstellung des Gleichgewichts nicht geeignet.

#### 4.3. ERGEBNISSE

Die Messergebnisse sind in Abb. 9 dargestellt. Für die freie Bildungsenthalpie von URu<sub>3</sub> und URu<sub>3</sub>C<sub>x</sub> ergibt sich mit (18) und (22):

$${}^f\Delta G^{\circ}_T \langle \text{URu}_3 \rangle = -53800 + 8,4T \pm 1000 \text{ [cal/mol]}, \quad 1000\text{--}1140 \text{ °K}, \quad (25)$$

$${}^f\Delta G^{\circ}_T \langle \text{URu}_3\text{C}_x \rangle = -53100 - 7,0T \pm 1000 \text{ [cal/mol]}, \quad 860\text{--}1070 \text{ °K}. \quad (26)$$

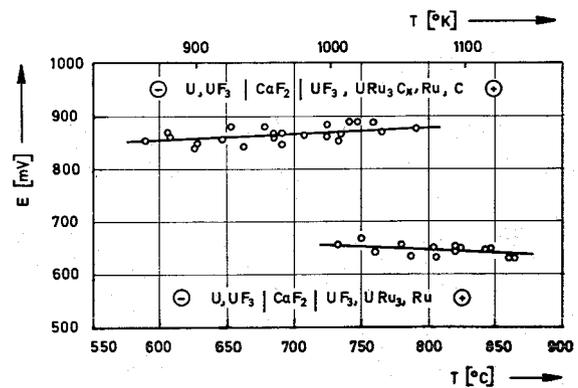


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der elektromotorischen Kraft der Ketten (I) und (II).

Die Werte der thermodynamischen Funktionen bei 1000 °K lauten:

$${}^f\Delta H^{\circ}_{1000} \langle \text{URu}_3 \rangle = -53,8 \pm 5,0 \text{ kcal/mol}, \quad (27)$$

$${}^f\Delta S^{\circ}_{1000} \langle \text{URu}_3 \rangle = -8,4 \pm 4,0 \text{ cal/grd} \cdot \text{mol}, \quad (28)$$

$${}^f\Delta G^{\circ}_{1000} \langle \text{URu}_3 \rangle = -45,5 \pm 1,0 \text{ kcal/mol}, \quad (29)$$

$${}^f\Delta H^{\circ}_{1000} \langle \text{URu}_3\text{C}_x \rangle = -53,1 \pm 3,0 \text{ kcal/mol}, \quad (30)$$

$${}^f\Delta S^{\circ}_{1000} \langle \text{URu}_3\text{C}_x \rangle = +7,0 \pm 2,0 \text{ cal/grd} \cdot \text{mol}, \quad (31)$$

$${}^f\Delta G^{\circ}_{1000} \langle \text{URu}_3\text{C}_x \rangle = -60,1 \pm 1,0 \text{ kcal/mol}. \quad (32)$$

Die freie Bildungsenthalpie der ternären Verbindung U<sub>2</sub>RuC<sub>2</sub> kann aus dem Phasendiagramm U-Ru-C (Abb. 2) abgeschätzt werden:

Mit den Reaktionsgleichungen



ergibt sich eine Ungleichung für die freie Bildungsenthalpie von  $U_2RuC_2$ :

$$2^f \Delta G^\circ \langle URu_3C_x \rangle < {}^f \Delta G^\circ \langle U_2RuC_2 \rangle < \frac{5}{6} {}^f \Delta G^\circ \langle U_2C_3 \rangle + \frac{1}{3} {}^f \Delta G^\circ \langle URu_3C_x \rangle. \quad (35)$$

Mit

$${}^f \Delta G^\circ_{1000} \langle U_2C_3 \rangle = -51 \text{ kcal/mol}^3) \quad (36)$$

und der gemessenen freien Bildungsenthalpie von  $URu_3C_x$  ergibt sich

$$-120 \text{ kcal/mol} < {}^f \Delta G^\circ_{1000} \langle U_2RuC_2 \rangle < -63 \text{ kcal/mol}. \quad (37)$$

## 5. Diskussion

In den Systemen Uran-Übergangsmetall-Kohlenstoff (U-M-C) bilden die Übergangsmetalle der 4. und 5. Gruppe stabilere Karbide als UC, diese stehen deshalb mit Uran im Gleichgewicht (z.B. U-Zr-C, U-Nb-C). Die Übergangsmetalle der 6. (und 7.) Gruppe bilden instabilere Karbide, so dass UC mit den entsprechenden Metallen im Gleichgewicht steht. Die Übergangsmetalle der 8. Gruppe bilden mit Uran stabile intermetallische Verbindungen. Uranmonokarbid reagiert mit den Metallen unter Bildung dieser metallischen Phasen [Ausnahme U-Fe-C, vgl. auch <sup>14</sup>]. Die ternäre Verbindung  $U_2RuC_2$  gehört neben den orthorhombischen Komplexkarbiden  $UMC_2$  der Metalle der 6. und 7. Gruppe sowie den tetragonalen Komplexkarbiden  $UMC_2$  der Eisenmetalle Fe, Co, Ni zu einer weiteren Gruppe von uranhaltigen Komplexkarbiden der Formel  $U_2MC_2$ , die mit den Platinmetallen gebildet werden.

Uran und die Platinmetalle bilden die schon erwähnten intermetallischen Phasen. Die stabilsten sind offensichtlich die Lavesphasen  $UMe_2$  und besonders die Ordnungsphasen  $UMe_3$  ( $Cu_3Au$ -Typ,  $TiNi_3$ -Typ,  $MgCd_3$ -Typ).

Die Anwendung der Engel-Brewer Theorie [vgl. etwa <sup>15, 16</sup>] führt zu der Voraussage, dass diejenigen Phasen, die aus den Übergangsmetallen der III A- bis V A-Gruppe mit den Elementen der 8. Gruppe gebildet werden, eine ungewöhnliche Stabilität aufweisen, die mit der Zahl der an der Bindung teilnehmenden Elektronen steigt. Eine qualitative Bestätigung der

Stabilität dieser intermetallischen Phasen erfolgte durch die Reaktion von ZrC mit Rh, Pd, Os, Ir und Pt <sup>15, 17</sup>) sowie von UC mit Rh, Pd, Ir, Pt und Au <sup>8, 18</sup>). In allen Fällen bildeten sich die Phasen  $ZrMe_3$  bzw.  $UMe_3$ , deren freie Bildungsenthalpien demnach grössere Beträge als die der entsprechenden Karbide aufweisen. Quantitative Ergebnisse liegen bisher nicht vor. Für die freie Bildungsenthalpie der Phase  $ZrPt_3$  sind jedoch aus vorläufigen EMK-Messungen Werte von ungefähr  $-80 \text{ kcal/mol}$  aus Ergebnissen des  $H_2$ - $H_2O$ -Gleichgewichts  $-100 \text{ kcal/mol}$  angegeben worden <sup>17</sup>). Die grosse Stabilität von  $URu_3$  mit  ${}^f \Delta G^\circ_{1000} = -45,5 \text{ kcal/mol}$  ist in diesem Rahmen zu sehen. Die negative Bildungsentropie  ${}^f \Delta S^\circ_{1000} = -8,4 \text{ cal/grd} \cdot \text{mol}$  ist auffällig. Nach Rand und Kubaschewski <sup>19</sup>) ist die Bildungsentropie für eine grosse Zahl von Verbindungen, die aus festen Elementen gebildet werden, näherungsweise Null. Die Bildungsentropien sind jedoch für die intermetallischen Uran-Verbindungen, für die Messungen vorliegen, wesentlich kleiner als Null. Johnson <sup>20</sup>) hat eine empirische Formel aufgestellt, nach der für die Reaktion

$$\langle U \rangle + n \langle Me \rangle = \langle UMe_n \rangle \quad (38)$$

bei  $700 \text{ }^\circ\text{K}$  gilt ( ${}^m \Delta H$  = Schmelzenthalpie des Metalls Me):

$${}^f \Delta S^\circ_{700} \langle UMe_n \rangle = 8,10 (n+1) + 0,246 (S^\circ_{700} \langle U \rangle + n S^\circ_{700} \langle Me \rangle) + n ({}^m \Delta H \langle Me \rangle / T_m). \quad (39)$$

Für  $URu_3$  ergibt sich mit den thermodynamischen Daten für Uran und Ruthenium <sup>21</sup>):

$${}^f \Delta S^\circ_{700} \langle URu_3 \rangle = -12,2 \text{ cal/grd} \cdot \text{mol}. \quad (40)$$

Die Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert  $-8,4 \pm 4,0 \text{ cal/grd} \cdot \text{mol}$  ist befriedigend. Unter der Voraussetzung einer temperaturunabhängigen Bildungsentropie ergibt sich für die Standardentropie von  $URu_3$ :

$$S^\circ_{298} \langle URu_3 \rangle = {}^f \Delta S^\circ_{700} \langle URu_3 \rangle + S^\circ_{298} \langle U \rangle + 3 S^\circ_{298} \langle Ru \rangle = 24,3 \pm 4,0 \text{ cal/grd} \cdot \text{mol}. \quad (41)$$

Bemerkenswert ist die starke Stabilitäts-

steigerung durch Lösung von Kohlenstoff in  $URu_3$ . Die Reaktionsenthalpie bei der Bildung von  $URu_3C_x$  ist hingegen nicht wesentlich von Null verschieden. Die Deutung des hohen Betrages der freien Bildungsenthalpie der kohlenstoff-stabilisierten Phase  $URu_3C_x$  muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Eine ähnliche Auffüllung von Lückenpositionen durch Metalloidatome kann für den Ablauf mancher Reaktion verantwortlich sein, auf welche aus thermodynamischen Daten rein binärer Phasen nicht geschlossen werden kann (z.B. Reaktionen von Oxiden mit Platinmetallen)\*.

Die Untersuchungen an diesen Phasen werden fortgeführt. Darüber hinaus sind thermodynamische Messungen an den uranhaltigen Komplexkarbiden aufgenommen worden.

Zur Frage des Verhaltens des Spaltproduktes Ruthenium in einem karbidischen Brennelement kann man folgende Annahmen machen: Wenn eine ternäre Verbindung  $(U_{0.8}Pu_{0.2})_2 RuC_2$  existiert, so wird diese Phase in Ausscheidungen auftreten. Möglicherweise tritt eine Uran- oder Plutonium-Abreicherung in dieser Phase, verbunden mit einer Uran- oder Plutonium-Abreicherung in der angrenzenden Monokarbidphase auf. In Zonen, deren Temperatur oberhalb der peritektischen Zerfallstemperatur ( $\approx 1700^\circ C$ ) liegt, wird sich eine Phase  $(U, Pu)Ru_3C_x$  bilden. Der Einfluss dieser Reaktion auf die Verschiebung des Verhältnisses Metall zu Metalloid im Brennstoff, hängt von der Kohlenstofflöslichkeit in dieser Ordnungsphase ab. Weitere Aussagen über das Verhalten der Platinmetalle – insbesondere Ruthenium – in einem hochabgebrannten Brennelement, sollen den Befunden an einem solchen Material selbst vorbehalten bleiben.

\* Der Gitterparameter der Ordnungsphase, die in einem oxidischen Brennstoff nachgewiesen werden konnte, liegt mit  $4,127 \text{ \AA}$  oberhalb der Werte der binären Phasen  $UMe_3$  bzw.  $PuMe_3$  (vgl. Einleitung). Ein Sauerstoffeinbau in Lückenpositionen liegt deshalb möglicherweise auch hier vor.

### Danksagung

Herrn Dr. B. Kanellakopoulos, Institut für Heisse Chemie, danken wir für die Herstellung des Urantrifluorids, Fräulein G. Knittel, Fräulein I. Unglaub, Herrn H. Fischer für die Mithilfe bei den Experimenten.

### Literatur

- 1) J. I. Bramman, R. M. Sharpe, D. Thom und G. Yates, *J. Nucl. Mat.* **25** (1968) 201
- 2) M. H. Rand und T. L. Markin, *Thermod. Nucl. Mat., Proc. Symp.* (Wien, 1967) S. 637
- 3) C. E. Holley und E. K. Storms, *Thermod. Nucl. Mat., Proc. Symp.* (Wien, 1967) S. 397
- 4) G. M. Campbell, L. J. Mullins und J. A. Leary, *Thermod. Nucl. Mat., Proc. Symp.* (Wien, 1967) S. 75
- 5) E. K. Storms, *The refractory carbides* (New York, London, 1967)
- 6) J. I. Park, *J. Res. Natl. Bur. Std.* **72 A** (1968) 1
- 7) B. Jeantet und A. G. Knapton, *Planseeber. Pulvermet.* **12** (1964) 12
- 8) H. Holleck, *J. Nucl. Mat.* **28** (1968) 339
- 9) H. Holleck, Vortrag, Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde (Berlin, Mai 1969) AED-Conf. 1969-153-001
- 10) H. R. Haines und P. E. Potter, *Nature* **221** (1969) 1238
- 11) H. Kleykamp, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **73** (1969) 354
- 12) J. J. Egan, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 978
- 13) H. Schmalzried, *Z. Physik. Chem. NF* **25** (1960) 178
- 14) H. Holleck und H. Kleykamp, *J. Nucl. Mat.* **32** (1969) 1
- 15) L. Brewer, *Acta Met.* **15** (1967) 553
- 16) W. Hume-Rothery, *Progr. Mater. Sci.* **13** (1967) 229
- 17) P. R. Wengert, UCRL-18727 (1969)
- 18) N. H. Krikorian, T. C. Wallace, M. C. Krupka und C. L. Radosevich, *J. Nucl. Mat.* **21** (1967) 236
- 19) N. H. Krikorian, *J. Nucl. Mat.* **21** (1967) 236
- 20) M. H. Rand und O. Kubaschewski, *The thermochemical properties of uranium compounds* (Edinburgh, 1963)
- 21) I. Johnson, *Compds. Interest Nucl. Reactor Techn., Proc. Symp.* (Boulder, 1964) S. 171
- 22) D. R. Stull und G. C. Sinke, *Thermodynamic properties of the elements* (Washington, 1956)