

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

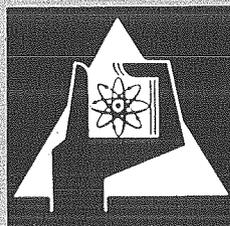
Januar 1972

KFK 1540

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

Darstellung schwefelmodifizierter Urankarbide

P. Korogiannakis, H. Wedemeyer



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Januar 1972

KFK 1540

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

Darstellung schwefelmodifizierter Urankarbide

von

P. Korogiannakis⁺, H. Wedemeyer

⁺ Wissenschaftlicher Mitarbeiter am
Nuclear Research Center DEMOKRITOS / Athen
Abt. Chemie

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

Zusammenfassung

Im Hinblick auf das möglicherweise bessere Verträglichkeitsverhalten schwefelhaltiger, karbidischer Kernbrennstoffe wird die Darstellung von Urankarbosulfid mit 1 - 4 Gew.% Uranmonosulfid untersucht. Hierzu wird ein Verfahren zur Gewinnung von Uranoxisulfid aus der Reaktion von Urandioxid mit Schwefelkohlenstoff beschrieben und die Aktivierungsenthalpie der Reaktion mit $q = 74,2 \pm 0,5$ kcal/mol ermittelt. Die karbothermische Reduktion des Uranoxisulfids zu reinem Uranmonosulfid ist im Temperaturbereich von 1350 - 1400 °C möglich; oberhalb 1400 °C tritt eine langsame Zersetzung des Uranoxisulfids in Urandioxid und Urandisulfid ein. Die schmelzmetallurgische Darstellung der Urankarbosulfide ist im Lichtbogen unter Argon durch Zusammenschmelzen der reinen Komponenten leicht realisierbar. Technologisch günstiger erscheint die gemeinsame karbothermische Reduktion von Urandioxid und Uranoxisulfid. Sie führt bei Verwendung von reinem UOS trotz geringer Oxisulfidmengen in der Reduktionsmischung innerhalb kurzer Reaktionszeiten (etwa 5 Std.) zu keinem brauchbaren Ergebnis. Jedoch wird unter Verwendung von teilreduziertem Uranoxisulfid nach Reduktionszeiten von 5 Std. bei 1380 °C und 3 Std. bei 1850 °C ein Urankarbosulfid mit Sauerstoffverunreinigungen von etwa 1000 ppm erhalten.

Summary

With regard to a possible better compatibility behaviour of nuclear carbide fuels containing uranium sulfide the preparation of uranium carbosulfides containing 1 - 4 wt.% uranium monosulfide is developed. A method for preparation of uranium oxysulfide from the reaction of uranium dioxide and carbon disulfide is described and the energy of activation of the reaction, $q = 74,2 \pm 0,5$ kcal/mol, is determined. The carbothermic reduction of uranium oxysulfide to pure uranium monosulfide is found to be possible within the range of temperature of 1350 - 1400 °C, above 1400 °C the uranium oxysulfide slowly decomposes into uranium dioxide and uranium disulfide. The preparation of uranium carbosulfides by melting the pure components in an arc furnace under argon is easily to realize. More propitious in technological fabrication seems to be the carbothermic reduction of uranium dioxide together with uranium oxysulfide. When taking pure UOS no reasonable result is obtained after short times of reduction (i.e. 5 h) in spite of the small amounts of oxysulfide in the mixture of reduction. However, when taking partially reduced uranium oxysulfide an uranium carbosulfide is obtained with impurities of oxygen of about 1000 ppm after times of reduction of 5 h at 1380 °C and 3 h at 1850 °C.

Inhalt

	Seite
Teil I DARSTELLUNG SCHWEFELMODIFIZIERTER URANKARBIDE	
1. Einleitung	1
2. Auswertung der Literatur	2
3. Darstellung der Urankarbosulfide	
3.1. Darstellung des Uranoxisulfids	4
3.2. Karbothermische Reduktion des Uranoxisulfids	6
3.3. Darstellung der Urankarbosulfide	12
Teil II KINETISCHE UNTERSUCHUNG DER REAKTION	22
$UO_2 + CS_2 = UOS + COS$	
Schlußbemerkung	33
Literatur	34

Teil I Darstellung schwefelmodifizierter Urankarbide

1. Einleitung

Der karbidische Kernbrennstoff hat im Rahmen der Entwicklung schneller Brutreaktoren ein besonderes Interesse gewonnen. Hierzu sind außer den Untersuchungen des Schwellverhaltens die Verträglichkeit mit den in Frage kommenden Hüllmaterialien von vorrangiger Bedeutung. Während das stöchiometrische Karbid ein hinreichend gutes Verträglichkeitsverhalten aufweist, bewirkt eine durch die Herstellung bedingte Anwesenheit höherer Karbide wegen ihrer hohen Kohlenstoffaktivität schon bei relativ niederen Temperaturen eine Aufkarburierung des Hüllmaterials (1, 2), zumindest wenn sie in höherer Konzentration vorliegen. Überdies erfordert die hohe Oxydations- und Korrosionsempfindlichkeit des reinen karbidischen Kernbrennstoffs die Handhabung und Lagerung in Schutzgasboxen hoher Inertgas-Reinheit.

Durch eine "Modifizierung", d.h. Mischkristallbildung des karbidischen Brennstoffs mit Urannitrid oder Uransulfid kann eine deutliche Verbesserung des Oxydations- und auch des Verträglichkeitsverhaltens erreicht werden. Dies gilt vorerst für out-of-pile Versuche und wurde für Urankarbonitrid mit 10 und 40 % Nitrid durch eigene Untersuchungen bestätigt (3). Für sulfidhaltiges Karbid ist dies aus Literaturangaben ersichtlich (4). Während die Sesqui- und Dikarbid-Anteile im Karbonitrid nicht gelöst werden, ergeben z.B. "überstöchiometrisches" UC mit 4,9 Gew.% C und etwa 3 Gew.% US beim Schmelzen im Lichtbogen unter Argon ein einphasiges Karbosulfid. Da hierdurch die Kohlenstoffaktivität offenbar deutlich herabgesetzt wird, ist dem schwefelmodifizierten Karbid im Hinblick auf das Verträglichkeitsverhalten einiges

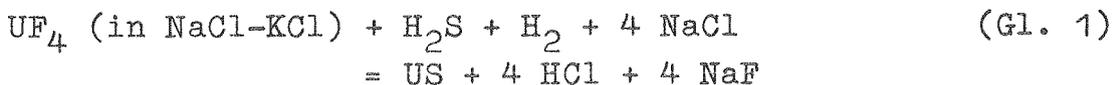
Interesse beizumessen.

Die Darstellung der Karbosulfide ist im Labormaßstab durch Zusammenschmelzen der reinen Komponenten im Lichtbogen leicht zu realisieren, während für die technologische Praxis die gemeinsame karbothermische Reduktion von Uranoxid und teilreduziertem Uranoxisulfid oder die Mischkristallbildung von Karbid und Sulfid während des Sinterns angemessener erscheint. Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines praxisnahen Verfahrens zur Gewinnung von Uranoxisulfid aus der Reaktion von Urandi-oxid mit Schwefelkohlenstoff, sowie die Untersuchung der karbothermischen Reduktion des Oxisulfids zur Gewinnung von Uranmonosulfid bzw. Karbosulfid.

2. Auswertung der Literatur

Die Darstellung des Uranmonosulfids erfolgt im allgemeinen durch wiederholtes Sulfidieren von Uranpulver mit elementarem Schwefel im abgeschlossenen, evakuierten System oder von Uranhydrid mit Schwefelkohlenstoff bei 400 - 500 °C bzw. 600 - 800 °C. Das hierbei entstandene Reaktionsprodukt, ein Gemisch aus α -Uran, Uranmonosulfid und -disulfid, wird nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt und anschließend im Vakuum bei 1875 - 2000 °C einer Homogenisierungsglühung unterworfen (5, 6, 7). Dieses Verfahren führt zwar zum reinen Monosulfid, für die technologische Praxis dürfte es sich jedoch als zu aufwendig erweisen.

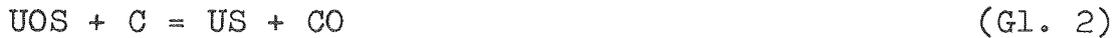
Von Beals (8) wird ein Verfahren beschrieben, wonach Urantetrafluorid mit Schwefelwasserstoff in einer Salzschnmelze (NaCl-KCl) bei 850°C umgesetzt wird.



Obwohl nach Gl.1 hierbei nur das Monosulfid entstehen sollte, führt die Reaktion, wenn nicht auf Sauerstoff-

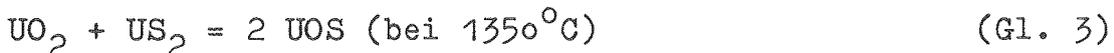
Freiheit geachtet wird, auch zu größeren Anteilen von Uranoxisulfid

Die karbothermische Reduktion des Oxisulfids soll nach Picon und Flahaut (9) bei 1470 - 1550 °C unter teilweiser Bildung von Uranmonokarbid möglich sein.



Aufgrund eigener Untersuchungen (Abschnitt 3.2) findet jedoch oberhalb 1350 °C eine Zersetzung des Oxisulfids statt, sodaß die Reduktion bei 1350 - 1400 °C durchgeführt werden muß.

Für die Darstellung des Uranoxisulfids werden von Picon und Flahaut (9) die Reaktion von Urandioxid mit Urandisulfid bei 1350 °C im Graphittiegel und die Reaktion von Urandioxid mit Schwefelwasserstoff oder Schwefeldampf bei 1050 - 1080 °C im Graphittiegel angegeben.



Bei dem letzteren Verfahren spielt die intermediäre Bildung von Schwefelkohlenstoff eine wichtige Rolle.

Die Reaktion von Urandioxid mit Schwefelkohlenstoff ist erstmalig von Hermann (10) untersucht worden, der das gebildete Uranoxisulfid noch als $\text{UO}_2 \cdot \text{US}_2$ interpretierte. In einer neueren Untersuchung von Dunaeva und Ippolitova (11) ist die Bildung von UOS bei der Reaktion bei 900 °C nachgewiesen worden.



3. Darstellung der Urankarbosulfide

Im Nachfolgenden wird ein Dreistufen-Verfahren zur Gewinnung der Urankarbosulfide beschrieben. Hierbei wird in einer ersten Stufe das Uranoxisulfid durch Umsetzen von Urandioxid mit Schwefelkohlenstoff entsprechend Gl.4, in der zweiten Stufe Uranmonosulfid durch (vollständige oder teilweise) Reduktion des Oxisulfids ent-

sprechend Gl.2 hergestellt. In der dritten Stufe wird Urankarbosulfid, entweder durch Schmelzen des Karbids und Monosulfids im Lichtbogen unter Argon oder durch gemeinsame karbothermische Reduktion von Urandioxid und teilreduziertem Oxisulfid gewonnen.

3.1. Darstellung des Uranoxisulfids

Zur Darstellung des Uranoxisulfids ist die in Abb.1 schematisch wiedergegebene Apparatur verwendet worden. Hierin besteht das Reaktionsgefäß aus Aluminiumoxid, da Quarz oder Glas schon bei Temperaturen unterhalb 1000°C mit Schwefelkohlenstoff zu Siliziumsulfid reagiert. Die übrigen Bauteile der Apparatur bestehen aus Glas.

Zu Beginn des Prozesses wird das Urandioxid im Reaktionsrohr reichlich mit Schwefelkohlenstoff versetzt, sodaß mit langsam steigender Temperatur der verdampfende Schwefelkohlenstoff die im Reaktionsrohr befindliche Luft verdrängt. Durch das ständige Zutropfen (30 - 40 Tropfen pro Minute), Verdampfen und Kondensieren wird der Schwefelkohlenstoff im Kreislauf gehalten und durch Destillation des Rücklaufs gereinigt. Die Reaktion mit dem Urandioxid setzt bei etwa 600°C ein. Um einen optimalen Reaktionsablauf zu erreichen, wird die Temperatur auf 950 - 1000 °C erhöht. Dabei hängt die Reaktionsdauer wesentlich vom Durchmesser des Reaktionsrohres ab. Je größer dieser ist, umso größere Mengen können in der gleichen Zeit umgesetzt werden.

25 mm Durchmesser: 40 - 50 g UO₂ in 6 - 8 Stunden.

40 mm Durchmesser: 50 - 100 g UO₂ in 6 - 8 Stunden.

Bei Temperaturen oberhalb 1000°C tritt neben dem Oxisulfid auch Urandisulfid als Reaktionsprodukt auf.



Da dieses in konz. Salzsäure leicht löslich, das Oxisul-

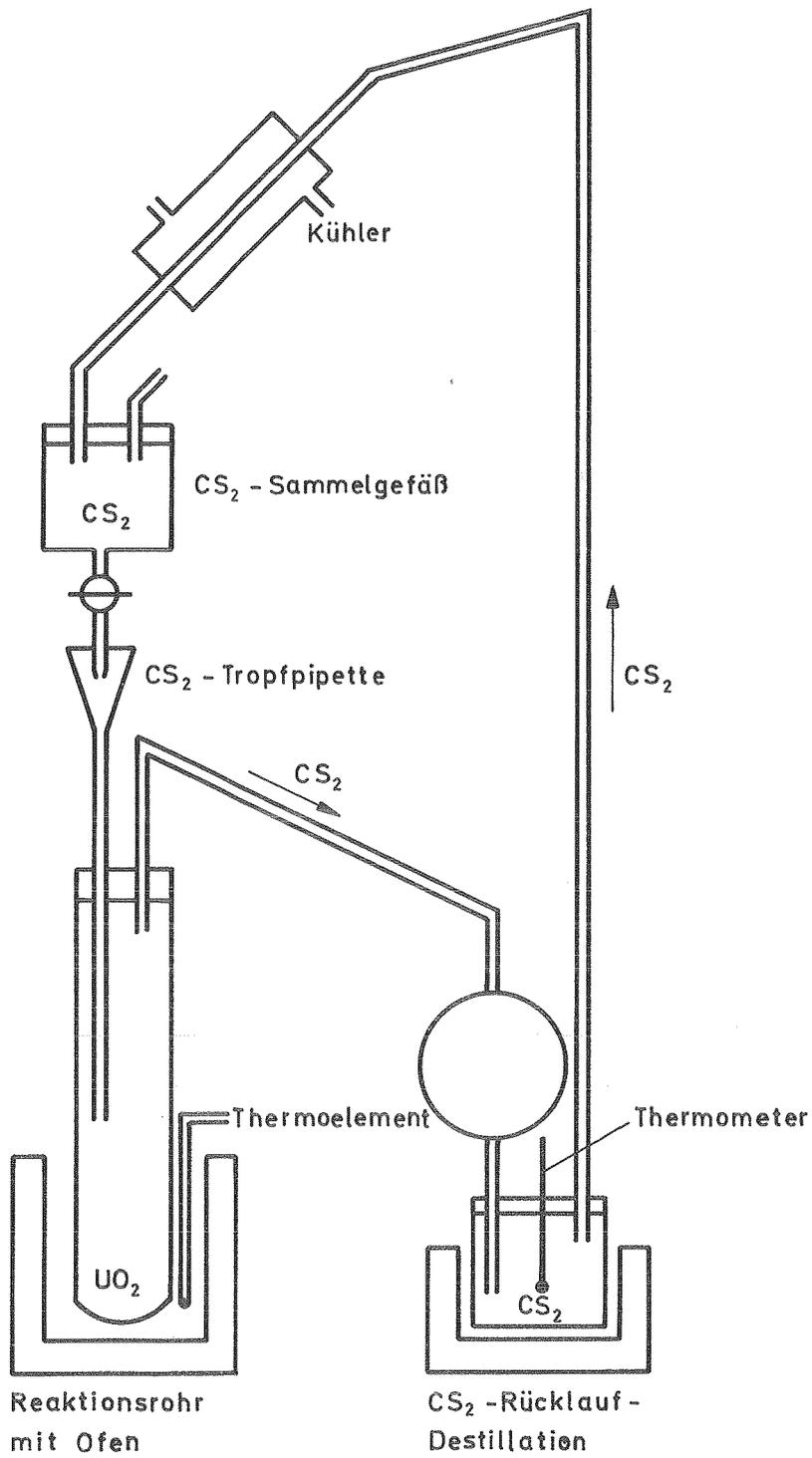


Abb.1 Apparatur zur Darstellung von Uranoxisulfid

fid dagegen nicht löslich ist, kann es leicht vom Endprodukt abgetrennt werden.



Das als Nebenprodukt gebildete, gasförmige Karbonsulfid wird mit dem Schwefelkohlenstoff-Strom aus dem Reaktionsraum entfernt und bleibt in diesem gelöst. Durch eine teilweise Zersetzung des Karbonsulfids entsteht in geringem Umfang auch freier Schwefel, der zum Teil ebenfalls zu Uranoxisulfid reagieren kann.



Bei der Destillation des gelbgefärbten Rücklaufes wird der Schwefel zurückgehalten, sodaß zur weiteren Reaktion immer reiner Schwefelkohlenstoff zur Verfügung steht. Nebenreaktionen mit dem Reaktionsrohr (Al_2O_3 , Sinterbestandteile wie TiO_2 , ZrO_2 , ...) sind nicht beobachtet worden. Weder im Endprodukt noch in der Lösung mit konz. Natriumsulfid konnten Anteile von Al, Zr, Ti oder Cr nachgewiesen werden.

Die einzelnen Proben sind jeweils röntgenographisch und chemisch analysiert worden. In Abb.2a und 2b sind die Diffraktometer-Aufnahmen eines reinen, tetragonal kristallisierten Uranoxisulfids und eines mit geringfügigen Verunreinigungen an Urandisulfid wiedergegeben. Die chemische Analyse mehrerer Proben hat im Durchschnitt die folgenden Werte ergeben:

	Ist-Werte	Soll-Werte
	10,9 - 11,3 Gew.% S	11,2 Gew.% S
	5,6 - 5,7 Gew.% O	5,6 Gew.% O
	0,02 - 0,05 Gew.% C	-
	Rest Uran bestimmt zu	
	82,4 - 82,5 Gew.% U	83,2 Gew.% U

3.2. Karbothermische Reduktion des Uranoxisulfids

Nach Picon und Flahaut (9) soll die karbothermische Reduktion von Uranoxisulfid bei 1470 - 1550 °C unter teilweiser Bildung von Uranmonokarbid möglich sein. Hierbei

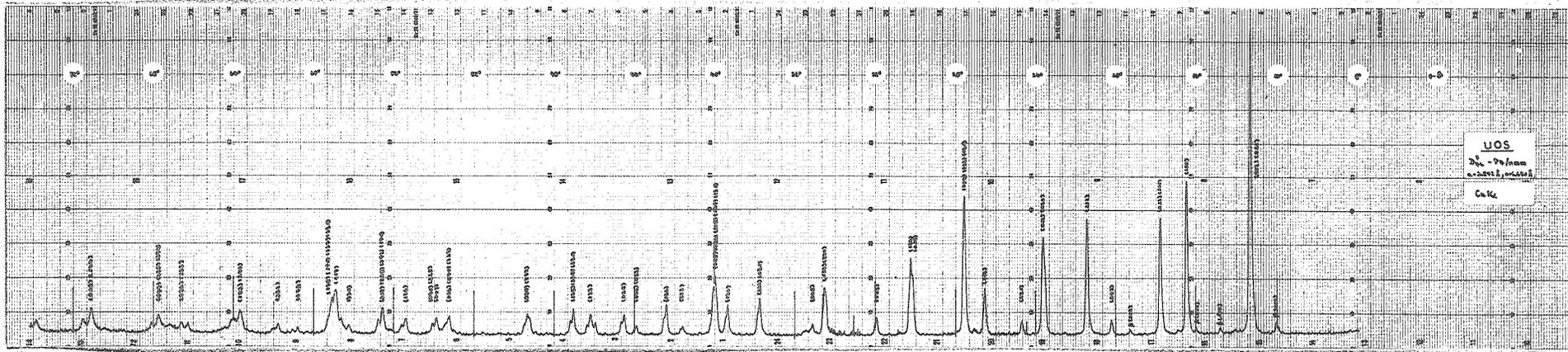


Abb.2a Röntgendiffraktometer-Aufnahme von UOS
 rein, tetragonal kristallisiert

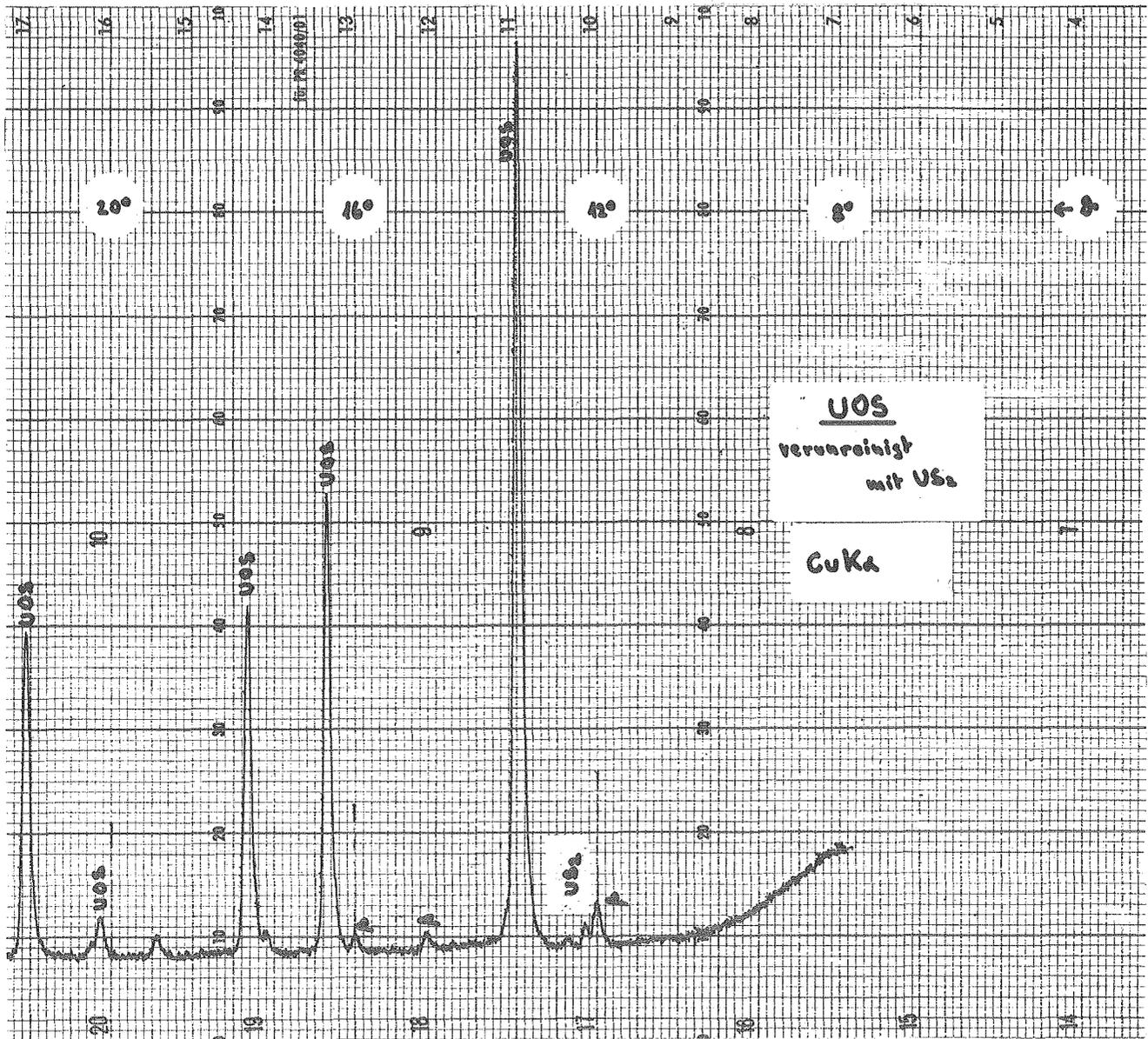


Abb.2b Röntgendiffraktometer-Aufnahme von UOS
mit US_2 verunreinigt

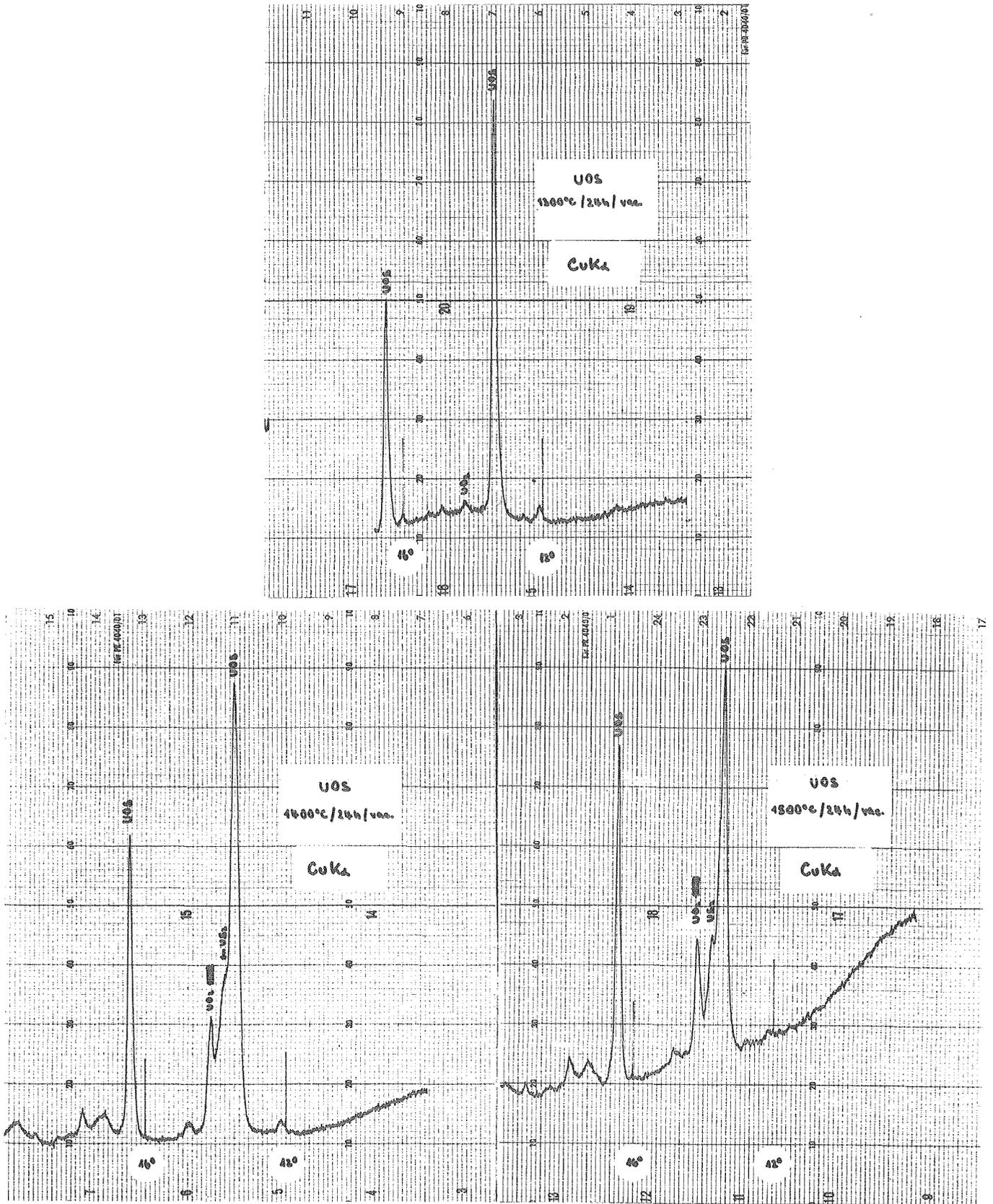


Abb.3 Röntgendiffraktometer-Aufnahmen von UOS nach Glühungen bei 1300-1500 °C

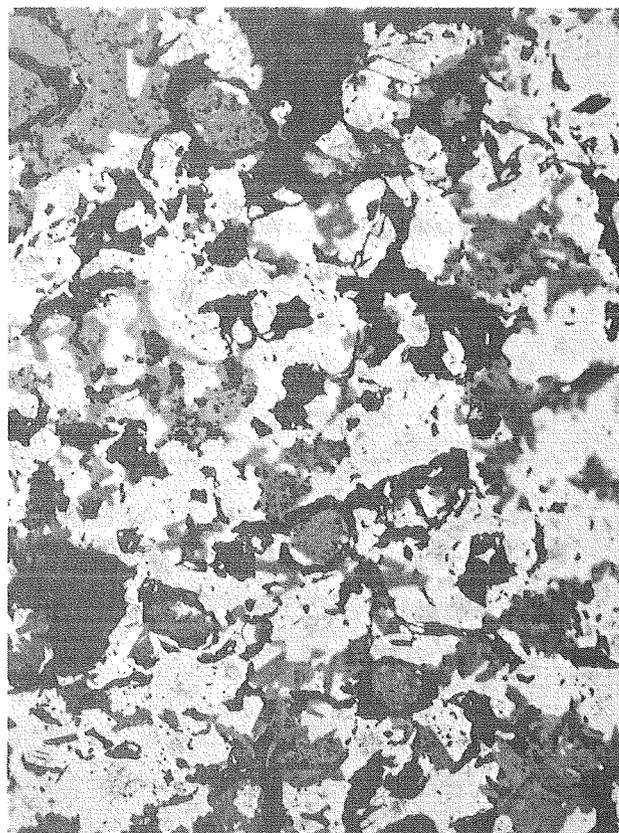
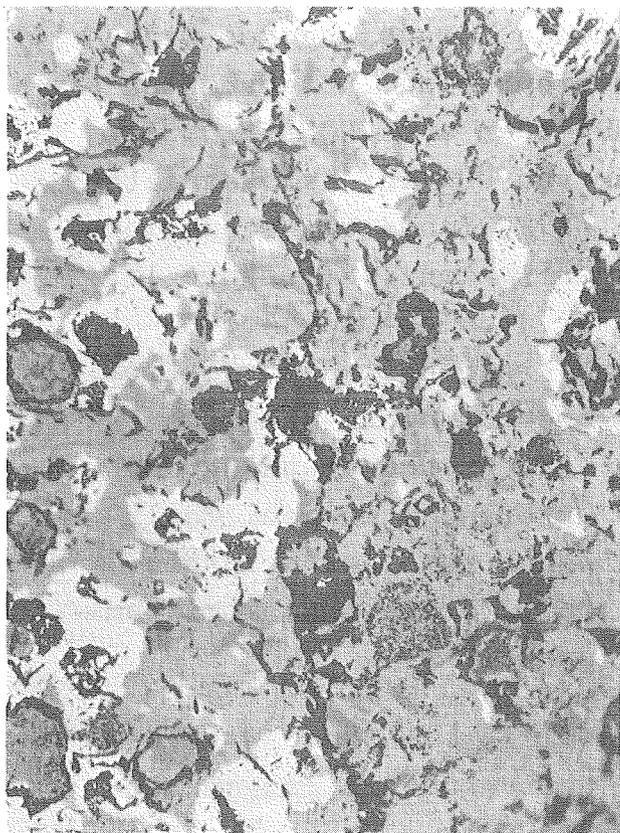
ist die Bildung des Monokarbid auf eine Zersetzung des Oxisulfids und anschließender Reaktion mit Kohlenstoff entsprechend Gl.3a zurückzuführen.



Aus röntgenographischen Untersuchungen an im Vakuum von etwa 10^{-5} Torr geglühten Oxisulfid-Proben ist als Grenztemperatur für die Zersetzung 1350 ± 50 °C bestimmt worden (Abb.3). Hierbei werden neben den Interferenzmaxima von UO_2 weitere Maxima beobachtet, die dem $\alpha\text{-US}_2$ und dem $\beta\text{-US}_2$ zugeordnet werden können. Obwohl bei den Glühungen oberhalb 1350°C wahrscheinlich $\alpha\text{-US}_2$ gebildet wird, kann bei der Abkühlung der Proben eine Umwandlung in $\beta\text{-US}_2$ eintreten.



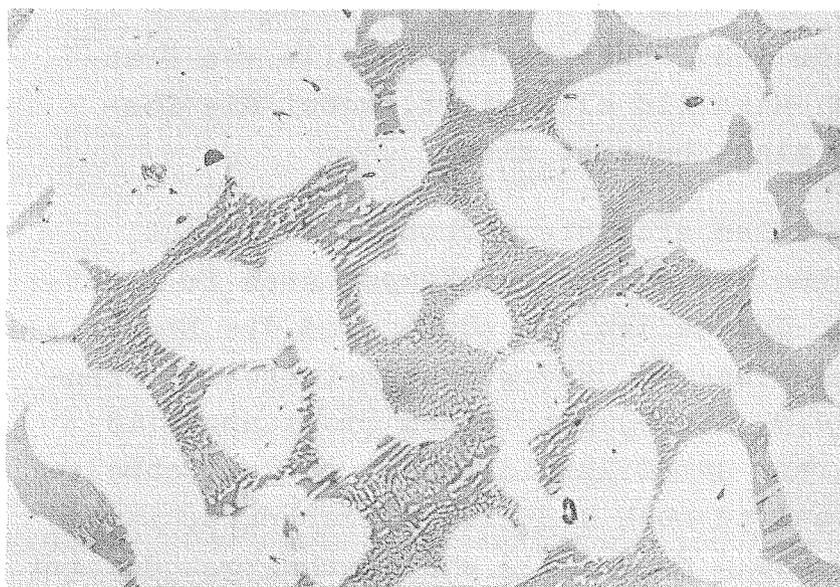
Soll als Endprodukt ein kohlenstoffarmes und US_2 -freies Uranmonosulfid hergestellt werden, so ist die Grenztemperatur der Oxisulfid-Zersetzung gleichzeitig die obere Temperaturgrenze für die Reduktion mit Kohlenstoff. Die untere Grenze ist durch die Geschwindigkeit der Reduktions-Reaktion gegeben. Die Reduktion verläuft bei $1300 - 1400$ °C wegen der bei diesen Temperaturen noch geringen Beweglichkeit des Kohlenstoffs recht langsam. Deshalb muß auf eine gute Durchmischung der möglichst feinkörnigen Ausgangskomponenten geachtet werden. In Abb.4 sind die Ergebnisse nach 24-stündiger Glühung im Vakuum bei $1300 - 1500$ °C der zu Tabletten gepreßten Reduktionsmischung wiedergegeben. Während bei der 1300°C -Glühung nur ein geringer Umsatz zu Uranmonosulfid beobachtet wird, deuten die nadelförmigen Ausscheidungen in der hellen US -Phase nach der 1400°C -Glühung bei deutlich größerem Reduktionsumsatz auf die beginnende Zersetzung des Oxisulfids hin. In beiden Fällen sind die Tabletten rissig und sehr porös, sodaß das entstehende Kohlenmonoxid leicht entweichen kann. Bei der 1500°C -Glühung tritt eine vollständige Verdichtung des Materials ein,



Reduktion bei 1300°C / 24 h
geätzt 500x

Reduktion bei 1400°C / 24 h
geätzt 500x

Phasen: hell = US; dunkel = UOS; schwarz = Poren



Reduktion bei
1500°C / 24 h
geätzt 500x

Phasen:
hell = US
Eutektikum
vermutlich =
UOS-UO₂
oder auch
UOS-US₂

Abb.4 Karbothermische Reduktion des UOS bei 1300-1500 °C

hervorgerufen durch die zunehmende Zersetzung des Oxi-sulfids und die Bildung eines nicht näher untersuchten Eutektikums (vermutlich UOS-UO_2 oder auch UOS-US_2). Ein sicheres Indiz für die Bildung von US_2 ist das Verhalten gegenüber konz. Salzsäure, da US , UOS und UO_2 schwerlöslich oder unlöslich, US_2 dagegen in konz. Salzsäure löslich ist. Während die Proben der 1300°C - und 1400°C -Glühung keine Reaktion zeigten, ergaben die 1500°C -Proben in konz. Salzsäure dunkelrote Lösungen, die sich nach kurzer Zeit grün färbten. Die Zusammensetzung der roten Lösung ist nicht weiter untersucht worden. Möglicherweise wird in salzsaurer Lösung zunächst Uranthiochlorid gebildet, das dann rasch zu Urantetrachlorid umgesetzt wird.

Langzeitglühungen (> 50 Std.) bei $1350 - 1400^\circ\text{C}$ führen zu sehr reinem Monosulfid mit Restverunreinigungen von $200-300$ ppm Sauerstoff und $600 - 700$ ppm Kohlenstoff (Abb.5).

3.3. Darstellung der Urankarbosulfide

Nach Baskin (12) sind bis zu 4 Gew.% Uranmonosulfid in Uranmonokarbid löslich. Dabei werden Anteile von Uransesquikarbid und -dikarbid eliminiert, wobei die Löslichkeitsgrenzen nicht bekannt sind.

Im Labormaßstab lassen sich die Karbosulfide leicht durch Zusammenschmelzen der reinen Komponenten im Lichtbogen unter Argon darstellen. In Abb.6 sind die Ergebnisse der Schmelzversuche von "überstöchiometrischem" Uranmonokarbid ($\text{C} = 4,95$ Gew.%) mit reinem Uranmonosulfid dargestellt. Während der Dikarbid-Anteil in der Schmelze mit 1 Gew.% Monosulfid noch deutlich hervortritt, zeigen die Proben mit 3 Gew.% Monosulfid ein einphasiges Gefüge.

Eine mehr auf die technologische Praxis bezogene Herstellung der Urankarbosulfide ist durch die gemeinsame

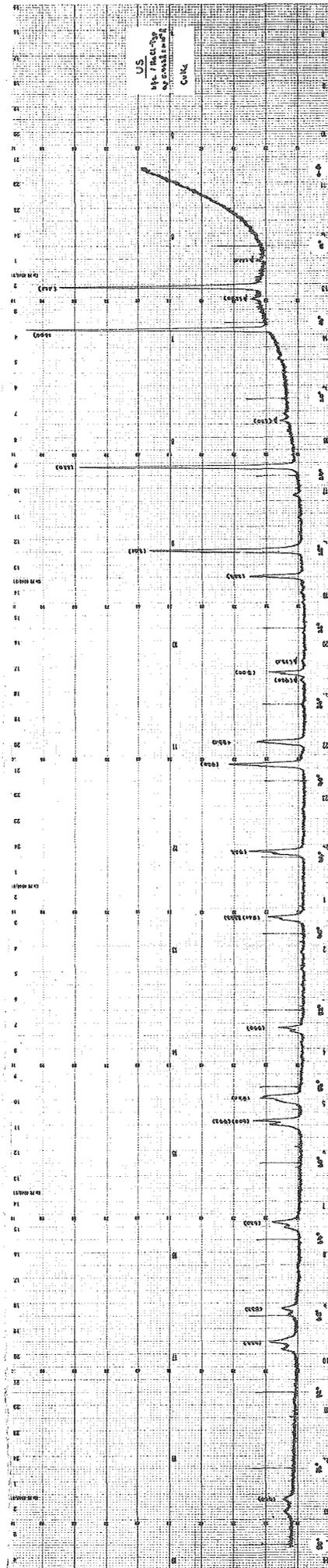
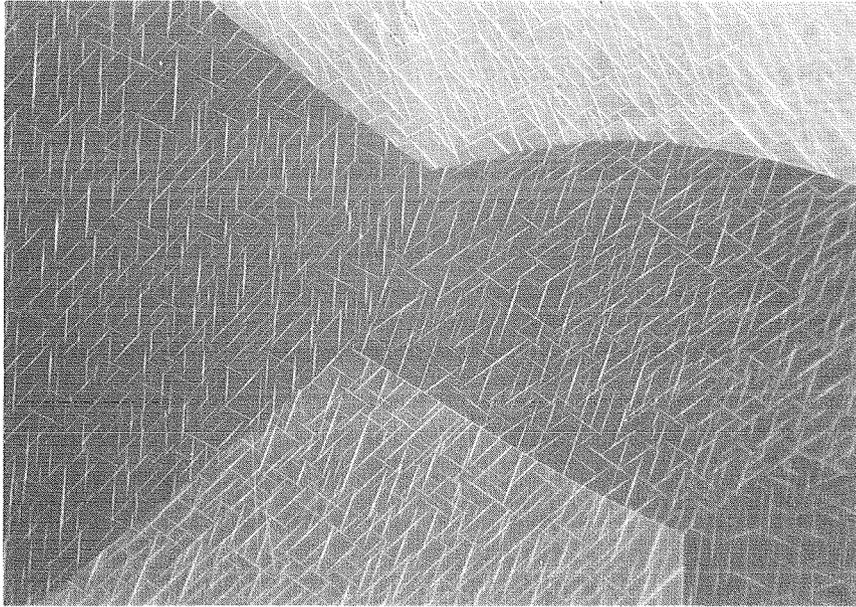
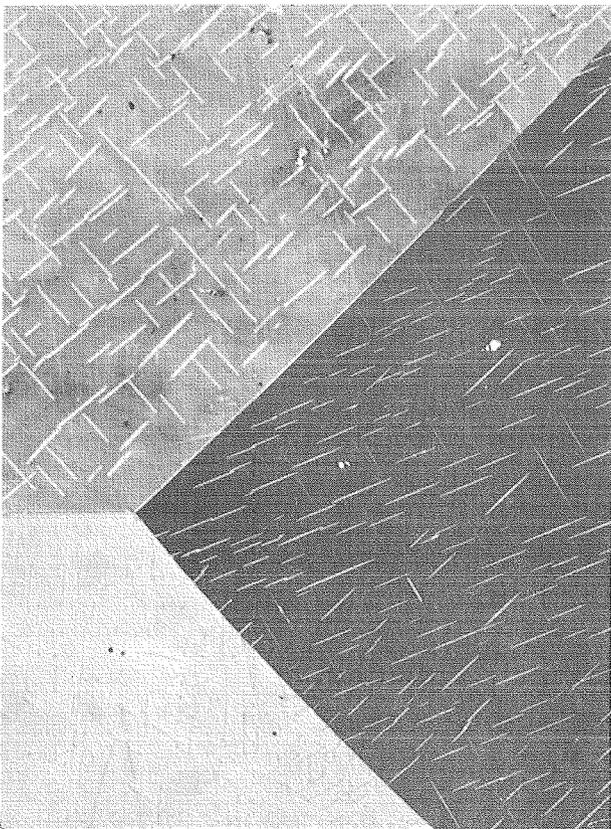


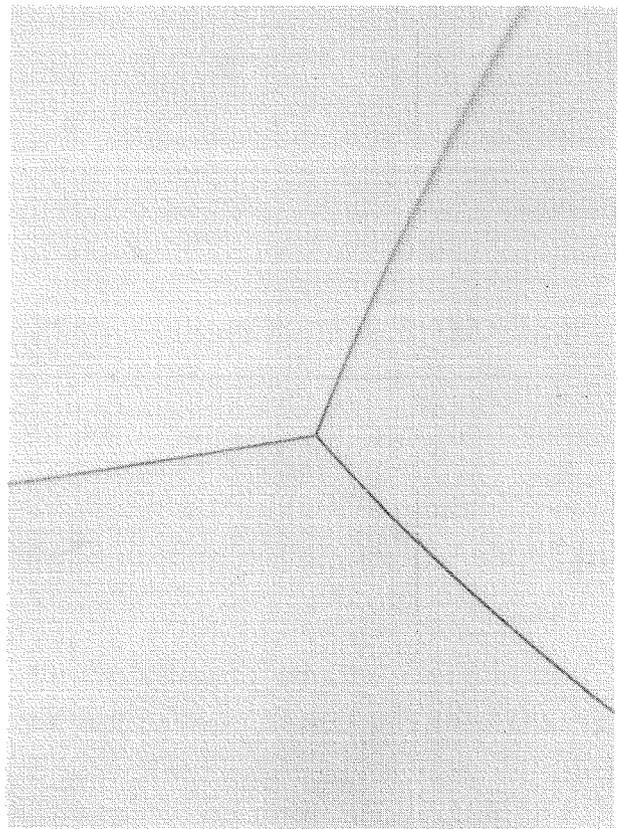
Abb.5 Röntgendiffraktometer-Aufnahme von US



UC (4,95 Gew.%C)
geätzt 500x



UC(4,95 Gew.%C) + 1 Gew.%US
geätzt 500x



UC(4,95 Gew.%C) + 3 Gew.%US
geätzt 500x

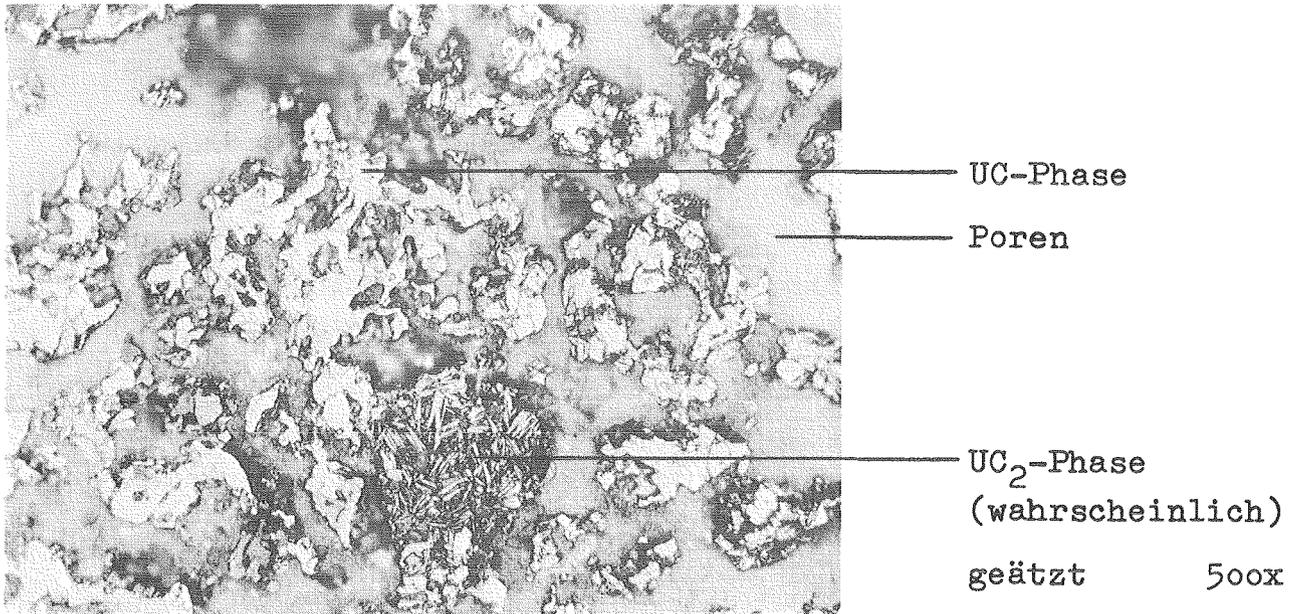
Abb.6 Urankarbosulfid mit überstöchiometrischem Kohlenstoff-Anteil (lichtbogengeschmolzen)

karbothermische Reduktion von Urandioxid und teilreduziertem Uranoxisulfid gegeben.

Die Reduktion einer Mischung von Oxid und reinem Oxisulfid mit Kohlenstoff hat nach einer Glühung von 5 Std. bei 1380°C und anschließend von 3 Std. bei 1850°C im Vakuum nicht zum Ziel geführt. Bei der chemischen Analyse war kein Schwefel mehr nachweisbar; die kurze Glühzeit bei 1380°C reichte trotz der geringen Mengen an Oxisulfid (24 g UO_2 , 1 g UOS, 3,45 g C) nicht zur Bildung des Monosulfids aus. Ein Zersetzen des Oxisulfids bei dem weiteren Erhitzen auf 1850°C ist nicht zu beobachten, da der Temperaturbereich von 1380°C bis $>1550^{\circ}\text{C}$ schnell überschritten wird und oberhalb 1550°C das Uranoxisulfid absublimiert (13).

In weiteren Versuchen sind Oxid und teilreduziertes Oxisulfid (24 Std./ 1400°C) mit Kohlenstoff unter den gleichen Temperaturbedingungen wie vorher reduziert worden. Dabei ist die Menge an Kohlenstoff so gewählt worden, daß "überstöchiometrisches" Urankarbid entstehen mußte, Die ausreagierten Tabletten sind stark porös und lassen sich in der Reibschale leicht zerkleinern. Metallographisch sind zwei Phasen beobachtbar: eine feinkristalline Monokarbid-Phase und eine Dikarbid-Phase, die wahrscheinlich Uranmonosulfid gelöst enthält. Diese liegt meist inselförmig vor und weist dendritische Ausscheidungen auf. Nadelförmige Dikarbid-Ausscheidungen in der Monokarbid-Phase, wie sie sonst beobachtet werden, kommen nicht vor (Abb.7). Die röntgenographische Analyse der beiden Phasen hat für das Monokarbid eine auf $\cos^2 \theta$ = 0 extrapolierte Gitterkonstante von $a_0 = 4,968 \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ und für das Dikarbid die Gitterkonstanten $a = 3,59 \text{ \AA}$, $c = 5,96 \text{ \AA}$ ergeben. In der Literatur werden die Gitterkonstanten für das reine Monokarbid mit $a_0 =$

+) Teilreduziertes Uranoxisulfid besteht aus einem Gemisch von UOS, US und nicht reagiertem Kohlenstoff.



UC-Phase, geätzt, 2000x
weiß: US

UC₂-Phase, geätzt, 2000x

Abb.7 Gemeinsame karbothermische Reduktion
von UO₂ und teilreduziertem UOS

4,951 - 4,955 Å (14, 15) und für das Dikarbid mit $a_0 = 3,517 \pm 1 \cdot 10^{-3}$ Å, $c_0 = 5,987 \pm 1 \cdot 10^{-3}$ Å (16) angegeben. Insbesondere bei der Dikarbid-Phase wird eine deutliche Erhöhung der Gitterkonstante a von etwa $7 \cdot 10^{-2}$ Å beobachtet, was auf eine Lösung von Uranmonosulfid schließen läßt (Abb.8, Tab.1). Die chemische Analyse hat die folgenden Werte ergeben:

5,23 Gew.% C	entsprechend	76,42 Gew.% UC
0,70 Gew.% S		16,67 Gew.% UC ₂
910 ppm O		5,44 Gew.% US
100 ppm N		1,31 Gew.% UO
Rest: 93,97 Gew.% U		0,16 Gew.% UN

Werden nach der karbothermischen Reduktion die ausreagierten Tabletten in einer Reibschale unter Dekahydro-naphtalin zerkleinert, wiederum zu Tabletten verpreßt und 5 Std. bei 1800°C einer Homogenisierungsglühung unterworfen, so wird trotz des hohen Dikarbid-Anteils von 16,7 Gew.% metallographisch ein nahezu einphasiges Gefüge erhalten (Abb.9). Die röntgenographische Analyse ergibt neben der Monokarbid-Phase einen geringen Anteil einer zweiten, ebenfalls kubischen Phase mit den folgenden Gitterkonstanten (Abb.10, Tab.2):

UC-Phase : $a_0 = 4,974 \pm 1 \cdot 10^{-3}$ Å
zweite Phase: $a = 5,39$ Å

Bei der zweiten Phase handelt es sich vermutlich um eine Monosulfid-Phase (Abb.5, $a_0 = 5,463$ Å), die Uranmonokarbid gelöst enthält, da entsprechend der chemischen Analyse 5,44 Gew.% Uranmonosulfid vorliegen, aber nur 4 Gew.% Uranmonokarbid löslich sind. Andererseits sind etwa 40 Gew.% Uranmonokarbid in Uranmonosulfid löslich. Eine Dikarbid-Phase ist röntgenographisch nicht nachweisbar. Im metallographischen Schliff sind jedoch hin und wieder sehr feine nadelförmige Ausscheidungen zu beobachten, die möglicherweise auf das Urandikarbid zurückzuführen sind.

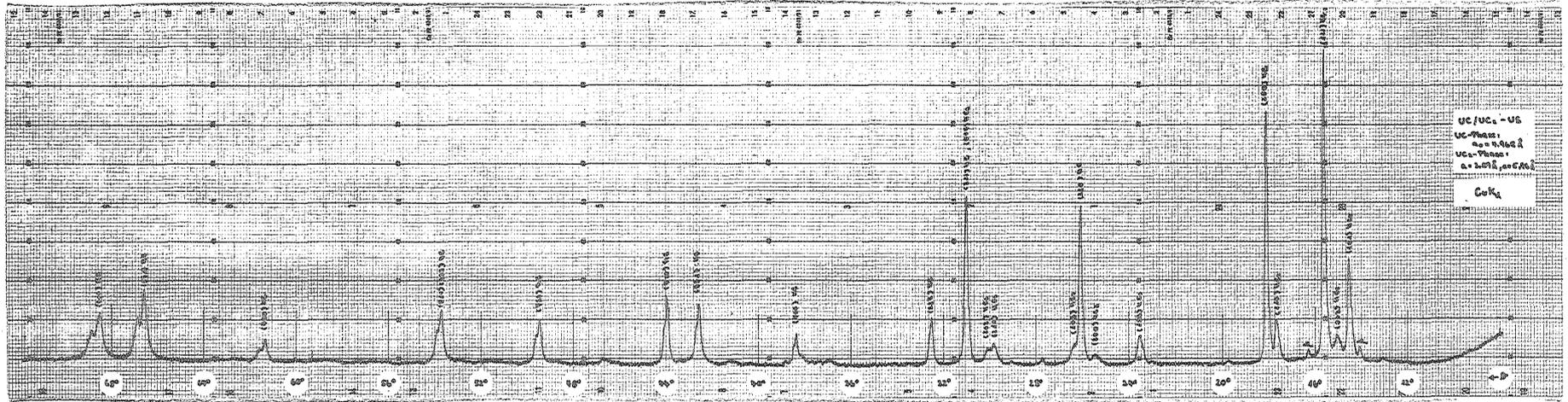


Abb.8 Röntgendiffraktometer-Aufnahme nach der karbothermischen Reduktion von UO_2 und teilreduziertem UOS

Tabelle 1 : Berechnete und gemessene d-Werte
der UC-Phase und der UC₂-Phase

(hkl)	d-Werte UC-Phase		(hkl)	d-Werte UC ₂ -Phase	
	beob.	ber.		beob.	ber.
			101	3,069	3,075
			002	2,970	2,980
111	2,861	2,868	110	2,538	2,538
200	2,484	2,484	112	1,929	1,932
			200	1,794	1,795
220	1,754	1,756	103	1,736	1,738
			211	1,550	1,550
			202	1,537	1,538
311	1,496	1,498	004	1,496	1,490
222	1,432	1,434			
400	1,241	1,242			
331	1,139	1,140			
420	1,109	1,111			
422	1,013	1,014			
511	0,9557	0,9561			
333					
440	0,8777	0,8782			
531	0,8396	0,8397			
600	0,8279	0,8280			
$a_0 = 4,968 \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$			$a = 3,59 \text{ \AA}, c = 5,96 \text{ \AA}$		

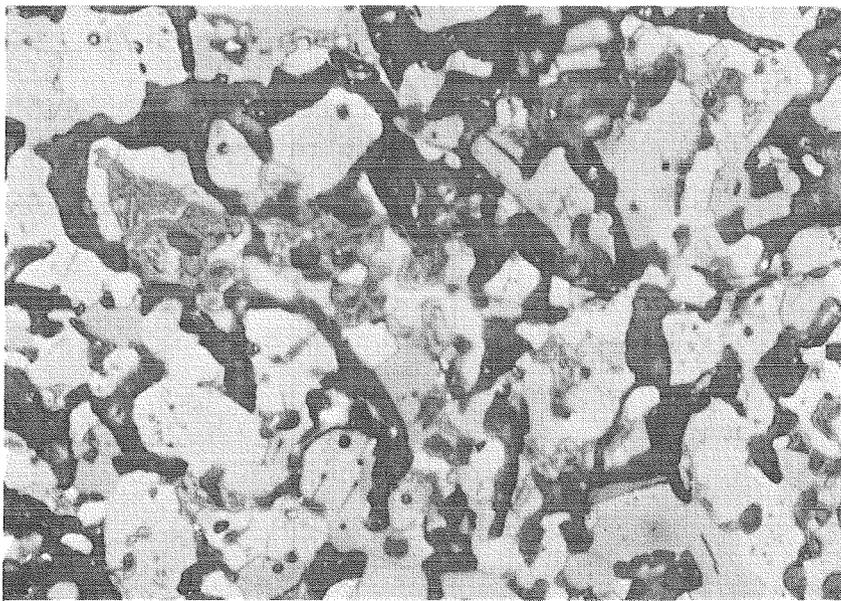


Abb.9 Urankarbosulfid mit sehr hohem Kohlenstoffanteil
(5,23 Gew.% C) und 5,44 Gew.% Uranmonosulfid

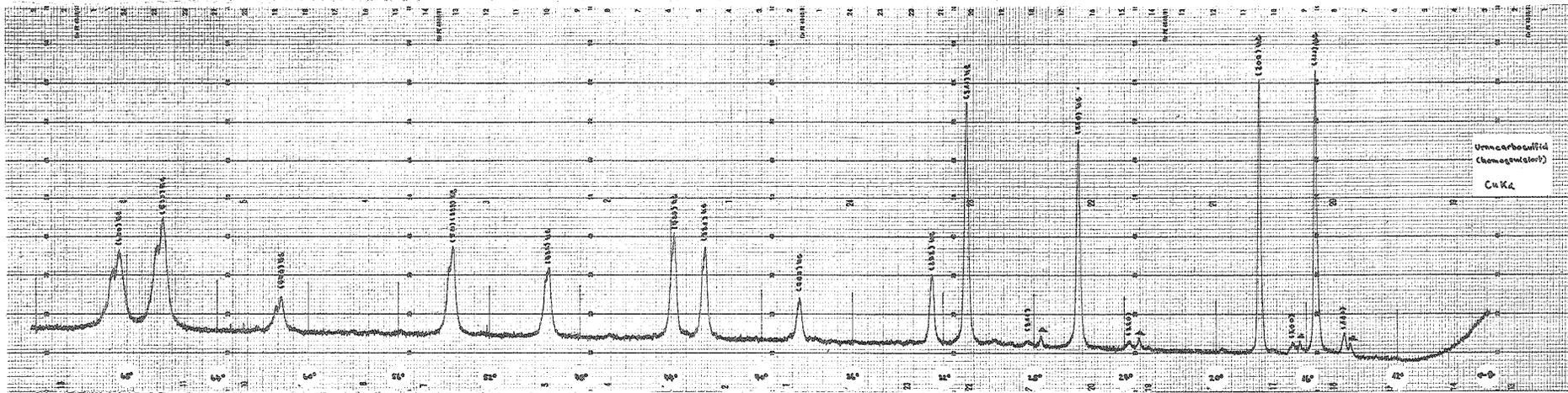


Abb.10 Röntgendiffraktometer-Aufnahme nach der Homogenisierung des Uranicarbonisulfids

Tabelle 2 : Berechnete und gemessene d-Werte
der UC-Phase und der zweiten kubischen Phase

(hkl)	d-Werte UC-Phase		(hkl)	d-Werte 2. Phase	
	beob.	ber.		beob.	ber.
111	2,861	2,872	111	3,111	3,112
200	2,484	2,487	200	2,696	2,695
220	1,757	1,759	220	1,909	1,906
311	1,497	1,500	311	1,623	1,625
222	1,434	1,436			
400	1,241	1,244			
331	1,140	1,141			
420	1,112	1,112			
422	1,015	1,015			
511	0,9570	0,9572			
333					
440	0,8793	0,8793			
531	0,8406	0,8408			
600	0,8287	0,8290			
$a_0 = 4,974 \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$			$a = 5,39 \text{ \AA}$		

Teil II Kinetische Untersuchung der Reaktion



Die reaktionskinetische Untersuchung erstreckte sich über den Temperaturbereich von 680 - 800 °C. Die einzelnen Versuche wurden in einer Apparatur ähnlich der in Abb.1 wiedergegebenen durchgeführt.

Durch Heben und Senken des Ofens konnte bei den Versuchen die Zeit des Aufheizens und Abkühlens auf ein Mindestmaß beschränkt werden, zumal unterhalb von 500°C praktisch keine Reaktion mehr stattfindet. Die Konzentration an Schwefelkohlenstoff blieb während der Reaktionsdauer konstant, da die Zutropfgeschwindigkeit (10 Tropfen CS₂ pro Minute bei jeweils 5 g UO₂) der Destillationsgeschwindigkeit des Rücklaufs gleich war.

Die Auswertung der Proben erfolgte röntgenographisch mit Hilfe eines Zählrohrdiffraktometers durch Ausplanimetrieren der integralen Intensitäten der Interferenzmaxima der Ebenen (002)_{UOS} und (111)_{UO₂} an Hand eines Eichdiagramms. Das Eichdiagramm (Abb.11) wurde mittels Diffraktometer-Aufnahmen von Mischungen aus Uranoxisulfid und Urandioxid aufgestellt und durch die chemische Analyse mehrerer Proben bestätigt.

Die gemessenen Reaktionsisothermen im Temperaturbereich von 680 - 800 °C sind in Abb.12 wiedergegeben.

Zur Berechnung der Aktivierungsenthalpie q wird das Geschwindigkeitsgesetz in seiner allgemeinsten Form für eine einsinnig ablaufende Reaktion zugrunde gelegt:

$$dx/dt = k_0 \cdot f(x) \cdot \exp(-q/RT) \quad (\text{Gl.10})$$

$$\text{oder: } F(x) = k_0 \cdot \exp(-q/RT) \cdot t = k \cdot t \quad (\text{Gl.11})$$

wobei $F(x)$ eine beliebige, monotone Funktion des Umsatzes x bedeutet. Zur Berechnung der Funktion $F(x)$ wird angenommen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der

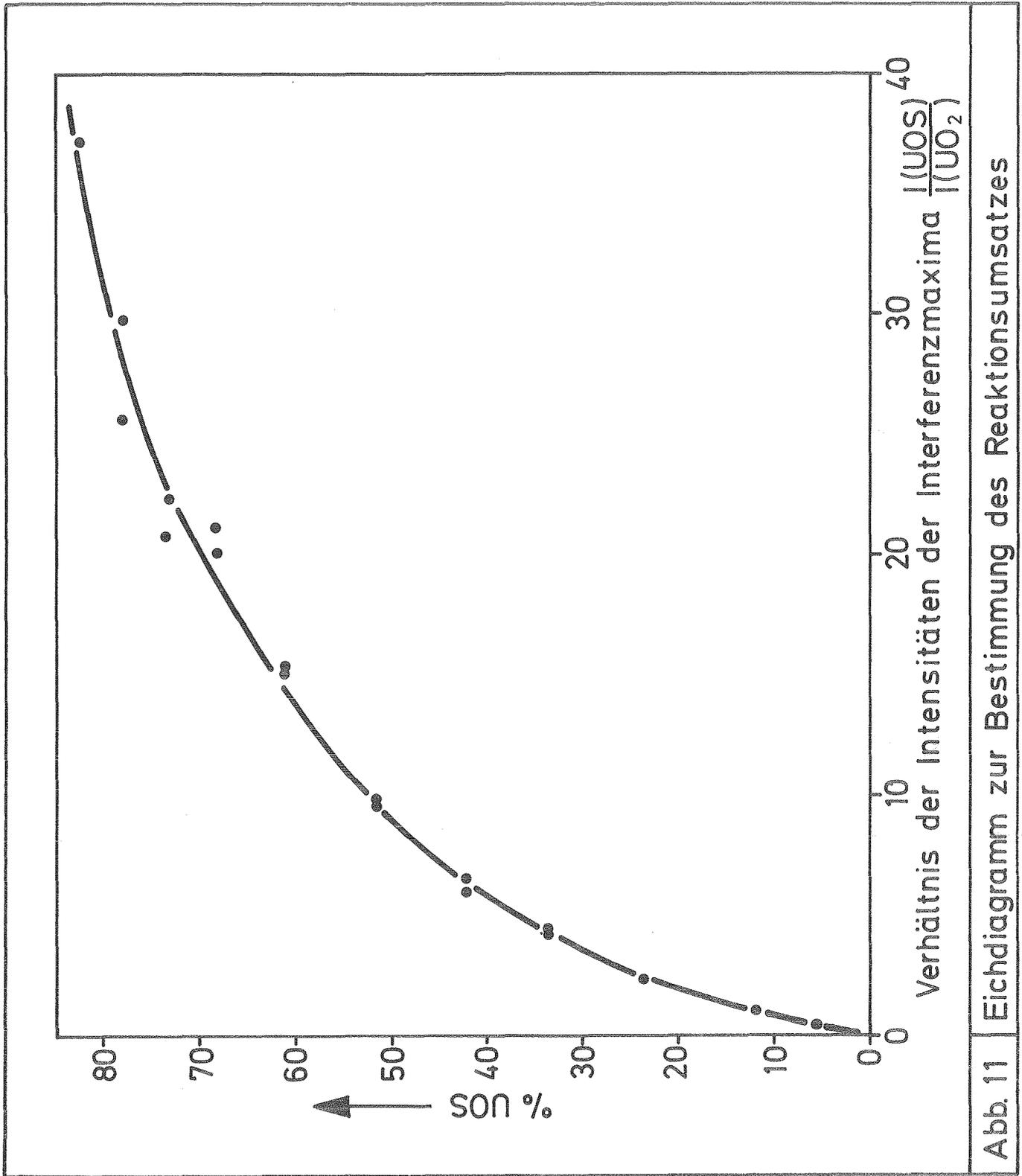


Abb. 11 Eichdiagramm zur Bestimmung des Reaktionsumsatzes

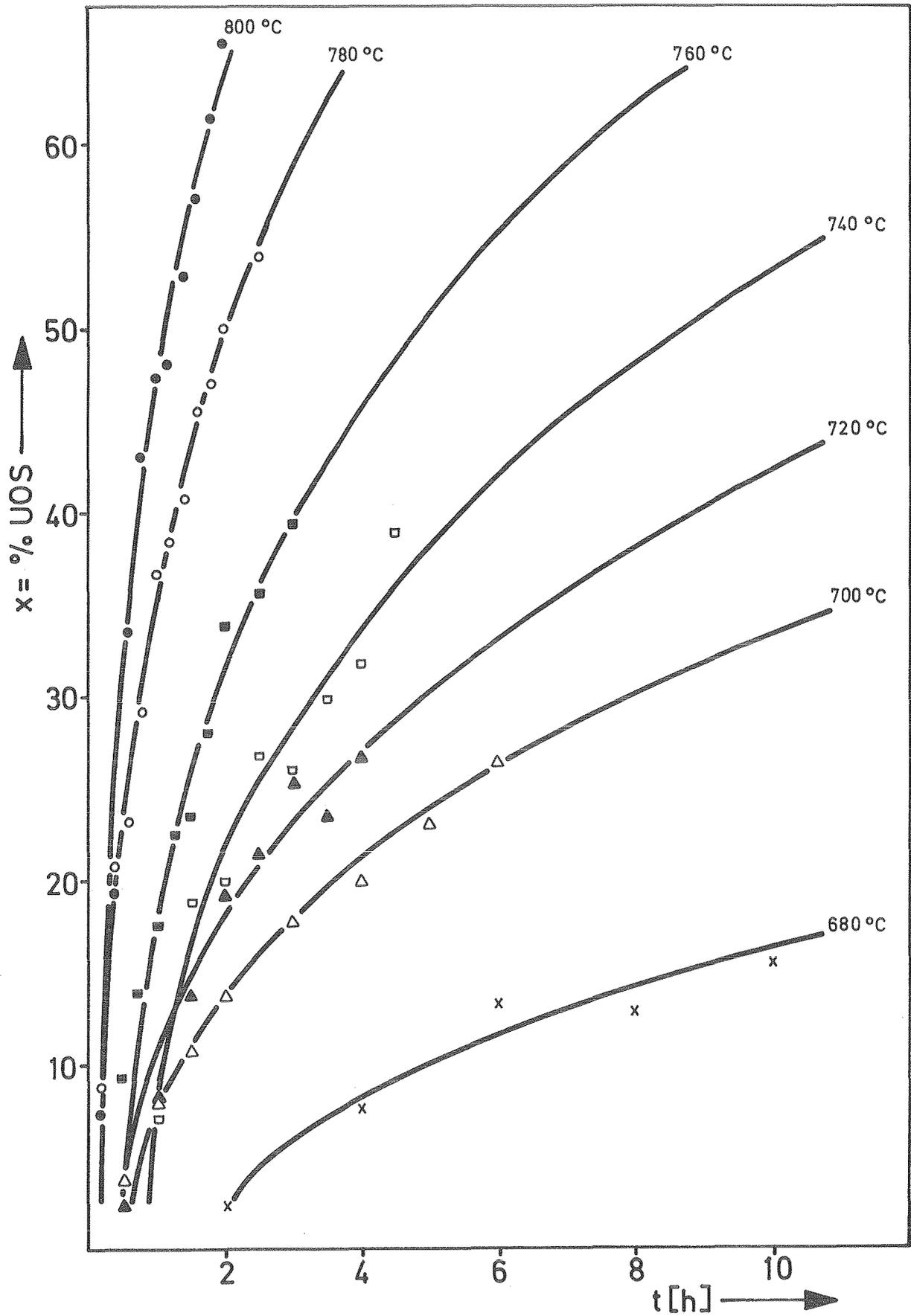


Abb.12 Isothermen der Reaktion $UO_2 + CS_2 = UOS + COS$

Reaktion die Diffusion von Schwefelkohlenstoff durch die auf der Oberfläche des Urandioxids gebildete Schicht von Uranoxisulfid ist. In Abb.13 ist das Modell zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit wiedergegeben.

Aus den folgenden Gleichungen

$$x = \frac{n_{\text{UOS}}}{n_{\text{UO}_2}} ; n_{\text{UO}_2} = \frac{V_{\text{UO}_2} \cdot \rho_{\text{UO}_2}}{M_{\text{UO}_2}} ; n_{\text{UOS}} = \frac{V_{\text{UOS}} \cdot \rho_{\text{UOS}}}{M_{\text{UOS}}} \quad (\text{Gl.12})$$

$$V_{\text{UO}_2} = (4/3) \cdot \bar{n} \cdot R_2^3 \quad (\text{bei } t = 0); V_{\text{UOS}} = (4/3) \cdot \bar{n} \cdot (R_2^3 - R_1^3);$$

$$a = \frac{\rho_{\text{UOS}} \cdot M_{\text{UO}_2}}{\rho_{\text{UO}_2} \cdot M_{\text{UOS}}},$$

wobei: x = Umsatz zur Zeit t

n_{UOS} = Molzahl des zur Zeit gebildeten UOS

n_{UO_2} = Molzahl des UO_2 zur Zeit $t = 0$

ρ_i = spez. Gewicht des Stoffes i

M_i = Molmasse des Stoffes i

V_i = Molvolumen des Stoffes i

ergibt sich für den Umsatz x

$$x = \left(\frac{R_2^3 - R_1^3}{R_2^3} \right) \cdot a \quad (\text{Gl.13})$$

und für den jeweiligen Radius R_1 eines UO_2 -Teilchens zur Zeit t als Funktion des Umsatzes x , unter der Annahme, daß das Produkt UOS als Kugelschale nach innen gebildet wird (Abb.13)

$$R_1 = R_2 \cdot (1 - x/a)^{1/3} \quad (\text{Gl.14})$$

Aus dem 1. Fickschen Gesetz folgt für die kugelsymmetrische Anordnung

$$dm/dt = - 4 \cdot \bar{n} \cdot r^2 \cdot D \cdot (dc/dr) \quad (\text{Gl.15})$$

wobei: dm = in der Zeit dt umgewandelte Menge an UO_2

c = Konzentration auf einer Diffusionsfläche

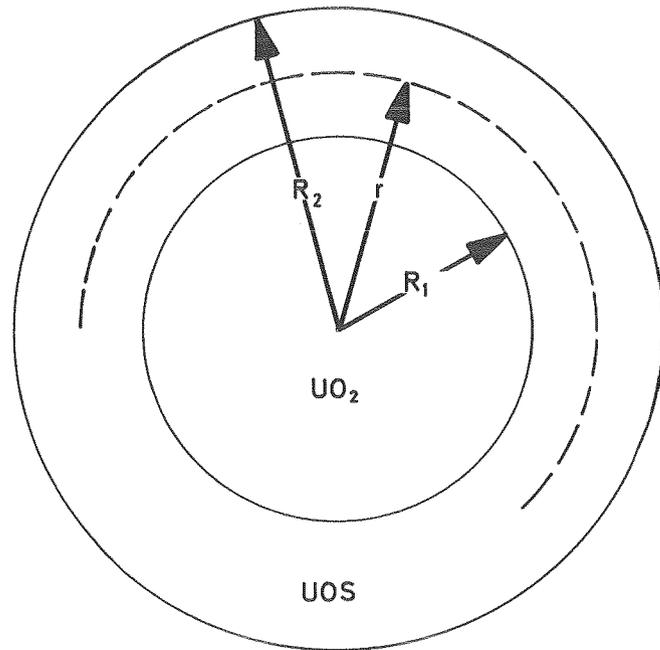
Mit den Gl.12 ergibt sich hieraus für den Umsatz x

$$dx/dt = (1/m_{\text{UO}_2}) \cdot dm/dt \quad (\text{Gl.16})$$

oder:

$$(1/r^2) \cdot dx \cdot dr = - (3 \cdot D / R_2^3 \cdot \rho_{\text{UO}_2}) \cdot dt \cdot dc$$

Mit der Annahme, daß im Reaktionsraum eine konstante Schwefelkohlenstoff-Konzentration c_0 vorliegt, während im Innern der Teilchen längs der Uranoxisulfid-Schicht



R_1 = Radius eines UO - Teilchens zur Zeit t

R_2 = Radius eines UO - Teilchens zur Zeit $t=0$

$R_2 - R_1$ = Schichtdicke des UOS

Abb.13 Modell zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit

ein Konzentrationsabfall stattfindet und an der Grenze Oxid-Oxisulfid die Konzentration $c = 0$ ist, ergibt die zweimalige Integration der Gl.16 mit den Randbedingungen $r = R_2$ bei $c = c_0$ und $r = R_1$ bei $c = 0$

$$\int_0^x \int_{R_1}^{R_2} (1/r^2) \cdot dx \cdot dr = -4 \cdot \bar{w} \cdot D \int_0^t \int_0^{c_0} dt \cdot dc \quad (\text{Gl.17})$$

und unter Berücksichtigung der Gl.13

$$F(x) = \frac{3}{2} \cdot a \cdot [1 - (1 - x/a)^{2/3}] - x = -4 \cdot \bar{w} \cdot D \cdot c_0 \cdot t \quad (\text{Gl.18})$$

Hiernach sollte $F(x)$ eine lineare Funktion der Zeit sein. Die numerische Berechnung der Ausgleichsgeraden nach der Methode der kleinsten Quadrate ergibt nach einer kurzen Anfangsperiode t_{oi} eine sehr gute Übereinstimmung mit den Meßwerten (Abb.14), wodurch die Voraussetzungen zur Berechnung der Umsatzfunktion $F(x)$ bestätigt werden.

Mit den aus den Ausgleichsgeraden der Gl.18 unter Berücksichtigung der Anfangsperioden t_{oi} berechneten Werte für k bzw. $\log k$ ist das Arrhenius-Diagramm aufgestellt worden (Abb.15 und Tab.3). Der aus der Ausgleichsgeraden bestimmte Wert für die Aktivierungsenthalpie beträgt $q = 74,2 \pm 0,5 \text{ kcal/mol}$.

Tabelle 3 : k -Werte aus der Gleichung $F(x) = k \cdot (t - t_0)$

Temp. [°C]	$k \cdot 10^4$ [sec ⁻¹]	$\pm \Delta k \cdot 10^4$ [sec ⁻¹]	Temp. [°C]	$k \cdot 10^4$ [sec ⁻¹]	$\pm \Delta k \cdot 10^4$ [sec ⁻¹]
680	7,2	0,6	760	167	7
700	28,5	0,6	780	378	11
720	48	3	800	774	29
740	91	6			

Weiterhin sind mit Hilfe der k -Werte die Reaktionsisothermen der Abb.12 (ausgezogene Kurven) aus der Gl.18 berechnet worden. Auch hier ist eine sehr gute Übereinstimmung mit den Meßwerten gegeben.

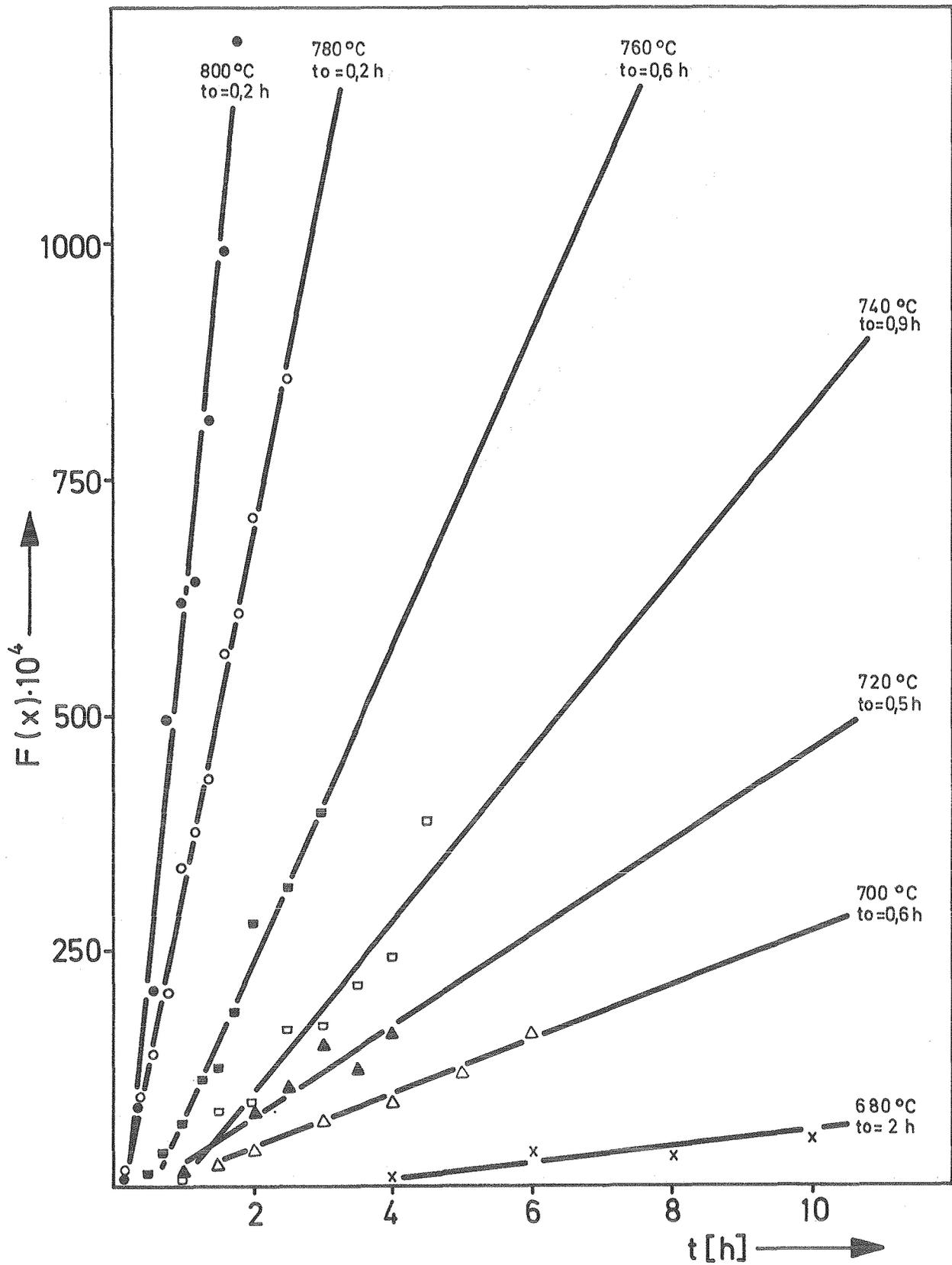


Abb. 14 Graphische Darstellung der Funktion $F(x)$ gegen t

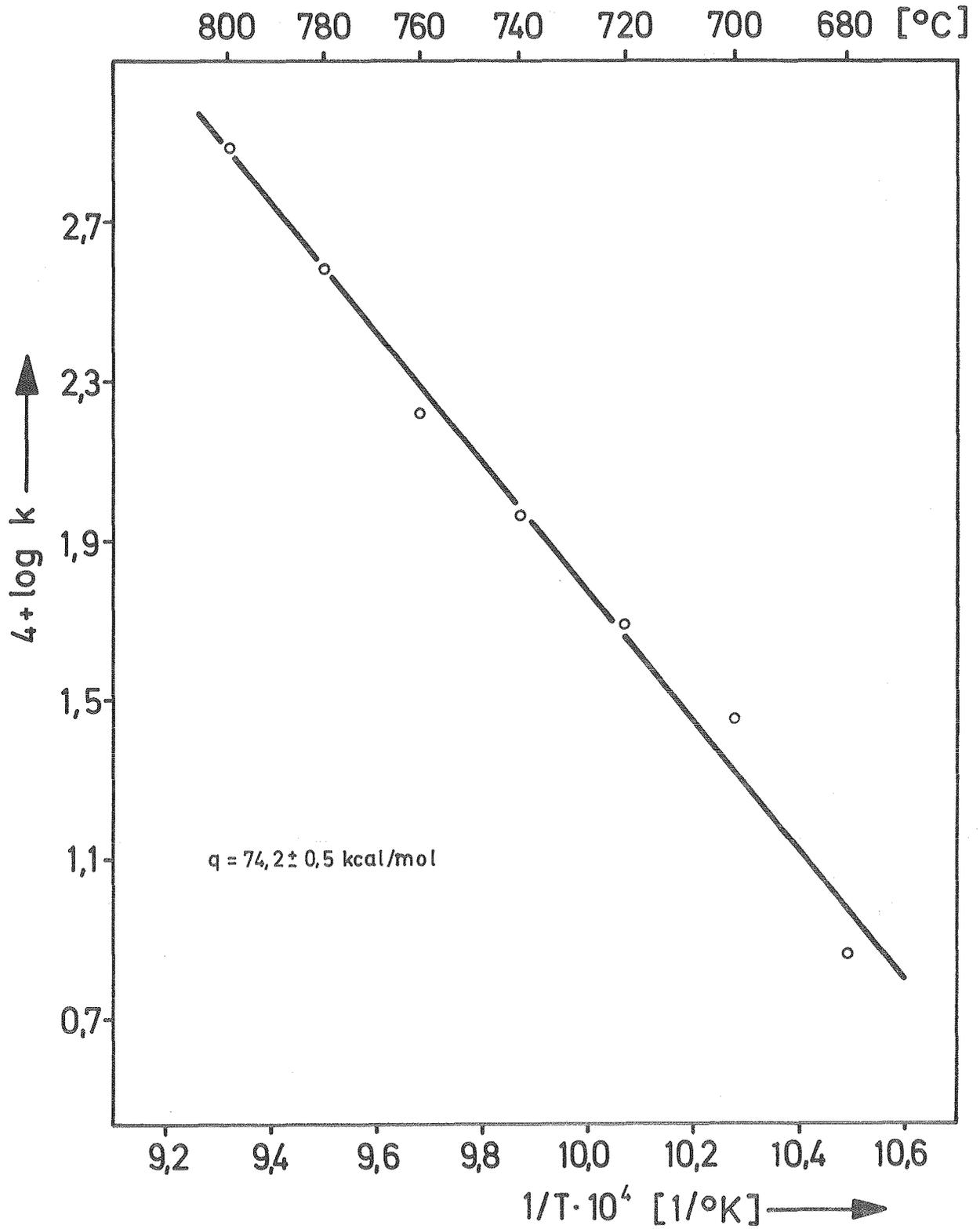


Abb. 15 Arrhenius - Diagramm

Die Geschwindigkeitsverzögerung zu Beginn der Reaktion kann im wesentlichen auf zwei Einflüsse zurückgeführt werden: 1. Die schnelle Temperaturerhöhung zu Beginn der Versuche auf die gewünschte Reaktionstemperatur hat eine rasche Änderung der Verdampfungsgeschwindigkeit und damit eine Verminderung der Konzentration des Schwefelkohlenstoffs zur Folge, wodurch eine Reaktionsverzögerung eintritt; 2. die Uranoxidpulver haben an ihrer Oberfläche meist eine dünne Schicht höheren Sauerstoffgehalts, sodaß zu Beginn der Reaktion ein anderer Zeitablauf vorliegen kann.

Zur Kontrolle kann aus den Reaktionsisothermen der Abb. 12 ohne Kenntnis des Geschwindigkeitsgesetzes eine mittlere, effektive Aktivierungsenthalpie \bar{q}_{eff} nach dem Gleichwertungsverfahren ermittelt werden:

Für einen bestimmten Wert $x = x_i$ gilt für das Geschwindigkeitsgesetz in seiner allgemeinsten Form

$$dx/dt = k_0 \cdot f(x_i) \cdot \exp(-q_{eff}/RT) \quad (Gl.10a)$$

wobei $f(x_i) = \text{const}$

$$\text{oder: } \ln dx/dt = -q_{eff}/RT + \text{const} \quad (Gl.19)$$

Trägt man in einem Arrhenius-Diagramm (Abb.16) die Logarithmen der Gleichwertgeschwindigkeiten dx/dt gegen $1/T$ auf, so ergibt sich aus der Steigung der Geraden eine effektive Aktivierungsenthalpie q_{eff} . Zur numerischen Berechnung sind die Näherungswerte $\Delta x/\Delta t = dx/dt$ für einen Umsatz von 15%, 25% und 35% aus den Reaktionsisothermen der Abb.12 ermittelt worden. Die sich aus den Ausgleichsgeraden ergebende mittlere, effektive Aktivierungsenthalpie von $\bar{q}_{eff} = 74 \pm 2 \text{ kcal/mol}$ ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert, der sich aus dem berechneten Geschwindigkeitsgesetz ergibt ($q = 74,2 \pm 0,5 \text{ kcal/mol}$).

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Korngröße bzw. spez. Oberfläche des Uranoxids scheint nur geringfügig zu sein. Die zur Bestimmung der Aktivierungsenthalpie verwendeten Pulver hatten bei einem mitt-

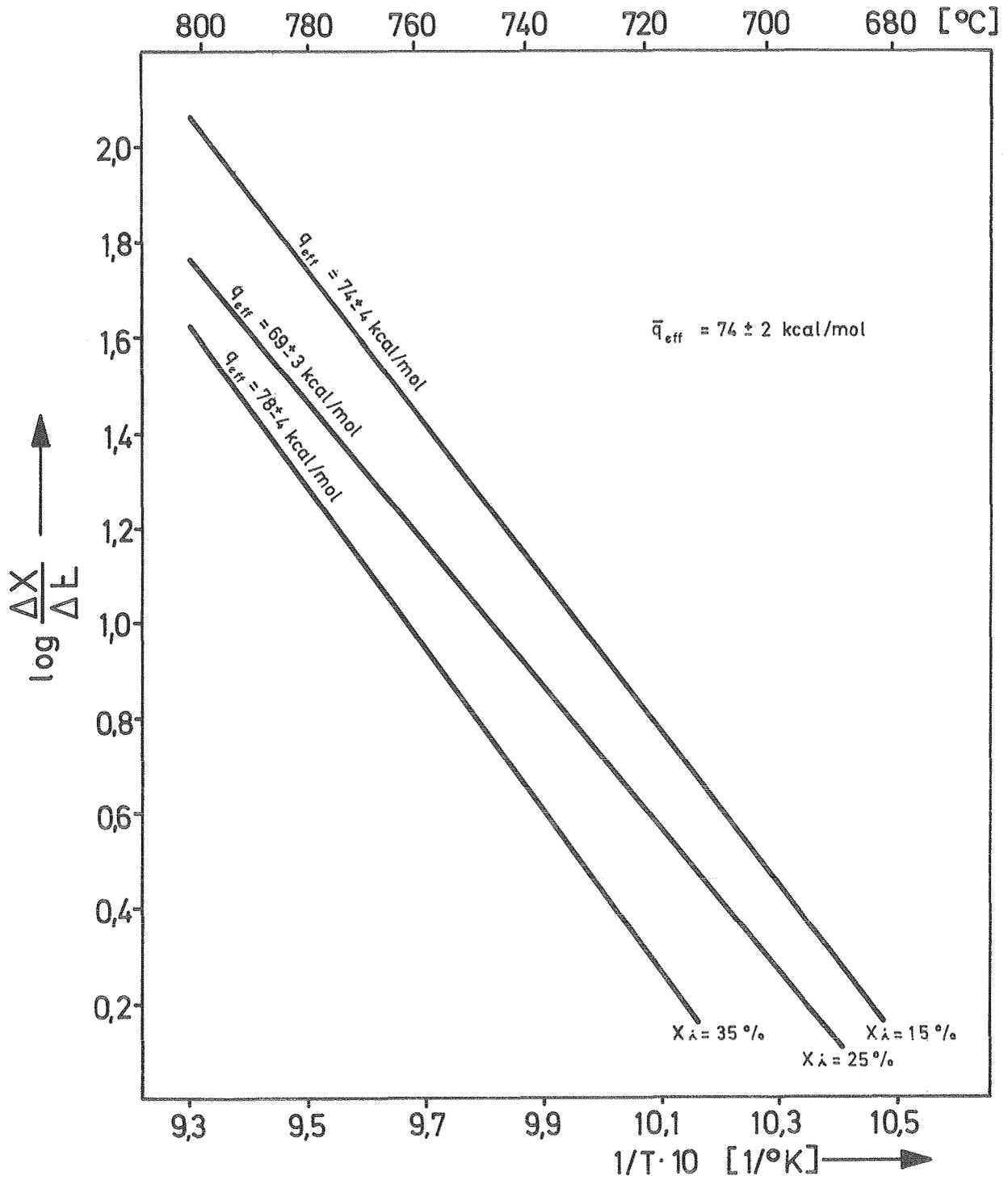


Abb. 16 Arrhenius-Diagramm nach dem Gleichwertsverfahren

leren Teilchendurchmesser von $11,9 \mu\text{m}$ eine spez. Oberfläche von $0,93 \text{ m}^2/\text{g}$. Einige ergänzende Versuche an Feinstpulvern mit einer Oberfläche von $5,32 \text{ m}^2/\text{g}$ ergaben eine um etwa 5% geringere Aktivierungsenthalpie.

Schlußbemerkung

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen einen praxisnahen Weg zur Darstellung einphasiger Urankarbosulfide mit geringen Gehalten an Uranmonosulfid auf. Die Karbosulfide haben auch denn ein einphasiges Gefüge, wenn größere "überstöchiometrische" Kohlenstoffanteile vorliegen. Dieses berechtigt zu der Annahme, daß die Karbosulfide gegenüber einem reinen, karbidischen Kernbrennstoff mit "überstöchiometrischem" Kohlenstoffanteil, wegen der geringeren Kohlenstoffaktivität im Mischkristall, u.U. ein günstigeres Verträglichkeitsverhalten gegenüber Hüllmaterialien für "Schnelle Brutreaktoren" aufweisen. Auch lassen bisherige Bestrahlungsversuche an reinem Uranmonosulfid keine Indizien für schwefelspezifische, schädliche Wirkungen auf den Hüllwerkstoff erkennen.

Danksagung

Wir danken Frau Dr. Schneider für die Sorgfalt bei der Durchführung der chemischen Analysen sowie den Herren Dipl.-Ing. Hofmann, Kurz und Metzger für die Beratung und technische Ausführung der karbothermischen Reduktion des Uranoxisulfids und der metallographischen Schlifff-
präparation.

Literatur

- (1) O.Götzmann, in K.Kummerer, F.Thümmeler:
KFK-1111 (1969) Kap.VIII
- (2) W.Stumpf: KFK-1384 (1971)
- (3) O.Götzmann, in Projekt Schneller Brüter:
KFK-1270/1 (1970)
- (4) P.D.Shalek, G.D.White, in L.E.Russell, et al (Eds.),
Carbides in Nuclear Energy, 1964, S.266
- (5) E.D.Eastman, L.Brewer, L.A.Bromley, P.W.Gilles,
N.L.Lofgren: J.Am.Chem.Soc. 72, 4019 (1950)
- (6) M.Allbutt, A.R.Junkison, R.F.Carney:
Proc.Brit.Ceram.Soc. 7, 111 (1967)
- (7) High Temperature Materials Program Progress Report,
No.17, Part A, Flight Propulsion Laboratory
Department, General Electric, GEMP-17A (1962)
- (8) R.J.Beals: ANL-6677 (1962)
- (9) M.Picon, I.Flahaut: Bull.Soc.Chim.France 1958, 772
- (10) H.Hermann: Diss. Göttingen 1861
- (11) K.M.Dunaeva, E.A.Ippolitova: Vestnik Moskow Univ.
Khim Ser. II, Nr.16, 54 (1961)
- (12) Y.Baskin: Transactions of the Metallurgical
Society of AIME 239, 1708 (1967)
- (13) M.Picon, I.Flahaut: Comptes Rendus 236, 816 (1953)
- (14) R.E.Rundle, N.C.Baenziger, A.S.Wilson, R.A.McDonald:
J.Am.Chem.Soc. 70, 99 (1948)
- (15) L.Litz, A.B.Garrett, F.C.Croxton:
J.Am.Chem.Soc. 70, 1718 (1948)
- (16) N.C.Baenziger: CT-1515 (1944)