

KfK 4620
August 1989

Chemische Eigenschaften des flüssigen Blanketstoffs Pb-17Li

H. U. Borgstedt
Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 4620

Chemische Eigenschaften des flüssigen Blanketstoffs Pb-17Li

Hans Ulrich Borgstedt

Association KfK-EURATOM
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH., Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Kurzfassung

Die chemischen Eigenschaften der Legierung Pb-17Li, soweit sie für das Verträglichkeitsverhalten mit Werkstoffen von Bedeutung sind, werden anhand von Literaturergebnissen diskutiert. Dabei wird auf das Löslichkeitsverhalten von Nichtmetallen wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Silicium, Germanium, Halogeniden und Edelgasen, und von technisch wichtigen Metallen wie Eisen, Chrom, Nickel, Mangan, Beryllium, Molybdän und Vanadium eingegangen. Die Legierung wird in ihren Eigenschaften durch den Hauptbestandteil Blei bestimmt, die chemische Aktivität des Lithiums ist außerordentlich niedrig.

Abstract

Chemical Properties of the Liquid Blanket Material Pb-17Li

The chemical properties of the alloy Pb-17Li are reviewed on the basis of literature data as they are of concern for the compatibility with materials. Main subject is the solubility of non-metallic substances such as hydrogen, oxygen, nitrogen, carbon, silicon, germanium, halides and noble gases, and of metals of technical importance as iron, chromium, nickel, manganese, beryllium, molybdenum and vanadium. The properties of the liquid alloy are mainly governed by the properties of the main component, lead. The chemical activity of lithium in the alloy is extremely low.

Inhaltsverzeichnis

	Kurzfassung, Abstract	
1.	Die eutektische Legierung Pb-17Li	3
1.1	Herstellung der Legierung	4
1.2	Konstitution und Phasendiagramm	5
1.3	Chemische Aktivität des Lithiums in der Legierung	5
2.	Löslichkeit von Nichtmetallen in Pb-17Li	6
2.1	Löslichkeit von Wasserstoff und Tritium	7
2.2	Löslichkeit von Sauerstoff	8
2.3	Löslichkeit von Stickstoff	9
2.4	Löslichkeit von Kohlenstoff	10
2.5	Löslichkeit von anderen Nichtmetallen	11
3.	Löslichkeit von Metallen in Pb-17Li	12
3.1	Löslichkeit von Eisen	13
3.2	Löslichkeit von Chrom	14
3.3	Löslichkeit von Nickel	15
3.4	Löslichkeit von Mangan	16
3.5	Löslichkeit von Beryllium	17
3.6	Löslichkeit von hochschmelzenden Metallen	18
3.6.1	Löslichkeit von Molybdän	18
3.6.2	Löslichkeit von Vanadium	19
4.	Diskussion der chemischen Eigenschaften des Pb-17Li	19

1. Die eutektische Legierung Pb-17Li

In neueren Entwürfen für Brutblankets von Fusionsreaktoren tritt die Legierung Pb-17Li an die Stelle des reinen Lithiums als Brutstoff und Wärmetransportmedium. Die geringere Lithiumdichte in dieser Legierung wird für die Anwendung als Brutstoff kompensiert durch die Wirkung des Bleis als Neutronenvervielfacher. Der größte Vorteil der Legierung liegt jedoch im Bereich der Sicherheit.

Aufgrund der Konstitution der Legierung, in der Lithium als intermetallische Verbindung des Bleis vorliegt, ist die chemische Reaktivität des Lithiums im Vergleich zum reinen Metall sehr stark herabgesetzt. Aus diesem Grunde vermindert sich auch die Reaktivität der Legierung bei Kontakt mit Wasser, Wasserdampf oder Luftsauerstoff sehr stark.

Die verminderte Reaktivität der Legierung läßt sich quantitativ ausdrücken über die freie Enthalpie der Reaktionen des Lithiums mit Wasserdampf oder Sauerstoff für die Fälle des Vorliegens des reinen Lithiums und der verdünnten Lösung in der Legierung Pb-17Li. Tabelle 1.1 enthält die in [1] zusammengestellten Daten dazu. Die Verdünnung des Lithiums bedingt zusätzlich eine äußerst geringe Reaktionsenthalpie pro Volumeneinheit.

Tabelle 1.1 Zur Reaktion der Flüssigmetalle mit Dampf und Luft bei 800 K

Metall	Li-Dichte [g/cm ³]	Reaktionsenthalpie der Bildung von LiOH		Reaktionsenthalpie der Bildung von Li ₂ O	
		[kJ/g Li]	[kJ/cm ⁻³]	[kJ/g Li]	[kJ/cm ⁻³]
Li	0.48	-31.2	-15.0	-43.7	-21.0
Pb-17Li	0.063	-19.1	- 1.1	-31.6	- 1.8

Ähnlich verhält sich die Legierung gegenüber den Nichtmetallen Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff, die mit reinem Lithium exotherm unter Bildung stabiler chemischer Verbindungen reagieren. Auch die Reaktionen der Schmelze mit Metallen dürften vorwiegend durch die Hauptkomponente Blei bestimmt werden. Dabei tritt die direkte Wechselwirkung der Schmelze mit metallischen Elementen in den Vordergrund, während beim Lithium oft komplexe Verbindungen mit Nichtmetallen eine bedeutsame Rolle spielen.

1.1 Herstellung der Legierung

Die Herstellung der eutektischen Legierung Pb-17Li wird durch die metallkundlichen und chemischen Eigenschaften, und die Erfordernis, ein möglichst nicht verunreinigtes Endprodukt zu erhalten, bestimmt. Im kleinen Maßstab (bis zu einem Kilogramm der Legierung) wurde das Eutektikum im eigenen Laboratorium hergestellt, größere Mengen wurden von der Industrie oder von entsprechend ausgerüsteten Laboratorien bezogen.

Zur Herstellung im eigenen Laboratorium wurden hochreine Ausgangsprodukte, Lithium von 99.94 % Reinheit von der Firma CHEMETALL, Frankfurt (Main), und Blei von 99.999 % Reinheit von der Firma Goodfellow , Cambridge, UK, verwendet. Die Erschmelzung erfolgte in inerter Atmosphäre (Argon mit Partialdrücken des Sauerstoffs und Wasserdampfs von $p < 10^{-6}$ bar, und des Stickstoffs mit $\sim 10^{-4}$ bar). Blei wurde durch Erhitzen auf ~ 350 °C geschmolzen und die auf der Schmelze schwimmende Oxidschicht abgezogen. Als Tiegelmateriale diente niedrig legierter Stahl. Lithium wurde in der Argonatmosphäre der Schutzgasbox von den Barren in kleinen Stücken abgeschnitten und eingewogen. Kleine Portionen des Alkalimetalls wurden unter lebhaften Rühren in die Bleischmelze eingebracht. Dies war nötig, um die bei lokaler Anreicherung des Lithiums entstehende Ausscheidung von Li_7Pb_2 zu vermeiden, da diese hochschmelzende intermetallische Verbindung bei 350 °C nur schwer in der Schmelze gelöst werden kann [2].

Die eutektische Zusammensetzung wurde durch Messung der Erstarrungstemperatur und durch chemische Analysen (Bestimmung des Lithiumgehalts der Legierung) kontrolliert. Metallographische Untersuchungen zeigten ein typisch eutektisches Gefüge.

Bei der Herstellung der Legierung in größerem Maßstab wird eine Verteilung des Lithiums im Blei durch Einbringen kleinerer Mengen in Bohrungen des Bleiblocks erreicht. Da es trotzdem zu einer lokalen Anreicherung und der Bildung der höher schmelzenden Phase Li_7Pb_2 kommt, wird der geschlossene Vakuumtiegel aus Graphit auf über 725 °C erhitzt, um diese Phase in der eutektischen Schmelze zu lösen. Dabei muß die Schmelze bewegt werden.

Bei der Erstarrung kann es durch Segregation und Gravitation aufgrund der großen Dichteunterschiede der Phasen (Blei, $d = 11.35 \text{ g/cm}^3$; PbLi , $d = 7.86 \text{ g/cm}^3$) [3] zu einer Anreicherung des Lithiums in den höheren Schichten kommen. Deshalb sollten die Barren in horizontaler Ausrichtung erstarren. Die homogene Verteilung des Lithiums muß überprüft werden.

Da sich der Barren auch bei Raumtemperatur mit einer Oxidschicht bedeckt, wird er vorteilhaft in einer Inertgasatmosphäre aufbewahrt oder versandt. Ein Teil der Lieferungen erfolgte ohne diesen Schutz, daher mußten Oxidschichten durch mechanische Bearbeitung der Oberflächen vor dem Schmelzen beseitigt werden. Oxidreste konnten von der Schmelze durch Abziehen abgezogen werden.

Die Zusammensetzung und die Schmelzpunkte der angelieferten Legierungsbarren entsprachen den eutektischen Größen.

1.2 Konstitution und Phasendiagramm

Das in Abb. 1.1 dargestellte Phasendiagramm des Systems Blei - Lithium geht auf Hansen-Anderko [2] zurück, es ist im Detail nur noch im Bereich der hochschmelzenden Verbindungen präzisiert worden [4]. Chemische und Röntgenbeugungsuntersuchungen haben die kubische Phase $\text{Li}_{22}\text{Pb}_5$, die hexagonale Phase Li_7Pb_2 ($a = 4.751 \text{ \AA}$; $c = 8.598 \text{ \AA}$), das kubische Li_3Pb und das monokline Li_8Pb_3 identifiziert [5].

Für die bleireiche Seite des Phasendiagramms spielt vor allem die Phase LiPb eine Rolle, da dieser Bereich ein quasi-binäres System $\text{LiPb} - \text{Pb}$ darstellt. Das LiPb wurde in den Modifikationen β - LiPb , der kubischen Hochtemperaturmodifikation (bei $220 \text{ }^\circ\text{C}$ $a = 3.563 \text{ \AA}$), und dem β' - LiPb , rhomboedrisch ($a = 3.542 \text{ \AA}$ und $\alpha = 89.5^\circ$), beschrieben [4,5].

In dem quasi-binären System $\text{LiPb} - \text{Pb}$ ist die eutektische Legierung mit 83 at% (99.32 %) Blei die Zusammensetzung mit dem niedrigsten Schmelzpunkt $p_m = 235 \text{ }^\circ\text{C}$ (508 K). Die Angaben zum Lithiumgehalt lauten 17 at% (0.68 %). Das reine Blei schmilzt bei $327 \text{ }^\circ\text{C}$ (600 K), die intermetallische Verbindung LiPb hat den Schmelzpunkt $p_m = 482 \text{ }^\circ\text{C}$ (755 K). Weitere Details des Phasendiagramms sind für die hier zu betrachtende eutektische Legierung $\text{Pb}-17\text{Li}$ ohne Belang.

Die Legierung der eutektischen Zusammensetzung $\text{Pb}-17\text{Li}$ weist eine homogene Mikrostruktur auf und zeigt ein typisch eutektisches Feingefüge.

1.3 Chemische Aktivität des Lithiums in der Legierung

Die Legierungen der Metalle Blei und Lithium sind durch die Tendenz zur Bildung stöchiometrischer intermetallischer Verbindungen gekennzeichnet und daher mehrfach Gegenstand physikalisch-chemischer Untersuchungen gewesen. Die $\text{Li}-\text{Pb}$ Systeme gehören zur Klasse der Legierungen, in denen Elektronenübergang von einer zur anderen Komponente auftreten kann. Als Folge dieses Verhaltens haben einige intermetallische Verbindungen teilweise ionischen Charakter [6]. Die Elektronenübergänge sind im Konzentrationsbereich der hochschmelzenden Verbindungen ausgeprägt. Diese haben daher teilweise salzartigen Charakter.

Die feste Phase LiPb ist die mit der eutektischen Legierung im Gleichgewicht befindliche Phase. Die chemische Stabilität des LiPb beeinflusst die chemische Aktivität des Lithiums in der geschmolzenen Legierung. Buxbaum [7] gibt die von ihm entwickelte Gleichung zur Berechnung der chemische Aktivität des Lithiums a_{Li} an:

$$\ln a_{\text{Li}} = 0.084 - 7000/T$$

Die daraus für die Temperaturen von 250 °C und 450 °C berechneten Werte sind in der Tabelle 1.2 aufgeführt und mit einigen experimentell erhaltenen Werten verglichen. Meßwerte aus der Legierung Pb-17Li stammen von de Schutter et al. [8] und von Adelhelm et al. [9]. Die Berechnungen von Buxbaum führten also zu Werten, die mit elektrochemischen Sonden recht gut bestätigt werden konnten. Vergleichbare Werte wurden auch in elektrochemischen Zellen mit schmelzflüssigem Elektrolyt (eutektische Schmelze von LiF und LiCl) gemessen. Sie wurden ebenfalls als durch die starke Wechselwirkung der Metalle Lithium und Blei beeinflusst gedeutet [10]. Saboungi et al. [6] haben in ähnlichen Versuchen bei 932 K (659 °C) Aktivitätskoeffizienten für Lithium ermittelt, die mit den Werten der Tabelle 1.2 gut übereinstimmen. Aus dieser Arbeit geht auch hervor, daß eine Überschußstabilität der Verbindungen wenn auch abgeschwächt in dem Konzentrationsbereich Pb-17Li feststellbar ist. Einen Beitrag der Verbindungsbildung zur Mischungsenthalpie des Systems folgert auch [11] aus kalorimetrischen Untersuchungen. Die Übereinstimmung dieser Befunde mit Ergebnissen von Messungen des Lithiumdampfdrucks in Knudsen-Zellen [12] ist sehr gut.

Tabelle 1.2 Chemische Aktivität des Lithiums in Pb-17Li

Temperatur [K]	a_{Li} berechnet [7]	a_{Li} gemessen [8]	a_{Li} gemessen [9]
523	$1.674 \cdot 10^{-6}$	$1.703 \cdot 10^{-6}$	$0.85 \cdot 10^{-6}$
723	$1.270 \cdot 10^{-4}$	$1.260 \cdot 10^{-4}$	$1.41 \cdot 10^{-4}$

Die für die Konzentration von 17 at% sehr niedrige chemische Aktivität des Lithiums auch in der flüssigen Legierung ist für die chemischen Eigenschaften derselben von großer Bedeutung. Dies machte sich schon in den freien Enthalpien der Reaktionen mit Wasser und Sauerstoff bemerkbar, die in der Tabelle 1.1 aufgeführt sind. Auch für die Löslichkeit von Verunreinigungen, Nichtmetallen oder Metallen, spielt sie eine wichtige Rolle. So verhält sich die Legierung als Lösungsmittel eher wie die Komponente Blei, und der Einfluß des Lithiums ist nur gering.

2. Löslichkeit von Nichtmetallen in Pb-17Li

Die Löslichkeit von Nichtmetallen in Pb-17Li ist sowohl für das Brutverhalten (Tritiumlöslichkeit und Reaktionen von Tritium mit anderen nichtmetallischen Verunreini-

gungen) als auch für die Wechselwirkung mit Werkstoffen von Bedeutung. Kohlenstoff und Stickstoff können zwischen Werkstoffen und dem Flüssigmetall ausgetauscht werden. Festigkeit und Duktilität der Werkstoffe werden oft durch optimierte Konzentrationen von nichtmetallischen Elementen bestimmt. Die Austauschvorgänge können diese Konzentrationen in Randbereichen wie in der Matrix verändern. Festigkeitsabnahme, Duktilitätsverlust und in extremen Fällen die Bildung spröder Randschichten können die Folge solcher Reaktionen sein. Nichtmetallische Elemente können auch infolge solcher Austauschvorgänge über das Flüssigmetall von einem Werkstoff zu einem anderen oder entlang eines Temperaturgefälles transportiert werden.

2.1 Löslichkeit von Wasserstoff und Tritium

Angesichts der Bedeutung des Systems Pb-17Li - Wasserstoff (Tritium) hat die Löslichkeit dieses Elements in der Schmelze vielfache Bearbeitung erfahren, die Literatur ist reichhaltiger als die über die übrigen Nichtmetalle. Nach Buxbaum [7] kann man die Löslichkeit von Wasserstoff mit Hilfe einer einfachen Gleichung als Funktion der Sättigungstemperatur berechnen:

$$\ln x_H = 6.526 - 7785/T$$

(Darin ist x_H der Molenbruch des Wasserstoffs in der gesättigten eutektischen Schmelze.)

Man erhält aus dieser Gleichung die Daten der Tabelle 2.1.

Tabelle 2.1 Sättigungskonzentrationen von Wasserstoff in Pb-17Li

Temperatur	x_H	c_H [μ g/g]
250 °C 523 K	$2.347 \cdot 10^{-4}$	$1.134 \cdot 10^{-2}$
500 °C 773 K	$2.892 \cdot 10^{-2}$	1.397

Demgegenüber ergaben neuere Messungen [13] deutlich geringere Sättigungskonzentrationen des Wasserstoffs in Pb-17Li. Bei 450 °C (723 K) wurde eine Sieverts - Konstante $K_s = (2.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$ [at fract./Pa^{1/2}] gemessen, außerdem eine relativ hohe Diffusivität. Der Molenbruch bei 450 °C (723 K) und einem Druck von 1 bar beträgt danach $x_H = 8.54 \cdot 10^{-4}$, mehr als eine Größenordnung unter dem Wert nach Buxbaum (für 500 °C, siehe Tabelle 2.1). Die Diffusivität liegt bei dieser Temperatur bei $D = 1.5 \cdot 10^{-9}$ [m²s⁻¹], die Schmelze hat also nur eine schwache Tendenz, Wasserstoff (Tritium) in Lösung zu halten. Die eutektische Legierung unterscheidet sich hierin von den Alkalimetallen sehr deutlich.

Dieses Verhalten der Lösungen von Wasserstoff bzw. Tritium in Pb-17Li hat technische Konsequenzen. Die niedrige Löslichkeit und hohe Diffusivität zwingen zur ständigen Abscheidung der gelösten Stoffe, da man sonst Verluste durch die Rohrwandungen in Kauf nehmen müßte. Relativ niedrige Konzentrationen an Wasserstoff oder Tritium bedingen daher auch hohe chemische Aktivitäten, was für die Abscheidung aber auch für die eventuelle Wechselwirkung mit Werkstoffen von Bedeutung sein könnte.

Die umfangreiche Literatur zur Löslichkeit von Wasserstoff in Pb-17Li soll hier nicht diskutiert werden, da die Ergebnisse teils stark streuend, teils in sich widersprüchlich sind. Die aus dem Zitat [13] herangezogenen Werte sind vertrauenswürdig, sie liegen am unteren Rande des sehr breiten Streubandes von Daten, das die Autoren dieser Arbeit bereits früher kritisch bewertet hatten [14].

2.2 Löslichkeit von Sauerstoff

Die Löslichkeit von Sauerstoff in Pb-17Li wurde von Buxbaum ebenfalls als sehr niedrig vorausgesagt [7], die Sättigungskonzentrationen sollten demnach bei 250 °C (523 K) 5.1 at-ppm und bei 500 °C (773 K) 208 at-ppm betragen. Die Gewichtsanteile des leichten Sauerstoffs sind mehr als eine Größenordnung kleiner, sie betragen nach [7] bei

250 °C (523 K)	0.39 µg/g
500 °C (773 K)	16.0 µg/g

Messungen mit Sauerstoffsonden [15] und zusätzliche chemische Analysen [9] haben gezeigt, daß die Löslichkeit von Sauerstoff in der Bleilithiumschmelze noch viel geringer als nach diesen Berechnungen ist, allerdings ist die Streuung dieser Meßwerte beträchtlich. Sie liegen zwischen den durch die beiden folgenden Gleichungen gegebenen Grenzen (siehe auch Abb. 2.1):

$$\log c_{\text{O}_2} [\mu\text{g/g}] = 2.945 - 4016/T [\text{K}]$$

$$\log c_{\text{O}_2} [\mu\text{g/g}] = 5.488 - 6145/T [\text{K}]$$

Diese Angaben werden durch weitere Sondenmessungen und zahlreiche chemische Analysen, die selbst in gesättigten Lösungen nur Sauerstoffgehalte unter der Erfassungsgrenze der Methode ergeben, die bei 2 µg O₂/g Legierung liegt, bestätigt [9]. In beiden Versuchsserien wurde Sauerstoff in Form von Li₂O der Pb-17Li-Schmelze zugesetzt, ohne daß die gelösten Gehalte größer als in den Grenzen der obigen Gleichungen gefunden werden konnten. Ebenso wurde durch Sauerstoffbindung an Zirkon oder Yttrium nur eine geringe Veränderung der Sauerstoffaktivität gemessen, was die geringe Löslichkeit bestätigt [9]. Alles das sichert die Angaben über die Sauerstofflöslichkeit in Pb-17Li ab. Die Meßwerte in der eutektischen Schmelze liegen niedriger als die errechneten Werte und die Werte in Blei und Lithium selbst. Sauerstoff in Lösung kann daher die Wechselwirkung mit Werkstoffen nicht in signifikanter Weise beeinflussen.

Tabelle 2.2 Sättigungswerte der Sauerstoffkonzentration [$\mu\text{g/g}$]

Temper. [K]	O in Pb-17Li [7]	O in Pb-17Li [15]	O in Pb [16]	O in Li [17]
523	0.39	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$0.4 \cdot 10^{-2}$	1.5
723	9.3	$2.4 \cdot 10^{-3}$	1.7	970
773	16.0	$4.8 \cdot 10^{-3}$	5.9	1760
823	24.0	$1 \cdot 10^{-2}$	12.5	2973

2.3 Löslichkeit von Stickstoff

Die Löslichkeit von Stickstoff in der eutektischen Schmelze Pb-17Li ist bislang noch nicht untersucht worden. Dagegen ist das System Stickstoff - Lithium recht gut bekannt. Die beiden Elemente reagieren unter Bildung des Lithiumnitrids Li_3N , das eine hohe chemische Beständigkeit aufweist und auch in beträchtlichem Umfang in geschmolzenem Lithium löslich ist [18]. Buxbaum [7] hat ähnlich wie die Löslichkeiten der anderen Nichtmetalle auch die des Stickstoffs in Pb-17Li berechnet. Für den Molenbruch x_{N} wird von ihm folgende Temperaturabhängigkeit angegeben:

$$\ln x_{\text{N}} = 3.05 - 5770/T \text{ [K]}$$

Die daraus resultierenden Zahlen sind in der Tabelle 2.3 angeführt, sie sind vergleichsweise hoch.

Tabelle 2.3 Sättigungskonzentrationen von Stickstoff in Pb-17Li nach [7]

Temperatur [°C] [K]		x_{N}	c_{N} [at%]	c_{bN} [$\mu\text{g/g}$]
235	508	$0.25 \cdot 10^{-3}$	0.025	16.9
450	723	$7.23 \cdot 10^{-3}$	0.723	492.4

Die hier errechneten Werte für die Sättigungskonzentrationen des Stickstoffs in Pb-17Li sind nicht bestätigt worden, sie sind auch denkbar unwahrscheinlich. Korrosionsversuche ergaben Hinweise dafür, daß auch die Löslichkeit von Stickstoff in Pb-17Li extrem niedrig ist. In solchen Versuchen, in denen die Pb-17Li Schmelze mit einem hohen Stickstoffpartialdruck im Gleichgewicht stand, hat sich kein Einfluß des

Stickstoffs auf die Korrosionsphänomene und die Kinetik der Reaktionen gezeigt [19]. Schließlich wurden auch für Wasserstoff und Sauerstoff Löslichkeiten gefunden, die mindestens eine Größenordnung unter den von Buxbaum berechneten liegen.

Die wenigen Befunde lassen sich so deuten, daß die Löslichkeit des Stickstoffs durch das freie Blei in der eutektischen Schmelze bestimmt wird. Es ist wenig wahrscheinlich, daß das Lithiumnitrid gebildet wird, weil sich keine Anhaltspunkte für eine Reaktion des Li_3N mit Werkstoffen zeigen. Da sich in der Schmelze nur sehr wenig löst, müßte eine solche Verbindung an den Oberflächen angereichert werden. Dort wäre es dann sehr reaktiv.

2.4 Löslichkeit von Kohlenstoff

Da Kohlenstoff in Werkstoffen eine bedeutende minore Komponente ist, die für die Stabilität der Struktur ebenso wie für die mechanischen Eigenschaften bestimmend sein kann, kommt der Kohlenstoffchemie in dem Flüssigmetall besondere Bedeutung zu. Sie kann den Austausch des Elements zwischen festem Werkstoff und flüssigem Medium steuern. Ungeachtet dieser Bedeutung gibt es bislang noch keine gesicherten Erkenntnisse zum chemischen Verhalten des Kohlenstoffs in Pb-17Li. Dies ist auch für die Blanketflüssigkeit von Bedeutung, da der in flüssigen Metallen gelöste Kohlenstoff leicht mit Wasserstoff bzw. Tritium reagieren kann.

Die Kohlenstoffchemie in Lithium und Blei ist Gegenstand von Untersuchungen gewesen, die Kenntnisse über das System Kohlenstoff - Lithium [19] sind als gesichert anzusehen. Kohlenstoff reagiert mit Lithium unter Bildung von Lithiumacetylid Li_2C_2 , das sich in Lithium gemäß der folgenden Beziehung löst [20].

$$\log c_{\text{C,Li}} [\mu\text{g/g}] = 5.9894 - 2645.5/T [\text{K}]$$

Bei der Hydrolyse wird Acetylen, C_2H_2 , freigesetzt. Die Konzentrationen bei Sättigung betragen 8.5 [$\mu\text{g/g}$] bei 250 °C (523 K) und 214 [$\mu\text{g/g}$] bei 450 °C (723 K), sie sind etwas niedriger als die des Stickstoffs in Lithium.

Löslichkeitsversuche im System Kohlenstoff - Blei sind vor längerer Zeit bei hohen Temperaturen vorgenommen worden [21]. Aus den angegebenen Werten läßt sich die folgende Ausgleichsgerade ermitteln:

$$\log c_{\text{C,Pb}} [\mu\text{g/g}] = 5.0257 - 3853.45/T [\text{K}]$$

Die Gleichung zeigt, daß die Löslichkeit von Kohlenstoff in Blei bei der Extrapolation zu niedrigen Temperaturen deutlich unterhalb der in Lithium liegt. Diese Extrapolationen ergaben folgende Werte:

Tabelle 2.4 : Löslichkeit von Kohlenstoff in Blei, Extrapolation aus [21]

Temperatur		Sättigungskonzentration von C in Pb [μ g/g]
[°C]	[K]	
250	523	$4.55 \cdot 10^{-3}$
450	723	0.50

Die Eigenschaften der Legierung Pb-17Li lassen nur den Schluß zu, daß die Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Legierung in der Nähe der Werte in reinem Blei, ja eher noch niedriger liegen sollte. Die intermetallische Phase PbLi dürfte zur Löslichkeit nicht wesentlich beitragen. Der Gehalt der Legierung an reinem Blei liegt nur bei etwa 65 at%, entsprechend dürfte die Kohlenstofflöslichkeit herabgesetzt sein.

2.5 Löslichkeit von anderen Nichtmetallen

Die Löslichkeit der Edelgase Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon in der Legierung Pb-17Li ist noch nicht untersucht worden, obwohl diese Gase als Schutzgas wie als Produkt der Kernverschmelzung bei der Fusion durchaus eine Rolle spielen können. Selbst die Systeme der Edelgase mit Lithium sind nur unzureichend Gegenstand von Untersuchungen gewesen, eine Löslichkeitsbeziehung ist bislang lediglich für die Lösung von Helium in Lithium ermittelt worden [22]:

$$\ln K_H = - 5.301 - 1984/T \text{ [K]}$$

Die Löslichkeitsgleichung muß allerdings noch als vorläufig angesehen werden und bedarf weiterer experimenteller Bestätigung. Für die Löslichkeit der schwereren Edelgase in Lithium kann man nur Analogieschlüsse aus dem Lösungsverhalten in Natrium ziehen. In Natrium ist $\ln K_H$ umso negativer, je höher das Atomgewicht des Edelgases ist [23]. Vergleicht man die Temperaturbeziehung für die Lösung von Helium in Lithium mit der für Natrium, so muß man weiterhin schließen, daß $\ln K_H$ für Lösungen in Lithium negativer als in Natrium ist.

Die Edelgase werden in den flüssigen Alkalimetallen molekular gelöst, wobei die Löslichkeit umso besser zu sein scheint, je besser die Gasmoleküle in die Lücken der Metalle passen. Für Blei, das in Bezug auf die Edelgaslöslichkeit noch nicht untersucht worden ist, dürften diese ebenfalls in molekularer Form in den Lücken gelöst werden. Im Vergleich zu den Alkalimetallen ist die Packung des Bleis ziemlich dicht, daher dürfte die Löslichkeit nicht höher, eher noch geringer als in Lithium sein. In der Legierung wird die Löslichkeit von Nichtmetallen durch die Komponente Blei bestimmt. Aus diesem Grunde ist die Löslichkeit der Edelgase etwa so wie in Blei, also niedriger als in den Alkalimetallen, anzusetzen.

Die Löslichkeit von Halogeniden in Pb-17Li ist noch unbekannt, einige Kenntnisse über die Löslichkeit in den Alkalimetallen sind vorhanden. Lithiumchlorid ist in Lithium bei 294 °C (567 K) zu 0.007 mol% löslich, der Wert steigt bei 650 °C (923 K) auf 0.23 mol% [24]. Aus diesen Werten läßt sich die folgende rohe Beziehung ermitteln;

$$\log c_{\text{Cl,Li}} [\text{mol}\%] = 1.7773 + 2229.5/T [\text{K}]$$

Lithiumfluorid ist bei 1000 °C (1273 K) zu etwa 5 [mol %] im Lithium löslich [25], das ist nur wenig höher als sich für Lithiumchlorid errechnet. Nach den Ergebnissen der Messungen von Sättigungskonzentrationen der Halogene Fluor, Chlor, Brom und Jod in Natrium und den schweren Alkalimetallen sind die Löslichkeiten für alle Halogenide in einem der Alkalimetalle nur wenig unterschiedlich. Dagegen nimmt die Löslichkeit der Halogensalze vom Natrium zum Kalium und Cäsium um je eine Größenordnung zu [26]. Das deutet ebenfalls an, daß die Atomgröße des Lösungsmittels einen bedeutenden Einfluß auf die Löslichkeit hat. Die Löslichkeit der Halogenide in Blei dürfte daher etwa so niedrig oder niedriger als in Lithium angesetzt werden, wobei die vier verschiedenen Halogenide annähernd gleiche Sättigungskonzentrationen erreichen sollten. Ähnliches Lösungsverhalten ist auch von der Legierung Pb-17Li zu erwarten.

Die höheren Homologen des Kohlenstoffs, Silicium und Germanium, sind in Pb-17Li bislang noch nicht gemessen worden. Lithium bildet mit beiden Elementen Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, wobei Silicium durch Germanium ersetzt werden kann [27]. Diese Phasen stehen mit dem flüssigen Metall im Gleichgewicht. Die Löslichkeiten beider Elemente in Lithium sind mit Hilfe der Widerstandmessung im Lösungsgleichgewicht bestimmt worden [27]. Die folgenden Löslichkeitsgleichungen für den Temperaturbereich 227 - 443 °C (500 - 715 K) werden in [28] angegeben:

$$\ln S [\text{Molenbruch Si}] = 5.548 - 6775/T [\text{K}]$$

$$\ln S [\text{Molenbruch Ge}] = 5.459 - 6630/T [\text{K}]$$

3. Löslichkeit von Metallen in Pb-17Li

Blei ist ein verhältnismäßig legierungsfreudiges Metall, das für eine Reihe von metallischen Elementen bis zu einem beträchtlichem Grade Lösungsvermögen aufweist und auch intermetallische Phasen zu bilden vermag [29]. Zu den im Blei gut löslichen Metallen zählen unter anderen die Alkali- und Erdalkalimetalle, die Übergangsmetalle der 3. und 4. Gruppe, die Platinmetalle, Lanthaniden und Actiniden sowie einige Hauptgruppenmetalle (Sn, Bi). Das System Pb-Li ist ein Beispiel für Mischbarkeit und Verbindungsbildung zwischen Blei und Alkalimetallen.

Auch das Lithium vermag viele Metalle zu lösen und bildet mit einigen intermetallische Verbindungen [29]. Von den Alkalimetallen ist Lithium das Element, das die stärkste Tendenz zur Auflösung anderer Metalle aufweist. Die Übergangsmetalle der 4. - 7. Gruppe zeigen jedoch nach den thermodynamischen Daten [29] nur sehr geringe Lösungstendenz in Lithium. Metalle, die sowohl in Blei als auch in Lithium löslich sind, sollten auch in der eutektischen Schmelze gut gelöst werden. Ternäre Systeme Pb - Li - X sind allerdings noch nicht systematisch untersucht worden. Umgekehrt kann man davon ausgehen, daß Metalle, die in den beiden leicht schmelzenden Metallen schwer löslich sind, auch in der eutektischen Legierung niedrige Sättigungskonzentrationen aufweisen sollten, wie sich das schon für die Nichtmetalle gezeigt hatte.

3.1 Löslichkeit von Eisen

Die thermodynamischen Daten der Systeme Eisen - Blei und Eisen - Lithium [29] deuten an, daß Eisen in den beiden Elementen, die die Bestandteile der eutektischen Legierung sind, nur eine geringe Löslichkeit aufweist. Die freie Lösungsenthalpie H_{sol} ist nämlich durch hohe positive Werte gekennzeichnet:

$$\begin{aligned} \text{Li: } \Delta H_{\text{sol}} &= 96 \text{ [kJ*mol}^{-1}\text{]} \\ \text{Pb: } \Delta H_{\text{sol}} &= 91 \text{ [kJ*mol}^{-1}\text{]} \end{aligned}$$

Diese thermodynamischen Daten bestätigen experimentelle Befunde, die schon 1961 publiziert worden sind [30]. Eine Löslichkeitsgleichung für Eisen in Lithium wurde für geringe Stickstoffgehalte im Alkalimetall ($< 100 \mu\text{g/g Li}$) formuliert [31]:

$$\begin{aligned} \log c_{\text{aFe}} [\mu\text{g/g}] &= 4.5539 - 3084.3/T [\text{K}] \\ \text{daraus } \Delta H_{\text{sol}} &= 59 \text{ [kJ*mol}^{-1}\text{]} \end{aligned}$$

Diese Gleichung zeigt an, daß die Löslichkeiten von Eisen in reinem Lithium bei den für das Blanket relevanten Temperaturen wirklich sehr niedrig sind:

$$\begin{aligned} 250 \text{ }^\circ\text{C (523 K)} \quad c_{\text{a}} &= 0.045 \text{ } [\mu\text{g/g Li}] \\ 450 \text{ }^\circ\text{C (723 K)} \quad c_{\text{a}} &= 1.94 \text{ } [\mu\text{g/g Li}] \end{aligned}$$

Die Löslichkeit des Eisens in flüssigem Blei wird offensichtlich durch die Modifikation des Eisens (α -Eisen oder γ -Eisen) beeinflusst, da die Sättigungslinien auf eine Veränderung der Temperaturabhängigkeit bei etwa $900 \text{ }^\circ\text{C}$ hindeuten [32].

Für die α -Modifikation wird eine Gleichung

$$\log x_{\text{Fe,Pb}} [\text{Atomfrakt.}] = 1.5 - 6100/T [\text{K}]$$

angegeben, und für die γ -Modifikation

$$\log x_{\text{Fe,Pb}} [\text{Atomfrakt.}] = 0.4 - 4800/T [\text{K}]$$

Allerdings ist in neuerer Zeit eine stark abweichende Löslichkeitsbeziehung angegeben worden [33]. Diese Arbeit gibt für das α -Eisen die Gleichung

$$\log x_{\text{Fe,Pb}} [\text{Atomfrakt.}] = -1.76 - 2450/T [\text{K}]$$

an. Für Sättigungskonzentrationen des α -Eisens in Blei errechnen sich daraus die in der Tabelle 3.1 aufgelisteten Werte.

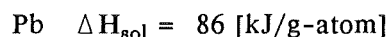
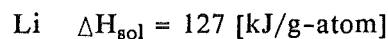
Tabelle 3.1 : Sättigungskonzentrationen des α -Eisens in flüssigem Blei

Quelle	Sättigungskonzentration [$\mu\text{g/g}$]		Lösungsenthalpie [kJ/Mol]
	523 [K]	723 [K]	
[32]	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$3.11 \cdot 10^{-2}$	116.5
[33]	$7.84 \cdot 10^{-2}$	1.6	46.1

Die nach [32] erhaltenen extrem kleinen Werte der Sättigungskonzentrationen erscheinen mit Blick auf die beobachteten Korrosionsgeschwindigkeiten zu niedrig, die nach [33] errechneten sind danach schon realistischer. Auch sollte nach den thermodynamischen Daten die freie Lösungsenthalpie kleiner als im System Fe/Li sein, was für die Ergebnisse von [32] nicht zutrifft. Die Ergebnisse von Ali Khan [33] ergeben für die Löslichkeit von α -Eisen in Blei ähnliche Werte wie in Lithium. Da die intermetallische Verbindung LiPb zur Lösung von Eisen in der Schmelze nur wenig beitragen dürfte, scheint die Löslichkeit von Eisen in der eutektischen Schmelze Pb-17Li noch geringer als in Blei sein. Eisenbasislegierungen sind also grundsätzlich als Werkstoffe für Anlagen mit Pb-17Li Schmelzen geeignet, wenn auch auf die Löslichkeit und Korrosion bei hohen Temperaturen geachtet werden muß.

3.2 Löslichkeit von Chrom

Die thermochemischen Daten der Lösung von Chrom in Lithium und in Blei lassen eine noch geringere Löslichkeit erwarten, als sie für Eisen gefunden wurde. Die freien Enthalpien der Lösung von Chrom in den Flüssigmetallen betragen nach den Tabellen [29]:



Die Löslichkeit von Chrom in Lithium wird offensichtlich stark durch nichtmetallische Verunreinigungen im Alkalimetall beeinflusst. Insbesondere der Gehalt an Stickstoff spielt eine Rolle, da sich als Korrosionsprodukt eine Verbindung Li_9CrN_5 bilden kann [34], und dieser Vorgang schädigt austenitische Stähle.

Für die Löslichkeit des Chroms in reinem Lithium (mit Stickstoffgehalten unter 100 [μ g/g]) ist unter Einbeziehung von Daten aus [30] von Selle [31] eine Sättigungsbeziehung formuliert worden:

$$\begin{aligned}\log x_{\text{Cr,Li}} &= -2.1364 - 3219.3/T \text{ [K]} \\ \Delta H_{\text{sol}} &= 61.4 \text{ [kJ/g-atom]}\end{aligned}$$

Die Lösungsenthalpie ist danach der von Eisen in Lithium sehr ähnlich. Aus der Beziehung ergeben sich Sättigungskonzentrationen des Chroms in Lithium von 0.038 [μ g/g] bei 250 °C (523 K) und 1.93 [μ g/g] bei 450 °C (723 K). Bei höheren Stickstoffgehalten im Lithium kann die Sättigungskonzentration erheblich höhere Werte annehmen, allerdings steht dann die Lösung mit Verbindungen wie Li_9CrN_5 im Lösungsgleichgewicht.

Eine Übersicht über das System Blei - Chrom wurde erst kürzlich publiziert [35]. In dieser Übersicht ist die Löslichkeit nach [36], gemessen im Temperaturbereich 900 - 1200 °C (1173 - 1473 K), der folgenden Gleichung entsprechend:

$$\begin{aligned}\log c_{\text{Cr,Pb}} \text{ [at \%]} &= 4.30 - 6720/T \text{ [K]} \\ \Delta H_{\text{sol}} &= 128.1 \text{ [kJ/g-atom]}\end{aligned}$$

Der Wert der freien Lösungsenthalpie liegt höher als der für die Lösung in Lithium, er ist auch bedeutend höher als der theoretische Wert nach [29]. Das läßt den Schluß zu, daß die Gleichung einen zu steilen Temperaturverlauf angibt, der sich auf die Extrapolation zu niedrigen Temperaturen dahingehend auswirkt, daß die Konzentrationen zu niedrig ermittelt werden. Nach der Gleichung lösen sich bei 250 °C (523 K) $7.1 \cdot 10^{-6}$ [μ g/g] und bei 450 °C (723 K) nur 0.025 [μ g/g]. Diese Werte erscheinen in Bezug auf die Ergebnisse von Korrosionsversuchen zu niedrig, leider sind direkt bestimmte experimentelle Werte für diese Temperaturbereiche nicht erhältlich. Weeks [37] gibt unter Berufung auf [36] eine Löslichkeit von 730 [μ g/g] Chrom in Blei von 600 °C (873 K) an, dieser Wert erscheint aber um Größenordnungen zu hoch, offensichtlich liegt ein Rechenfehler vor. Die Löslichkeit von Chrom in Blei dürfte der des α -Eisens in Blei entsprechen, wenn man die Ergebnisse von Korrosionsversuchen von Stählen mit Chromgehalten betrachtet. Entsprechende Sättigungskonzentrationen sind auch für die Legierung Pb-17Li zu erwarten.

3.3 Löslichkeit von Nickel

Die freie Lösungsenthalpie für die Lösung von Nickel in Lithium und in Blei ist entschieden schwächer positiv als die für Eisen und Chrom angegebenen Werte, die Löslichkeit von Nickel müßte also deutlich höher sein [29].

$$\begin{aligned}\text{Li} \quad \Delta H_{\text{sol}} &= + 3 \text{ [kJ/g-atom]} \\ \text{Pb} \quad \Delta H_{\text{sol}} &= + 40 \text{ [kJ/g-atom]}\end{aligned}$$

Diese Tendenz wurde in Löslichkeitsmessungen in beiden Flüssigmetallen bestätigt. Eine Gleichung auf der Basis von Ergebnissen zur Löslichkeit von Nickel in Lithium in [30] wurde in [31] formuliert:

$$\log c_{\text{Ni,Li}} [\mu \text{ g/g}] = 6.662 - 3304.2/T [\text{K}]$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich die freie Lösungsenthalpie allerdings zu $\Delta H_{\text{sol}} = +63.7$ [kJ/g-atom], vergleichbar mit den Werten für Eisen und Chrom und deutlich verschieden von dem Ergebnis der theoretischen Rechnungen. Die relativ hohe Konstante in der Gleichung zeigt die höhere Löslichkeit des Nickels in Lithium an, sie beträgt bei 250 °C (523 K) 2.2 [$\mu\text{g/g}$] und bei 450 °C (723 K) 123.6 [$\mu\text{g/g}$].

Messungen der Löslichkeit von Nickel in Blei wurden im Temperaturbereich 350 - 1300 °C vorgenommen [36], die Ergebnisse im Bereich unter 900 °C (1173 K) lassen sich durch die Gleichung

$$\ln x_{\text{Ni,Pb}} = -0.345 - 3180/T [\text{K}]$$

darstellen. Die freie Lösungsenthalpie ergibt sich daraus zu $\Delta H_{\text{sol}} = +60.6$ [kJ/g-atom]. In dem Temperaturbereich vom Schmelzpunkt des Bleis bis 900 °C löst sich Nickel in Atomprozenten, bei 450 °C (723 K) sind es 2313 [$\mu\text{g/g}$].

Kürzlich ist experimentell gezeigt worden [38], daß sich Nickel in der eutektischen Schmelze Pb-17Li etwa wie in reinem Blei löst. Die Löslichkeit ist mit

$$\log c_{\text{Ni,PbLi}} [\mu\text{g/g}] = 4.832 - 981.2/T [\text{K}]$$

angegeben, die Beziehung wurde im Temperaturbereich 250 - 450 °C (523 - 723 K) ermittelt. Diese Gleichung führt nun auch zu einer geringeren freien Lösungsenthalpie des Nickels in der flüssigen Legierung (~ 20 [kJ/g-atom]) und damit zu einer besseren Übereinstimmung mit der Theorie.

3.4 Löslichkeit von Mangan

Die Löslichkeit von Mangan in der Blanketflüssigkeit ist von Bedeutung für die Korrosionsbeständigkeit von austenitischen Stählen, in denen es in geringen Mengen enthalten ist und zur Stabilität des Austenits beiträgt. Die thermodynamischen Daten [29] lassen eine mäßige Löslichkeit des Mangans in den beiden Komponenten der eutektischen Legierung erwarten. Die freie Lösungsenthalpie beträgt +76 [kJ/g-atom] für die Lösung in Lithium und +38 [kJ/g-atom] in Blei.

Zur Löslichkeit in Lithium sind für die Temperaturbereiche unterhalb und oberhalb von 700 °C (973 K) zwei Gleichungen ermittelt worden [39]:

$$<700 \text{ °C } \log c_{\text{Mn,Li}} [\mu \text{ g/g}] = 7.044 - 3199.4/T [\text{K}]$$

$$>700 \text{ °C } \log c_{\text{Mn,Li}} [\mu \text{ g/g}] = 5.646 - 1818/T [\text{K}]$$

Die Sättigungskonzentrationen betragen danach bei 500 °C (773 K) rund 800 [$\mu\text{g/g}$] und bei 700 °C (973 K) 5700 [$\mu\text{g/g}$], die freie Bildungsenthalpie ist jedoch vergleichsweise hoch. Diese Konzentrationen sind bedeutend höher als die des Eisens oder Chroms in Lithium, die selektive Lösung von Mangan aus austenitischen oder ferritischen Stählen im Korrosionsversuch [40] ist daher gut verständlich.

3.5 Löslichkeit von Beryllium

Obwohl der Einsatz von Beryllium in Flüssigmetallblankets zur Neutronenvervielfachung als nötig angesehen wird, um eine ausreichende Brutrate zu erreichen [41], ist die Kompatibilität dieses Metalls mit der eutektischen Legierung so gut wie noch nicht untersucht worden, ebenso fehlt es an Daten über die Löslichkeit des Berylliums in Pb-17Li.

Selbst das Löslichkeitsverhalten des Berylliums in Lithium, obwohl verschiedentlich untersucht, ist wegen der stark streuenden Resultate nicht zu formulieren. In einer frühen Arbeit [42] wurde ein Wert mitgeteilt: bei 1000 °C (1273 K) sollen sich 0.22 % Beryllium in Lithium lösen. In einer späteren Arbeit wurde als Teil einer umfassenden Studie der Löslichkeit von Erdalkalimetallen in Alkalimetallen auch das System Beryllium - Lithium im Temperaturbereich 300 - 1200 °C (573 - 1473 K) untersucht [43]. Die dort angegebenen Werte (0.31 at % bei 500 °C und 3.22 at % bei 900 °C) liegen deutlich höher als nach [42], sie sind allerdings nicht direkt in der Lösung, sondern nur durch Massenverluste der Berylliumproben gemessen worden. Dadurch könnten sich Fehler ergeben haben. Zugunsten dieser Resultate spricht dagegen, daß über einen breiten Temperaturbereich in sich konsistente Löslichkeiten erhalten wurden, die man zur Formulierung einer Gleichung gebrauchen könnte. Auch ist die Nichtexistenz von intermetallischen Verbindungen in diesem System betont worden.

Insgesamt ist also nur mit einer geringen Löslichkeit des Berylliums in Lithium zu rechnen, wie das auch die theoretischen Aussagen in [29] erwarten lassen. Die freie Lösungsenthalpie für die Lösung in Lithium ist mit +105 [kJ/g-atom] und in Blei mit +188 [kJ/g-atom] angegeben.

Die Löslichkeit von Beryllium in Blei wird für Temperaturen unterhalb 500 °C als so niedrig angegeben, daß eine gute Korrosionsbeständigkeit des Berylliums gegenüber Bleischmelzen beobachtet werden kann [37]. Nach den thermodynamischen Daten aus [29] sollte die Tendenz zur Lösung und Bildung intermetallischer Verbindungen auch nur sehr gering sein. Wegen der hohen Stabilität des Berylliumoxids BeO ist in der Praxis mit einer Lösungshemmung infolge der Isolationswirkung der BeO - Oberflächenschicht zu rechnen, die weder in Blei noch in der eutektischen Legierung reduziert werden kann. Alle bekannten Fakten und Daten sprechen dafür, daß

Beryllium in Pb-17Li in geringerem Maße als die Stahlelemente gelöst wird. Bei Korrosionsversuchen von Beryllium in stagnierender Pb-17Li - Schmelze ist gefunden worden, daß sich Beryllium bei 550 °C deutlich langsamer als ferritischer Stahl löst [44], wobei die Lösungsgeschwindigkeit nicht nur durch die geringe Löslichkeit sondern auch durch die kinetische Hemmungen beeinflusst wird.

3.6 Löslichkeit von hochschmelzenden Metallen

In diesem Abschnitt soll über die Löslichkeit von einigen hochschmelzenden Metallen wie Molybdän und Vanadin, die als Stahlelemente oder als Basis von Legierungen besonderer Qualitäten auch für die Blanket-Technik eine Rolle spielen könnten.

3.6.1 Molybdän

Molybdän ist eines der Metalle, die gegenüber flüssigen Alkalimetallen als äußerst stabil gelten, also nur sehr geringe Löslichkeiten aufweisen. Für das Alkalimetall Lithium zeigt das die Arbeit von Leavenworth und Cleary [30]. Die Löslichkeit von Molybdän in Lithium liegt rund eine Größenordnung unter der der Elemente Eisen und Chrom. Aus den in dieser Arbeit angegebenen Daten läßt sich die Gleichung

$$\log c_{\text{Mo,Li}} [\text{at \%}] = -1.4105 - 3036/T [\text{K}]$$

formulieren.

In Bezug auf die Löslichkeit des Molybdäns in Blei gibt Weeks [37] ohne quantitative Daten an, daß Molybdän neben Tantal, Wolfram, Rhenium und Osmium oberhalb 500 °C gegenüber flüssigem Blei korrosionsbeständig sei, die Löslichkeit also niedriger als die der Hauptelemente der Stähle sein müsse. Ein ähnliches Verhalten ist auch gegenüber der eutektischen Legierung zu erwarten.

Die thermodynamischen Daten lassen auch für die Systeme Molybdän - Lithium und - Blei [29] nur eine sehr schwache Lösungstendenz und keine Tendenz zur Bildung von intermetallischen Verbindungen erwarten, denn die Werte der freien Lösungsenthalpie werden mit +169 (Li) und +207 [kJ/g-atom] (Pb) extrem positiv beziffert.

3.6.2 Vanadium

Vanadium hat nach den freien Lösungsenthalpien der Lösung in Lithium (+144) und in Blei (+81 [kJ/g-atom]) ebenfalls nur geringe Lösungstendenz in den beiden Konstituenten der Legierung [29], und diese Tendenz ist noch durch die relativ hohe Stabilität von Oxiden und Nitriden des Vanadiums herabgesetzt.

Obwohl Vanadiumlegierungen für den Einsatz in Blankets mit sowohl flüssigem Lithium als auch mit der eutektischen Schmelze Pb-17Li als Strukturwerkstoffe interessant sind, ist über die Löslichkeit des Vanadiums in beiden Flüssigmetallen nur wenig bekannt. Angaben über eine Löslichkeit in Lithium von $4 \cdot 10^{-4}$ [at %] bei 1000 °C (1273 K) erscheinen nicht unvernünftig [45,46]. Korrosionsversuche an Vanadiumlegierungen in Lithium und der eutektischen Schmelze haben gezeigt, daß die Löslichkeit des Vanadiums in beiden Medien deutlich geringer als die des Eisens sein muß, selbst bei 550 °C (823 K) waren die Abtragungsraten vergleichsweise gering, in Pb-17Li noch geringer als in Lithium hoher Reinheit [47].

4. Diskussion der chemischen Eigenschaften des Pb-17Li

Die Lösungseigenschaften der eutektischen Schmelze Pb-17Li für nichtmetallische und metallische Elemente werden ebenso wie die chemischen Reaktionen zwischen Nichtmetallen und Metallen sehr weitgehend dadurch bestimmt, daß die chemische Aktivität des Lithiums entschieden niedriger ist, als es seiner Konzentration entspricht. Die metallkundlichen Untersuchungen der Systeme des Bleis mit Alkalimetallen und insbesondere mit Lithium hatten gezeigt, daß diese niedrige Aktivität mit der Bindung des Lithiums in die binäre intermetallische Verbindung PbLi zu erklären ist. Insofern hat das Lithium auf die chemischen Eigenschaften der Legierung einen untergeordneten Einfluß, und viele Eigenschaften der Legierung sind denen des Basismetalls Blei ähnlich.

Dieser Tatsache ist zu verdanken, daß die Legierung nicht heftig mit Wasser und den Bestandteilen der Atmosphäre reagiert, und daß Sauerstoff ebenso wie Stickstoff keinen signifikanten Einfluß auf die Korrosionsreaktionen ausüben kann.

Die Sichtung aller Ergebnisse von Rechnungen und Messungen macht offenbar, daß ein Mangel an gesicherten Daten besteht, obwohl von präzisen Messungen keine Überraschungen mehr zu erwarten sind. Präzisierung der Daten ist vor allen für das System Wasserstoff bzw. Tritium - Pb-17Li nötig, aber auch die Frage nach den Sättigungskonzentrationen von Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und den Edelgasen bedarf noch der Bearbeitung.

Aus diesem Grunde kommt auch der Entwicklung von Meßmethoden noch Bedeutung zu. In der späteren Praxis wird sich die Notwendigkeit zur ständigen analytischen Überwachung nur für Tritium ergeben, wobei auch Partialdrücke anstelle von Konzentrationen gemessen werden könnten.

Die Löslichkeit der Legierungselemente der Stähle ist für die Verträglichkeit von Bedeutung, ohne ihre genaue Kenntnis sind Modelle nur schwer zu entwickeln. Auch wenn für die Lösungen im Pb-17Li zutreffen dürfte, daß sie den Lösungen in reinem Blei sehr ähnlich werden, sind diese Annahmen zu überprüfen, denn auch die Kenntnisse über die Elemente Eisen, Chrom, Nickel, Mangan, Molybdän, Vanadium und Niob im Blei sind noch unpräzise oder lückenhaft.

Die bislang vorliegenden Ergebnisse von Korrosionsversuchen im Pb-17Li deuten jedenfalls an, daß die Angaben über die Löslichkeit von Chrom in Blei korrekturbedürftig sind.

Mit den Erkenntnissen über die sehr niedrige Löslichkeit der nichtmetallischen Elemente in Pb-17Li in Einklang ist der Befund, daß sich Mischoxide und -nitride, wie sie in Alkalimetallen bei der Reaktion mit chromhaltigen und anderen Legierungen auftreten, offensichtlich nicht bilden.

Die Chemie der Lösungen in der eutektischen Schmelze Pb-17Li ist offenbar noch in den Anfängen ihrer Aufklärung, viele ternäre Systeme, vordringlich die mit Wasserstoff, Tritium, Eisen und Chrom bedürfen dringend der Bearbeitung, damit Widersprüche gelöst und Kenntnislücken geschlossen werden können. Dagegen ist die Frage nach dem Charakter des Lithiums in der Schmelze bereits befriedigend beantwortet.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Projekts Kernfusion des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt und ist ein von den Europäischen Gemeinschaften geförderter Beitrag im Rahmen des Fusionstechnologieprogramms.

Literatur

- [1] H.U. Borgstedt, V. Coen, S. Malang: "Flüssige Brutstoffe", in: Jahrestagung Kerntechnik '87, Fachsitzung Materialien für Kernfusionsanlagen, Berichtsheft, Deutsches Atomforum, Bonn 1987, S.81 - 102

- [2] M. Hansen, K. Anderko, "Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York 1958, pp. 900-902

- [3] U. Jauch, V. Karcher, B. Schulz, in: Bericht KfK 4144, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1986
- [4] R.B. Elliott, "Constitution of Binary Alloys", First Supplement, McGraw-Hill, New York 1965, p.585
- [5] A. Zalkin, W.J. Ramsey, J. Phys. Chem., 62 [1958] 689-693
- [6] M.-L. Saboungi, J. Marr, M. Blander, J. Chem. Phys., 68 [1978] 1375-84
- [7] R.E. Buxbaum, J. Less-Common Metals, 97 [1984] 27-38
- [8] F. de Schutter, Ja. Dekeyser, H. Tas, S. de Burbure, J. Nucl. Mater., 155-157 [1988] 744-748
- [9] Ch. Adelhelm, N.P. Bhat, H.U. Borgstedt, in: Proc. 4th Intern. Conf. on Liquid Metal Engineering and Technology, Soc. Franc. d'Energie Atomique, Paris 1988, Vol. 3, paper 623
- [10] W. Becker, G. Schwitzgebel, H. Ruppertsberg, Z. Metallkde., 72 [1981] 186-190
- [11] B. Predel, G. Oehme, Z. Metallkde., 70 [1979] 450-453
- [12] A. Neubert, Chem. Thermodynamics, [1979] 971-977
- [13] P. Fauvet, J. Sannier, J. Nucl. Mater., 155-157 [1988] 516-519
- [14] P. Fauvet, J. Sannier, G. Santarini, in: Proc. 13th Symp. on Fusion Technology, Varese, 1984, 1425-1431
- [15] M.G. Barker, J.A. Lees, T. Sample, Proc. 4th Internat. Conf. on Liquid Metal engineering and Technology, 17-21 Oct. 1988, Avignon, Volume 1, paper 206
- [16] C.B. Alcock, T.N. Belford, Trans. Faraday Soc. 60 [1964] 822-835
- [17] R.M. Yonco, V.A. Maroni, J.E. Strain, J.H. DeVan, J. Nucl. Mater., 79 [1979] 354-362
- [18] P.F. Adams, M.G. Down, P. Hubberstey, R.J. Pulham, J. Less-Common Metals, 42 [1975] 325-334
- [19] V. Coen, A.T. Dadd, H. Kolbe, L. Orecchia, in: Liquid Metal Engineering and Technology, British Nuclear Energy Soc., London 1984, Volume 1, 347-351
-
- [20] R.N. Yonco, M.I. Homa, Trans. Am. Nucl. Soc. 32 [1979] 270-271
- [21] O. Ruff, B. Bergdahl, Z. anorg. Chem. 106 [1919] 91
- [22] H. Slotnick, S.M. Kapelner, USAEC Report PWAC-380, 1965

- [23] P. Hubberstey, in: *Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals*, Ed. R.W. Ohse, Blackwell Scientific Publ., Oxford, 1985, p. 907
- [24] T. Nakajima, R. Minami, K. Nakanishi, N. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan* 47, [1974] 2071-72
- [25] P.F. Adams, P. Hubberstey, R.J. Pulham, *J. Less-Common Metals*, 42 [1975] 1-11
- [26] M.G. Barker, in: *Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals*, Ed. R.W. Ohse, Blackwell Scientific Publ., Oxford, 1985, p.905
- [27] H.U. Borgstedt, C.K. Mathews, "Applied Chemistry of the Alkali Metals", Plenum Press, New York 1987, p. 158
- [28] P. Hubberstey, A.T. Dadd, P. G. Roberts, in:"Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems", Ed. H.U. Borgstedt, Plenum Press, New York 1982, pp. 445-454
- [29] A.K. Niessen, F.R. de Boer, R. Boom, P.F. de Chatel, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, *CALPHAD* 7 [1983] 51-70
- [30] H.W. Leavenworth, R.E. Cleary, *Acta Metallurgica* 9 [1961] 519-520
- [31] J.E. Selle, in: Proc. Internat. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production, Ed. M.S. Cooper, National Techn. Inform.Service, Springfield, VA, 1976, (CONF-760503) Vol. 2, pp. 453-461
- [32] D.A. Stevenson, J. Wulff, *Trans. Met. Soc. AIME*, 221 [1961] 271-275
- [33] I. Ali Khan, in: *Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems*, (H.U. Borgstedt, Ed.) Plenum Press, New York 1982, pp. 237-242
- [34] M.G. Barker, S.A. Frankham, P.G. Gadd, D.R. Moore, in:"Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems" (H.U. Borgstedt, Ed.) Plenum Press, New York 1982, pp. 113-120
- [35] M. Venkatraman, J.P. Neumann, *Bull. Alloy Phase Diagrams* 9 [1988] 155-157
- [36] T. Alden, D.A. Stevenson, J. Wulff, *Trans. Metall. Soc. of AIME*, 212 [1958] 15-17
- [37] J.R. Weeks, *Nucl. Engng. and Design* 15 [1971] 363-372
- [38] M.G. Barker, V. Coen, H. Kolbe, J.A. Lees, L. Orecchia, T. Sample, *J. Nucl. Mater.*, 155-157 [1988] 732-735
- [39] I. Obinata, Y. Takeuchi, K. Kurihara, M. Watanabe, *Metall.* 19 [1965] 103-111

- [40] V. Coen, P. Fenici, H. Kolbe, L. Orecchia, T. Sasaki, *J. Nucl. Mater.* 110 [1982] 108-114
- [41] S. Malang, K. Arheidt, L. Barleon, H.U. Borgstedt, V. Casal, U. Fischer, W. Link, J. Reimann, K. Rust, *Fusion Technol.*, 14 [1988] 1343-1356
- [42] Yu. F. Bychkov, A.N. Rozanov, V.B. Yakovleva, *Atom. Energia*, 7 [1959] 531-536
- [43] W. Klemm, D. Kunze, "The Alkali Metals", *The Chem. Soc., London*, 1967, p.3 - 22
- [44] H. Gräbner et al., in: *Nuclear Fusion Project, Semi-annual Report of the Association KfK/EURATOM, Oct.1988-March 1989, KfK 4588, April 1989*
- [45] D.S. Jesseman, G.D. Roben, A.L. Grunewald, W.S. Fleshman, K. Anderson, V.P. Calkins, *USAEC Report NEPA-1465, 1950*
- [46] N.M. Beskorovainyi, A.G. Ioltukhovskii, I.E. Lyublinskii, V.K. Vasilev, *Fiz.-Khim Mekhan. Mater.* 16 [1980] 59-64

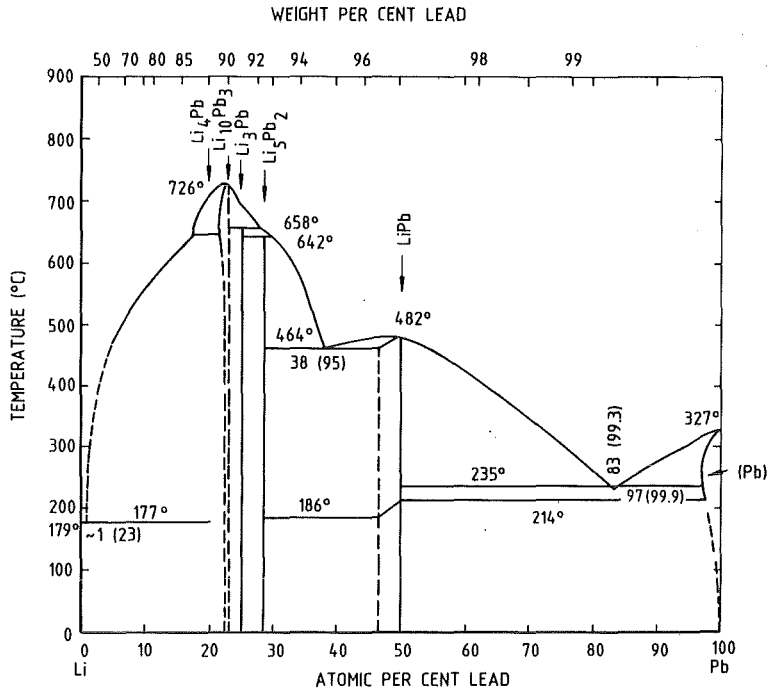


Abb. 1.1 : Phasendiagramm des Systems Blei - Lithium nach [2]

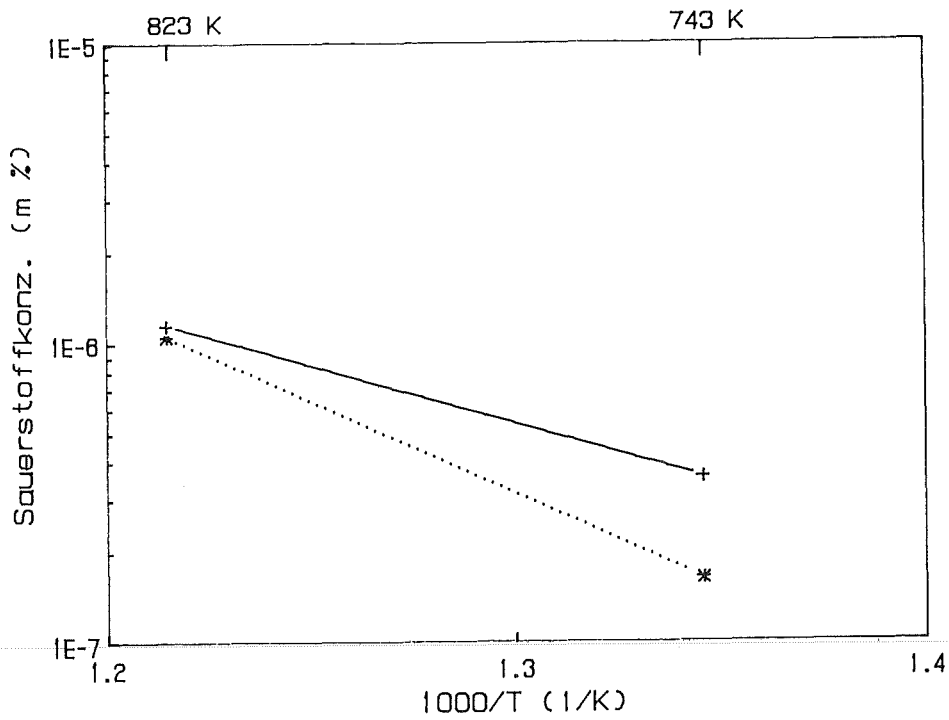


Abb. 2.1 : Löslichkeit des Sauerstoffs in Pb-17Li in dem durch die beiden Geraden eingegrenzten Bereich (nach [15])