

EUR 4036 d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

**DIE MESSUNG VON WIGNER-ENERGIEN AN EINIGEN
GRAPHITEN MIT EINEM KALORIMETER**

von

G. KEMENY, H. ROTHER und G. von BIRGELEN

1969



**Gemeinsame Kernforschungsstelle
Forschungsanstalt Petten - Niederlande**

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Gemeinschaften ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, dass die Kommission der Europäischen Gemeinschaften, ihre Vertragspartner und die in deren Namen handelnden Personen :

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

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

Dieser Bericht wird in den auf der vierten Umschlagseite genannten Vertriebsstellen

zum Preise von DM 3,20

FF 4,-

FB 40,-

Lit. 500

Fl. 3,-

verkauft.

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

Gedruckt von Smeets
Brüssel, August 1969

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

EUR 4036 d

THE MEASUREMENT OF WIGNER ENERGIES ON SOME GRAPHITES WITH A CALORIMETER

by G. KEMENY, H. ROTHER and G. VON BIRGELEN

European Atomic Energy Community - EURATOM

Joint Nuclear Research Center - Petten Establishment (Netherlands)

Brussels, August 1969 - 16 Pages - 8 Figures - FB 40

For purposes of comparison the stored Wigner energies on some types of graphite (two reactor graphites, pyrographite and two vitreous types of carbon) were measured by a direct calorimetric method. The main characteristic of the calorimeter is a constant heat flux with the additional condition of a constant temperature rise. The measurements covered the

EUR 4036 d

THE MEASUREMENT OF WIGNER ENERGIES ON SOME GRAPHITES WITH A CALORIMETER

by G. KEMENY, H. ROTHER and G. VON BIRGELEN

European Atomic Energy Community - EURATOM

Joint Nuclear Research Center - Petten Establishment (Netherlands)

Brussels, August 1969 - 16 Pages - 8 Figures - FB 40

For purposes of comparison the stored Wigner energies on some types of graphite (two reactor graphites, pyrographite and two vitreous types of carbon) were measured by a direct calorimetric method. The main characteristic of the calorimeter is a constant heat flux with the additional condition of a constant temperature rise. The measurements covered the

temperature range 80-500°C. The graphites had been irradiated at 40-70°C and 350-400°C up to an integrated dose of 6.10^{20} nvt. The maximum of the liberated energy varied between 1.6 2.5 kJ/°kg dependent on respective type of graphite.

temperature range 80-500°C. The graphites had been irradiated at 40-70°C and 350-400°C up to an integrated dose of 6.10^{20} nvt. The maximum of the liberated energy varied between 1.6 2.5 kJ/°kg dependent on respective type of graphite.

EUR 4036 d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

**DIE MESSUNG VON WIGNER-ENERGIEN AN EINIGEN
GRAPHITEN MIT EINEM KALORIMETER**

von

G. KEMENY, H. ROTHER und G. von BIRGELEN

1969



**Gemeinsame Kernforschungsstelle
Forschungsanstalt Petten - Niederlande**

ZUSAMMENFASSUNG

Zum Vergleich wurden an einigen Graphitsorten (2 Reaktorgraphite, Pyrographit und 2 glasartige Kohlesorten) die gespeicherten Wigner-Energien mit einer direkten kalorimetrischen Methode gemessen. Bei dem Kalorimeter handelt es sich im wesentlichen um eines mit konstantem Wärmefluss mit der zusätzlichen Bedingung eines konstanten Temperaturanstiegs. Die Messungen erstreckten sich über das Temperaturintervall von 80-500°C. Die Graphite waren bei 40-70°C und 350-400°C bis zu einer integrierten Dosis von $6 \cdot 10^{20}$ nvt bestrahlt worden. Das Maximum der freierwerdenden Energie lag je nach Graphitsorte bei 1.6 - 2.5 kJ/kg.

SCHLAGWORTE

PYROLYTIC GRAPHITE
GRAPHITE
GLASS
WIGNER EFFECT

CALORIMETERS
MEASUREMENT
TEMPERATURE
RADIATION EFFECTS

DIE MESSUNG VON WIGNER-ENERGIEN AN EINIGEN GRAPHITEN MIT EINEM KALORIMETER *

Methode:

Zwischen dem Kalorimeter und seiner Umgebung wird ein quasi konstanter Wärmefluss bei möglichst konstanter Aufheizgeschwindigkeit aufrechterhalten.

Die zusätzlich zu der elektrischen Energie freiwerdende Wigner-Energie kann aus der Differenz zweier Messungen mit derselben Probe, einmal mit und einmal ohne Wigner-Energie bei möglichst gleichem Wärmefluss bestimmt werden. Die Wigner-Energien werden so direkt in absoluten Einheiten erhalten. Eine gesonderte Bestimmung des Wärmeflusses erlaubte es auch die spezifischen Wärmen von den latenten Wärmen (hier Wigner-Energien) zu trennen.

Ausgegangen wird von der Kalorimeter-Gleichung erster Ordnung

$$\int_{t_0}^t L dt - Q = C \Delta T \quad [J] \quad (1)$$

Die dem Kalorimeter zugeführte Energie $\int_{t_0}^t L dt$ wird zu einem Teil mit der Umgebung ausgetauscht (Q), zum anderen Teil dient Sie zur Erwärmung der Probe und des Kalorimeters um die Temperaturdifferenz ΔT .

Die Differenz der Wärmeinhalte pro Grad (von Probe plus Kalorimeter) C_n^b bzw. C_n^a aus der ersten Messung (Index b) mit Wigner-Energieabgabe bzw. aus der zweiten Messung (Index a) nach erfolgten Ausheizung, ergibt die Wigner-Energie ΔH_n bei der Temperatur T_n :

$$\Delta H_n = C_n^a - C_n^b, \quad (2)$$

was wegen (1) bedeutet, dass eine explizite Bestimmung des Wärmeaustausches Q_n^a and Q_n^b erfolgen muss. (Abgesehen von der Möglichkeit, hier ausser ΔH_n auch C_n^a gleichzeitig zu erhalten, schienen gegenüber dieser Methode reine Relativmessungen – mit direkter experimenteller Eliminierung von Q – nicht angebracht, da natürlich jede Probe nur einmal der Messung b unterworfen werden kann, mehrere ähnliche Proben untereinander aber für Relativmessungen im Wärmeinhalt selten hinreichend gut übereinstimmen). Der Wärmeaustausch Q mit der Umgebung kann einfach dargestellt werden in der Form

$$Q = k \theta_{\text{eff}} \Delta t \quad (3)$$

k Wärmeaustauschkonstante, Δt Zeitdifferenz für die Aufheizung von T auf T + ΔT ; θ_{eff} ist eine effektive Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Umgebung, wobei der Zusammenhang zwischen θ_{eff} und der tatsächlich gemessenen Temperaturdifferenz θ (als Mittelwert über Temperaturdifferenzen zwischen einer Anzahl diskreter Messtellen) für kleine θ genähert durch die lineare Beziehung.

* Manuskript erhalten am 19. April 1968.

$$\theta_{\text{eff}} = \gamma\theta + \theta^* \quad (4)$$

gegeben ist (γ und θ^* hängen allein von T ab, nicht von θ).

Optimale Genauigkeit für ΔH_n wird wegen (1), (2) und (3) offenbar erreicht, wenn Aufheizgeschwindigkeit (Δt) und Wärmefluss ($k \theta_{\text{eff}}$) möglichst konstant gehalten werden und somit $(Q_n^a - Q_n^b)$ und $(T_n^a - T_n^b)$ effektiv so klein wie möglich bleiben. Experimentell wurde die Bedingung konstanten Wärmeflusses im wesentlichen durch die Aufrechterhaltung einer vorgegebenen Temperaturdifferenz zwischen dem Kalorimeter und seiner Umgebung erreicht, während die konstante Aufheizgeschwindigkeit in der Umgebung des Kalorimeters geregelt wurde. Um die zur Aufrechterhaltung von θ_{eff} notwendige (mit T veränderliche) Energiezufuhr zum Kalorimeter genau messen zu können, wurde die Kalorimeterheizung abwechselnd in genügend kurzen Abständen mit zwei verschiedenen hoch konstanten Strömen I_1 und I_2 (± 100 ppm) beschickt (siehe Fig. 3).

Die zugehörigen Aufheizzeiten Δt_1 und Δt_2 (± 1 ppm, Schaltfehler ± 50 ppm) wurden elektronisch gemessen. Die Spannungsmessung hatte eine Genauigkeit von ± 10 ppm.

Für die Bestimmung von Q gemäss Gln. (1) und (2) wurde, anstelle zweier Messungen bei unterschiedlichem Δt , in der vorliegende Arbeit der technisch bequemere und hier völlig ausreichende Weg einer Vergleichsmessung mit einer Probe eines anderen Materials mit hinreichend gut bekannter spezifischer Wärme bei gleichem Δt eingeschlagen. Um zusätzlich den Einfluss der (geringen) Schwankung von θ auf Q quantitativ erfassen zu können, wurden Messungen bei verschiedenen θ -Werten vorgenommen und, gemäss Gln. (3) und (4) mit

$$Q = k(\gamma\theta + \theta^*)\Delta t = k' \theta \Delta t + Q^* \quad (5)$$

aus Gl. (1) die Grössen k' und $\frac{Q^*}{\Delta t}$ bestimmt. Die Abweichung von den gemessenen Flusswerten k' und $\frac{Q^*}{\Delta t}$ für den Fall, dass Wigner-Energien in den Proben frei werden, wurde abgeschätzt, dadurch dass die gleichen Messungen mit leerem Kalorimeter (entsprechend dem Fall: Wigner-Energie = Spezifische Wärme) wiederholt werden. Die zugehörigen k' und $\frac{Q^*}{\Delta t}$ -Werte sind in Fig. 1 wiedergegeben.

Eine Vorstellung über den bei dieser Methode auftretenden Fehler gibt die in Fig. 2 dargestellte Messung der spezifischen Wärme von Al_2O_3 . Die jeweilige Verschiebung δT_n von T_n infolge kleiner Schwankungen in ΔT_n und θ_n lässt sich durch einen Korrektions-term der Form

$$\Delta C_n = \frac{C_{n+1} - C_n}{\Delta T_n} \delta T_n \quad (6)$$

berücksichtigen, der aber im allgemeinen innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen bleibt.

Apparatur:

Das Kalorimetergefäss steht in einer geregelten Umgebung, die in Fig. 3 als Thermostat bezeichnet wird. Das Kalorimetergefäss besteht aus 3 zentrisch angeordneten Platinzylindern. Zwischen

dem innersten und dem mittleren ist die Kalorimeterheizung, zwischen dem mittleren und äusseren das Differentialthermoelement untergebracht.

Die absolute Temperatur wird in direkter Nähe der Probe gemessen. Die Probe hat die Form eines quadratischen Prismas (5x5x50 mm). Der sogenannte Thermostat besteht im wesentlichen aus Aluminium. Ein zweites Differentialthermoelement misst die Temperaturdifferenz zwischen Thermoelement und Ofen und dient zur Regelung der Ofentemperatur. Die Energiezufuhr in den "Thermostaten" wird so geregelt, dass eine konstante Aufheizgeschwindigkeit erreicht wird. Die Ofentemperatur wird mit einer Differenz von ca. 20 Grad hinterher geregelt. Das Kalorimeter läuft dem "Thermostaten" mit etwa 3–5°C voraus. Diese Temperaturdifferenz wird an einem Kompensator (C) eingestellt. Die Abweichung zwischen Soll- und Ist-Temperatur wird registriert. Ein Folgepotentiometer im Schreiber ist Teil einer Brücke, die eine Querspannung von ± 1 Volt für Vollausschlag des Schreibers liefert. Diese Spannung steuert über einen elektronischen Leistungsschalter das Verhältnis der Anschlusszeiten zweier Konstantstromquellen, die über diesen Schalter wechselweise an die Kalorimeterheizung angeschlossen sind. Gleichzeitig werden diese Anschlusszeiten gemessen und getrennt aufsummiert.

Auf Abruf werden diese Zeiten ausgedruckt. Getrennt wird der Spannungsabfall an der Kalorimeterheizung mit einem Kompensator gemessen. Die Messungen wurden in reiner Stickstoffatmosphäre ausgeführt.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Fig. 4–8 wiedergegeben. In Tabelle 1 finden sich die Bezeichnungen und Angaben über die Proben.

TABELLE 1

Graphite Sorte	Nr.	Dichte S	Fluence (Co ⁵⁸) 10 ²⁰ nvt	Fig.	$\int_{100}^{500} (WE) dT [kJ/Kg] *$
Pechiney N.G.	COCA 36	1,57	4,6	4	515
	GRIF 36		6,2		—
Pechiney N.G.	COCA 49	1,56	4,4	4	584
	GRIF 49		5,2		—
Pyrocarbon	COCA 31	1,44	4,6	5	511
	GRIF 33		6,2		7
Pyrocarbon	COCA 46	1,42	4,4	5	599
	GRIF 47		5,2		5
Glassy Carbon V25	COCA 13/15	1,50	4,9	6	(550)
	GRIF 13/15		6,2		195
Glassy Carbon V25	COCA 35/37	1,49	3,9	6	623
	GRIF 35/37		4,1		64
Glassy Carbon V10	COCA 14/16	1,58	4,9	7	688
			—		—
Glassy Carbon V10	COCA 36/38	1,55	3,9	7	850
	GRIF 40/42		4,1		76
EYX 240	COCA 10	1,72	2,3	8	675
	GRIF 10		3,4		3
EYX 240	COCA 22	1,69	3,1	8	675
	GRIF 22		4,4		14

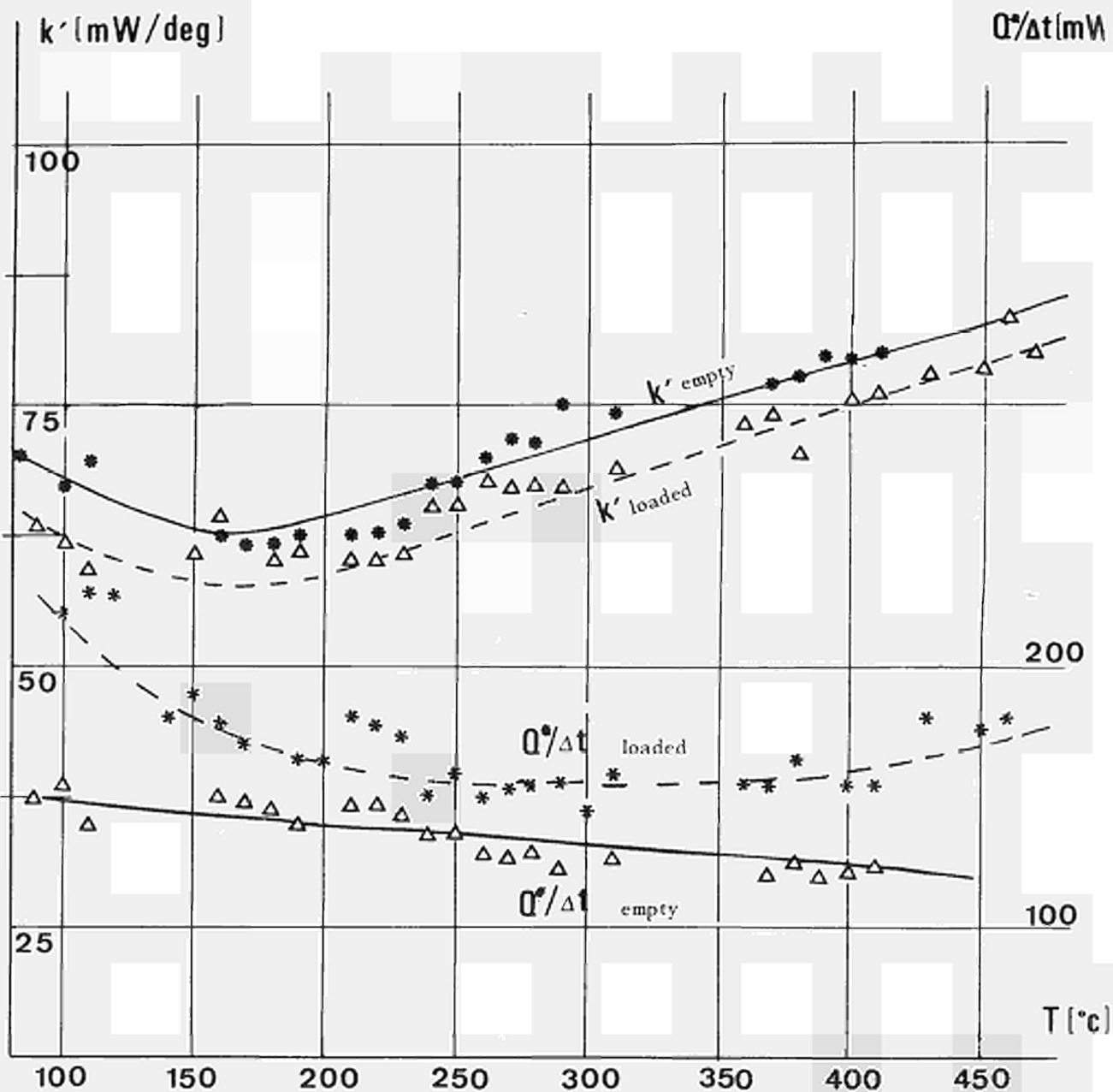
EYX 240 Graphit niedriger Porosität (Morganite)
P.C. Pyrocarbon bei 1700° abgedichtet (Pechiney-CEA)
G.C. V10 V10 auf 1000° gebracht (Carbone Lorraine)
G.C. V25 V25 auf 2500° gebracht (Carbone Lorraine)
N.G. Nuklear Graphit (Pechiney)

* WE = Wärme Inhalt pro Grad.

COCA bestrahlt bei 50° – 80°C
GRIF „ „ 350° – 400°C

Bibliography

1. CALVET, E Experimental Thermochemistry **2**,
(Skinner, H.A. Ed.) Interscience, N.Y. (1962) 385.
2. DENCE, W.A. Trans Faraday, Soc. **59**, (1963) 1279.
3. GLASSNER, A. ANL G 5750
4. GRØNVOLD, F. Thermodynamics **1**, IAEA Vienna (1966).
5. KLEPPA, O.J. J. Phys. Chem. **64**, (1960) 1937.
6. OHLMEYER, P. Z. Naturforschung **1**, (1946) 30.
7. WEST, E.D. J. Res., N.B.S. **67A**, (1963) 331.
8. WITTIG, F.E. & SCHILLING, W.
 Z. Elektrochem. **65**, (1961) 70.
9. WITTIG, F.E. & STINGELE, A.
 Z. angew. Phys. **23**, (1967) 35.
10. RAPPENEAU, J. , TAUPIN, J.L. & GREHIER, J.
 Carbon **4**, (1966) 115.
11. BURKHOLZ, A. EUR 3056.e
12. SIMMONDS, J.H.W. Radiation Damage in Graphite,
 Oxford, Pergamon Press Ltd.
13. REYNOLDS, J.W. & THROWER, P.A.
 Proceedings of the Symposium on Radiation Damage
 in Solids and Reactor Materials,
 Vol. **3**, 553, IAEA Vienna (1963)
14. KEMENY, G., ROTHER, H. & VAN BIRGELEN, G.
 Proceedings of the Symposium on Thermodynamics of
 Nuclear Materials, IAEA Vienna (1967)



k' - and $Q^*/\Delta t$ values.

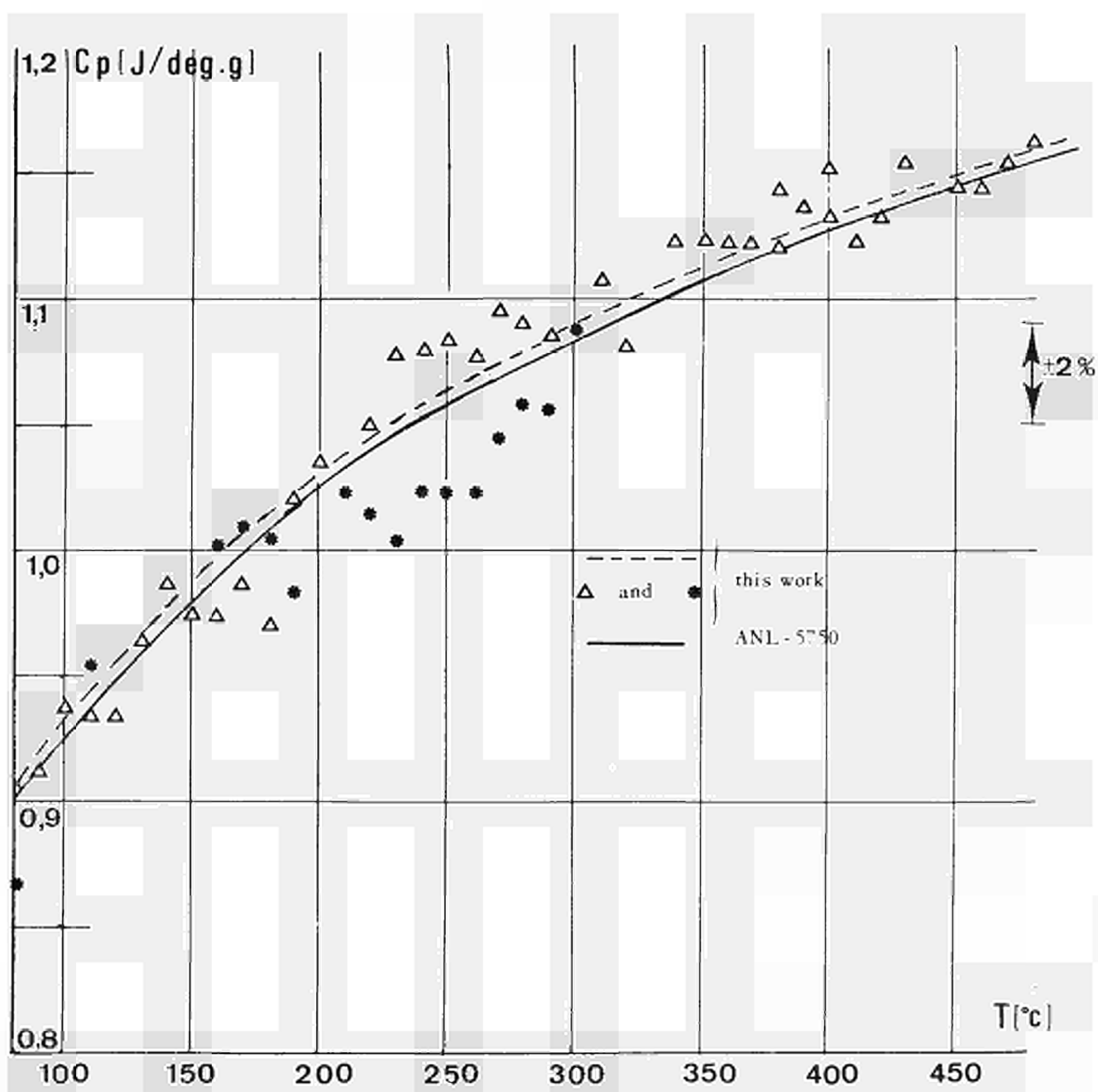
Heating rate $1^{\circ}/\text{min}$.

δ - function diff. thermocouple Pt/Pt-Rh 10

θ - $100 \mu\text{V}$ and $50 \mu\text{V}$

DOCU 226

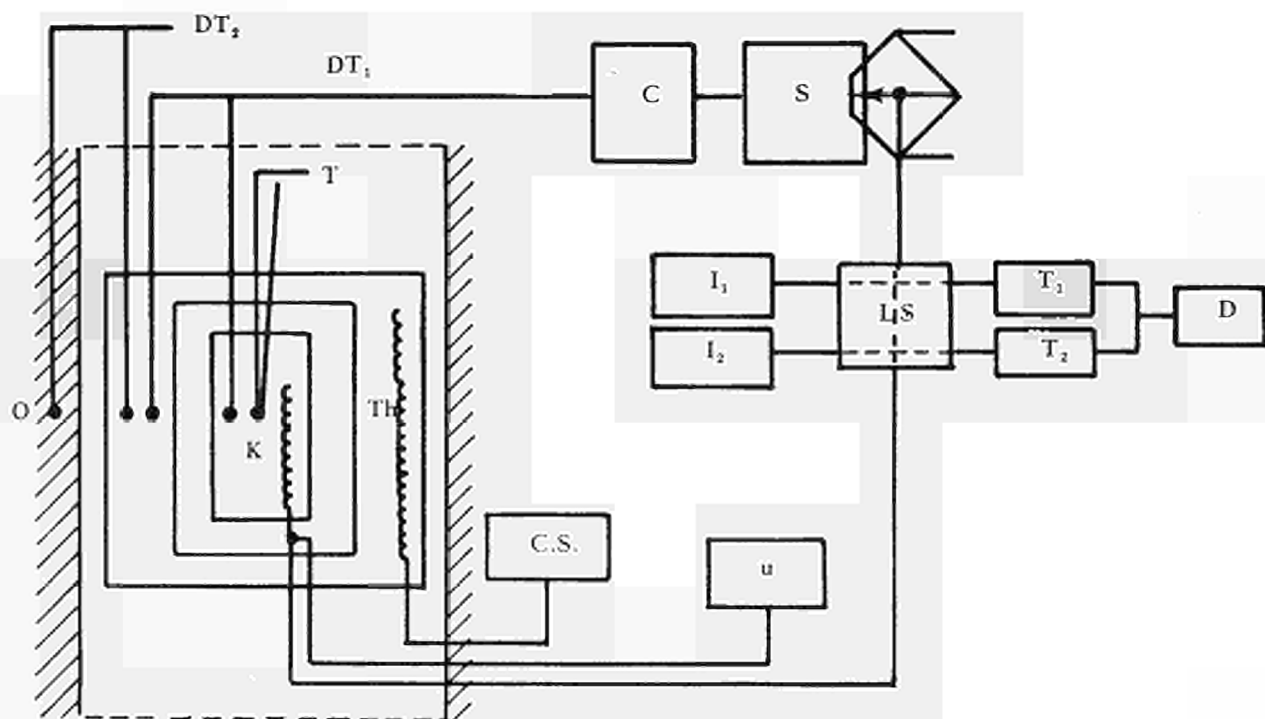
Fig. 1



$C_p - Al_2O_3$

DOCU 227

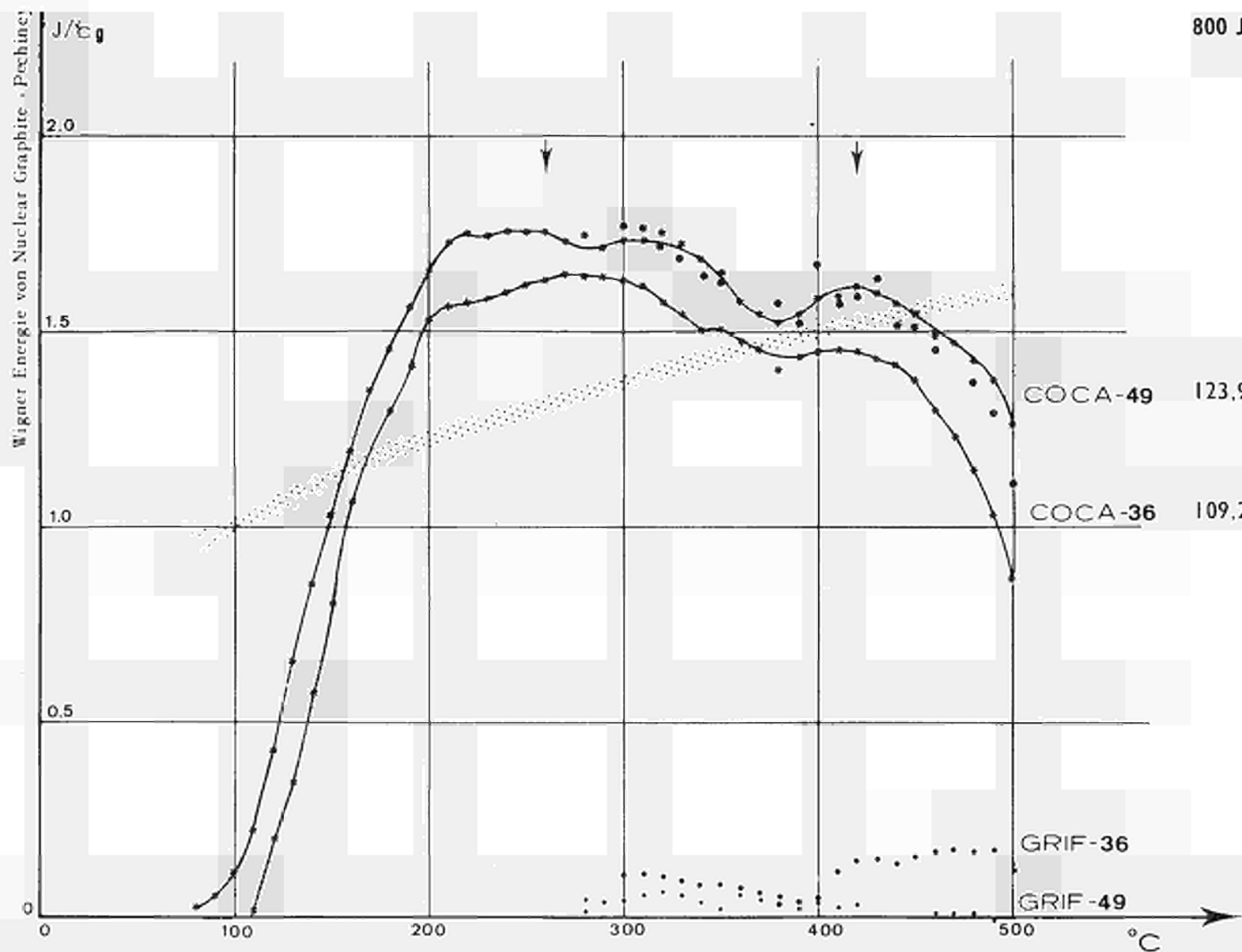
Fig. 2

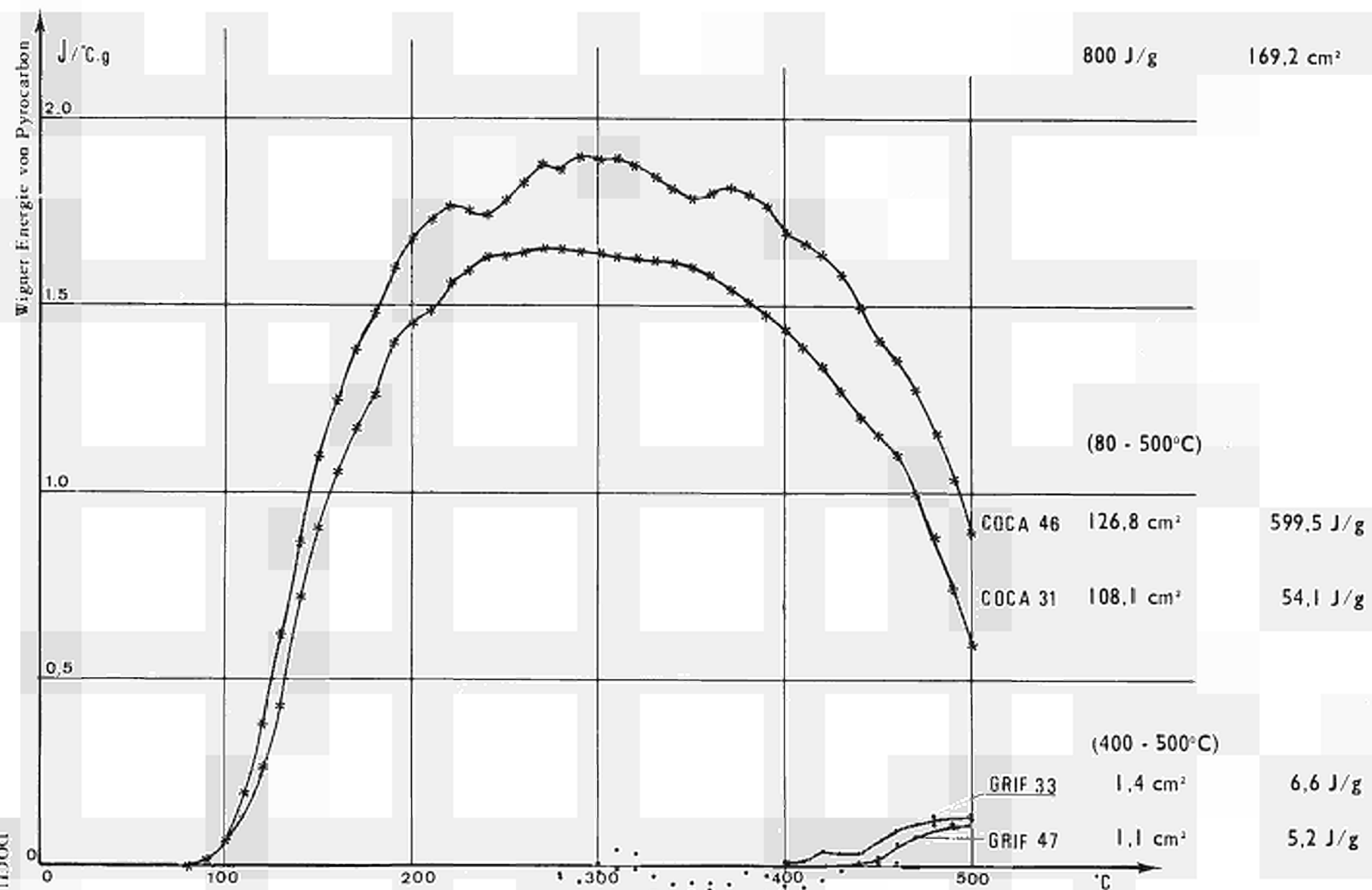


SCHEMA DES KALORIMETERS

O = Ofen
 Th = Thermostat
 C = Compensator
 K = Kalorimeter
 T = Temperatur
 DT₁ = Diff. Thermoe. 1
 DT₂ = Diff. Thermoe. 2

C.S. = Stromversorgung
 S = Schreiber
 L.S. = Leistungs Schalter
 I_{1,2} = Konstantstromquelle
 T_{1,2} = Zeitmesser
 D = Drucker
 u = Spannungsmessung





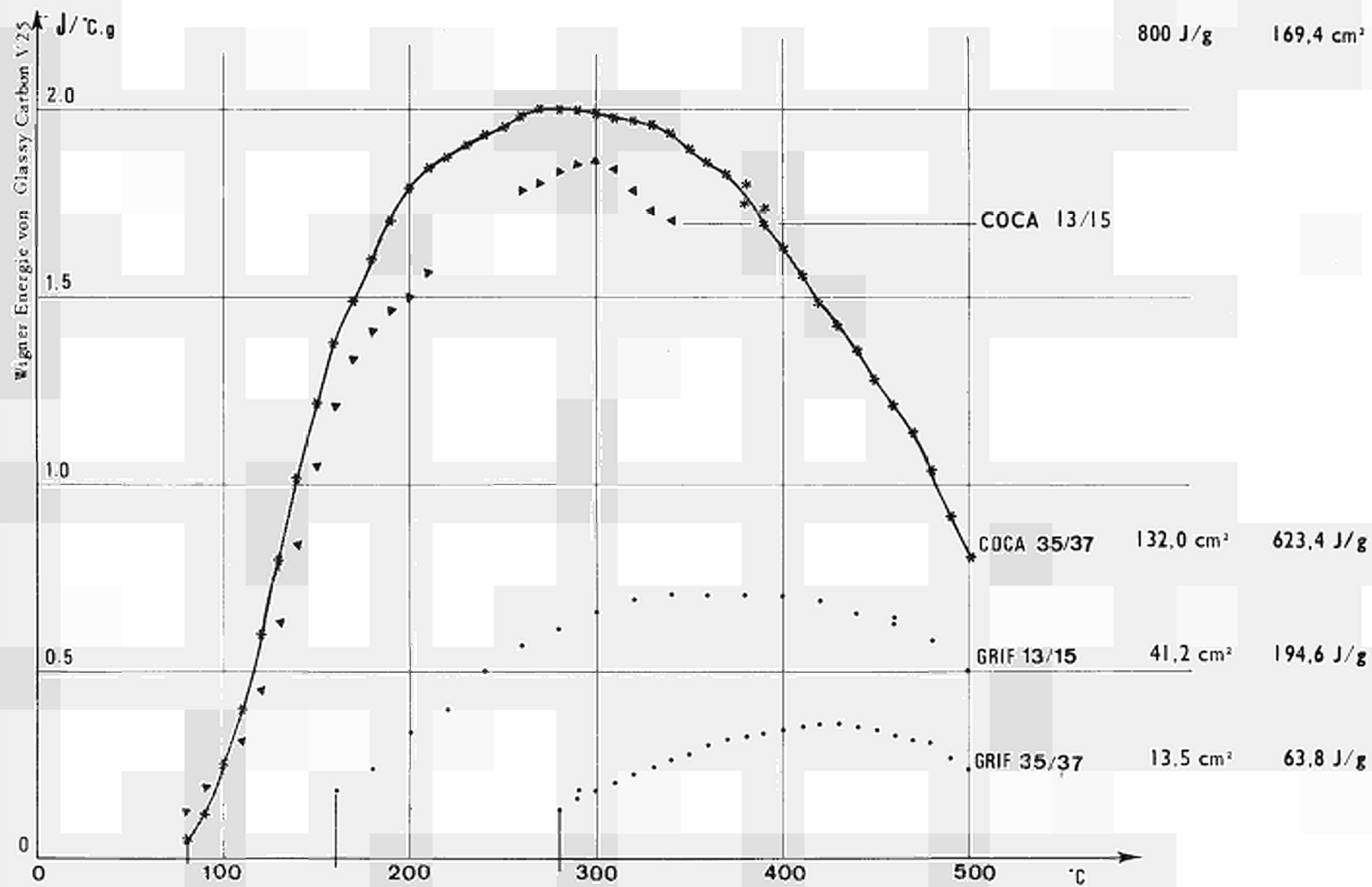
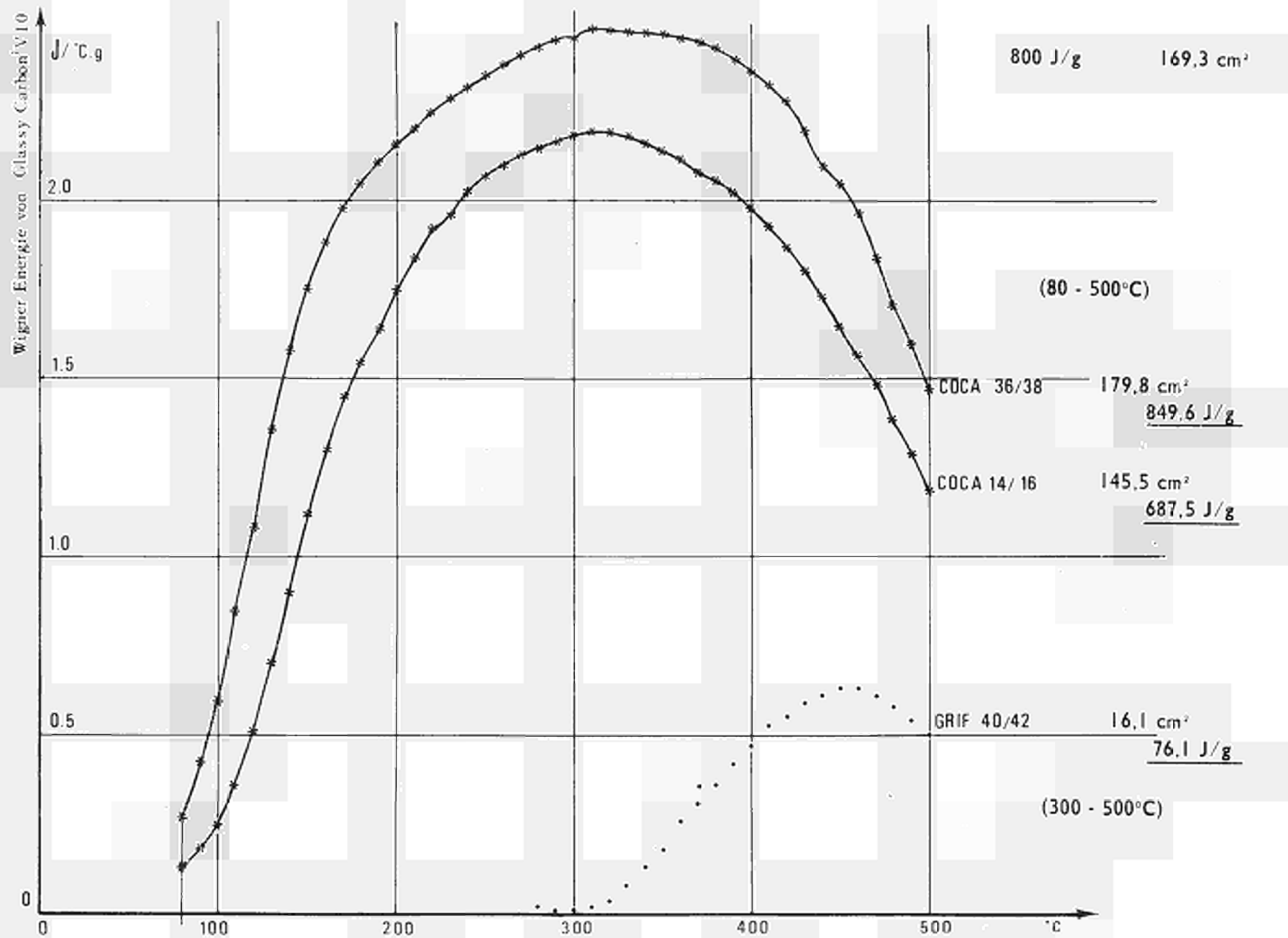


Fig. 6

DOCU





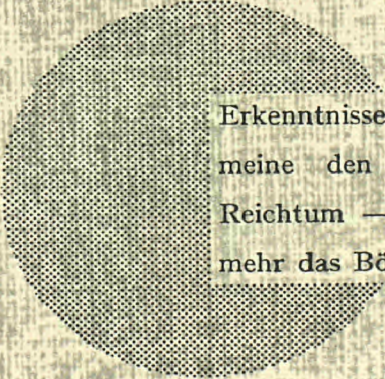
AN UNSERE LESER

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

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

oder

**Centrale de vente des publications
des Communautés européennes**
37, rue Glesener
Luxembourg



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

Alfred Nobel

VERTRIEBSSTELLEN

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

CENTRALE DE VENTE DES PUBLICATIONS DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

37, rue Glesener, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

BELGIQUE — BELGIË

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

LUXEMBOURG

CENTRALE DE VENTE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
37, rue Glesener - Luxembourg

DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER
Postfach - Köln 1

NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

FRANCE

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

ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO
Piazza G. Verdi, 10 - Roma

UNITED KINGDOM

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

EURATOM — C.I.D.
29, rue Aldringer
L u x e m b o u r g

CDNA04036DEC