

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Oktober 1970

KFK 1297

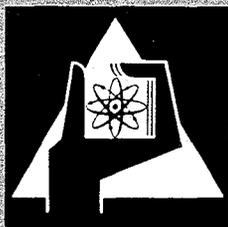
Institut für Radiochemie

Phasengleichgewichte in den Systemen

$\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$, $\text{CeO}_2\text{-UO}_{2+x}$ und $\text{NpO}_2\text{-UO}_{2+x}$

von

Robert Paul



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



Kernforschungszentrum Karlsruhe

Oktober 1970

K F K 1297

Institut für Radiochemie

PHASENGLEICHGEWICHTE IN DEN SYSTEMEN

$\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$, $\text{CeO}_2\text{-UO}_{2+x}$ und $\text{NpO}_2\text{-UO}_{2+x}$

von

Robert Paul

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



Inhaltsübersicht

Das Phasendiagramm des ternären Systems Th-U-O wurde für den Bereich ThO_2 - UO_2 - U_3O_8 zwischen 1100°C und 1550°C unter Verwendung analytischer, röntgenografischer, metallografischer und spektroskopischer Methoden aufgestellt.

Bei Temperaturen bis 1100°C treten folgende Phasen auf:

Ein Zweiphasengebiet aus orthorhombischer (β - U_3O_8) und kubischer (M_4O_9) Phase, dessen Breite temperaturabhängig ist und sich für 1100°C bis 45 Mol-% ThO_2 erstreckt.

Die $(\text{Th}_n\text{U}_{1-n})_4\text{O}_9$ -Phase ($n \leq 0,5$) mit Überstruktur vom U_4O_9 -Typ.

Ein Zweiphasengebiet, in dem M_4O_9 ($\text{M} = \text{Th}+\text{U}$) und MO_{2+x} ($x \approx 0,12-0,14$; abhängig von der Zusammensetzung) koexistieren.

Und eine Fluoritphase (MO_{2+x}), die sich über den ganzen Zusammensetzungsbereich (0-100 Mol-% ThO_2) erstreckt.

Für Temperaturen oberhalb 1100°C erstreckt sich der Zweiphasenbereich (β - U_3O_8 und M_4O_9) vom reinen β - U_3O_8 bei 1550°C bis 36 Mol-% ThO_2 , bei 1250°C bis 43 Mol-% ThO_2 .

(Die kubische M_4O_9 -Phase mit Überstruktur ist bei diesen Temperaturen nicht mehr existent).

Darauf folgt die MO_{2+x} -Phase über den ganzen Zusammensetzungsbereich.

Die quasibinären Systeme MO_2 - UO_{2+x} ($\text{M} = \text{Th}, \text{Ce}, \text{Np}$) haben sehr große Ähnlichkeit und zeigen folgende Phasen:

a) Fluoritphase $(\text{M}, \text{U})\text{O}_{2+x}$

Die Breite der Phase nimmt mit steigender Temperatur zu, für ThO_2 - UO_{2+x} erstreckt sie sich bei 1250°C von 43-100 Mol-% ThO_2 , bei 1550°C von 36-100 Mol-% ThO_2 . Die Breite der Fluoritphase nimmt für NpO_2 - UO_{2+x} mit steigender Temperatur am stärksten zu (1100°C : 65-100 Mol-% NpO_2 ; 1550°C : 19-100 Mol-% NpO_2).

b) β - U_3O_8 -Phase

Für ThO_2 und CeO_2 wurde keine Löslichkeit in β - U_3O_8 festgestellt. Im System NpO_2 - UO_{2+x} konnte metallografisch eine Löslichkeit von NpO_2 in β - U_3O_8 (3 Mol-% bei 1400°C) festgestellt werden.

Die Systeme MO_2 - UO_{2+x} ($\text{M} = \text{Th}, \text{Ce}, \text{Np}$) zeigen demnach eine große Ähnlichkeit mit dem entsprechende PuO_2 - UO_{2+x} -System.

Abstract

The study of the phase diagram of the ternary systems Th-U-O for the region ThO_2 - UO_2 - U_3O_8 between 1100°C and 1550°C was undertaken by means of chemical analysis and x-ray investigations, as well as metallographic and spectroscopic techniques.

Up to 1100°C the following phases were obtained:

A two-phase region consisting of orthorhombic β - U_3O_8 and cubic U_4O_9 ; the phase width being temperature dependent and reaching 45 mole% ThO_2 at 1100°C .

The $(\text{Th}_n\text{U}_{1-n})_4\text{O}_9$ -phase ($n \leq 0.5$) with a superstructure of the U_4O_9 -type.

A two-phase region, in which M_4O_9 ($\text{M} = \text{Th}+\text{U}$) and MO_{2+x} ($x \approx 0.12-0.14$, dependent on the composition) are coexisting.

In addition there is a fluorite phase (MO_{2+x}), extending all over the composition range.

Above 1100°C the two-phase region (β - U_3O_8 and M_4O_9) extends from pure β - U_3O_8 at 1550°C up to 36 mole% ThO_2 , at 1250°C up to 43 mole% ThO_2 .

(The cubic M_4O_9 -phase with a superstructure is not existent in this temperature range).

These phases are followed by the MO_{2+x} -phase over the whole range.

The quasibinary systems MO_2 - UO_{2+x} ($\text{M} = \text{Th}, \text{Ce}, \text{Np}$) show significant similarities and the following phases are found:

a) Fluorite phase $(\text{M}, \text{U})\text{O}_{2+x}$

The phase width increases with rising temperature, in case of ThO_2 - UO_{2+x} it extends over the range 43-100 mole% ThO_2 at 1250°C and 36-100 mole% at 1550°C . The phase width of the fluorite phase in the NpO_2 - UO_{2+x} -system shows the greatest temperature dependence (1100°C : 65-100 mole% NpO_2 ; 1550°C : 19-100 mole% NpO_2).

b) β - U_3O_8 -phase

No solubility for ThO_2 and CeO_2 in β - U_3O_8 was observed. In the system NpO_2 - UO_{2+x} a solubility of NpO_2 (3 mole% at 1400°C) in β - U_3O_8 was determined.

A significant similarity of the systems MO_2 - UO_{2+x} ($\text{M} = \text{Th}, \text{Ce}, \text{Np}$) compared with the system PuO_2 - UO_{2+x} is obvious.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	4
2.1. Das System Thoriumoxid-Uranoxid	4
2.1.1. Die Grenzen der Fluoritphase und ihre Temperaturabhängigkeit	6
2.1.2. Die β - U_3O_8 -Phase	10
2.1.3. Das Phasendiagramm des quasibinären Systems ThO_2-UO_{2+x}	12
2.1.4. Die Wertigkeit des Urans in den $(Th,U)O_{2+x}$ - Fluoritphasen	13
2.1.5. Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Sauerstoff/Metall-Verhältnis	18
2.1.6. Infrarotspektren der verschiedenen Phasen- gebiete im System ThO_2-UO_{2+x}	19
2.1.7. Die 1:1-Verbindung vom Typ M_4O_9	21
2.1.8. Zweiphasiger Fluoritbereich im Gebiet hohen Urangehalts	31
2.1.9. Das Phasendiagramm des ternären Systems Th-U-O für den Bereich $ThO_2-UO_2-U_3O_8$	33
2.1.10. Metallografische Aufnahmen im Gebiet hohen Urangehalts	38
2.1.11. Magnetochemische Untersuchungen am Präparat $Th_{0,5}U_{0,5}O_{2,25}$	45
2.2. Das System Ceroxid-Uranoxid	47
2.2.1. Die Grenzen der Fluoritphase und ihre Temperaturabhängigkeit	48
2.2.2. Die β - U_3O_8 -Phase	52

	Seite
2.2.3. Das Phasendiagramm des quasibinären Systems $\text{CeO}_2\text{-UO}_{2+x}$	53
2.2.4. Die mittlere Wertigkeit des Urans im System $\text{CeO}_2\text{-UO}_{2+x}$	53
2.2.5. Infrarotspektren der verschiedenen Phasen-gebiete im System $\text{CeO}_2\text{-UO}_{2+x}$	54
2.3. Das System Neptuniumoxid-Uranoxid	57
2.3.1. Die Grenzen der Fluoritphase und ihre Temperaturabhängigkeit	57
2.3.2. Die $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ -Phase	60
2.3.3. Das Phasendiagramm des quasibinären Systems $\text{NpO}_2\text{-UO}_{2+x}$	62
2.3.4. Abhängigkeit des Sauerstoff/Metall-Verhältnisses vom Sauerstoffpartialdruck	63
2.3.5. Metallografische Untersuchungen	64
3. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN	69
3.1. Allgemeine Versuchsdurchführung	69
3.1.1. Darstellung der Ausgangslösungen	69
3.1.2. Darstellung der Mischoxidpräparate	69
3.2. Chemische Analysen	70
3.3. Thermogravimetrische Analysen	70
3.4. Röntgenografische Untersuchungen	71
3.5. Ausgangssubstanzen	71
3.6. Eichsubstanzen	72
3.7. IR-Spektren	72
3.8. Metallografische Untersuchungen	72
3.8.1. Herstellung der Proben	72

	Seite
3.8.2. Oxydation der Proben	73
3.8.3. Anfertigen der Schliffbilder	73
4. ZUSAMMENFASSUNG	74
5. LITERATUR	76



1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Kristallarten, die den gleichen Bautyp bilden, werden als isotyp bezeichnet. Sie dürfen aber im Mengenverhältnis ihrer Bausteine und deren relativer Dimensionen nicht allzusehr verschieden sein. Bilden solche isotypen Kristallarten auch Mischkristalle, wobei die Differenz der Ionen- oder Atomradien maximal etwa 15 % betragen kann, so spricht man von Isomorphie; der Begriff ist von Mitscherlich (1819) am Beispiel der Phosphate und Arsenate entwickelt worden.

Die Oxide der vierwertigen Lanthaniden- und Aktinidenelemente vom Typ MO_2 (CeO_2 , PrO_2 , TbO_2 , ThO_2 , UO_2 , NpO_2 , PuO_2 usw.) sind solche isomorphen Kristallarten, sie kristallisieren im kubischen Gitter des Calciumfluorids, wie es die Abbildung 1 zeigt.

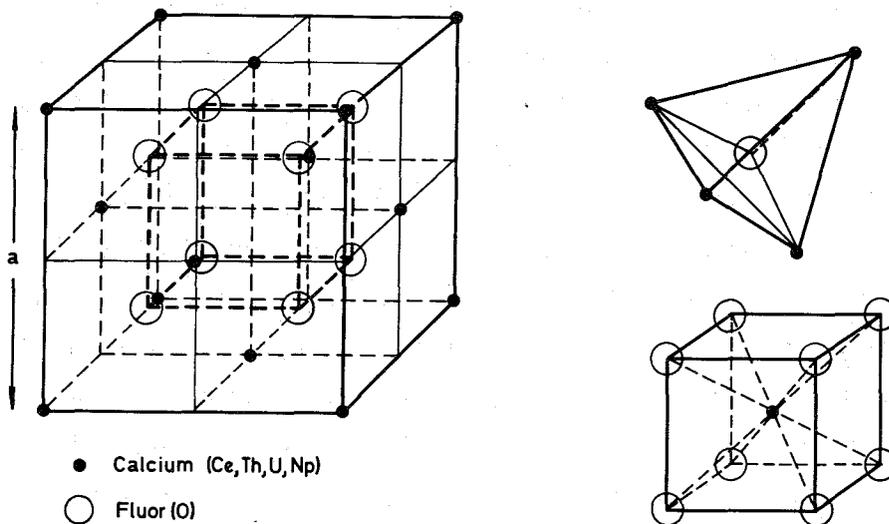


Abbildung 1: Fluoritgitter

Dabei bilden die Calciumionen ein flächenzentriertes Gitter, das von einem einfachen kubischen Gitter von Fluorionen durchdrungen ist. Jedes Calciumion ist der Mittelpunkt eines Würfels, an dessen Ecken Fluorionen sitzen, und jedes Fluorion ist der Mittelpunkt eines regulären Tetraeders, an dessen Ecken sich Calciumionen befinden.

Die oben erwähnten Oxide bilden normalerweise untereinander lückenlose

Mischkristallreihen; dabei liegen die Gitterkonstanten der Mischkristalle auf geraden Verbindungslinien der Gitterkonstanten der Reinkomponenten, den sogenannten Vegardschen Geraden.

Werden die Abweichungen zwischen den Ionenradien oder in den Polarisationsseigenschaften zu groß, dann tritt auch bei Verbindungen des gleichen Strukturtyps keine Mischkristallbildung mehr ein. Als Beispiel hierfür seien die Verbindungen NaCl-MgO-PbS-TiC genannt, die alle Kochsalzstruktur aufweisen. Obwohl sie isotyp sind, tritt keine Mischkristallbildung auf; der Begriff der Isomorphie ist dementsprechend enger als der der Isotypie.

Die Abweichungen können aber auch der Art sein, daß zwei Verbindungen, die nicht dem gleichen Formel- und Strukturtyp angehören, trotzdem Mischkristalle bilden. In diesem Fall spricht man von anomalen Mischkristallen. So werden z.B. Verbindungen vom Typ AB, A_2B_3 , AB_3 oder AB_4 in das Fluoritgitter AB_2 eingebaut. Das wirkt sich natürlich in einem Gitterfehlbau der gebildeten Mischkristalle aus. Dabei wurde festgestellt, daß bei den bisher untersuchten Verbindungen vom Fluorittyp das Kationengitter stets intakt bleibt und die fremden Kationen auf normalen Kationenplätzen eingebaut werden, während ein Ladungsausgleich, z.B. ein Mangel an Anionen, durch Leerstellenbildung im Anionengitter stattfindet bzw. überschüssige Anionen auf Zwischengitterplätzen untergebracht werden. Bei UO_{2+x} etwa wird die Fluoritstruktur dadurch erhalten, daß der Überschußsauerstoff auf Zwischengitterplätze eingebaut wird, wobei Uran(IV) zu Uran(V) oder/und Uran(VI) oxydiert werden kann. Zahlreiche Mischoxidsysteme des orthorhombischen U_3O_8 mit Sesquioxiden wurden beschrieben, bei denen es ebenfalls zur Ausbildung ausgedehnter Fluoritphasen kommt.

In welchen Konzentrationsbereichen solche Mischkristallbildungen eintreten, hängt hauptsächlich von der Reaktionstemperatur, dem Verhältnis der Kationenradien der Mischkomponenten und in einem Falle wie UO_2 , wo ein oxydierbares Kation vorliegt, noch vom Sauerstoffpartialdruck ab. Dabei zeigt sich dann, wie Keller (1) beschrieben hat, daß für zweiwertige Fremdkationen der Konzentrations- und Temperaturbereich, in dem Mischkristalle mit Sauerstoffleerstellen existieren, meist viel kleiner ist wie für dreiwertige Fremdkationen. Wie schon oben gesagt, ist die Mischbarkeit der vierwertigen Lanthaniden- oder Aktinidenoxide vollständig.

Je mehr das Radienverhältnis vom Wert 1 abweicht, um so geringer wird die Mischbarkeit, außerdem sind die Mischphasenbereiche bei höheren Temperaturen ausgedehnter als bei niederen Temperaturen. Durch schnelles Abschrecken der Proben können aber solche Phasen praktisch "eingefroren" werden, das heißt, es bleiben die bei den hohen Temperaturen auftretenden Phasen oder metastabilen Zustände der Mischkristalle bei Raumtemperatur erhalten, wie z.B. am System $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$ eindeutig gezeigt werden konnte (2). Es muß jedoch betont werden, daß man bei der Abschrecktechnik die Phasen, die bei den betreffenden Temperaturen auftreten, findet, während die gemessenen Werte für die Gitterparameter aber der Raumtemperatur entsprechen, wie Leitner (3) gezeigt hat.

In der vorliegenden Arbeit sollen die Phasenverhältnisse in den Systemen $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$, $\text{CeO}_2\text{-UO}_{2+x}$ und $\text{NpO}_2\text{-UO}_{2+x}$ zwischen 1100°C und 1550°C untersucht werden. Diese Systeme werden dabei als quasibinäre Zweiphasensysteme bezeichnet, weil die Untersuchungen bei konstanten Sauerstoffpartialdrücken $p(\text{O}_2) = 1 \text{ Atm}$ durchgeführt wurden, obwohl sie in Wahrheit Dreistoffsysteme, z.B. $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$ sind.

Für das System Th-U-O sollte auch das "echte" Dreistoffphasendiagramm für den Bereich $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$ aufgestellt werden.

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2.1. Das System Thoriumoxid - Uranoxid

Untersuchungen im System $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ haben gezeigt, daß das Mischkristallsystem über den ganzen Bereich der Zusammensetzung einphasig kubisch ist (4-8), und daß die Änderung der Gitterkonstanten der Vergardschen Regel für Mischkristalle ziemlich gut folgt, wie Lambertson et al. (6) bis zu Temperaturen von 2900°C gezeigt haben. Christensen (9) fand eine Abweichung von dieser lückenlosen Mischkristallreihe im uranreichen Gebiet. Bei der Zusammensetzung 2 Mol-% $\text{ThO}_2/98$ Mol-% UO_2 trat, gegenüber der linearen Abnahme der Gitterkonstanten vom Wert des reinen ThO_2 zum UO_2 , ein plötzlicher, scharfer Abfall der Gitterkonstanten auf einen Wert von $a = 5,4704 \text{ \AA}$ ein. Dieser Wert entspricht im wesentlichen dem des stöchiometrischen UO_2 . Cohen und Berman (10) konnten diese noch nicht aufgeklärte Anomalie bestätigen.

Unter oxydierenden Bedingungen, sei es in Luft oder in reinem Sauerstoff, wird das Gebiet der reinen Fluoritphase verlassen, es treten daneben noch andere Phasen auf, wie aus dem später erwähnten Uran-Sauerstoff-Phasendiagramm zu ersehen ist.

Hund und Niessen (11) haben das System durch Glühen im Luftstrom untersucht. Sie beobachteten bei 1200°C eine anomale Fluoritphase, die sich vom reinen ThO_2 bis zu 56,5 Mol-% UO_{2+x} erstreckt. Die Gitterkonstante des Mischkristalls fällt dabei von $a = 5,595 \text{ \AA}$ für reines ThO_2 auf $a = 5,485 \text{ \AA}$ für den Mischkristall mit 56,5 Mol-% Uranoxid. An diesen Phasenbereich schließt sich ein Zweiphasengebiet mit kubischem Grenz-mischkristall und U_3O_8 als Komponenten an.

Friedman und Thoma (12) dehnten ihre Untersuchungen auf Temperaturen bis 1550°C aus und fanden dabei ebenfalls zwei Phasen. Sie legten die Phasengrenze bei 1550°C zwischen 60 und 70 Mol-% UO_{2+x} (40-30 Mol-% ThO_2) fest, wobei aber 70 Mol-% Uran wahrscheinlicher sein sollte, da bei den 60 Mol-%-Proben kein U_3O_8 in den metallografischen Aufnahmen aufgefunden werden konnte. Ihre Angaben enthalten keine Werte für die Gitterparameter.

Handwerk et al. (13,14) stellten Mischkristalle her, indem sie verschiedene Mischungen von Uranoxiden ($\text{UO}_2 + \text{U}_3\text{O}_8$) und Thorium-

dioxid mischten und in Luft bei 1700°C bis 1750°C verglühnten. Durch Röntgenbeugung zeigten sie, daß bis 59,5 Mol-% UO_{2+x} Fluoritmischkristalle vorlagen, während bei den Proben mit höheren Uranoxidgehalten eine zweite Phase, wahrscheinlich U_3O_8 , auftrat.

Anderson, Edgington, Roberts und Wait (15) gingen von reduzierten Fluoritmischkristallen $(Th,U)O_2$ aus und oxydierten sie in Luft oder Sauerstoff unter verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken ($P_{O_2} = 50$ Torr bis 120 Atm). Ihre Reaktionstemperaturen lagen bei 200°C bzw. hauptsächlich 650°C und darüber. Sie fanden, daß bei Mischkristallen mit einem Gehalt von mehr als 50 Mol-% UO_2 die Oxidation bis zu einer Zusammensetzung $MO_{2,32}$ - $MO_{2,34}$ Fluoritphasen ergab. Der Einbau des zusätzlichen Sauerstoffs sollte auf Zwischengitterplätzen im Originalgitter erfolgen. Nach ihren Angaben ist die oxydierte Phase des Mischkristalls mit weniger als 78 Mol-% UO_{2+x} /22 Mol-% ThO_2 in Luft bis 1400°C stabil. Bei höheren Temperaturen sollten Mischkristalle mit mehr als 80 Mol-% UO_{2+x} /20 Mol-% ThO_2 andere Strukturen und schließlich eine U_3O_8 -ähnliche Struktur bilden. Unter höheren Sauerstoffdrücken war allerdings schon eine Probe mit 66 Mol-% Uran zweiphasig.

Cohen und Berman (10) schließlich haben wohl die bisher umfangreichste Untersuchung des Systems $U_yTh_{1-y}O_{2+x}$ vorgelegt. Sie bedienten sich neben der Röntgenbeugung auch metallografischer Methoden. Die Werte von x im Mischkristall $(Th,U)O_{2+x}$ steigen kontinuierlich von 0 (bei ThO_2) bis zu 0,25 ($Th_{0,1}U_{0,9}O_{2,25}$) bei 1200°C; in diesem Gebiet bleibt die Fluoritstruktur erhalten. Bei hohen Urangehalten zwischen $(Th_{0,5}U_{0,5})O_{2+x}$ und $(Th_{0,1}U_{0,9})O_{2+x}$ bildet sich ein Gleichgewicht zwischen Fluoritphase und orthorhombischem U_3O_8 aus. Im Gebiet zwischen 60-90 Mol-% Uran fanden sie, daß sich die kubische Phase zwischen $x = 0,20$ und $x = 0,25$ in zwei kubische Phasen aufspaltet.

In den folgenden Abschnitten soll versucht werden, das Phasendiagramm des quasibinären Systems ThO_2-UO_{2+x} bei $p = 1$ Atm O_2 aufzustellen, um dann durch weitere Untersuchungen zum Phasendiagramm des ternären Systems $ThO_2-UO_2-U_3O_8$ zu kommen.

2.1.1. Die Grenzen der Fluoritphase und ihre Temperaturabhängigkeit

In Tabelle 1 sind die für $p = 1 \text{ Atm O}_2$ ermittelten kubischen Gitterkonstanten der untersuchten Mischoxide bei vier verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten zusammengestellt.

In der zugehörigen Abbildung 2 wird die Abhängigkeit der Gitterkonstanten mit veränderlichen Thorium- bzw. Urangelhalten verdeutlicht. Die Gitterkonstante nimmt vom Wert für das reine ThO_2 ($5,598 \text{ \AA}$) mit zunehmendem Urangelhalt linear ab, um bei 1100°C von der Zusammensetzung $45 \text{ Mol-\% ThO}_2 / 55 \text{ Mol-\% UO}_{2+x}$ an konstant zu bleiben. Bei höheren Temperaturen wird die Grenze nach höheren Uranoxidgehalten verschoben.

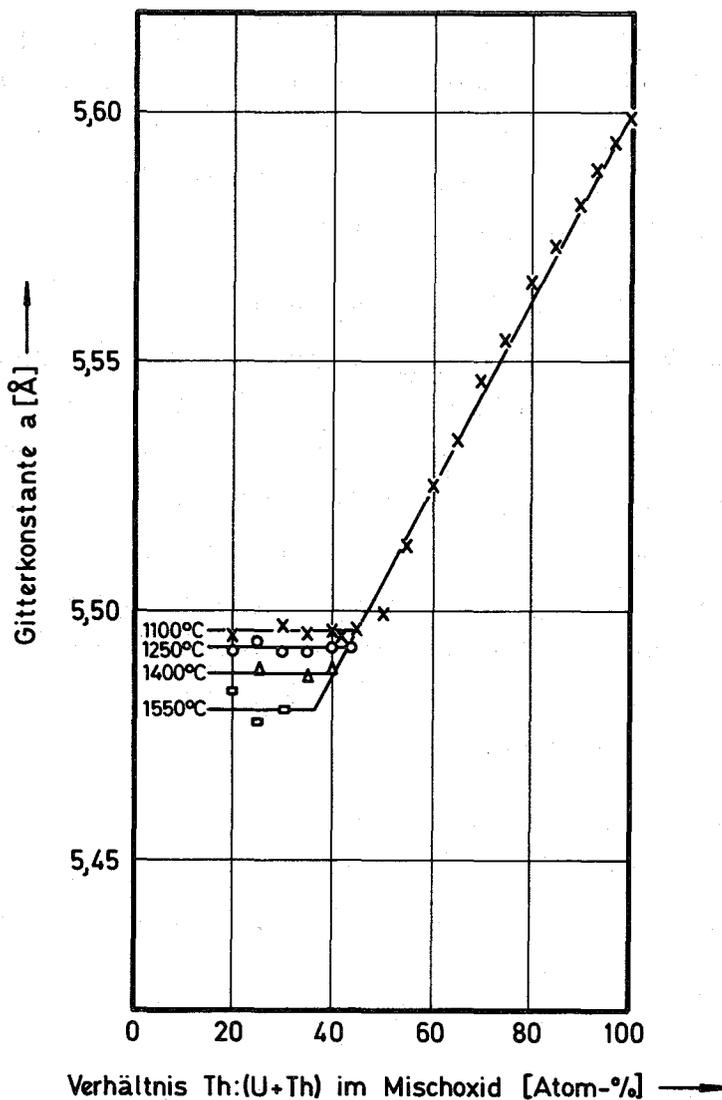


Abbildung 2: Verlauf der Gitterkonstanten im System $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$ (1 Atm O_2)

Tabelle 1: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$ zwischen 1100°C und 1550°C (Reaktionszeit 40 min-48 h, 1 Atm O_2) (Mol-% ThO_2 ; Temp. [$^\circ\text{C}$]; Gitterkonstante a [\AA]; auftretende Phasen +)):

10	,	1250	,	5,490	,	F + 0	;	65	,	1100	,	5,534	,	F	;
20	,	1100	,	5,495	,	F + 0	;			1250	,	5,537	,	F	;
		1250	,	5,492	,	F + 0	;	70	,	1100	,	5,546	,	F	;
		1550	,	5,484	,	F + 0	;			1250	,	5,545	,	F	;
25	,	1250	,	5,494	,	F + 0	;			1400	,	5,545	,	F	;
		1400	,	5,488	,	F + 0	;			1550	,	5,544	,	F	;
		1550	,	5,478	,	F + 0	;	75	,	1100	,	5,554	,	F	;
30	,	1100	,	5,497	,	F + 0	;			1250	,	5,554	,	F	;
		1250	,	5,492	,	F + 0	;	80	,	1100	,	5,566	,	F	;
		1550	,	5,480	,	F + 0	;			1250	,	5,563	,	F	;
35	,	1100	,	5,495	,	F + 0	;			1400	,	5,573	,	F	;
		1250	,	5,492	,	F + 0	;			1550	,	5,564	,	F	;
		1400	,	5,487	,	F + 0	;	85	,	1100	,	5,573	,	F	;
40	,	1100	,	5,496	,	F + 0	;			1250	,	5,574	,	F	;
		1250	,	5,493	,	F + 0	;	90	,	1100	,	5,581	,	F	;
		1400	,	5,488	,	F + 0	;			1250	,	5,582	,	F	;
42	,	1100	,	5,495	,	F + 0	;			1400	,	5,580	,	F	;
44	,	1250	,	5,493	,	F	;			1550	,	5,581	,	F	;
45	,	1100	,	5,496	,	F + 0	;	93	,	1100	,	5,588	,	F	;
		1250	,	5,493	,	F	;			1250	,	5,587	,	F	;
50	,	1100	,	5,499	,	F	;	95	,	1250	,	5,589	,	F	;
		1250	,	5,500	,	F	;			1400	,	5,589	,	F	;
		1550	,	5,508	,	F	;			1550	,	5,589	,	F	;
55	,	1100	,	5,513	,	F	;	97	,	1100	,	5,594	,	F	;
		1250	,	5,510	,	F	;			1250	,	5,593	,	F	;
		1400	,	5,513	,	F	;			1400	,	5,594	,	F	;
		1550	,	5,513	,	F	;			1550	,	5,592	,	F	;
60	,	1100	,	5,525	,	F	;	100	,	1100	,	5,598	,	F	;
		1250	,	5,526	,	F	;			1250	,	5,599	,	F	;
		1400	,	5,528	,	F	;			1400	,	5,598	,	F	;
		1550	,	5,529	,	F	;			1550	,	5,598	,	F	;

F = Fluoritphase

; 0 = orthorhombisches $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$.

+)) Wie schon zuvor im Text erwähnt, wurden die Proben von der Reaktions-temperatur extrem schnell abgeschreckt und dann bei Raumtemperatur die "eingefrorenen" Phasenverhältnisse bestimmt.

Oberhalb dieser Grenze treten auf den zugehörigen Röntgenfilmen dann neben den Linien des Fluoritgitters neue Beugungsreflexe auf, die sich als zur $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ -Phase gehörend erwiesen. Der Schnittpunkt beider Geraden gibt die Phasengrenze von kubischer Fluorit- und Zweiphasengebiet, bestehend aus Fluorit- und orthorhombischer $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ -Phase, bei den jeweiligen Temperaturen an.

Tabelle 2 zeigt die Änderung des Bereichs des Fluoritgebiets; mit zunehmender Temperatur wird die Grenze der Fluoritphase nach höheren Uranoxidgehalten verschoben.

Tabelle 2: Fluoritphasengrenzen im System $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$ (1 Atm O_2)

Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Breite der Fluoritphase [Mol-% ThO_2]
1100	45 - 100
1250	43 - 100
1400	40 - 100
1550	36 - 100

In Abbildung 3 werden eigene Werte mit Messungen von Hund und Niessen (11) verglichen. Die von diesen Autoren erhaltenen Kurven über den Verlauf der Gitterkonstanten haben als Funktion der Zusammensetzung dieselbe Steigung wie die eigene Kurve; die Werte der Gitterkonstanten sind jedoch um einen konstanten Betrag niedriger als die eigenen. Die von Hund und Niessen angegebene Grenzzusammensetzung der Fluoritphase mit 43,5 Mol-% ThO_2 /56,5 Mol-% UO_{2+x} (bei 1200°C) stimmt mit dem eigenen Wert gut überein.

Die von Trzebiatowski und Selwood (4) gefundenen Werte beziehen sich auf 1200°C (im H_2 -Strom geglüht) und zeigen von 20 bis etwa 60 Mol-% UO_{2+x} eine recht gute Übereinstimmung mit den eigenen Ergebnissen. Bei höherem Urangehalt ist kein Vergleich mehr möglich.

Die von Friedman und Thoma (12) angegebene Phasengrenze für 1550°C bei annähernd 70 Mol-% Uran stützt die eigenen Ergebnisse mit 36 Mol-% ThO_2 /64 Mol-% UO_{2+x} .

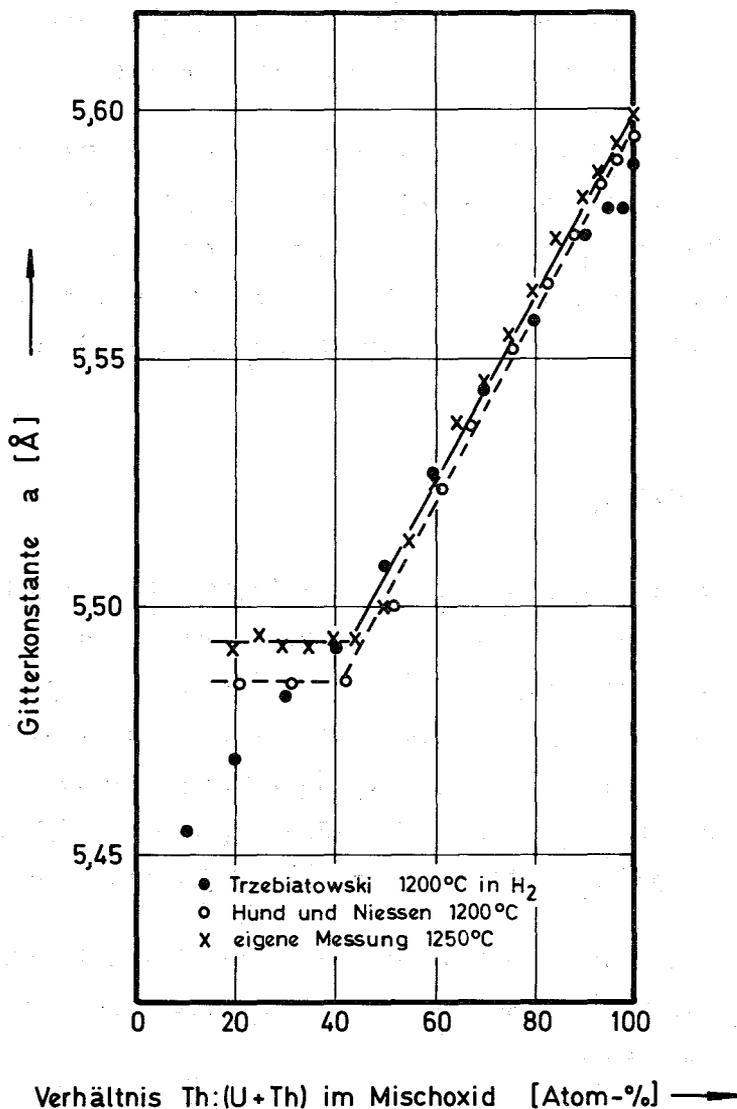


Abbildung 3: Vergleich von Literaturwerten und eigenen Ergebnissen für das System $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$

Die von Handwerk et al. (13,14) für 1700°C angegebene Breite der Fluoritphase von 40,5-100 Mol-% ThO_2 erscheint zu gering. Möglicherweise hat sich bei diesen hohen Temperaturen Uran als UO_3 verflüchtigt, so daß schließlich andere als die vorgegebenen Zusammensetzungen vorlagen.

Die von Anderson et al. (15) angegebene Phasenbreite für die Fluoritphase von 22-100 Mol-% ThO_2 (0-78 Mol-% UO_{2+x}) ist zu groß. Die Autoren erklären diesen Widerspruch gegenüber den Werten von Hund und Niessen aus der unterschiedlichen Herstellungsmethode der Präparate. Das erscheint jedoch

sehr fraglich. Vielmehr ist anzunehmen, daß ihre Proben sich nicht im Gleichgewicht befanden, denn sie zeigen selbst, daß unter höherem Sauerstoffpartialdruck bei 66 Mol-% Uran eine zweite Phase auftritt.

Die erhaltenen $(\text{Th,U})\text{O}_{2+x}$ -Mischkristalle besaßen intensive charakteristische Färbungen. Die Präparate werden vom reinen U_3O_8 (schwarzgrau) mit wachsendem Thoriumanteil - über schwarzbraun, braungrün, olivgrün - heller und zeigen bei einem Gehalt von 0,5 Mol-% $\text{UO}_{2,67}$ noch eine bräunlichgraue Farbe, während ThO_2 rein weiß ist.

2.1.2. Die $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ -Phase

Die Struktur von $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ ist noch nicht widerspruchsfrei geklärt. Sicher ist jedoch, daß es sich bei der orthorhombischen Phase, d.h. bei Proben, welche bei Temperaturen über 1100°C gegläht wurden, nicht um reines U_3O_8 ($\text{UO}_{2,67}$), sondern um eine Phase handelt, die weniger Sauerstoff enthält als es der Formel U_3O_8 entspricht. Dieses Einphasengebiet im System Uran-Sauerstoff ist als U_3O_{8-x} -Phase ($0,05 \leq x \leq 0,32$) bekannt, wird aber auch als " $\text{UO}_{2,6}$ -Phase" oder als $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ bezeichnet.

In Tabelle 3 sind Literaturwerte von Grönvold (16) und Hoekstra et al. (17) für verschiedene Zusammensetzungen und die entsprechenden Gitterparameter zusammengestellt.

Tabelle 3: Gitterkonstanten und Zusammensetzung der orthorhombischen Phasen zwischen $\text{UO}_{2,6}$ und $\text{UO}_{2,65}$

Autoren	Substanz	a [Å]	b [Å]	c [Å]
Grönvold	$\text{UO}_{2,60}$	6,734	3,966	4,144
	$\text{UO}_{2,633}$	6,735	3,966	4,144
	$\text{UO}_{2,65}$	6,726	3,975	4,145
Hoekstra et al.	$\text{UO}_{2,6}$	6,752	3,970	4,143

Die Phasenverhältnisse auf der uranreichen Seite wurden mit Hilfe von

Goniometeraufnahmen untersucht. Die Reflexe des orthorhombischen $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ wurden nach Angaben von Haug (18) indiziert, als Eichsubstanz diente CaF_2 .

Bei der Bestimmung der Löslichkeitsgrenzen von nichtkubischen Gittern ist es sinnvoll, die Änderung des Molvolumens mit der Zusammensetzung zu verfolgen. Um eine lineare Abhängigkeit zu erhalten, trägt man $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/Z}$ gegen die Zusammensetzung auf, wobei Z die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle angibt ($Z = 2$ für $\text{UO}_{2,6}$). Bei der Bestimmung der Löslichkeit von Oxiden in U_3O_8 kommt es mehr auf eine relative als auf eine absolute Genauigkeit an. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten des U_3O_8 wurden daher stets Reflexe mit gleichen hkl herangezogen.

Die gefundenen Werte sind in Tabelle 4 niedergelegt.

Tabelle 4: Orthorhombische Gitterparameter von $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ und auftretende Phasen im System $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$ zwischen 0 und 4 Mol-% ThO_2 (1250°C und 1550°C, Reaktionszeiten zwischen 16 h und 45 min bei 1 atm O_2)

Mol-% ThO_2	Temp. [°C]	Orthorhombische Gitterparameter					im Röntgendiagramm festzu- stellende Phasen
		a [Å]	b [Å]	c [Å]	V_{Mol} [Å ³]	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/Z}$ [Å]	
0	1250	6,756	3,980	4,147	111,49	3,820	0
2	1250	6,751	3,976	4,150	111,54	3,821	0 + F
4	1250	6,751	3,977	4,140	111,19	3,817	0 + F
0	1550	6,758	3,980	4,150	111,32	3,818	0
2	1550	6,758	3,977	4,158	111,76	3,823	0 + F
4	1550	6,756	3,978	4,154	111,60	3,821	0 + F

0 = orthorhombisches $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$; F = Fluorittyp

(Die Gitterkonstanten beziehen sich auf die orthorhombische Phase)

Die hier gefundenen Gitterkonstanten stimmen mit den von Hoekstra (17) gefundenen Werten für die orthorhombische Phase gut überein.

Wie aus Tabelle 4 zu ersehen ist, kann man keine die Fehlergrenze übersteigende Änderung der Gitterkonstanten des β - U_3O_8 (bei $1250^\circ C$ und $1550^\circ C$) in Gegenwart von ThO_2 beobachten, damit ist eine Löslichkeit von ThO_2 in β - U_3O_8 auszuschließen.

Bei dem analogen System UO_2 - U_3O_8 - PuO_2 wurde von Benedict und Sari (19) eine Löslichkeit von maximal 6 Mol-% PuO_2 bei $1000^\circ C$ (2 Mol-% PuO_2 bei $1400^\circ C$) gefunden. Brett und Fox (20) geben für $750^\circ C$ eine Löslichkeit an, die geringer als 10 Mol-% PuO_2 in U_3O_8 ist.

Dieses unterschiedliche Verhalten von PuO_2 und ThO_2 gegenüber U_3O_8 findet eine plausible Erklärung in den unterschiedlichen Ionenradien. Das kleinere Pu^{4+} -Ion mit $r = 0,86 \text{ \AA}$ ist leichter in das orthorhombische U_3O_8 -Gitter [$r(U^{5+}) = 0,87 \text{ \AA}$, $r(U^{6+}) = 0,83 \text{ \AA}$] einzubauen (21) als das mit $r = 0,95 \text{ \AA}$ um etwa 10 % größere Th^{4+} -Ion.

2.1.3. Das Phasendiagramm des quasibinären Systems ThO_2 - UO_2

Aus der Zusammenfassung der Ergebnisse der Kapitel 2.1.1. und 2.1.2. ist die Aufstellung eines Phasendiagramms (Abb. 4) möglich. Aus Tabelle 4 erkennt man, daß β - U_3O_8 keine nachweisbaren Mengen an ThO_2 in fester Lösung aufnimmt und dementsprechend auf der uranreichen Seite ein Zweiphasengebiet aus orthorhombischem β - U_3O_8 und gesättigter Fluoritphase vorliegt. Aus den Goniometeraufnahmen erkennt man ebenfalls die Zweiphasigkeit. Mit steigender Temperatur nimmt die Breite dieses zweiphasigen Gebietes ab. An dieses Zweiphasengebiet schließt sich die Fluoritphase an, die sich bis zum reinen ThO_2 erstreckt.

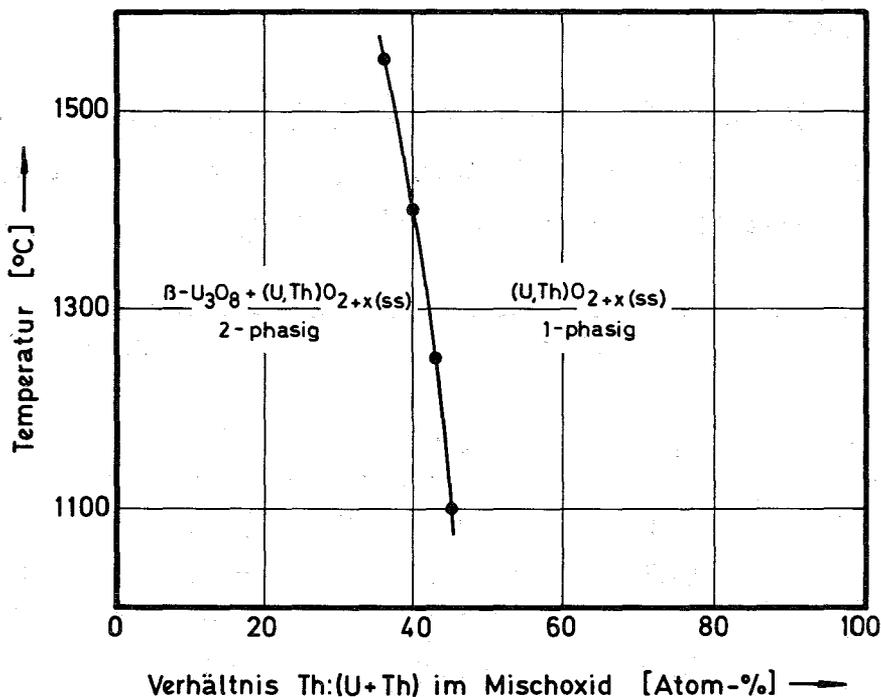


Abbildung 4: Phasendiagramm des quasibinären Systems ThO₂-UO_{2+x} (1 Atm O₂)

2.1.4. Die Wertigkeit des Urans in den (Th,U)O_{2+x}-Fluoritphasen

Nach Wilson (22) soll die mittlere Wertigkeit des Urans in den Fluoritphasen maximal $\bar{W} = 4,66$ betragen. Friedman und Thoma (12) sowie Lynch (23) haben in ihren Arbeiten gezeigt, daß diese Wertigkeit für Uran bei $p = 0,2 \text{ Atm O}_2$ zu niedrig ist. Ergebnisse von Engerer (2) und Leitner (3) bestätigten dies. Deshalb sollte versucht werden, diese Widersprüche zu klären.

Zum einen wurde die mittlere Wertigkeit des Urans in den Mischkristallen bestimmt, dann die Abhängigkeit der Wertigkeit von der Zusammensetzung und Temperatur bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken untersucht und schließlich noch die Wertigkeit in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bestimmt.

Für die Bestimmung der mittleren Wertigkeit in den Mischkristallen wurden die Proben nach der Methode von Markin, Walter und Bones (24) durch CO/CO₂ (10:1) bei 850°C reduziert. Aus dem Gewichtsverlust konnte die Uranwertigkeit berechnet werden.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 5; sie sind außerdem in Abbildung 5 für 1400°C grafisch dargestellt.

Tabelle 5: Abhängigkeit der mittleren Wertigkeit \bar{w} und der Sauerstoff/Metall-Verhältnisse der Th/U-Präparate von der Zusammensetzung und der Temperatur bei 1 Atm O₂

Temperatur ThO ₂ [Mol-%]	1250°C		1400°C	
	\bar{w}	O/M	\bar{w}	O/M
10	5,31	2,59	5,24	2,56
20	5,09	2,44	5,05	2,42
30	5,10	2,38	4,92	2,32
40	4,90	2,27	4,87	2,26
50	4,90	2,23	4,91	2,23
60	5,00	2,20	4,95	2,19
70	5,00	2,15	4,96	2,15
80	4,91	2,09	4,75	2,07
90	4,87	2,04	4,76	2,04

O/M = Sauerstoff/Gesamtmetall (Th+U)

Aus den Ergebnissen ist zu entnehmen, daß die mittlere Wertigkeit des Urans von $\bar{w} = 5,30$ bei 10 Mol-% ThO₂ mit zunehmendem ThO₂-Gehalt abnimmt, aber in der Gegend von 60-70 Mol-% ThO₂ fünfwertiges Uran offenbar stabilisiert wird.

Für die Grenzzusammensetzungen zwischen Fluoritphase und Zweiphasengebiet erhält man aus Abbildung 4 folgende Formeln: U_{0,43}Th_{0,57}O_{2,25} (bei 1250°C) und U_{0,4}Th_{0,6}O_{2,26} (bei 1400°C). Für die bei 1250°C hergestellten Präparate ergibt sich gegenüber den 1400°C-Proben eine etwas höhere Uranwertigkeit, was leicht zu verstehen ist.

Daraus ist sofort ersichtlich, daß Wilson (22) mit seinen Werten viel zu niedrig liegt. Die hier erhaltenen Werte sind mit den von Friedman und Thoma (12) sowie den von Lynch erhaltenen Werten nahezu identisch.

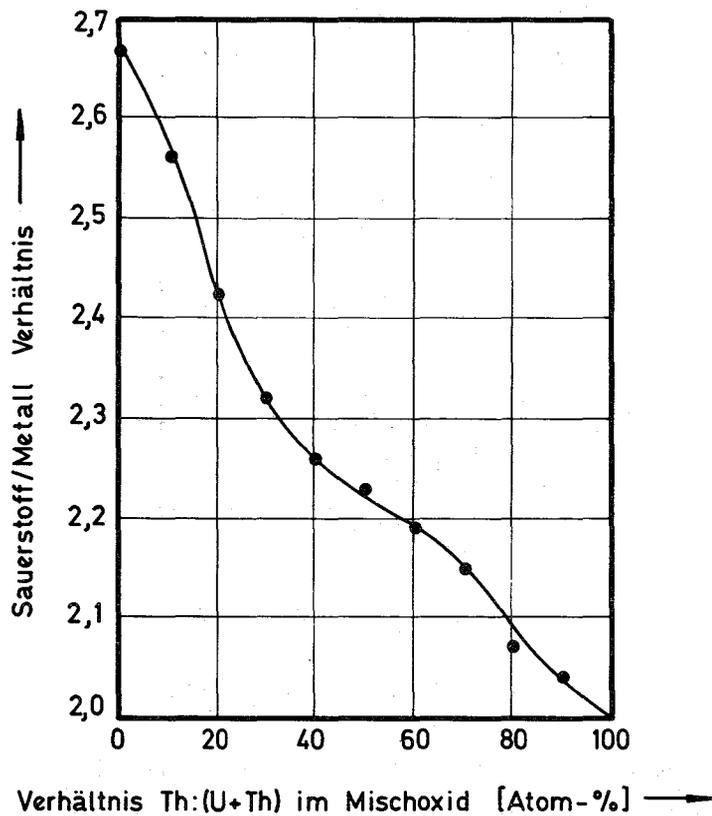


Abbildung 5: Änderung des Sauerstoff/Metall-Verhältnisses mit der ThO_2 -Konzentration im System $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$ für 1400°C , bei $p = 1 \text{ atm O}_2$

Es stellte sich bei Vorversuchen heraus, daß mit pulverisierten Proben für die Wertigkeitsbestimmung keine reproduzierbaren Werte zu erhalten waren, weil offenbar Adsorptions- und Oberflächeneinflüsse eine entscheidende Rolle spielen. Durch Verwendung fester Sinterkörper wurden diese Einflüsse ausgeschaltet.

Wie Lynch et al. (25) zeigten, wird durch Zusatz von ThO_2 die Sauerstoffabgabe beim Glühen von U_3O_8 beschleunigt. Gilpatrick, Stone und Secoy (26) stellten fest, daß bei einer Probe mit 50 Mol-% ThO_2 im Temperaturbereich von 800°C - 1000°C der Sauerstoffpartialdruck um etwa 50 % anwuchs.

Bei der Untersuchung über die Abhängigkeit der Wertigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, der Zusammensetzung und der Temperatur wurden die in Abbildung 6 gezeigten Kurven erhalten.

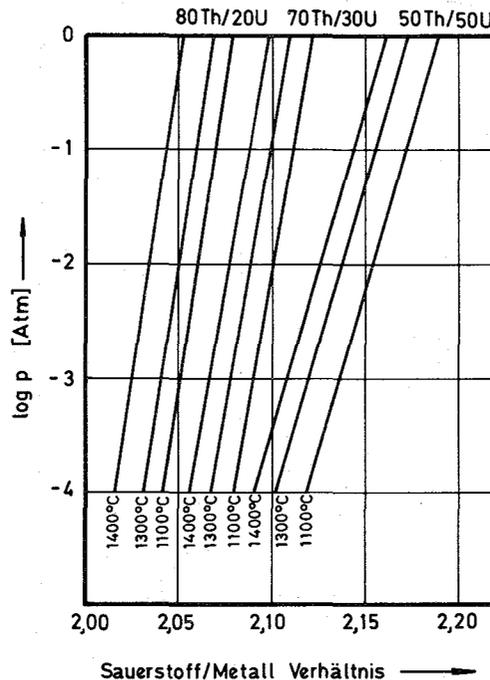


Abbildung 6: Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks vom Sauerstoff/Metall-Verhältnis, der Temperatur und der Zusammensetzung

Dazu wurden die Mischoxidpräparate gefällt, vorgeglüht und dann auf der Thermomikrowaage mit Wasserstoff reduziert. Die so behandelten Proben wurden nun auf die entsprechenden Temperaturen (1100°C, 1300°C und 1400°C) gebracht und bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken (100 ppm O₂ in Argon, 1 Vol-% O₂ in Argon bzw. 1 Atm O₂) so lange oxydiert, bis sie im Gleichgewicht waren. Aus der Gewichtszunahme wurde dann das Sauerstoff/Metall-Verhältnis bestimmt. Es ergab sich, daß die gefundenen Werte für das Sauerstoff/Metall-Verhältnis gegenüber den vorher durch Reduktion bestimmten Werten etwas zu niedrig ausfielen. Diese Unterschiede lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß trotz raschen Abschreckens eine geringfügige Oxydation des Urans über die bei der hohen Temperatur charakteristischen - thermodynamisch richtigen - Oxydationszahl erfolgt. Somit erscheinen die direkt gewonnenen Werte zuverlässiger.

Aus Abbildung 6 ist zu ersehen, daß bei vorgegebenen Sauerstoff/Metall- und Uran/Thorium-Verhältnissen der Sauerstoffpartialdruck mit der Temperatur ziemlich stark ansteigt. Er ist bei gleichem Sauerstoff/Metall-Verhältnis und gleicher Temperatur umso höher, je mehr Thorium im Mischkristall (Th,U)O_{2+x} eingebaut ist.

Für die Bestimmung der Abhängigkeit der Sauerstoffabgabe von der Reaktionszeit wurde die Wertigkeit des Urans in den Proben mit 30 Mol-% ThO_2 /70 Mol-% UO_{2+x} und 40 Mol-% ThO_2 /60 Mol-% UO_{2+x} für verschiedene Reaktionszeiten auf einer Mettler Thermomikrowaage unter reduzierenden Bedingungen bestimmt. Das Uran/Thorium-Verhältnis der Präparate wurde nach der Glühbehandlung analytisch bestimmt. Dies mußte geschehen, weil, wie Lynch (23) berichtet, bei Präparaten mit geringen Thoriumgehalten ein Uranverlust bei allen Temperaturen auftritt. Das wird durch Inhomogenitäten der Proben verursacht, wobei U_3O_8 konzentriert wird und sich als UO_3 verflüchtigt. Aus dem Urangehalt und dem Oxydationswert des Urans ließ sich die mittlere Wertigkeit und das Sauerstoff/Metall-Verhältnis berechnen. In der folgenden Tabelle 6 sind die gefundenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 6: Die mittlere Wertigkeit des Urans bei 1400°C und den Zusammensetzungen 30 bzw. 40 Mol-% ThO_2 bei verschiedenen Reaktionszeiten (1 Atm O_2)

Glühdauer [h]	Zusammensetzung Mol-% ThO_2 /Mol-% UO_{2+x}	mittlere Wertigkeit des Urans ($\pm 0,02$)	O/M-Verhältnis ($\pm 0,01$)
2	30,8 - 69,2	5,13	2,39
8	31,3 - 68,7	5,09	2,37
24	31,1 - 68,9	4,78	2,27
72	---	4,77	----
2	40,6 - 59,4	4,98	2,29
8	40,6 - 59,4	4,96	2,29
24	43,8 - 56,2	4,97	2,27
72	45,2 - 54,8	4,99	2,27

O/M = Sauerstoff/Gesamtmetall (Th+U)

Bei der Zusammensetzung 30 Mol-% ThO_2 /70 Mol-% UO_{2+x} fällt die mittlere Wertigkeit des Urans von 5,13 auf 4,77. Die von Lynch (25) bei 29,6 Mol-% ThO_2 /70,4 Mol-% UO_{2+x} und 1250°C gefundene Wertigkeit beträgt 5,11 und nimmt mit abnehmender Temperatur auf 5,23 (250°C) zu. Bei den Präparaten mit 40 Mol-% ThO_2 /60 Mol-% UO_{2+x} bleibt die Wertigkeit des Urans innerhalb

der Fehlergrenze konstant, bei Lynch finden sich dazu keine vergleichbaren Werte. Daß die Wertigkeiten bei dieser Konzentration konstant bleiben, scheint zu bestätigen, daß man hier schon im einphasigen Gebiet ist, die Wertigkeit +5 des Urans also durch die Fluoritphase stabilisiert wird, während bei der Zusammensetzung mit ca. 30 Mol-% ThO_2 sich bemerkbar macht, daß eine $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ -Phase neben einer Fluoritphase vorhanden ist, wobei durch die Flüchtigkeit des U_3O_8 als $\text{UO}_3(\text{g})$ die Wertigkeit des Urans mit längerer Glühdauer abnimmt.

2.1.5. Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Sauerstoff/Metall-Verhältnis

In Tabelle 7 ist die Abhängigkeit der Gitterkonstanten für die Zusammensetzung $\text{Th}_{0,6}\text{U}_{0,4}\text{O}_{2+x}$ (bei 1250°C und 20 Tage Reaktionszeit) mit wachsendem Sauerstoffgehalt festgehalten; die zugehörige Abbildung 7 zeigt dies grafisch.

Tabelle 7: Änderung der Gitterkonstanten für $\text{Th}_{0,6}\text{U}_{0,4}\text{O}_{2+x}$ bei 1250°C mit wachsendem x

x	Gitterkonstante [\AA]
0	5,546
0,04	5,537
0,08	5,536
0,12	5,530
0,16	5,526
0,20	5,527

Man erkennt daraus, wie mit anwachsendem x, also höherem Sauerstoffgehalt, die Gitterkonstante von Mischkristallen im System $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$ linear abnimmt. Anderson, Edgington, Roberts und Wait (15) sowie Cohen und Berman (10) bestätigen das; nach Anderson et al. geht der Abfall jedoch nur bis zu Werten von x, bei denen die Uranwertigkeit \bar{W} geringer als 5 ist, über $\bar{W} > 5$ soll die Gitterkonstante wieder ansteigen. Für die UO_{2+x} -Phase im System $\text{UO}_2\text{-U}_4\text{O}_9$ hat Schaner (27) diese Abhängigkeit ebenfalls festgestellt. Die Abnahme der Gitterkonstante für $(\text{Th,U})\text{O}_{2+x}$

Mischkristalle ist jedoch relativ geringer als im System $\text{UO}_2\text{-U}_4\text{O}_9$, was verständlich ist.

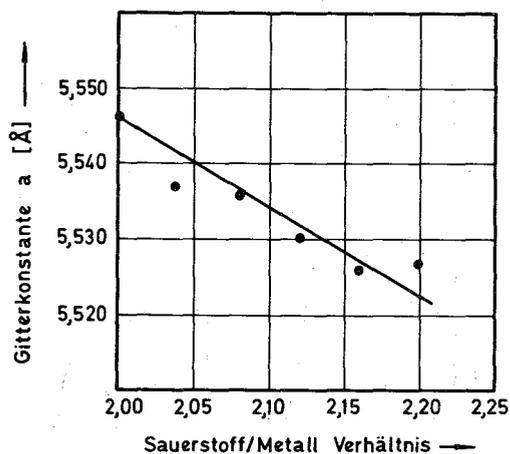


Abbildung 7: Änderung der Gitterkonstanten für $\text{Th}_{0,6}\text{U}_{0,4}\text{O}_{2+x}$ bei 1250°C mit wachsendem x

2.1.6. Infrarotspektren der verschiedenen Phasengebiete im System
 $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$

Von den reinen Oxiden, sowie von zwei Mischoxiden des Systems wurden IR-Spektren ⁺⁾ aufgenommen. Sie repräsentieren die orthorhombische Phase, das Zweiphasengebiet von orthorhombischer- und Fluoritphase, das Einphasengebiet des Fluoritmischkristalls sowie die reine Fluoritphase ($\text{ThO}_2, \text{UO}_2$).

Die Präparate wurden 2 Stunden im Sauerstoffstrom bei 1400°C geglüht. Aus Abbildung 8 ist der Übergang vom orthorhombischen $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ in das Zweiphasengebiet sehr schön festzustellen. Das Durchlässigkeitsmaximum von $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ bei $\bar{\nu} = 920 \text{ cm}^{-1}$ hat sich beim Präparat, das aus zwei Phasen (20 Mol-% ThO_2 /80 Mol-% UO_{2+x}) bestand, nach beiden Seiten erweitert und zeigt zwei schwache Durchlässigkeitsmaxima bei $\bar{\nu} = 950 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 870 \text{ cm}^{-1}$. Von dort fällt die Durchlässigkeit bis zum Minimum bei $\bar{\nu} = 720 \text{ cm}^{-1}$ ab, um bei $\bar{\nu} = 620 \text{ cm}^{-1}$ ein Durchlässigkeitsmaximum wie bei

⁺⁾ Herrn Dr. W.E. Klee, Mineralogisches Institut der Universität Karlsruhe, danke ich für die Aufnahme der IR-Spektren.

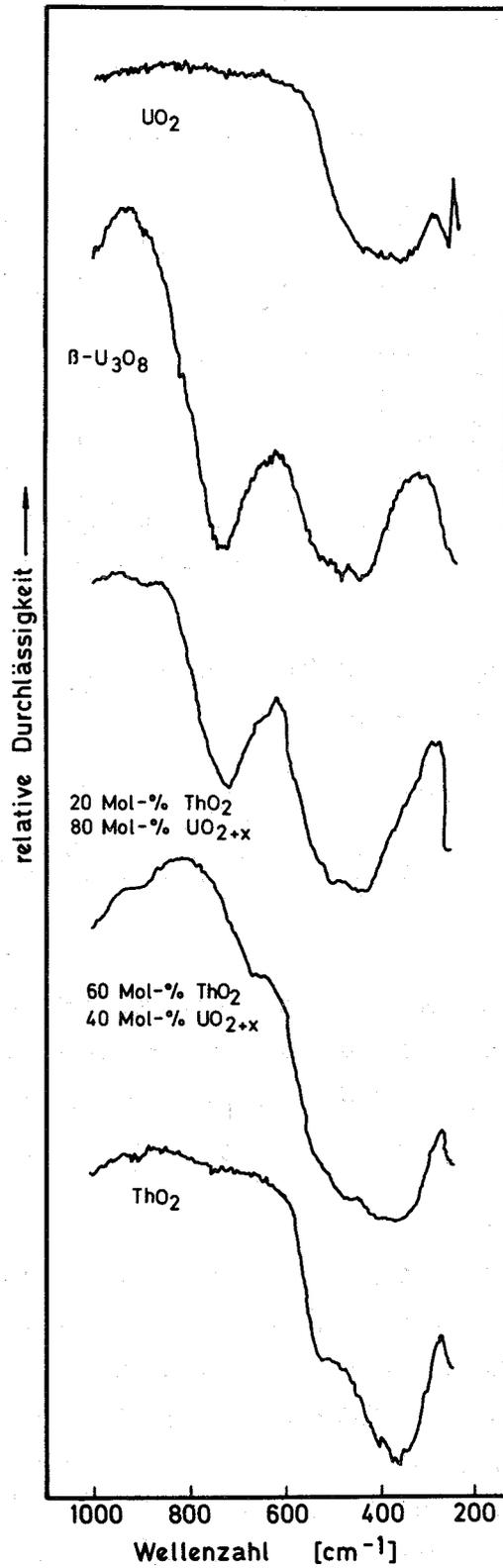


Abbildung 8: Infrarotspektren der verschiedenen Phasengebiete im System ThO₂-UO_{2+x} (1 Atm O₂) bei 1400°C

β - U_3O_8 zu erreichen. Das folgende breite Durchlässigkeitsminimum von $\bar{\nu} = 500 \text{ cm}^{-1}$ bis $\bar{\nu} = 420 \text{ cm}^{-1}$ ist gegenüber dem orthorhombischen Spektrum nach größeren Wellenlängen (kleineren Wellenzahlen) hin verschoben, ebenso das Durchlässigkeitsmaximum, das hier bei $\bar{\nu} = 290 \text{ cm}^{-1}$, gegenüber $\bar{\nu} = 330 \text{ cm}^{-1}$ beim β - U_3O_8 , auftritt. Beim Spektrum des Fluoritmischkristalls (60 Mol-% ThO_2 /40 Mol-% UO_{2+x}) ist nur noch eine Schulter zu sehen, die in ein breites Maximum der Durchlässigkeit bei $\bar{\nu} = 820 \text{ cm}^{-1}$ übergeht, darauf steigt die Absorption an (die Durchlässigkeit verringert sich) bis zur Schulter bei $\bar{\nu} = 640 \text{ cm}^{-1}$; die Durchlässigkeit wird noch geringer und geht in ein breites Durchlässigkeitsminimum bei $\bar{\nu} = 370 \text{ cm}^{-1}$ über, was genau dem des UO_2 entspricht. Beim reinen ThO_2 findet man ein breites Maximum der Durchlässigkeit von $\bar{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ bis $\bar{\nu} = 600 \text{ cm}^{-1}$ bis bei der Absorptionsbande von $\bar{\nu} = 530 \text{ cm}^{-1}$ eine kleinere Schulter auftritt, die zum Durchlässigkeitsminimum bei $\bar{\nu} = 365 \text{ cm}^{-1}$ abfällt.

Das Spektrum des ThO_2 ist dem des ebenfalls im Fluorittyp kristallisierenden UO_2 sehr ähnlich.

2.1.7. Die 1:1-Verbindung vom Typ M_4O_9

Rachev et al. (28) haben von einer neuen Verbindung $Th_2U_2O_9$ berichtet, die sie aus den entsprechenden Mischungen der Oxide ThO_2 , UO_2 , U_3O_8 und UO_3 in evakuierten und abgeschmolzenen Quarzampullen bei 1150°C herstellten. Für diese Verbindung $Th_2U_2O_9$ geben sie eine Gitterkonstante an, die kleiner ist als ihre Werte für die anderen Mischoxide, die sie annähernd auf der Vegardschen Geraden, der Verbindungslinie zwischen den Oxiden U_4O_9 und ThO_2 , finden. Daraus schlossen sie unter Einbeziehung der Überstrukturlinien, daß sie eine Verbindung vom Typ des U_4O_9 gefunden hätten. Diese Verbindung ordneten sie derselben Raumgruppe wie U_4O_9 ($I\bar{4}3d$) zu.

Die Existenz einer sauerstoffreicheren U-Phase mit einer dem UO_2 ähnlichen Struktur wurde von Albermann und Anderson (29) 1949 unter der Bezeichnung β - UO_2 angezeigt. Später wurde die Zusammensetzung von Hering und Perio (30) zu $UO_{2,25}$ oder U_4O_9 bestimmt. Alle Autoren waren sich dabei einig, daß U_4O_9 , dessen Pseudogitterkonstante kleiner als die von UO_2 ist ($a = 5,441 \text{ \AA}$ für U_4O_9 und $a = 5,469 \text{ \AA}$ für UO_2),

als Fluoritgitter mit auf Zwischengitterplätzen geordnet eingebauten Sauerstoffatomen anzusehen ist.

Weil durch Röntgenbeugung nichts über die Plätze für den überschüssigen Sauerstoff ausgesagt werden kann, mußten Neutronenbeugungsuntersuchungen angestellt werden. Die einzigen Zwischengitterplätze, die in der Calciumfluoridstruktur des UO_2 verfügbar sind, sind die vier Oktaederlagen: auf den Kantenmitten $(0\ 0\ \frac{1}{2})$, $(0\ \frac{1}{2}\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ 0\ 0)$ oder in der Mitte des Fluoritwürfels $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$.

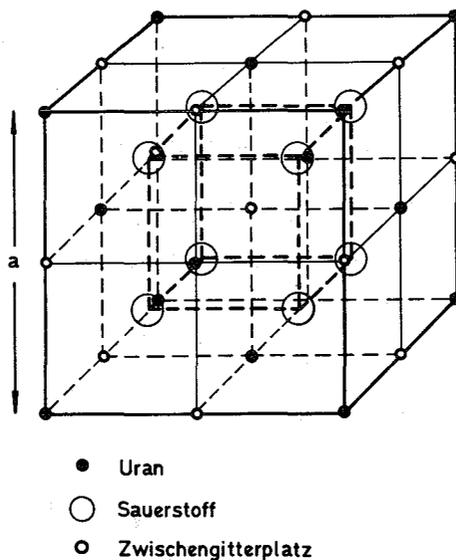


Abbildung 9: Mögliche Zwischengitterplätze für Sauerstoff im UO_2 -Gitter

In Abbildung 9 wird das deutlich. Um die Gitterspannung der ursprünglichen Sauerstoffatome durch den Einbau von zusätzlichem Sauerstoff nicht zu stark werden zu lassen, werden die ursprünglichen Sauerstofflagen geringfügig versetzt.

Belbeoch, Piekarski und Perio (31) haben die Raumgruppe des U_4O_9 bestimmt; es ist eine kubisch zentrierte Überstrukturphase und gehört zur Gruppe $I\bar{4}3d$.

Sie besitzt mit $4 \times 4 \times 4$ Elementarzellen des Fluoritgitters 256 Uranatome pro Elementarzelle und hat eine Gitterkonstante von $a = 4a_F = 21,77 \text{ \AA}$. Die möglichen Lagen der zusätzlichen 64 Sauerstoffatome,

wie sie Belbeoch et al. vorschlagen, zeigt Abbildung 10.

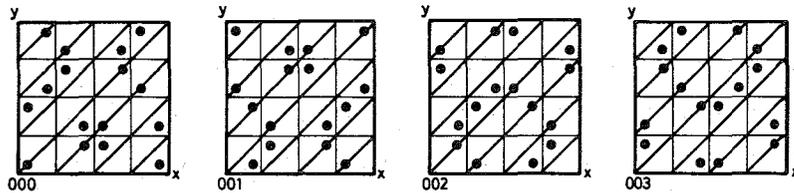


Abbildung 10: Mögliche Lagen des zusätzlichen Sauerstoffs im UO_2 -Gitter (nach Belbeoch et al. (31))

Die Bildung der UO_{2+x} Überstruktur aus UO_2 kann man sich so vorstellen, daß bei einem bestimmten Sauerstoffgehalt noch eine ungeordnete, statistische Verteilung des Sauerstoffs vorliegt und sich diese ungeordnete in eine geordnete Verteilung wandelt. Diese Ordnung der Gitterplätze in regelmäßiger Weise führt zur Überstruktur. Ihr kennzeichnendes Merkmal ist das Auftreten der "Überstrukturlinien" im Röntgendiagramm. Bei hohen Temperaturen wird der Ordnungszustand wieder aufgehoben; der Übergang geordnet \rightleftharpoons ungeordnet findet für U_4O_9 bei 1123°C statt, wie Roberts et al. (32) schreiben.

Ähnlich geordnete Phasen wie $\text{Th}_2\text{U}_2\text{O}_9$ hielten Rachev et al. (28) für andere feste Lösungen mit Fluoritstruktur für wahrscheinlich, wenn sie mit Überschuß an Sauerstoff bei stöchiometrischen $\text{M}':\text{M}'':\text{O}$ -Verhältnissen gebildet würden.

Sie fanden, daß die Reaktionszeit auf die Phasenzusammensetzung keinen Einfluß hatte, wenn man davon absieht, daß bei länger geglühten Präparaten die Linien der Röntgenaufnahmen schärfer wurden und in den Präparaten eine bessere Gleichgewichtseinstellung auftrat.

Wenn es möglich ist, das vierwertige Uran vollständig durch vierwertiges Thorium auszutauschen, denn als $\text{U}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{UO}_2$ mit vier- und fünfwertigem Uran kann man das kubische U_4O_9 auffassen, müßte es auch möglich sein, diese gleichwertigen Ionen sukzessiv zu ersetzen. Um zu zeigen, ob der genannten Verbindung eine Sonderstellung zukommt oder ob es sich dabei nur um ein Glied einer Mischkristallreihe vom Fluorittyp $(\text{Th}_n\text{U}_{1-n})\text{O}_{2,25}$ bzw. $(\text{Th}_n\text{U}_{1-n})_4\text{O}_9$ handelt, wurden mehrere Zusammensetzungen, die dem

Formeltyp M_4O_9 entsprechen, vom reinen U_4O_9 ausgehend mit wachsendem Thoriumgehalt hergestellt.

Die Präparate wurden - entsprechend der russischen Arbeit - aus ThO_2 , UO_2 und U_3O_8 , die vorher nochmals geglüht wurden, sorgfältig zusammengemischt und in Quarzampullen unter einem Druck von 40-60 Torr abgeschmolzen. Bei $1250^\circ C$ wurden sie 20 bzw. 34 Tage geglüht und dann die Ampullen durch Eintauchen in Wasser abgeschreckt und die erhaltenen Proben sofort röntgenografisch untersucht.

Eine thermogravimetrische Sauerstoffbestimmung der erhaltenen Mischkristalle zeigte die sehr gute Übereinstimmung von gefundener und eingesetzter Zusammensetzung.

Tabelle 8: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System $Th_n U_{1-n} O_{2,25}$ der bei $1250^\circ C$ in Ampullen hergestellten Mischoxide (21 bzw. 34 Tage)

Zusammensetzung	Gitterkonstante [Å]	im Röntgenogramm feststellbare Fluoritphase mit Überstrukturlinien
$(Th_{0,2}U_{0,8})_4O_9$	5,461	Überstrukturlinien gut erkennbar
$(Th_{0,3}U_{0,7})_4O_9$	5,474	Überstrukturlinien sehr gut erkennbar
$(Th_{0,4}U_{0,6})_4O_9$	5,487	Überstrukturlinien sehr gut erkennbar
$(Th_{0,45}U_{0,55})_4O_9$	5,491	Überstrukturlinien sehr gut erkennbar
$(Th_{0,5}U_{0,5})_4O_9$	5,499	Überstrukturlinien sehr gut erkennbar
$(Th_{0,55}U_{0,45})_4O_9$	5,506	Überstrukturlinien erkennbar
$(Th_{0,6}U_{0,4})_4O_9$	5,505	2 Fluoritphasen ohne Überstruktur-
	5,532	linien

In Tabelle 8 sind die Gitterkonstanten und die im Röntgendiagramm auftretenden Phasen der Mischoxide ersichtlich. Durch den Einbau des gegenüber U^{4+} größeren Th^{4+} Ions wird das Gitter aufgeweitet und die Gitterkonstante wächst mit zunehmendem Thoriumgehalt kontinuierlich von $a = 5,441 \text{ Å}$ (U_4O_9) auf $a = 5,499 \text{ Å}$ für $(Th_{0,5}U_{0,5})_4O_9$ an (Abb. 11).

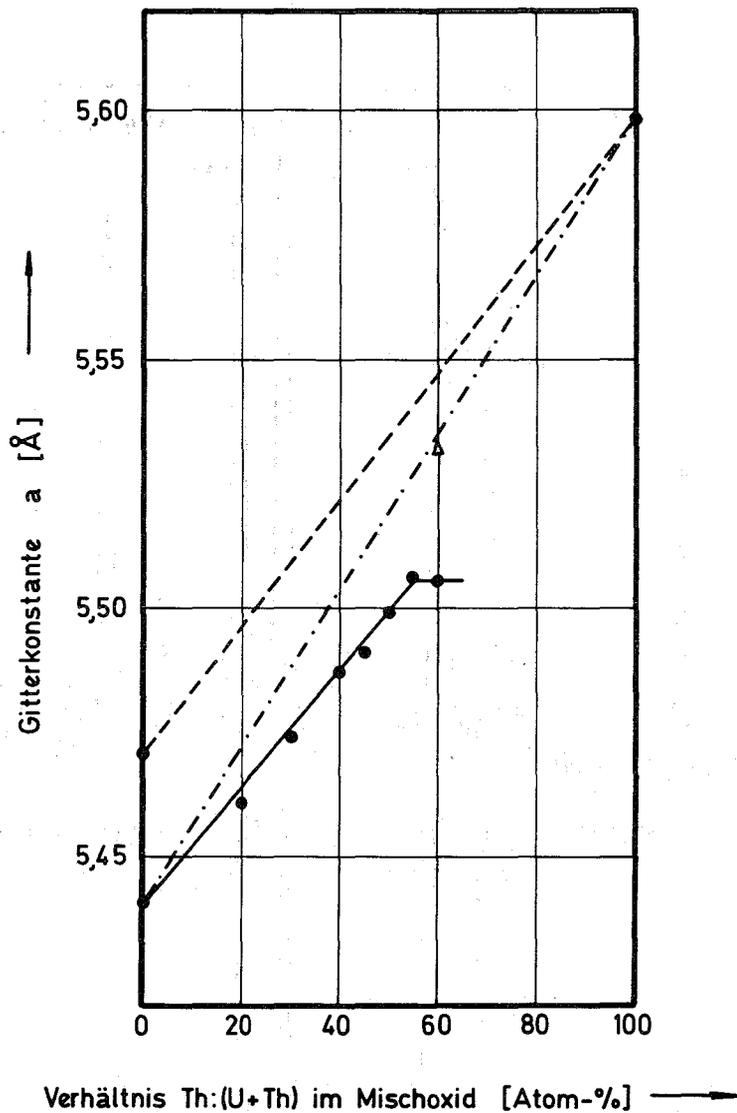


Abbildung 11: Verlauf der "Fluorit"-Gitterkonstanten im System $\text{ThO}_2\text{-U}_4\text{O}_9$
 ----- Vegardsche Gerade für $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$
 -.-.-.- Vegardsche Gerade für $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2,25}$

Auf den zugehörigen Röntgenfilmen sind neben den normalen Beugungsreflexen des UO_{2+x} -Fluoritgitters noch eine beträchtliche Anzahl anderer Linien sichtbar. Es sind die Überstrukturlinien der U_4O_9 -Phase. Von einigen Mischkristallen dieses Typs wurden Goniometeraufnahmen gemacht, sie sind in Abbildung 12 zu sehen.

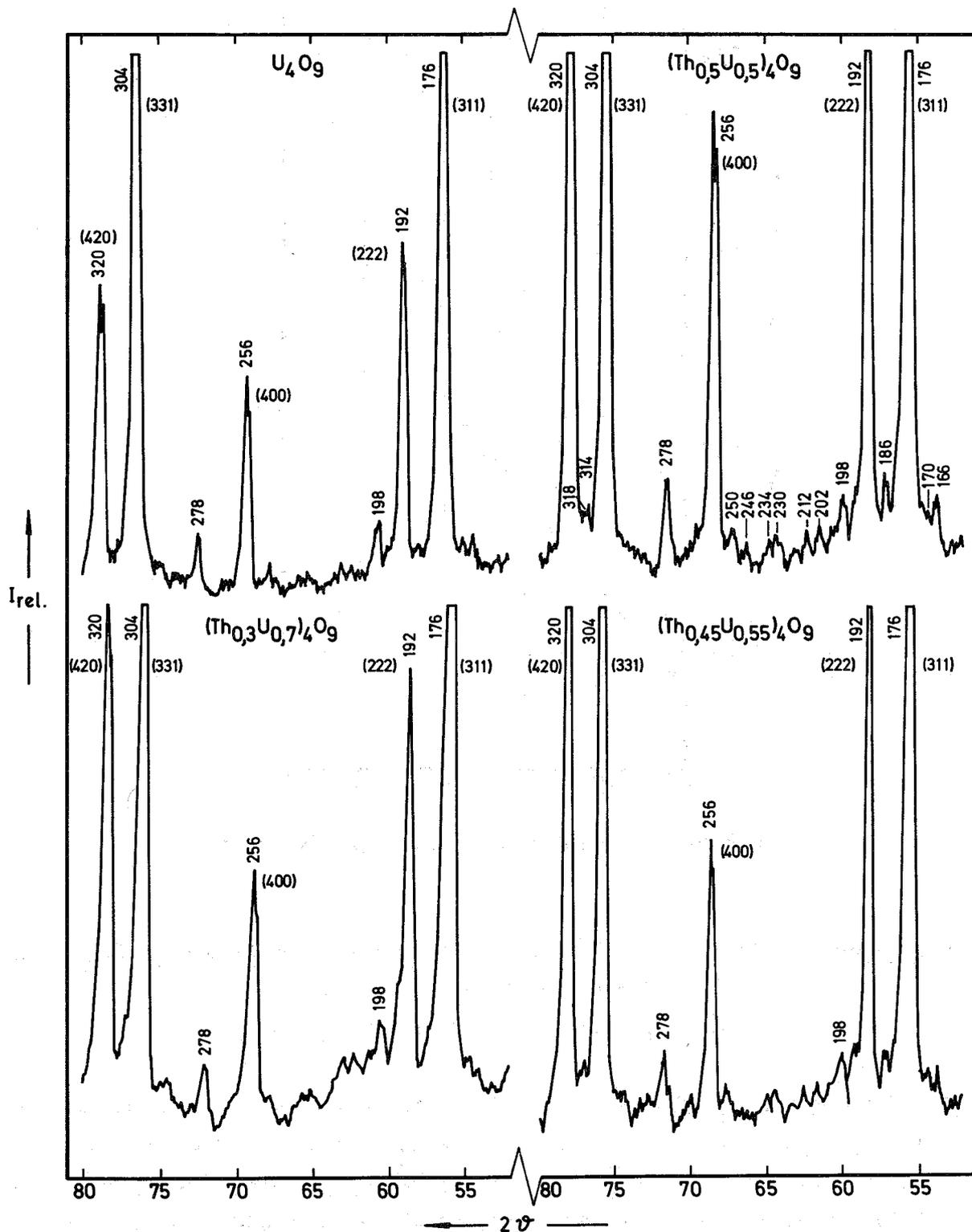


Abbildung 12: Goniometeraufnahmen von Proben des Typs M_4O_9
 (Werte in Klammern: hkl des Fluoritgitters; Werte ohne Klammern: Summenindizes $h^2 + k^2 + l^2$ für die $(Th,U)_4O_9$ -Phase)

Sie zeigen im Bereich $2\vartheta \approx 55-80^\circ$ zwei dieser Überstrukturlinien sehr deutlich, nämlich diejenigen mit den Summenindizes $h^2 + k^2 + l^2 = 198$ und $h^2 + k^2 + l^2 = 278$ (bei $2\vartheta \approx 60^\circ$ und $2\vartheta \approx 78^\circ$). Alle anderen dem U_4O_9 -Typ entsprechenden Linienlagen wurden für $(Th_{0,5}U_{0,5})_4O_9$ eingezeichnet, obwohl die Mehrzahl dieser Überstrukturlinien so schwach ist, daß sie vom Untergrund nicht eindeutig unterschieden werden kann. Die Gitterlagen sind nach Belbeoch et al. (31) indiziert, in Klammern sind die für das Fluoritgitter zutreffenden hkl angegeben (zu beachten ist der Unterschied zwischen $h^2 + k^2 + l^2$ und hkl !)

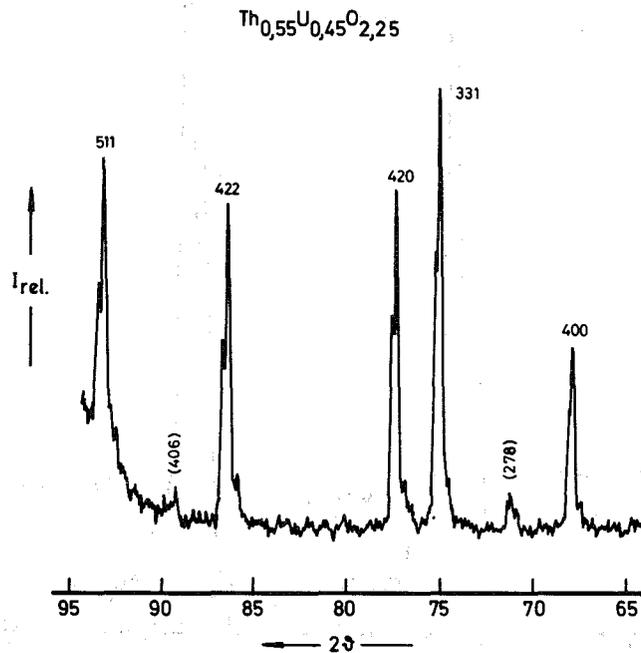


Abbildung 13: Goniometeraufnahme des zweiphasigen Präparats $Th_{0,55}U_{0,45}O_{2,25}$ mit schwachen Überstrukturlinien

(Werte ohne Klammern: hkl des Fluoritgitters; Werte mit Klammern: Summenindizes $h^2 + k^2 + l^2$ für die $(Th,U)_4O_9$ -Phase)

Bei der Zusammensetzung $(Th_{0,55}U_{0,45})_4O_9$ sind die Überstrukturlinien fast verschwunden und eine zweite Fluoritphase tritt auf. In Abbildung 13 sind die Überstrukturlinien mit den Summenindizes $h^2 + k^2 + l^2 = 278$ und $h^2 + k^2 + l^2 = 406$ der M_4O_9 -Phase noch zu sehen, während die der Fluoritphase entsprechenden Linien neben den Linien der neu entstan-

denen zweiten Fluoritphase fast verschwinden. Sie sind in Abbildung 14 bei einer besseren Goniometerauflösung gerade noch zu erkennen.

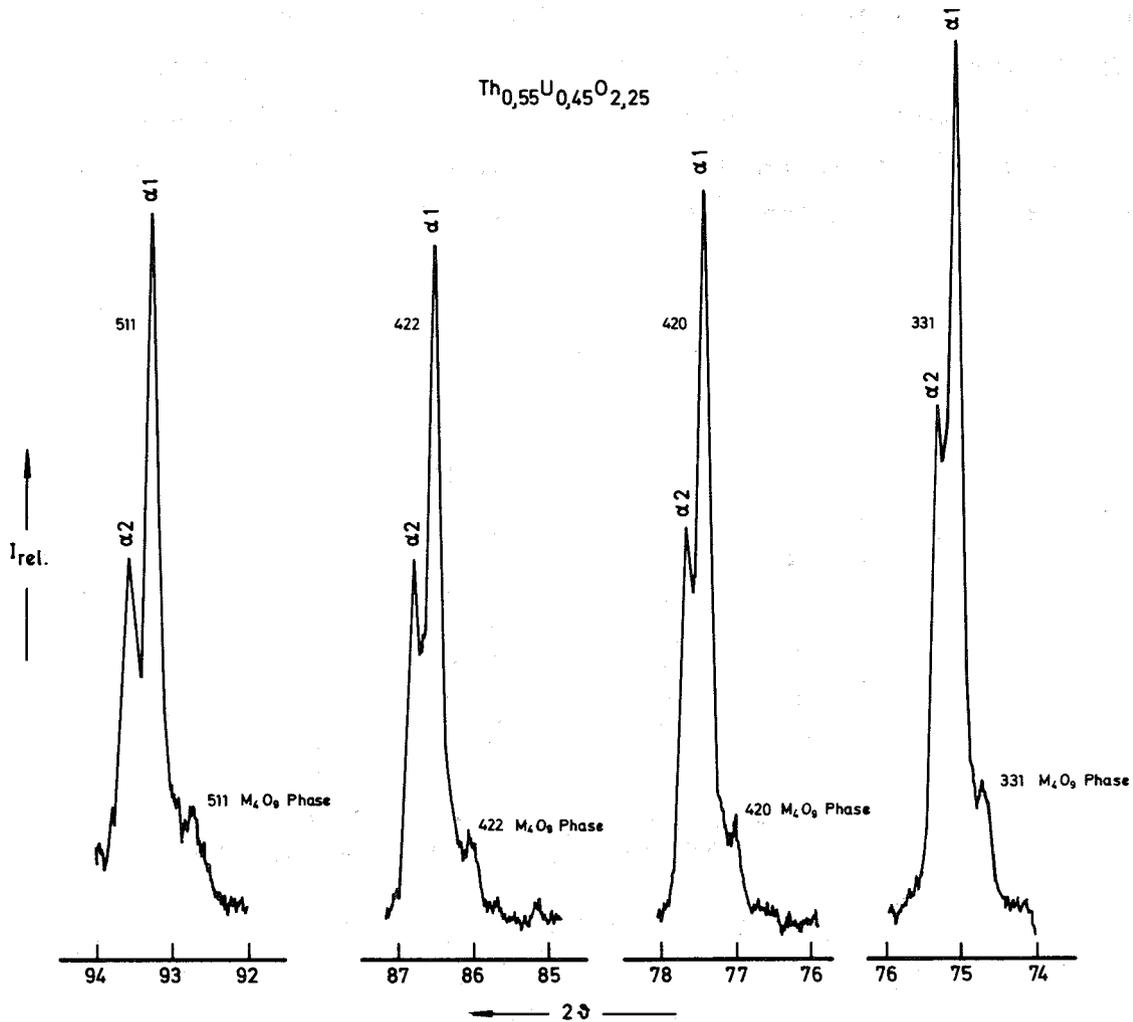


Abbildung 14: Goniometeraufnahme des zweiphasigen Präparats $\text{Th}_{0,55}\text{U}_{0,45}\text{O}_{2,25}$ mit schwacher M_4O_9 -Phase

Beim Präparat $(\text{Th}_{0,6}\text{U}_{0,4})_4\text{O}_9$ liegen zwei deutlich voneinander unterscheidbare Fluoritphasen nebeneinander vor, eine sauerstoffreichere und eine sauerstoffärmere Phase.

Das bedeutet, daß nur bis $(\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5})_4\text{O}_9$ mit gut erkennbaren Überstrukturlinien von einem M_4O_9 -Typ gesprochen werden kann. Das ist verständlich, weil ja nur U(IV) durch Th(IV) zu ersetzen ist. Bei den Mischoxiden mit höheren Thoriumgehalten muß also von MO_{2+x} -Fluoritphasen $(\text{Th}_{0,55}\text{U}_{0,45}\text{O}_{2,25})$

bzw. $\text{Th}_{0,6}\text{U}_{0,4}\text{O}_{2,25}$) mit U(V) gesprochen werden. Damit ist bewiesen, daß die Verbindung $\text{Th}_2\text{U}_2\text{O}_9$ von Rachev et al. (28) das Grenzglied einer Reihe $(\text{Th}_n\text{U}_{1-n})_4\text{O}_9$ mit $0 < n < 0,5$ ist und somit eine gewisse Sonderstellung einnimmt.

In Tabelle 9 sind die Gitterkonstanten und auftretenden Phasen der 1:1-Verbindung mit wechselndem Sauerstoffgehalt eingetragen.

Tabelle 9: Gitterkonstanten und auftretende Phasen der Th:U = 1:1-Verbindung mit wechselndem Sauerstoffgehalt (bei 1250°C in Ampullen hergestellt)

Zusammensetzung	Gitterkonstante [\AA]	im Röntgenfilm auftretende Phasen
$\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_{2,15}$	5,516	F
$\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_{2,20}$	5,498 5,520	F + F (zweiphasig)
$\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_{2,25}$	5,499	M_4O_9 (Überstrukturlinien deutlich zu erkennen)

Dabei wird deutlich, daß die Verbindung bezüglich des Sauerstoffgehalts keine Breite hat. Beim Sauerstoff/Metall-Verhältnis 2,20 treten zwei Fluoritphasen nebeneinander auf, wovon die eine mit dem Wert $a = 5,498 \text{ \AA}$ dem $(\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5})_4\text{O}_9$ -Mischkristall entspricht - allerdings sind keine Überstrukturlinien zu erkennen - und die andere Phase der Zusammensetzung $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$ entspricht. Daraus kann man verallgemeinern, daß also für den ganzen Bereich $(\text{Th}_n\text{U}_{1-n})_4\text{O}_9$ nicht mit einer Sauerstoffphasenbreite zu rechnen sein wird.

Wie aus einem Teil des Phasendiagramms Uran-Sauerstoff (Abb. 15) von Roberts und Walter (32) zu ersehen ist, erstreckt sich der Bereich der U_4O_9 -Phase bis 1123°C. Dies ist im Widerspruch zu dem hier getroffenen Befund, der Darstellung von $(\text{Th,U})_4\text{O}_9$ bei 1250°C. Zur Klärung dieser Diskrepanz wurde von einigen der erhaltenen Präparate in abgeschmolzenen Quarzkapillaren bei 1250°C in einer Unicam-Hochtemperaturkamera Röntgenaufnahmen hergestellt. Sie sollten zeigen, ob die Mischkristalle auch bei 1250°C Überstruktur zeigten, das heißt ob die $(\text{Th,U})_4\text{O}_9$ -Phase auch bei dieser Temperatur existent ist. Die erhaltenen Röntgenaufnahmen

zeigten jedoch keine Überstrukturlinien, so daß man annehmen muß, daß das Abschrecken der Proben aus dem Hochtemperaturbereich noch zu langsam geschah und sich die Phase also in einem Temperaturbereich unterhalb 1123°C gebildet haben mußte.

Für die Systeme $(\text{U}_{0,5}\text{Th}_{0,5})_{2,25}\text{-ThO}_2$ und $\text{UO}_{2,25}\text{-ThO}_2$ wurden in einer kurz vor Abschluß dieser Studie veröffentlichten Arbeit von Kemmler-Sack lückenlose Mischkristallreihen gefunden (33), es wird aber nicht berichtet, ob bei der M_{49} -Phase Überstrukturlinien beobachtet wurden.

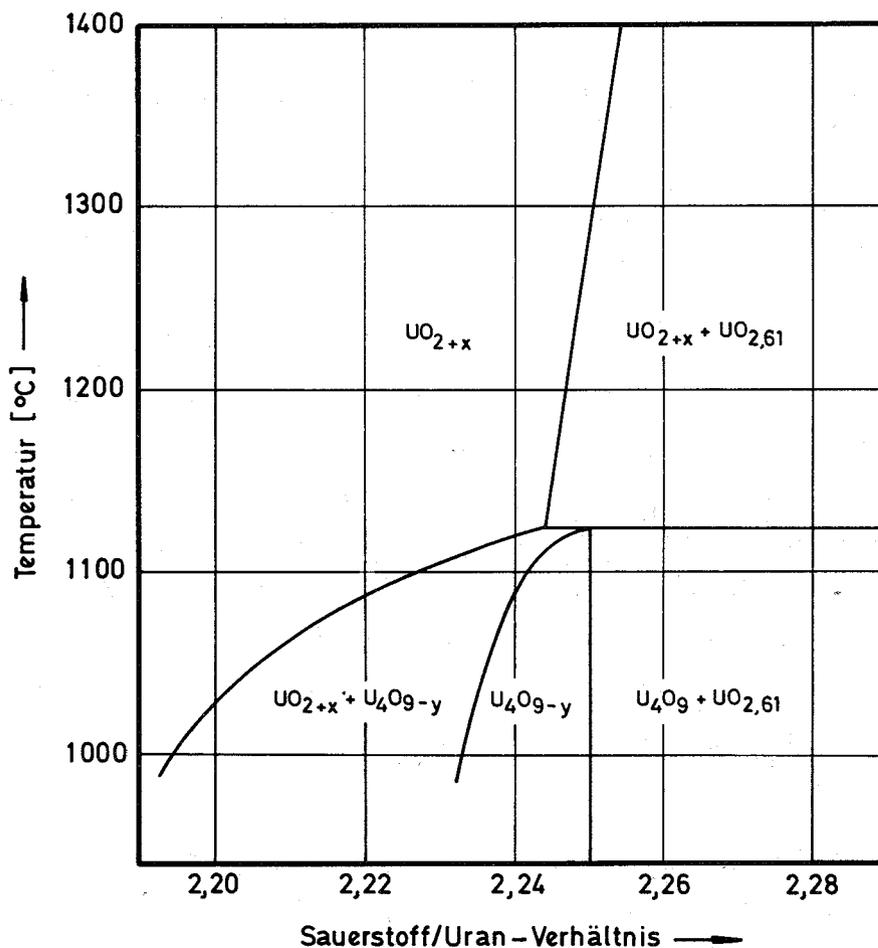


Abbildung 15: Teil des Uran-Sauerstoff Phasendiagramms (aus: Roberts und Walter (32))

2.1.8. Zweiphasiger Fluoritbereich im Gebiet hohen Urangehalts

Im Gebiet hoher Urangehalte (0-40 Mol-% ThO_2) ist das Verhalten der Mischkristalle am ehesten mit Uranoxid zu vergleichen. Aus dem Uran-Sauerstoff-Diagramm ist bekannt, daß die Fluoritphase UO_{2+x} bei 600°C ab $x \approx 0,12$ bis $x \approx 0,20$ zwei Fluoritphasen zeigt. Die Phasenbreite ist temperaturabhängig. Das haben auch Cohen und Berman (10) sowie Anderson et al. (15) für das System $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$ beobachtet. Dieselbe Zweiphasigkeit fanden Benedict und Sari (19) im System $\text{PuO}_2\text{-UO}_{2+x}$, außerdem auch noch eine metastabile tetragonale Phase.

Hier wurde versucht, die Grenzen dieser Phasen für 600°C genau zu bestimmen, um mit den schon vorher gewonnenen Werten ein ternäres Phasendiagramm aufzustellen.

In Tabelle 10 sind die Gitterkonstanten und Herstellungsbedingungen für die zweiphasigen Präparate zusammengestellt.

Tabelle 10: Gitterkonstanten und Homogenisationsbedingungen der Präparate mit zwei Fluoritphasen (röntgenografisch)
(Die Präparate wurden alle bei 800°C oxydiert)

Zusammensetzung	Behandlung	Gitterkonstanten[Å]	
		F ₁	F ₂
$\text{Th}_{0,1}\text{U}_{0,9}\text{O}_{2,16}$	24 h bei 450°C homog.	5,459	5,485
$\text{Th}_{0,1}\text{U}_{0,9}\text{O}_{2,13}$	24 h bei 600°C homog.	5,456	5,484
$\text{Th}_{0,1}\text{U}_{0,9}\text{O}_{2,12}$	24 h bei 600°C homog.	5,454	5,480
$\text{Th}_{0,2}\text{U}_{0,8}\text{O}_{2,14}$	24 h bei 600°C homog.	5,457	5,473
$\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,6}\text{O}_{2,14}$	125 h bei 600°C homog.	5,504	5,524
$\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,6}\text{O}_{2,12}$	125 h bei 600°C homog.	5,502	5,520

Dabei fällt gegenüber den von Cohen und Berman (10) gefundenen Werten auf, daß die hier erhaltenen Sauerstoff/Metall-Verhältnisse niedriger

liegen, nämlich bei 2,12-2,14 gegenüber 2,18-2,20. Außerdem wurden auch für 40 Mol-% ThO_2 zwei Phasen gefunden, während Cohen und Berman (10) dies nur noch für 30 Mol-% ThO_2 finden.

Eine metastabile tetragonale Phase wie sie Benedict und Sari (19) im System $\text{PuO}_2\text{-UO}_{2+x}$ gefunden haben, konnte im Temperaturbereich $450^\circ\text{C-}600^\circ\text{C}$ nicht gefunden werden.

Wenn man diese Werte, wie in Abbildung 16 geschehen, aufträgt, in dem die Gitterkonstanten von ThO_2 mit UO_2 bzw. $\text{UO}_{2,25}$ durch Vegardsche Geraden verbunden sind, erkennt man, daß bis auf das Präparat mit 20 Mol-% ThO_2 , die gefundenen kleineren Gitterkonstanten innerhalb der Fehlergrenzen dem oxydierten $(\text{Th,U})\text{O}_{2,25}$ und die größeren Gitterkonstanten der stöchiometrischen, nicht oxydierten Phase $(\text{Th,U})\text{O}_2$ entsprechen. Genau das haben auch Anderson et al. (15) gefunden.

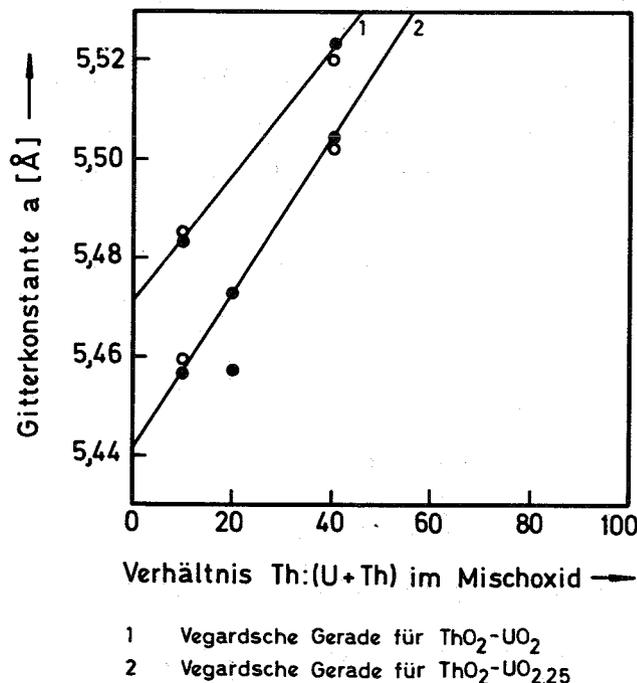
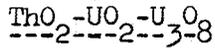


Abbildung 16: Gitterkonstanten der zweiphasigen Fluoritbereichs mit Vegardschen Geraden für $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ und $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2,25}$ (o und • unterscheiden sich bei gleichem Th:(U+Th)-Verhältnis nur im Sauerstoffgehalt)

2.1.9. Das Phasendiagramm des ternären Systems Th-U-O für den Bereich



Aus dem Phasendiagramm des quasibinären Systems $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$ und den in den Kapiteln 2.1.4., 2.1.7. und 2.1.8. erhaltenen Ergebnissen ist es möglich, das Phasendiagramm des ternären Systems Th-U-O für den Bereich $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$ zu konstruieren.

Abbildung 17 gilt für niedrigere Temperaturen (600°C und 1100°C). Auf der uranreichen Seite des Systems $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$ treten mehrere Phasen auf, und zwar: ein Zweiphasengebiet aus orthorhombischer ($\beta\text{-U}_3\text{O}_8$) und kubischer (M_4O_9) Phase für $x > 0,25$. Die Breite dieses Bereichs ist temperaturabhängig und erstreckt sich für 1100°C bis zu 45 Mol-% ThO_2 für 600°C bis zu 48 Mol-% ThO_2 . Daran schließt sich für $x = 0,25$ die $(\text{Th}_n\text{U}_{1-n})_4\text{O}_9$ -Phase ($n \leq 0,5$) mit Überstruktur an. Bei niedrigeren Werten für x tritt wieder ein Zweiphasengebiet auf, in dem M_4O_9 ($\text{M} = \text{Th}+\text{U}$) und MO_{2+x} (bis $x = 0,12\text{-}0,14$; abhängig von der Zusammensetzung) koexistieren. Bei dieser M_4O_9 -Phase treten keine Überstrukturlinien auf, wie auch bei der kubischen M_4O_9 -Phase des Zweiphasenbereichs aus orthorhombischer und kubischer Phase. Auf dieses Zweiphasengebiet folgt dann der MO_{2+x} -Mischkristall über den ganzen Zusammensetzungsbereich von 0 bis 100 Mol-% ThO_2 .

Für die höheren Temperaturen, zwischen 1250°C und 1550°C , ergibt sich nahezu dasselbe Phasendiagramm (Abb. 18), allerdings ohne die M_4O_9 -Ordnungsphase. Auf der uranreichen Seite erstreckt sich das Zweiphasengebiet bei 1550°C für $x > 0,25$ vom reinen $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ bis 36 Mol-% ThO_2 , bei 1250°C bis zu 43 Mol-% ThO_2 . Die kubische M_4O_9 -Phase mit Überstruktur ist bei diesen Temperaturen nicht mehr existent. Für $x \leq 0,25$ folgt die MO_{2+x} -Phase über den ganzen Zusammensetzungsbereich.

Vergleicht man diese Phasendiagramme mit dem von Sari, Benedict und Blank (34) erhaltenen Phasendiagramm des ternären Systems Pu-U-O im Bereich $\text{PuO}_2\text{-UO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$ (Abb. 19), so fällt auf, daß die Übereinstimmung der beiden Systeme recht groß ist, wenn man von einer geringen Löslichkeit von Pu in $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ absieht. Die Grenze für M_4O_9 reicht im System $\text{PuO}_2\text{-UO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$ bis zu 30 Mol-% PuO_2 , im Gegensatz zu 50 Mol-% ThO_2 im

System $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$. Außerdem hat die M_4O_9 -Phase dort eine geringe Sauerstoffphasenbreite, die für das System Th-U-O im untersuchten Bereich nicht festgestellt wurde.

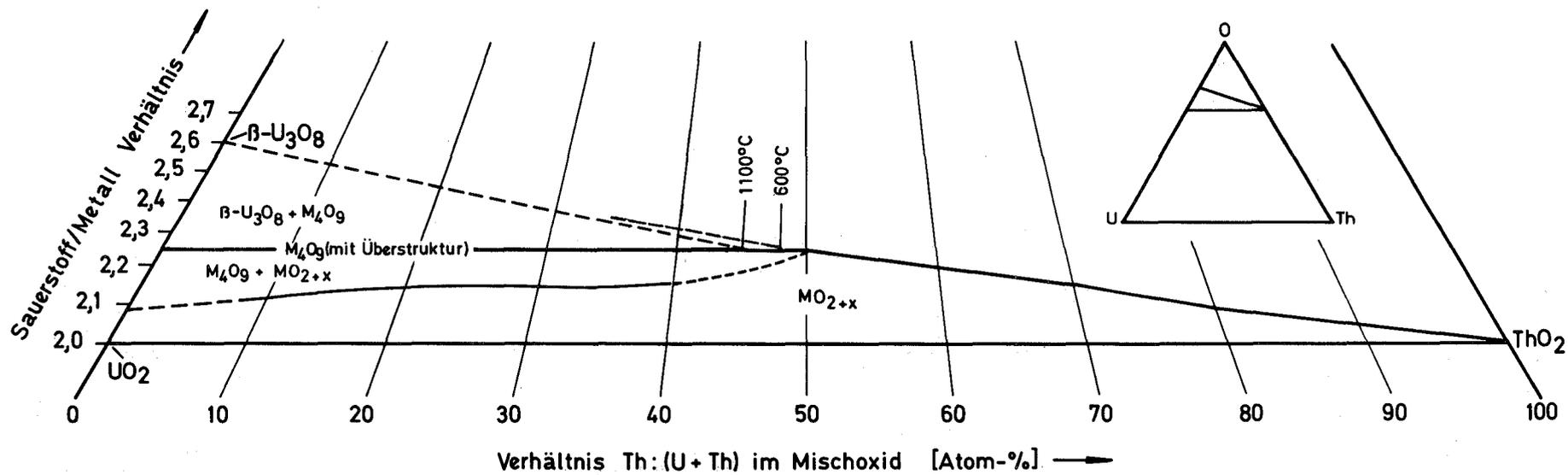


Abbildung 17: Phasendiagramm des ternären Systems Th-U-O für den Bereich ThO₂-UO₂-U₃O₈ für 600°C und 1100°C

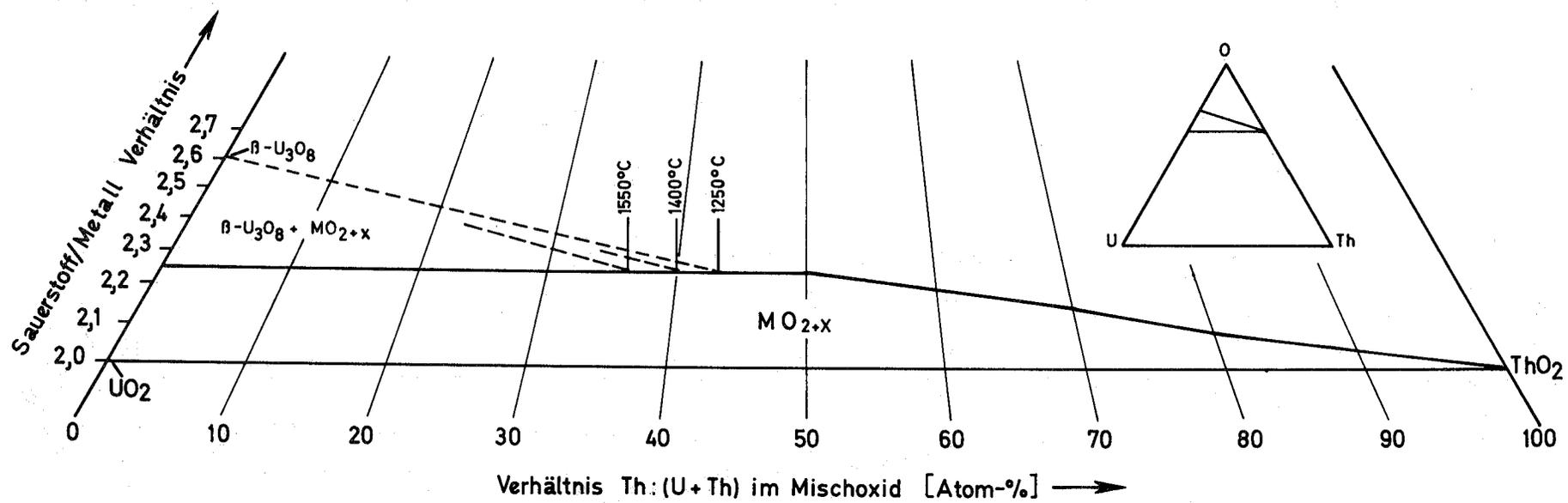


Abbildung 18: Phasendiagramm des ternären Systems Th-U-O für den Bereich $ThO_2-UO_2-U_3O_8$ für 1250°C bis 1550°C

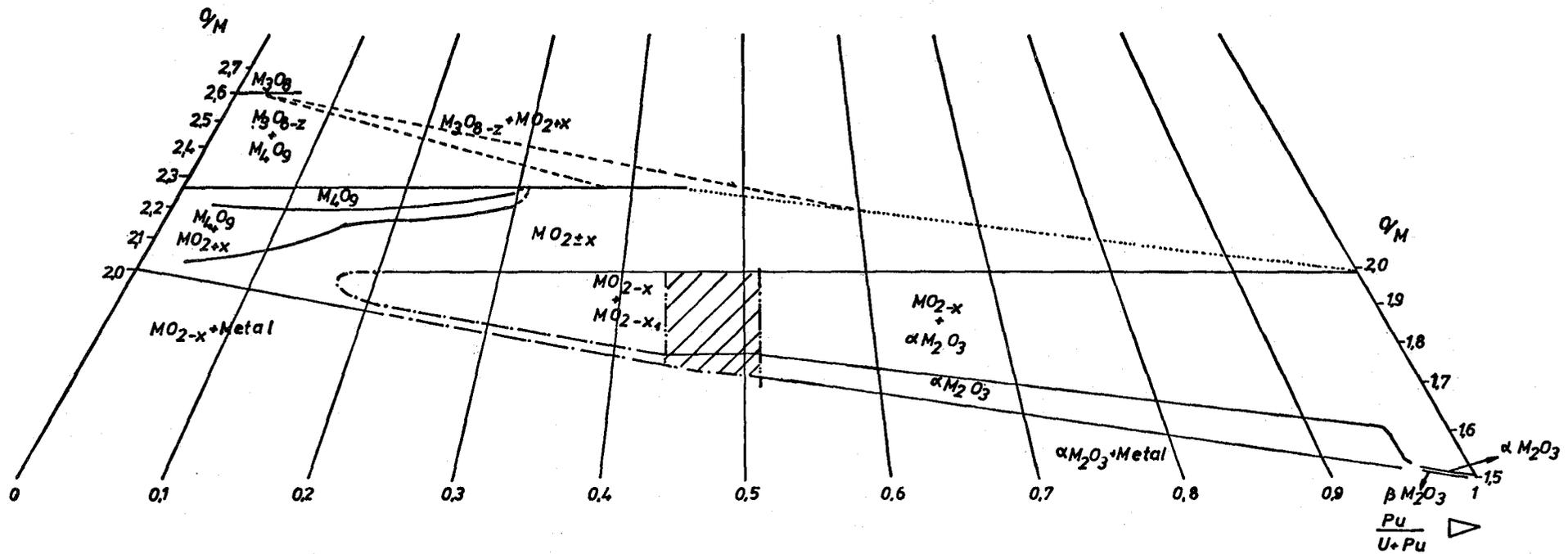


Abbildung 19: Phasendiagramm des ternären Systems Pu-U-O für den Bereich PuO_2 - Pu_2O_3 - UO_2 - U_3O_8 bei Raumtemperatur (aus: Sari, Benedict und Blank (34))

2.1.10. Metallografische Aufnahmen im Gebiet hohen Urangelalts

Zur Ergänzung und Festigung der aus röntgenografischen Daten abgeleiteten Befunde wurden von zahlreichen Proben Schliffbilder angefertigt ⁺⁾ , aus denen alle im System vorliegenden Phasen zu erkennen sind.

Einphasenbereiche: $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$, Fluoritmischkristall

Zweiphasenbereiche: Fluoritmischkristall und orthorhombisches $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$
sowie das Gebiet der beiden Fluoritphasen

Abbildung 20 zeigt die Mikrostrukturen des $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ bei 1400°C (nach 3 h Glühbehandlung abgeschreckt). Die Probe zeigt, ungeätzt und geätzt, in der $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ Matrix Risse und Poren, sowie Körner von 10-20 μ Durchmesser.

Abbildung 21 zeigt Aufnahmen des Zweiphasenbereichs aus Fluoritmischkristall und orthorhombischer Phase. Bei der Aufnahme $\text{Th}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2,46}$ ist allerdings nur eine Phase, die orthorhombische sichtbar. Das Röntgenogramm zeigt zwei Phasen. Auch hier treten wie bei $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ Körner (5-15 μ) auf. Beim Präparat $\text{Th}_{0,1}\text{U}_{0,9}\text{O}_{2,37}$ sind beide Phasen (orthorhombische und Fluoritphase) zu sehen. Auch hier tritt die körnige Struktur auf; an den Korngrenzen sieht man die orthorhombische Phase sich abscheiden ($\approx 10 \mu$).

Abbildung 22 und 23

zeigen Mikrostrukturen des einphasigen Fluoritmischkristalls in zwei verschiedenen Vergrößerungen (x 200 und x 500). Die Proben sind sehr inhomogen, aber einphasig; es sind Körner, große Risse und Poren sichtbar. Man erkennt, daß bei Poren kein Kornwachstum auftritt, während das Korn sich sonst vergrößert. Die hellen und dunkeln Körner zeigen verschiedene kristallografische Richtungen an.

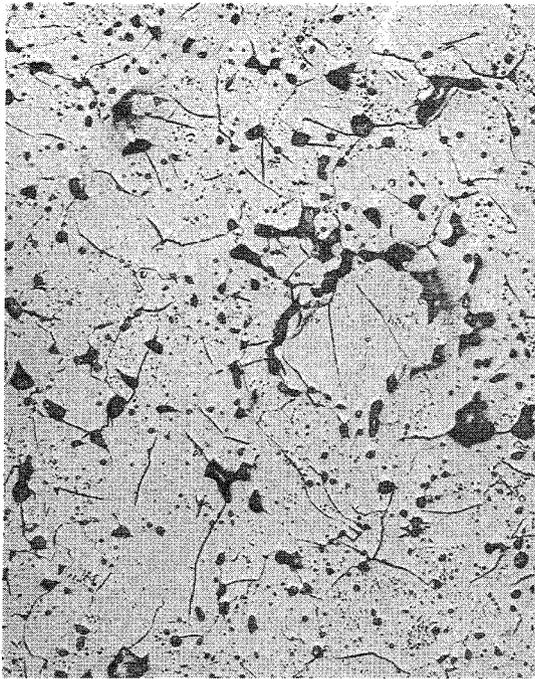
Abbildung 24 zeigt Mikrofotografien einphasiger Proben, die im Röntgenfilm zwei Fluoritphasen zeigen. Dazu muß bemerkt werden, daß Cohen und Berman (10) im Röntgenfilm oftmals nur eine

⁺⁾ Herrn Dr. C. Sari, Europäisches Institut für Transurane (Euratom) Karlsruhe, danke ich für die Anfertigung der metallografischen Aufnahmen.

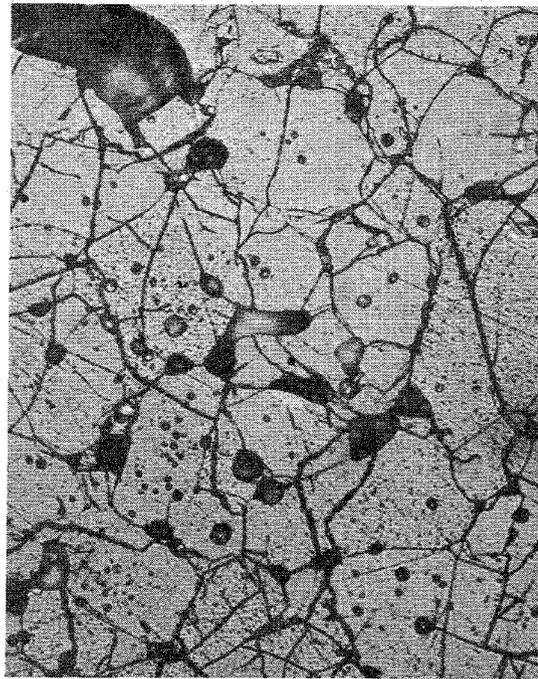
Phase beobachten konnten, in der Metallografie jedoch zwei. Das ist etwas unverständlich, zumal es in dieser Arbeit sehr schwer war, die zweite Fluoritphase (Abb. 25) metallografisch überhaupt nachzuweisen. Der Grund für das schwere Auffinden der zweiten Fluoritphase mag darin zu suchen sein, daß die beiden Phasen einen recht ähnlichen Aufbau haben, wie z.B. die Gitterkonstanten zeigen, und daß deshalb die Phasen sich in Korngröße und Aussehen so ähnlich sind, daß sie metallografisch nicht zu unterscheiden sind. Da die Proben schlecht ausgebildet und sehr porös sind, konnten sie auch nur schlecht geätzt werden. Sie zeigen fast nur Risse und Poren. Die Körner sind $\approx 2-20 \mu$ groß.

Abbildung 25 zeigt die Mikrostruktur des zweiphasigen Fluoritbereichs. An den Korngrenzen scheidet sich die M_4O_9 -Phase ab. Die Proben sind sehr rissig und die Körner sind sehr unterschiedlich groß ($5-25 \mu$).

Abbildung 26 zeigt im Vergleich zur vorigen Abbildung die Mikrostruktur einer Probe (Cohen und Berman (10)), die bei 600°C 15 h homogenisiert und abgeschreckt wurde; danach wurde die Probe nochmals 48 h homogenisiert und abgeschreckt. Man erkennt daraus, daß die ursprüngliche Kornstruktur mit regelmäßigen Korngrenzen und Korngrößen ($\approx 50 \mu$) noch sichtbar ist, sich jedoch eine zweite Kornstruktur entwickelt, die in den Umrissen recht irregulär und kleiner ($10-15 \mu$) ist.

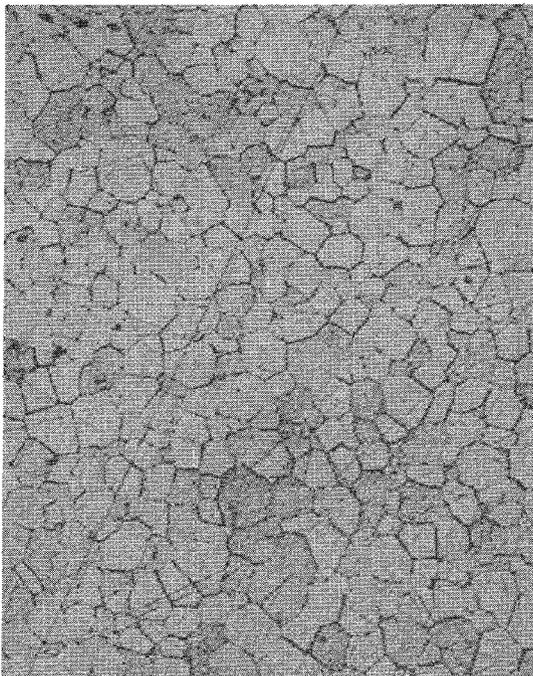


ungeätzt x 200

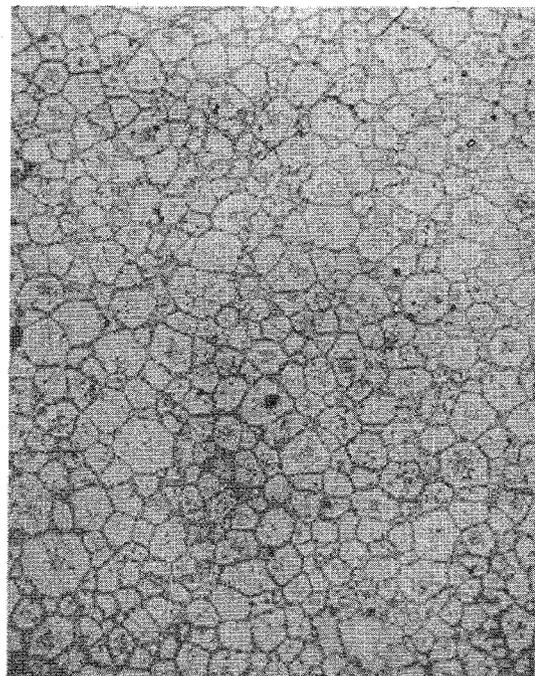


geätzt x 500

Abbildung 20: Mikrostrukturen des β -U₃O₈ (1400°C, 3 h)



Th_{0,05}U_{0,95}O_{2,46} (800°C, 24 h)
Nur eine Phase (orthorhombisch)
sichtbar x 500

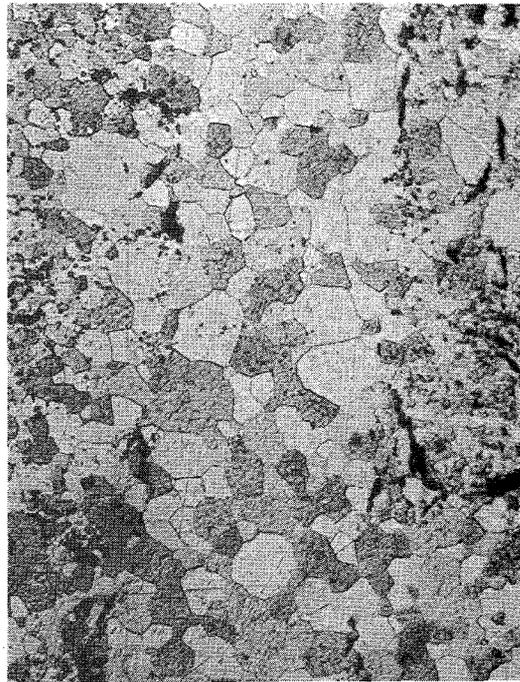


Th_{0,1}U_{0,9}O_{2,37} (600°C, 20 h)
2-phasig, orthorhombisch und
x 500 Fluoritphase

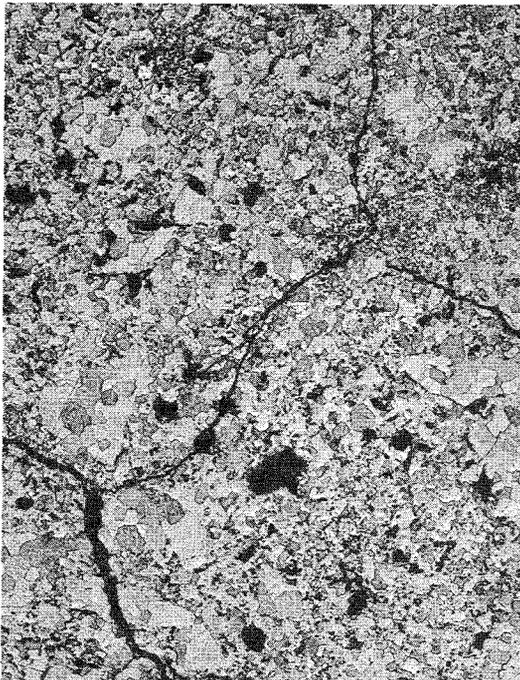
Abbildung 21: Mikrostrukturen des Zweiphasenbereichs (Fluorit und β -U₃O₈)



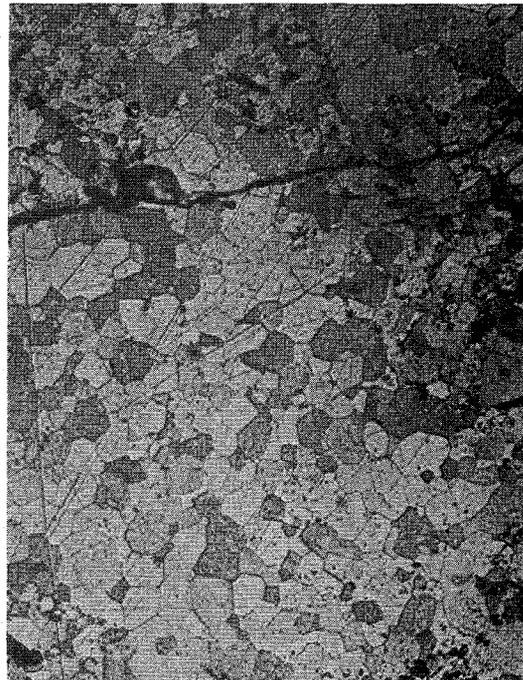
$\text{Th}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2,21}$ (600°C, 24 h)
x 200 $a = 5,465 \text{ \AA}$



$\text{Th}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2,21}$ (600°C, 24 h)
x 500 $a = 5,465 \text{ \AA}$

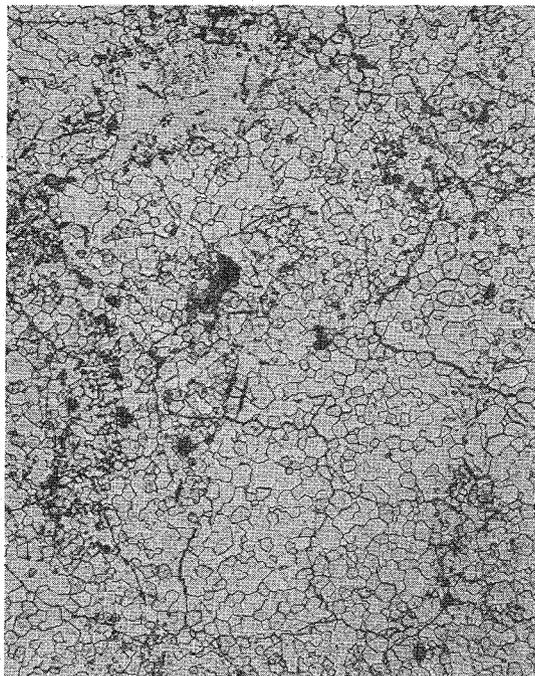


$\text{Th}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2,18}$ (600°C, 24 h)
x 200 $a = 5,464 \text{ \AA}$

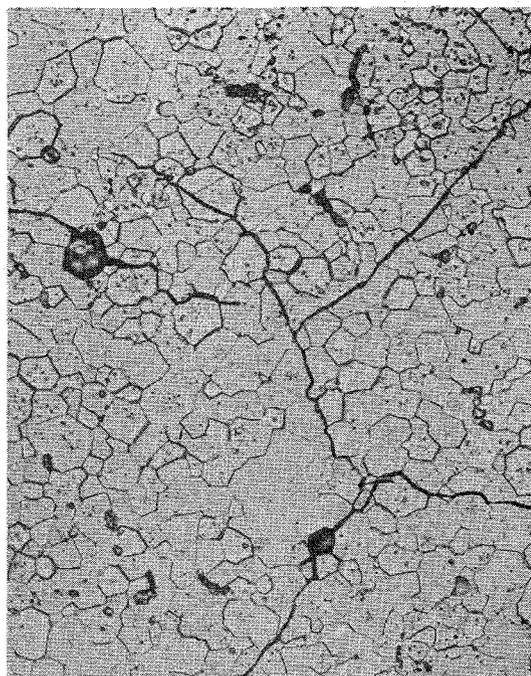


$\text{Th}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2,18}$ (600°C, 24 h)
x 500 $a = 5,464 \text{ \AA}$

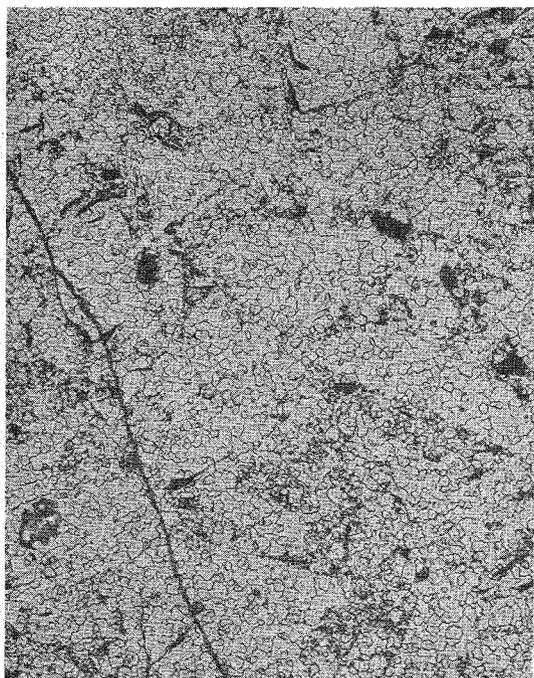
Abbildung 22: Mikrostrukturen des Fluoritphasenbereichs



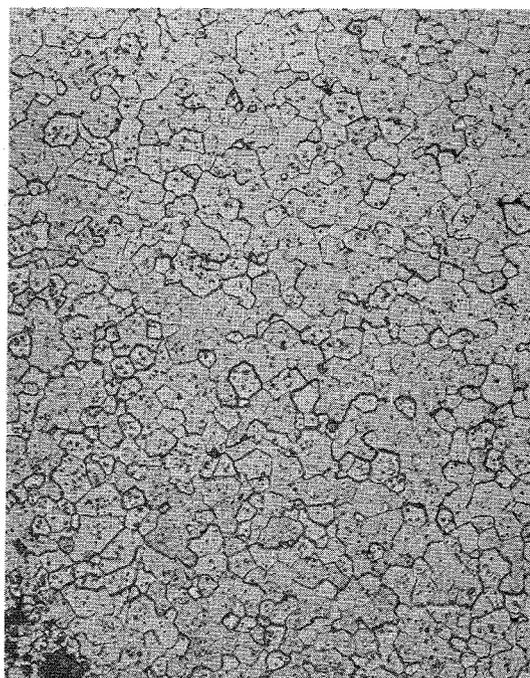
$\text{Th}_{0,1}\text{U}_{0,9}\text{O}_{2,17}$ (800°C, 24 h)
x 200 $a = 5,470 \text{ \AA}$



$\text{Th}_{0,1}\text{U}_{0,9}\text{O}_{2,17}$ (800°C, 24 h)
x 500 $a = 5,470 \text{ \AA}$



$\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,85}\text{O}_{2,16}$ (800°C, 24 h)
x 200 $a = 5,458 \text{ \AA}$



$\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,85}\text{O}_{2,16}$ (800°C, 24 h)
x 500 $a = 5,458 \text{ \AA}$

Abbildung 23: Mikrostrukturen des Fluoritphasenbereichs

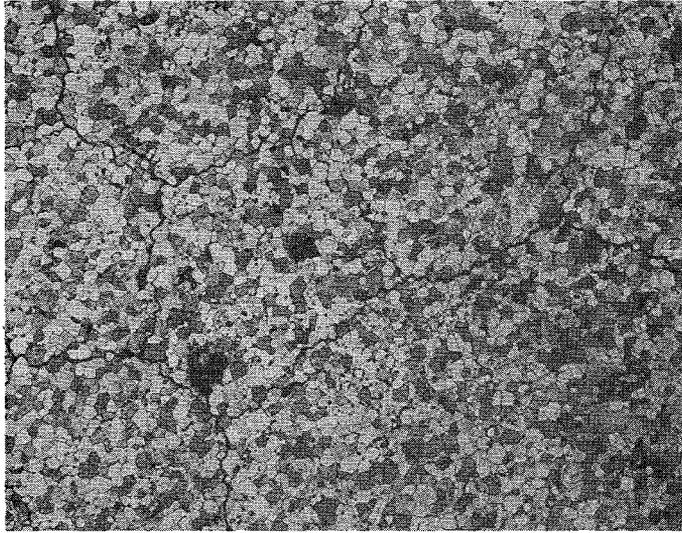
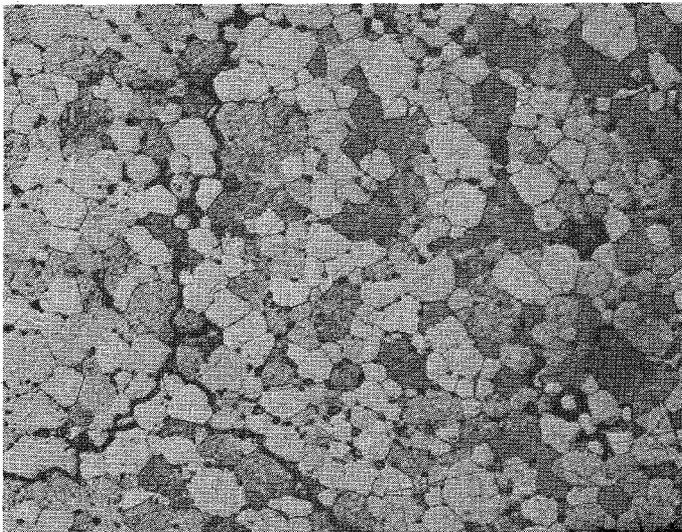


Abbildung 24:

Mikrofotografien einphasiger Proben, die im Röntgenfilm zwei Fluoritphasen zeigen.

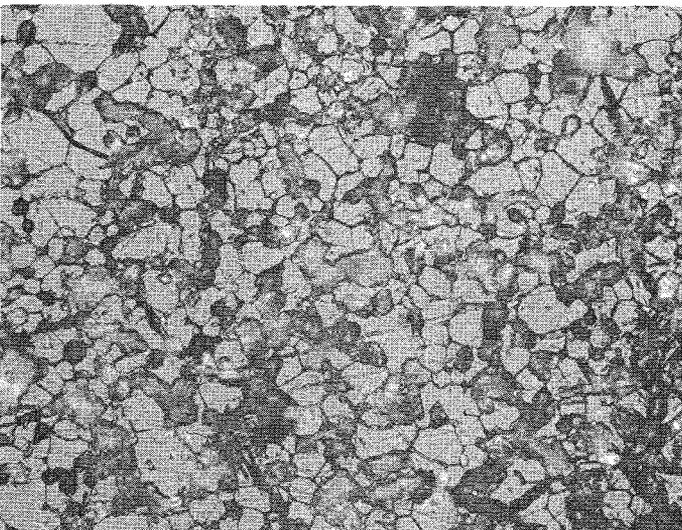
$\text{Th}_{0,2}\text{U}_{0,8}\text{O}_{2,14}$ (600°C, 24 h)
homogenisiert

$a_1 = 5,473 \text{ \AA}$; $a_2 = 5,457 \text{ \AA}$
x 200



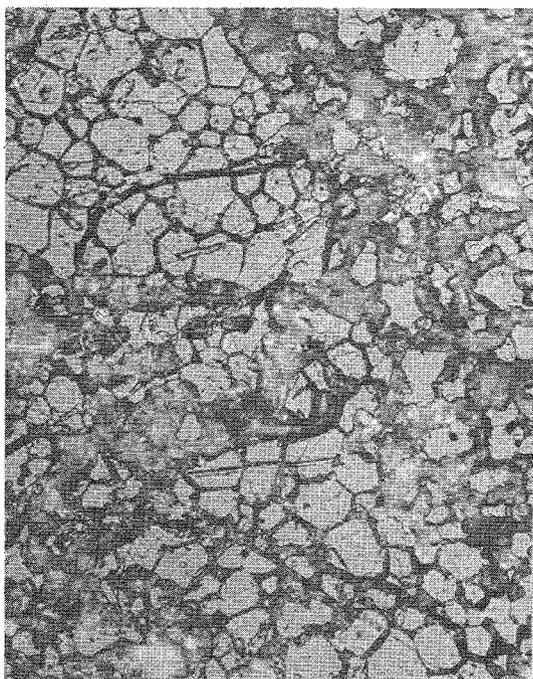
$\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,6}\text{O}_{2,14}$ (600°C, 24 h)
homogenisiert

$a_1 = 5,473 \text{ \AA}$; $a_2 = 5,457 \text{ \AA}$
x 500

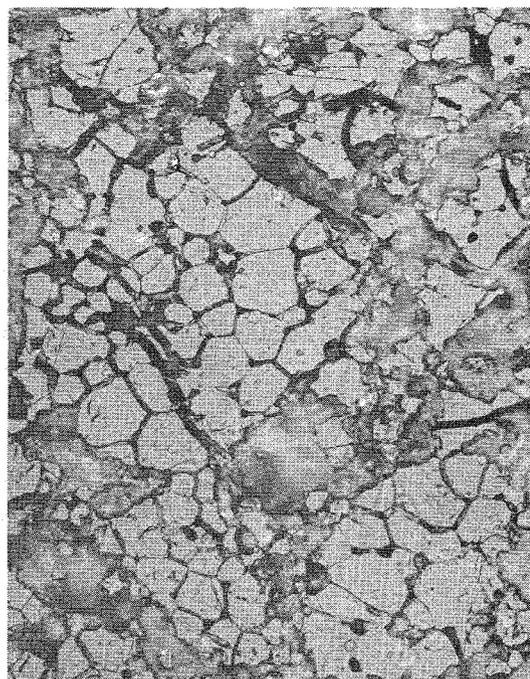


$\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,6}\text{O}_{2,14}$ (600°C, 125 h)
homogenisiert

$a_1 = 5,524 \text{ \AA}$; $a_2 = 5,504 \text{ \AA}$
x 500

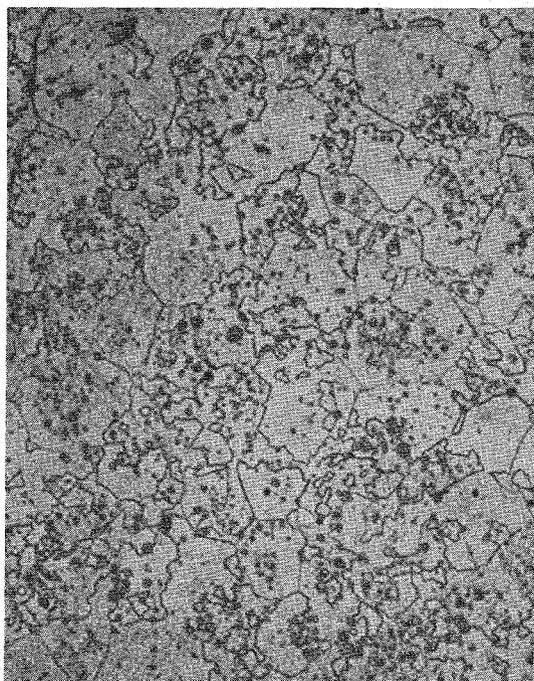


$\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,6}\text{O}_{2,12}$ (600°C, 125 h)
 $a_1 = 5,520 \text{ \AA}$ $a_2 = 5,502 \text{ \AA}$
x 500

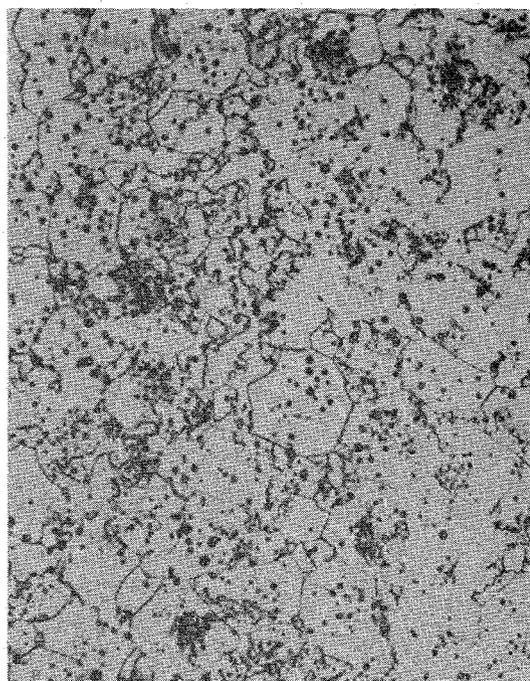


$\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,6}\text{O}_{2,12}$ (600°C, 125 h)
 $a_1 = 5,520 \text{ \AA}$ $a_2 = 5,502 \text{ \AA}$
x 500

Abbildung 25: Mikrostrukturen des Fluoritbereichs (zweiphasig)



$\text{Th}_{0,31}\text{U}_{0,69}\text{O}_{2,19}$ (600°C, 15 h)
 $a_1 = 5,485 \text{ \AA}$ $a_2 = 5,475 \text{ \AA}$
x 320



$\text{Th}_{0,31}\text{U}_{0,69}\text{O}_{2,19}$ (600°C, 48 h)
 $a_1 = 5,485 \text{ \AA}$ $a_2 = 5,475 \text{ \AA}$
x 320

Abbildung 26: Mikrostrukturen des Fluoritbereichs (zweiphasig)
(Vergleichsaufnahmen aus Cohen und Berman (10))

2.1.11. Magnetochemische Untersuchungen am Präparat $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_{2,25}$

Für das Präparat $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_{2,25}$ wurden magnetische Messungen von 4 K bis 260 K durchgeführt⁺⁾. Mit den erhaltenen Werten, wie sie Tabelle 11 mit diamagnetischen Korrekturen zeigt, wurde grafisch (Abb. 27) die Weißsche Konstante bestimmt.

Tabelle 11: Auswertung der magnetischen Suszeptibilitätsmessung des Präparats $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_{2,25}$ (Molgewicht: 271,034)

Diamagnetische Korrektur:

ThO_2 :	$-16 \cdot 10^{-6}$ c.g.s.	$\Theta = 71$ K
U^{5+2} :	$-26 \cdot 10^{-6}$ c.g.s.	$\mu_{\text{eff}}^2 = 8 \cdot T \cdot \chi_m [\mu_B^2]$
$2,5 \text{ O}^{2-}$:	$-30 \cdot 10^{-6}$ c.g.s.	$\mu_{\text{eff}}^{2*} = 8(T - \Theta) \chi_m [\mu_B^2]$
	$-72 \cdot 10^{-6}$ c.g.s.	

T [K]	χ_g ($\cdot 10^{-6}$)	χ_m ($\cdot 10^{-6}$)	χ_m korr ($\cdot 10^{-6}$)	$\frac{1}{\chi_m}$ korr	μ_{eff}^2 [μ_B^2]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{eff}^{2*} [μ_B^2]
4,2	19,00	10299	10371	96,42	0,348	0,590	
8,3	14,42	7817	7889	126,76	0,523	0,723	
16,5	10,64	5768	5840	171,23	0,771	0,878	
34,8	7,147	3874	3946	253,42	1,098	1,048	
43,2	6,21	3363	3435	290,87	1,188	1,090	
54,4	5,38	2916	2988	334,67	1,300	1,140	
77,4	4,20	2277	2349	425,71	1,454	1,206	2,788
86,8	3,935	2133	2205	453,51	1,531	1,237	2,783
93,0	3,775	2046	2118	472,18	1,575	1,255	2,779
112,0	3,365	1824	1896	527,43	1,699	1,303	2,775
142,4	2,870	1556	1628	614,25	1,855	1,362	2,779
176,6	2,451	1329	1401	713,77	1,979	1,407	2,775
213,0	2,120	1149	1221	819,00	2,080	1,442	2,774
260,0	1,740	943	1015	985,22	2,111	1,453	2,687

$$\bar{\mu}_{\text{eff}}^{2*} = 2,776 \mu_B^2$$

$$\bar{\mu}_{\text{eff}}^* = 1,669 \mu_B$$

Jeder Wert stellt den Mittelwert aus 6 Messungen (bei 4, 6, 8, 10, 12 und 14 KOe) dar. Bei allen Temperaturen waren die Suszeptibilitätswerte feldunabhängig. (KOe = Kilo-Oerstedt)

^{+) Herrn Dr. B. Kanellakopulos, Institut für Heiße Chemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe, danke ich für die Ausführung der magnetischen Messungen.}

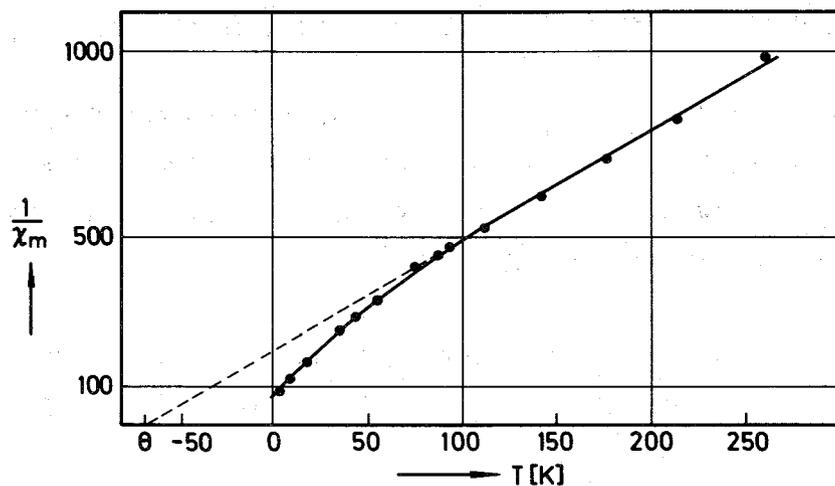


Abbildung 27: Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur

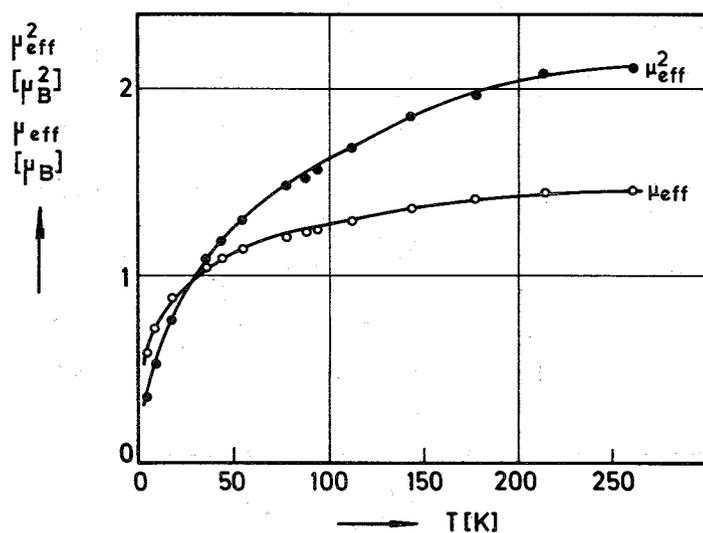


Abbildung 28: Abhängigkeit des magnetischen Moments von der Temperatur

Die Weißsche Konstante wurde zu $\Theta = -71$ K erhalten, woraus dann der, in der letzten Spalte der Tabelle 11 aufgeführte, temperaturunabhängige Wert $\bar{\mu}_{\text{eff}}^{2*} = 2,776 \mu_B^2$ berechnet wurde. Aus $\bar{\mu}_{\text{eff}}^{2*}$ konnte das magnetische Moment $\bar{\mu}_{\text{eff}}^* = 1,665 \mu_B$ bestimmt werden. Dieser Wert des magnetischen Moments entspricht etwa dem "spin-only-Wert" von $\mu = 1,736 \mu_B$ für U(V) und ist viel höher als $\bar{\mu}_{\text{eff}}^*$ in Alkaliuranaten (V), aber etwa gleich dem Wert des magnetischen Moments von U(V) in $\text{La}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$.

Abbildung 28 zeigt die Abhängigkeit des magnetischen Moments μ_{eff} bzw. μ_{eff}^2 von der absoluten Temperatur.

Das Präparat wurde wie die anderen, vorher beschriebenen Präparate, durch Mitfällung hergestellt, dann vorgeglüht und anschließend drei Stunden im Sauerstoffstrom geglüht. Die Wertigkeit des Urans wurde auf der Thermomikrowaage durch Reduktion mit Wasserstoff zu $\bar{W} = 4,97$ bestimmt.

2.2. Das System Ceroxid-Uranoxid

CeO_2 bildet mit UO_2 eine lückenlose Mischkristallreihe, wie verschiedene Autoren (34,35,36) berichtet haben; sie finden dabei eine reine Fluoritphase. Die Gitterkonstanten der Mischkristalle liegen bei Rüdorff und Valet (36) auf der Verbindungslinie zwischen den Werten der reinen Dioxide. Sie fallen von $5,470 \text{ \AA}$ für UO_2 auf $5,411 \text{ \AA}$ für das reine CeO_2 .

Bei Magneli und Kihlberg (35) sind dieselben Ergebnisse zu finden, jedoch ist bei ihnen die Verbindungslinie keine Gerade, sondern eine leicht nach unten gekrümmte Kurve, was den Gedanken nahelegt, daß die Mischkristalle schwach über die MeO_2 -Stufe oxydiert sind.

Beide Gruppen widerlegen damit die Aussage von Hund, Wagner und Peetz (38), die eine Sonderstellung eines Mischkristalls $2\text{CeO}_2 \cdot \text{UO}_2$ zu erkennen glaubten.

Hund et al. (38) untersuchten das System $\text{UO}_2\text{-CeO}_2\text{-O}_2$ bei 1200°C , wobei aber nicht erkennbar ist, ob sie unter reinem Sauerstoff oder mit Luft gesintert haben. Sie finden eine Fluoritphase von 0-63 Mol-% Uranoxid und daran anschließend ein Zweiphasengebiet mit U_3O_8 und Fluoritphase.

Rüdorff und Valet (36) glühten die Cer-Uran-oxid Mischkristalle bei 900°C im reinen Sauerstoffstrom und ließen sie darin auch abkühlen. Durch die Gewichtsabnahme bei der anschließenden Reduktion versuchten sie den Sauerstoffgehalt zu bestimmen, konnten aber zu keinem befriedigendem Ergebnis kommen, weil zu hohe Gewichtsabnahmen auftraten; sie folgerten daraus eine wenigstens teilweise Reduktion des Cerdioxids. Aus ihren röntgenografischen Ergebnissen kommen sie zu einer Fluoritphase von 0-45 Mol-% $\text{UO}_{2,67}$. Die Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalls geben sie dementsprechend mit $0,55 \text{CeO}_2 \cdot 0,45 \text{UO}_{2,67} = (\text{Ce}_{0,55}\text{U}_{0,45})\text{O}_{2,3}$ an.

Eine neuere - während der Durchführung der vorliegenden Studie veröffentlichte - Arbeit von Martin, Street und Crouch (39) befaßt sich mit dem ternären System Uran-Cer-Sauerstoff. Hierbei werden sowohl unter- wie überstöchiometrische und stöchiometrische Zusammensetzungen bei Temperaturen von 600°C - 800°C behandelt. Aus ihren Ergebnissen konstruieren sie das ternäre Phasendiagramm.

In einer anderen Arbeit über thermodynamische Daten für Cer-Uran-Oxide von Markin und Crouch (40) werden Enthalpie- und Entropiewerte zur Wertigkeit in Beziehung gebracht. Das Sauerstoff/Metall-Verhältnis der Proben, die in Luft bei 900°C oxydiert wurden, wurde mit Hilfe der CO/CO_2 -Reduktion zum stöchiometrischen Oxid bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit wurde, wie auch in den anderen bearbeiteten Systemen ($\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$ und $\text{NpO}_2\text{-UO}_{2+x}$) versucht, die Phasenverhältnisse bei $p = 1 \text{ Atm O}_2$ aufzuklären.

2.2.1. Die Grenzen der Fluoritphase und ihre Temperaturabhängigkeit

In Tabelle 12 sind die Gitterkonstanten der Fluoritphase der verschiedenen Mischoxide für $p = 1 \text{ Atm O}_2$ bei vier verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Reaktionszeiten zusammengestellt und in Abbildung 29 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung dargestellt.

Die Gitterkonstante nimmt vom Wert für das reine CeO_2 von $a = 5,412 \text{ \AA}$ mit zunehmendem Urangehalt linear zu, um bei 1100°C von der Zusammensetzung 56 Mol-% $\text{CeO}_2/44 \text{ Mol-% UO}_{2+x}$ an mit $a = 5,430 \text{ \AA}$ konstant zu

bleiben. Die zugehörigen Röntgenfilme zeigen bei höherem Urangehalt neben den Beugungsreflexen des Fluoritgitters auch noch Linien der β - U_3O_8 -Phase. Die Gitterparameter der Mischoxidpräparate nehmen bei höheren Temperaturen weiter zu, werden aber dann auch konstant.

Tabelle 13 veranschaulicht die Änderung in der Phasenbreite für die Fluorit- und β - U_3O_8 -Phase mit der Temperatur; sie zeigt, wie mit zunehmender Temperatur die Grenze der Fluoritphase nach höheren Uranoxidgehalten verschoben wird.

Tabelle 13: Fluoritphasengrenzen im System CeO_2-UO_{2+x} (1 Atm O_2)

Temperatur [$^{\circ}C$]	Breite der Fluoritphase [Mol-% CeO_2]
1100	56 - 100
1250	43 - 100
1400	32 - 100
1550	26 - 100

Vergleicht man diese Werte mit denen anderer Arbeitsgruppen, wie in Abbildung 30 geschehen, so kann man eine weitgehende Übereinstimmung mit Hund, Wagner und Peetz (38) sowie mit Rüdorff und Valet (36) feststellen.

Die bei den Glühbehandlungen erhaltenen $(Ce,U)O_{2+x}$ -Mischkristalle variieren in ihrer Farbe nur in einem relativ kleinen Bereich. Vom weiß des reinen CeO_2 gehen sie in grau (bei einem Urananteil von nur ein Mol-%) über, um dann nach blaugrau und über hellblau (bei etwa zehn Mol-% Uran) schließlich in dunkelgrau (bei etwa 20 Mol-% Uran), in schwarzblau (bei 40 Mol-% Uran) und schließlich in schwarz überzugehen.

Tabelle 12: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System $\text{CeO}_2\text{-UO}_{2+x}$ zwischen 1100°C und 1550°C (Reaktionszeit 45 min-90 h, 1 Atm O_2) (Mol-% CeO_2 ; Temp. [$^\circ\text{C}$]; Gitterkonstante a [\AA]; auftretende Phasen):

10 , 1400 , 5,439 , F + 0 ;	60 , 1100 , 5,426 , F ;
15 , 1400 , 5,441 , F + 0 ;	1250 , 5,428 , F ;
1550 , 5,440 , F + 0 ;	1400 , 5,427 , F ;
20 , 1100 , 5,428 , F + 0 ;	1550 , 5,431 , F ;
1250 , 5,435 , F + 0 ;	70 , 1100 , 5,422 , F ;
1400 , 5,441 , F + 0 ;	1250 , 5,423 , F ;
1550 , 5,443 , F + 0 ;	1400 , 5,424 , F ;
25 , 1250 , 5,433 , F + 0 ;	1550 , 5,426 , F ;
1400 , 5,440 , F + 0 ;	80 , 1100 , 5,418 , F ;
1550 , 5,443 , F + 0 ;	1250 , 5,419 , F ;
30 , 1100 , 5,429 , F + 0 ;	1400 , 5,420 , F ;
1250 , 5,437 , F + 0 ;	1550 , 5,419 , F ;
1550 , 5,440 , F ;	85 , 1250 , 5,417 , F ;
35 , 1100 , 5,430 , F + 0 ;	1550 , 5,420 , F ;
40 , 1100 , 5,431 , F + 0 ;	90 , 1100 , 5,415 , F ;
1250 , 5,438 , F ;	1250 , 5,416 , F ;
1400 , 5,438 , F ;	1400 , 5,414 , F ;
1550 , 5,439 , F ;	1550 , 5,417 , F ;
45 , 1250 , 5,435 , F ;	95 , 1250 , 5,414 , F ;
1550 , 5,435 , F ;	1550 , 5,415 , F ;
50 , 1100 , 5,432 , F + 0 ;	100 , 1100 , 5,412 , F ;
1250 , 5,433 , F ;	1250 , 5,411 , F ;
1400 , 5,433 , F ;	1400 , 5,412 , F ;
1550 , 5,434 , F ;	1550 , 5,412 , F ;

F = Fluoritphase ; O = orthorhombisches $\text{B-U}_3\text{O}_8$.

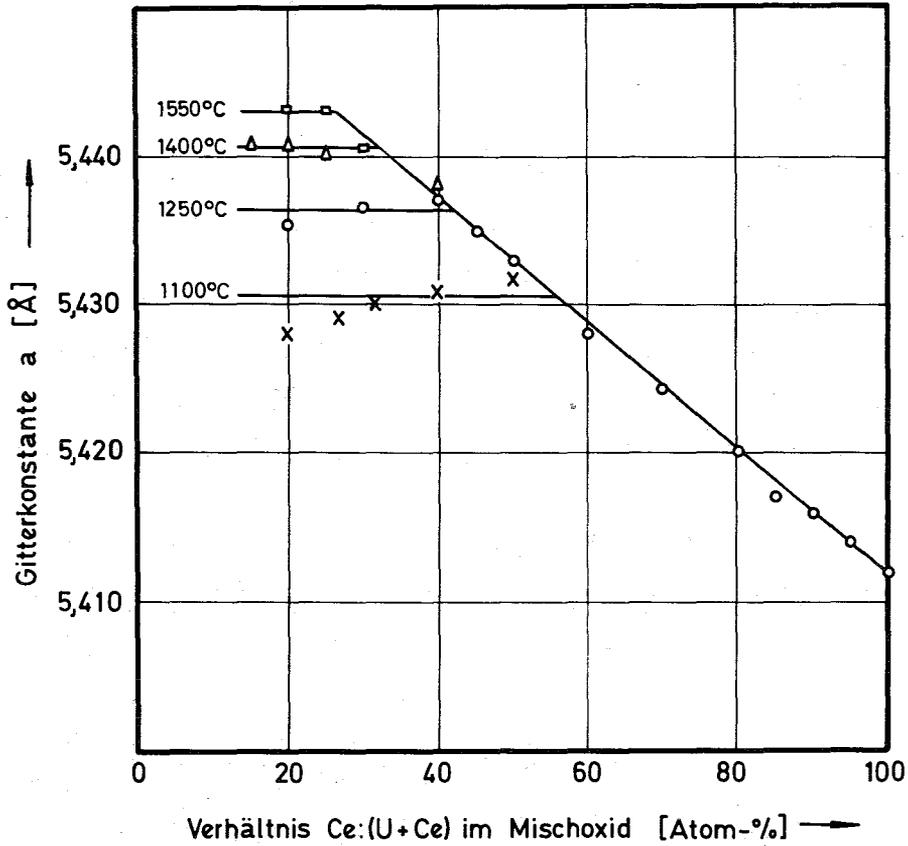


Abbildung 29: Verlauf der Gitterkonstanten im System $\text{CeO}_2\text{-UO}_{2+x}$ (1 Atm O_2)

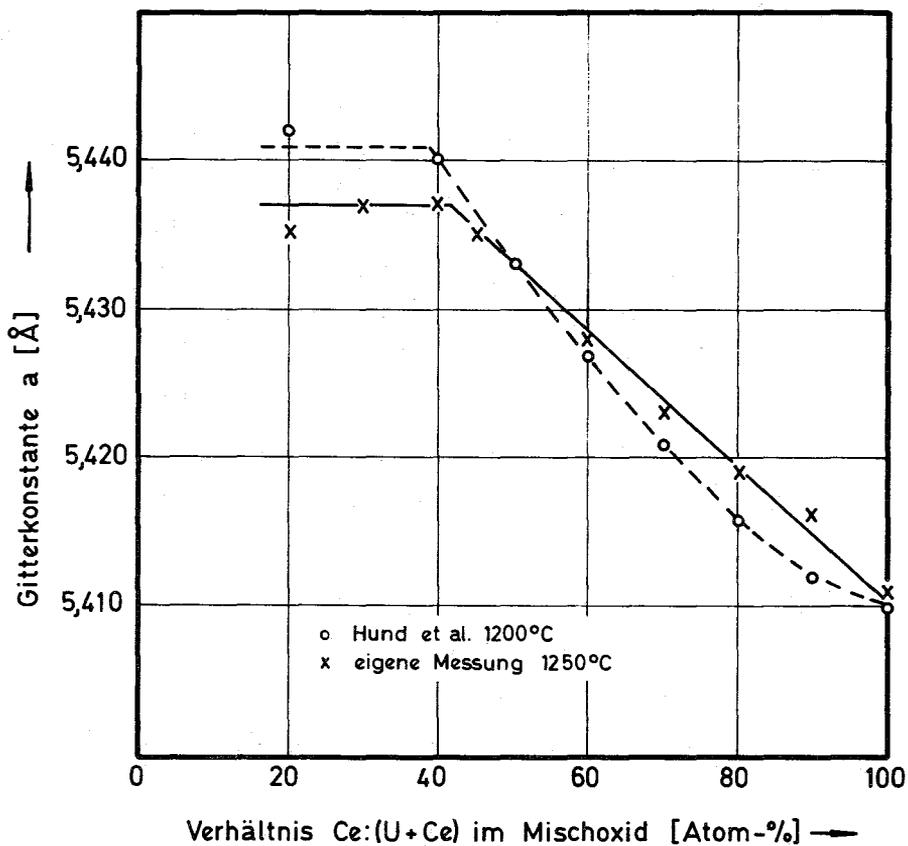


Abbildung 30: Vergleich von Literaturwerten und eigenen Ergebnissen für das System $\text{CeO}_2\text{-UO}_{2+x}$

2.2.2. Die β - U_3O_8 -Phase

Die Phasenverhältnisse auf der uranreichen Seite wurden mit Hilfe von Goniometeraufnahmen untersucht und die Reflexe nach Angaben von Haug (18) indiziert, wobei CaF_2 als Eichsubstanz diente.

Wie Tabelle 14 zeigt, tritt keine die Fehlergrenzen übersteigende Änderung der Gitterkonstanten des β - U_3O_8 (bei $1250^\circ C$ und $1550^\circ C$) in Gegenwart von CeO_2 auf, es ist also eine Löslichkeit von CeO_2 in β - U_3O_8 auszuschließen.

Tabelle 14: Orthorhombische Gitterparameter und auftretende Phasen im System CeO_2 - UO_{2+x} zwischen 0 und 6 Mol-% CeO_2 ($1250^\circ C$ und $1550^\circ C$, Reaktionszeiten zwischen 45 min und 6 h bei 1 Atm O_2)

Mol-% CeO_2	Temp. [$^\circ C$]	Orthorhombische Gitterparameter					Auftretende Phase
		a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	v_{Mol} [\AA^3]	$\sqrt[3]{v_{Mol}/Z}$ [\AA]	
0	1250	6,750	3,976	4,143	111,18	3,817	0
0,5	1250	6,762	3,962	4,148	111,14	3,816	0 + F
1	1250	6,750	3,968	4,156	111,28	3,818	0 + F
1,5	1250	6,744	3,968	4,153	111,16	3,816	0 + F
2	1250	6,757	3,955	4,155	111,02	3,816	0 + F
4	1250	6,773	3,957	4,154	111,33	3,818	0 + F
6	1250	6,769	3,956	4,156	111,27	3,817	0 + F
0	1550	6,751	3,977	4,146	111,30	3,818	0
0,5	1550	6,751	3,976	4,151	111,43	3,819	0 + F
1	1550	6,751	3,976	4,152	111,47	3,820	0 + F
1,5	1550	6,751	3,977	4,151	111,45	3,820	0 + F
2	1550	6,758	3,962	4,154	111,22	3,817	0 + F
4	1550	6,755	3,969	4,156	111,42	3,819	0 + F

0 = orthorhombisches β - U_3O_8 , F = Fluorittyp

(Die Gitterkonstanten beziehen sich auf die orthorhombische β - U_3O_8 -Phase)

Die aufgeführten Gitterkonstanten für die orthorhombische Phase stimmen mit den von Hoekstra (17) gefundenen Werten für $UO_{2,6}$ recht gut überein.

2.2.3. Das Phasendiagramm des quasibinären Systems $\text{CeO}_2\text{-UO}_{2+x}$

Die Zusammenfassung der Ergebnisse der Kapitel 2.2.1. und 2.2.2. ermöglicht die Aufstellung eines Phasendiagramms, Abbildung 31. Aus Tabelle 14 erkennt man, daß $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ keine nachweisbaren Mengen an CeO_2 in fester Lösung aufnimmt. Das heißt: auf der uranreichen Seite liegt ein Zweiphasengebiet aus orthorhombischer $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ - und gesättigter Fluoritphase vor. An dieses Zweiphasengebiet schließt sich die Fluoritphase bis zum reinen CeO_2 an. Aus Tabelle 13 ersieht man, daß sich mit wachsender Temperatur die Fluoritphase verbreitert und sich das zweiphasige Gebiet dementsprechend verkleinert.

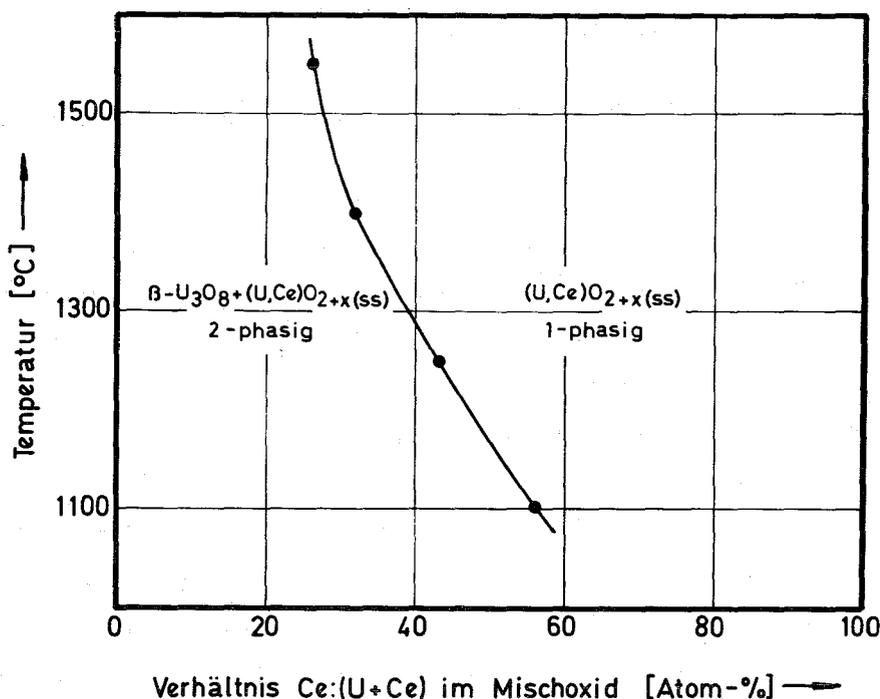


Abbildung 31: Phasendiagramm des quasibinären Systems $\text{CeO}_2\text{-UO}_{2+x}$ (1 Atm O_2)

2.2.4. Die mittlere Wertigkeit des Urans im System $\text{CeO}_2\text{-UO}_{2+x}$

Wie im System $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$ wurde auch im System $\text{CeO}_2\text{-UO}_{2+x}$ versucht, durch Reduktion mit CO/CO_2 , die Wertigkeit des Urans zu bestimmen. Dies war aber nicht möglich, weil ähnlich wie bei Rüdorff und Valet (36) beschrieben, zu uneinheitliche Werte erhalten wurden. Es ist anzunehmen, daß selbst

bei den niedrigsten Reduktionstemperaturen auch eine Reduktion des CeO_2 zu niedrigeren Oxiden, allerdings nicht bis zu Ce_2O_3 erfolgt.

Die von Markin und Crouch (40) mit Hilfe von thermodynamischen Messungen erhaltenen Werte sind den für das System $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$ erhaltenen Uranwertigkeiten sehr ähnlich.

2.2.5. Infrarotspektren der verschiedenen Phasengebiete im System $\text{CeO}_2\text{-UO}_{2+x}$

Wie im System $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$ wurden auch hier IR-Spektren für die orthorhombische Phase, das Zweiphasengebiet mit orthorhombischer- und Fluoritphase und das Gebiet des Fluoritmischkristalls sowie das Spektrum der reinen CeO_2 -Fluoritphase aufgenommen.

Die Präparate wurden, wie im System $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$ beschrieben, behandelt.

Man sieht aus der Abbildung 32 den Übergang von der orthorhombischen in die Fluoritphase. Dabei hat $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ ein Durchlässigkeitsmaximum bei $\bar{\nu} = 920 \text{ cm}^{-1}$ und ein Minimum bei $\bar{\nu} = 730 \text{ cm}^{-1}$, auf das ein Anstieg zu einem neuen Durchlässigkeitsmaximum, bei $\bar{\nu} = 610 \text{ cm}^{-1}$, erfolgt. Dann erstreckt sich ein breites Minimum zwischen $\bar{\nu} = 550 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 440 \text{ cm}^{-1}$, und darauf zeigt sich ein neues Durchlässigkeitsmaximum bei $\bar{\nu} = 330 \text{ cm}^{-1}$. Das Spektrum des Zweiphasenbereichs (20 Mol-% CeO_2 /80 Mol-% UO_{2+x}) zeigt ein dem $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ recht ähnliches Bild: das Maximum der Durchlässigkeit bei $\bar{\nu} = 920 \text{ cm}^{-1}$ ist noch erhalten, daran angelagert ist aber eine zweite, neue Spitze bei $\bar{\nu} = 850 \text{ cm}^{-1}$. Dadurch wird das Durchlässigkeitsminimum etwas nach kleineren Wellenzahlen (größeren Wellenlängen) bei $\bar{\nu} = 720 \text{ cm}^{-1}$ verschoben. Darauf folgt wieder ein Maximum, das gegenüber $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ von $\bar{\nu} = 330 \text{ cm}^{-1}$ nach $\bar{\nu} = 290 \text{ cm}^{-1}$ verschoben ist. Für das nächste Spektrum (60 Mol-% CeO_2 /40 Mol-% UO_{2+x}) kann man keine Ähnlichkeit mehr mit dem des $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ finden. Hier ist ein einziges Durchlässigkeitsmaximum bei $\bar{\nu} = 790 \text{ cm}^{-1}$ mit einem Taleinschnitt bei $\bar{\nu} = 640 \text{ cm}^{-1}$, an das sich kleine Stufen bei $\bar{\nu} = 550 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 460 \text{ cm}^{-1}$ anschließen. Das Durchlässigkeitsminimum ist nach $\bar{\nu} = 360 \text{ cm}^{-1}$ verschoben und wieder enger, das Maximum ist nach $\bar{\nu} = 270 \text{ cm}^{-1}$ verschoben. Für das im Fluorittyp kristallisierende CeO_2 findet man ein Durchlässigkeitsmaximum um $\bar{\nu} = 800 \text{ cm}^{-1}$ mit anhängender Schulter, zwischen $\bar{\nu} = 700 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 650 \text{ cm}^{-1}$, an das sich nach einem steilen Abfall eine weitere schmale Schulter, bei $\bar{\nu} = 520 \text{ cm}^{-1}$, anschließt.

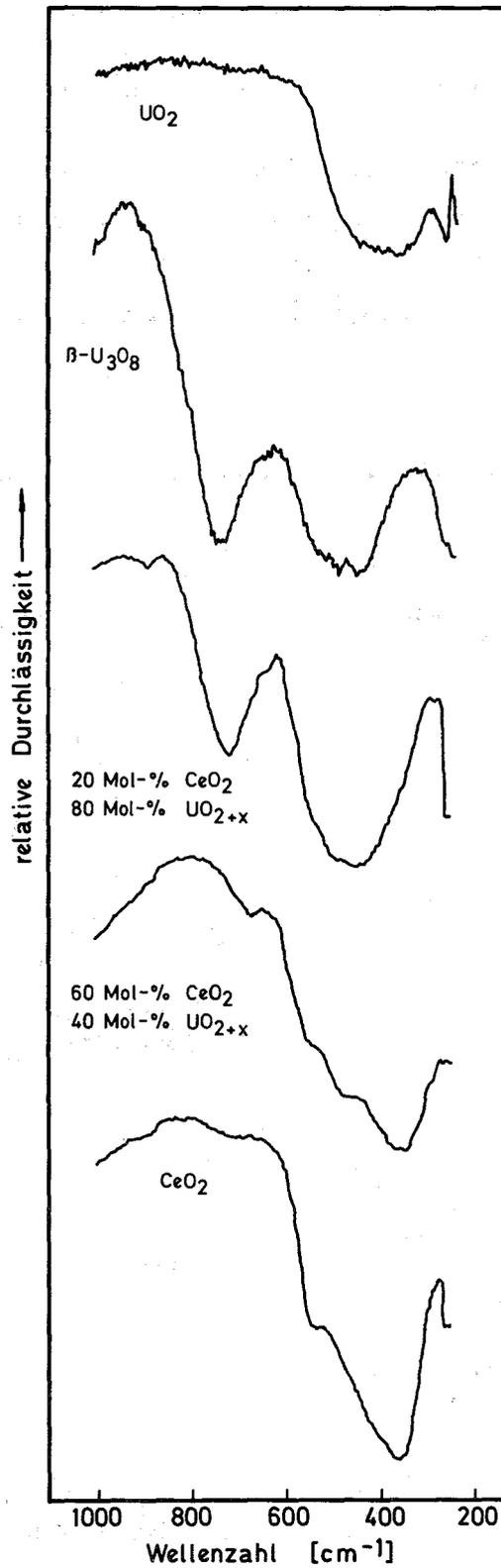


Abbildung 32: Infrarotspektren der verschiedene Phasengebiete im System $\text{CeO}_2\text{-UO}_{2+x}$ (1 Atm O_2) bei 1400°C

Dann durchläuft die Kurve ein Durchlässigkeitsminimum bei $\bar{\nu} = 360 \text{ cm}^{-1}$ und geht wieder steil in ein scharfes Maximum bei $\bar{\nu} = 270 \text{ cm}^{-1}$ über.

Auch hier zeigt sich wieder die Ähnlichkeit von CeO_2 - und UO_2 -Spektren.

Aus diesem Sachverhalt ergibt sich eindeutig, daß mit Hilfe von IR-Spektren (Abb. 8 für das ThO_2 - UO_{2+x} -System und Abbildung 32 für das CeO_2 - UO_{2+x} -System), wie sie in Abbildung 33 zum Vergleich gegenübergestellt sind, qualitative Aussagen über die Phasenzugehörigkeit möglich sind.

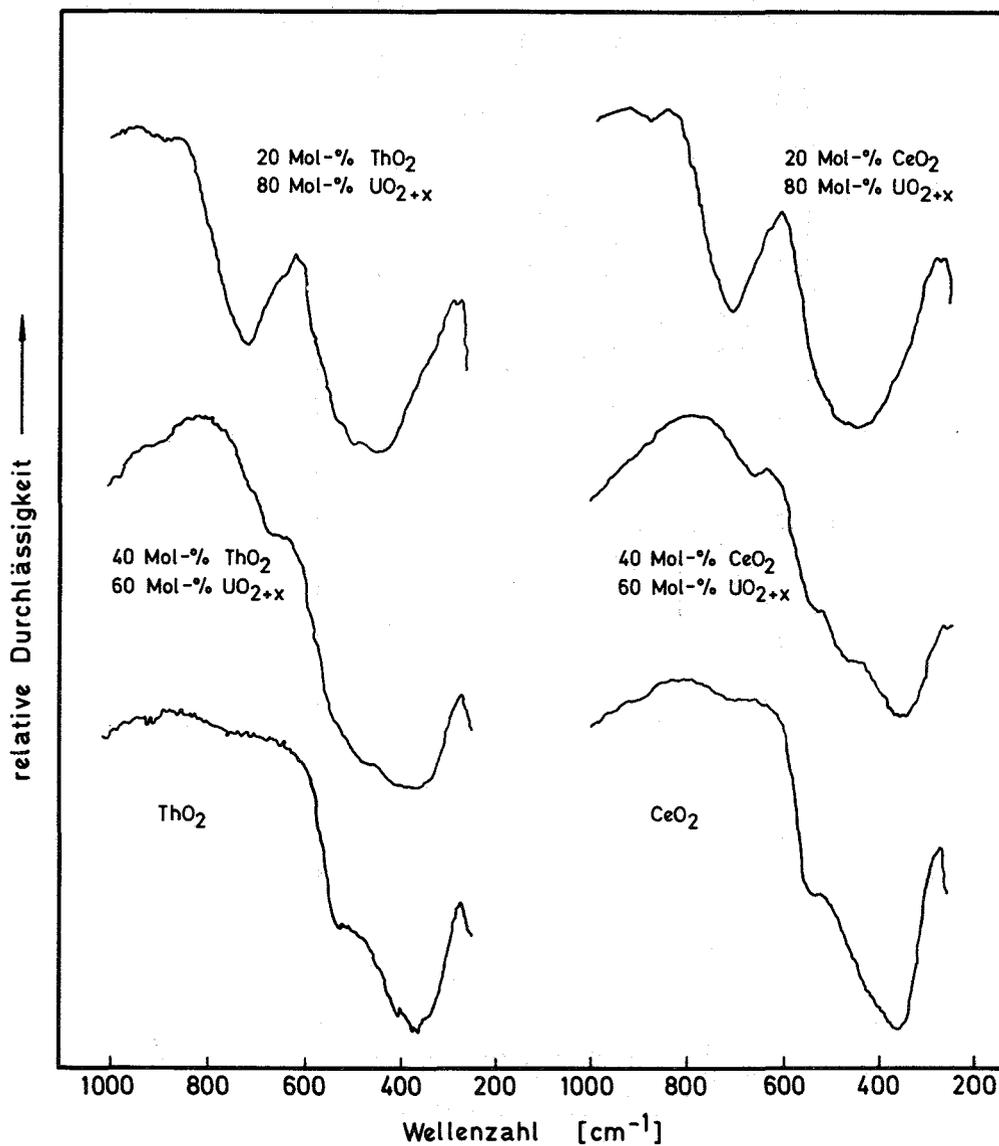


Abbildung 33: Vergleich von Infrarotspektren der Systeme ThO_2 - UO_{2+x} und CeO_2 - UO_{2+x}

Beide Serien von Spektren entsprechen sich nach den Mol- und Phasenverhältnissen. Deutlich sind im Zweiphasengebiet die drei Maxima des $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ noch zu erkennen, während man die beim ersten Durchlässigkeitsmaximum auftauchende Schulter dem Fluorittyp zuordnen kann. Im Einphasengebiet des Fluoritmischkristalls ist das mittlere Maximum völlig verschwunden und das Maximum der Durchlässigkeit bei $\bar{\nu} = 800 \text{ cm}^{-1}$ beginnt sich deutlich zu verbreitern.

Nach Angaben von Nakamoto (41) liegen in Uranmischoxiden keine UO_2^{++} -Gruppierungen vor, da die charakteristischen Frequenzen der Uranylionen nicht beobachtet werden. Für die Systeme $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$ und $\text{CeO}_2\text{-UO}_{2+x}$ konnte dies auch bestätigt werden.

2.3. Das System Neptuniumoxid-Uranoxid

NpO_2 und UO_2 sind isomorph und bilden miteinander eine lückenlose Mischkristallreihe, deren Gitterkonstanten die Vegardsche Regel befolgen. Bei der Oxydation der $(\text{Np,U})\text{O}_2$ -Mischkristalle zu $(\text{Np,U})\text{O}_{2+x}$ -Mischkristallen bleibt nach Roberts et al. (42) die Fluoritphase bis 55 Mol-% NpO_2 erhalten. Bei niedrigeren Neptuniumoxidgehalten liegt ein Zweiphasengebiet zwischen Fluorit- und orthorhombischer Phase vor. Obwohl das dem U_3O_8 entsprechende isotype Oxid Np_3O_8 bekannt ist (43,44), gibt es keine der Fluoritmischphase entsprechende orthorhombische Mischphase, da Np_3O_8 schon bei 500°C - 600°C unter Sauerstoffabgabe in NpO_2 übergeht.

Für $p = 1 \text{ atm O}_2$ wurde versucht, für verschiedene Temperaturen die Phasenverhältnisse aufzuklären.

2.3.1. Die Grenzen der Fluoritphase und ihre Temperaturabhängigkeit

Die aus der Untersuchung der Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Mischkristallzusammensetzung, bei verschiedenen Temperaturen und $p = 1 \text{ atm O}_2$, erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 15 zu finden. Daraus kann man auch die im Röntgenogramm erkennbaren Phasen entnehmen. Abbildung 34 zeigt die für 1400°C gefundenen Werte der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Tabelle 15: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System $\text{NpO}_2\text{-UO}_{2+x}$ zwischen 1100°C und 1550°C (Reaktionszeit 45 min-100 h, 1 Atm O_2) (Mol-% NpO_2 ; Temp. [$^\circ\text{C}$]; Gitterkonstante a [\AA]; auftretende Phasen):

20 , 1250 , 5,418 , F + 0 ;	65 , 1550 , 5,425 , F ;
25 , 1250 , 5,417 , F + 0 ;	70 , 1250 , 5,422 , F ;
1400 , 5,417 , F + 0 ;	1400 , 5,421 , F ;
1550 , 5,417 , F ;	1550 , 5,425 , F ;
30 , 1100 , 5,422 , F + 0 ;	75 , 1100 , 5,425 , F ;
1250 , 5,407 , F + 0 ;	1250 , 5,425 , F ;
1400 , 5,417 , F + 0 ;	1400 , 5,427 , F ;
1550 , 5,419 , F ;	1550 , 5,424 , F ;
35 , 1100 , 5,425 , F + 0 ;	80 , 1100 , 5,425 , F ;
1250 , 5,425 , F + 0 ;	1250 , 5,421 , F ;
1400 , 5,423 , F ;	1400 , 5,421 , F ;
1550 , 5,421 , F ;	1550 , 5,425 , F ;
40 , 1100 , 5,422 , F + 0 ;	83 , 1250 , 5,428 , F ;
1250 , 5,413 , F + 0 ;	84 , 1550 , 5,429 , F ;
1400 , 5,417 , F ;	88 , 1550 , 5,429 , F ;
1550 , 5,424 , F ;	89 , 1250 , 5,428 , F ;
45 , 1250 , 5,421 , F + 0 ;	1550 , 5,429 , F ;
1550 , 5,423 , F ;	90 , 1250 , 5,426 , F ;
50 , 1100 , 5,422 , F + 0 ;	1400 , 5,426 , F ;
1250 , 5,423 , F ;	1550 , 5,429 , F ;
1400 , 5,420 , F ;	92 , 1250 , 5,428 , F ;
55 , 1250 , 5,421 , F ;	1550 , 5,429 , F ;
1550 , 5,424 , F ;	95 , 1550 , 5,430 , F ;
60 , 1100 , 5,428 , F + 0 ;	96 , 1550 , 5,431 , F ;
1250 , 5,422 , F ;	98 , 1250 , 5,431 , F ;
1400 , 5,426 , F ;	1550 , 5,431 , F ;
1550 , 5,424 , F ;	100 , 1250 , 5,434 , F ;
65 , 1100 , 5,428 , F ;	1400 , 5,433 , F ;
1400 , 5,426 , F ;	1550 , 5,432 , F ;

F = Fluoritphase

; 0 = orthorhombisches $\text{B-U}_3\text{O}_8$.

Dabei fällt auf, daß die gefundenen Gitterparameter immer kleiner sind als es aus der Vegardschen Regel zu erwarten wäre, im Gegensatz zu den Mischkristallsystemen $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$ oder $\text{CeO}_2\text{-UO}_{2+x}$.

In diesem System ist es auch nicht möglich, die Grenzen der Fluoritphase daraus abzuleiten, daß die Gitterparameter im Zweiphasengebiet konstant werden, weil die Beugungsreflexe hier sehr diffus und dementsprechend ungenau abzulesen sind und weil die Änderung der Gitterkonstanten nur sehr gering ist. Die Grenzen der Fluoritphase müssen deshalb durch das Auftreten der orthorhombischen Phase im Röntgenogramm bestimmt werden, die erhaltenen Werte gibt Tabelle 16 wieder. Sie zeigt die Übereinstimmung mit dem von Roberts et al. (42) angegebenen Wert für 1200°C .

Die Grenze der Fluoritphase wird hier wie in den anderen Systemen mit zunehmender Temperatur nach höheren Uranoxidgehalten verschoben.

Die Farbe der Präparate geht von olivgrün (beim reinen NpO_2) in braunschwarz (bei Mischkristallen mit 10 Mol-% UO_{2+x}) in dunklere Tönungen nach schwarz und schließlich für das reine U_3O_8 in schwarzgrau über.

Tabelle 16: Fluoritphasengrenzen im System $\text{NpO}_2\text{-UO}_{2+x}$ (1 Atm O_2)

Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Breite der Fluoritphase [Mol-% NpO_2]
1100	65 - 100
1250	45 - 100
1400	35 - 100
1550	19 - 100

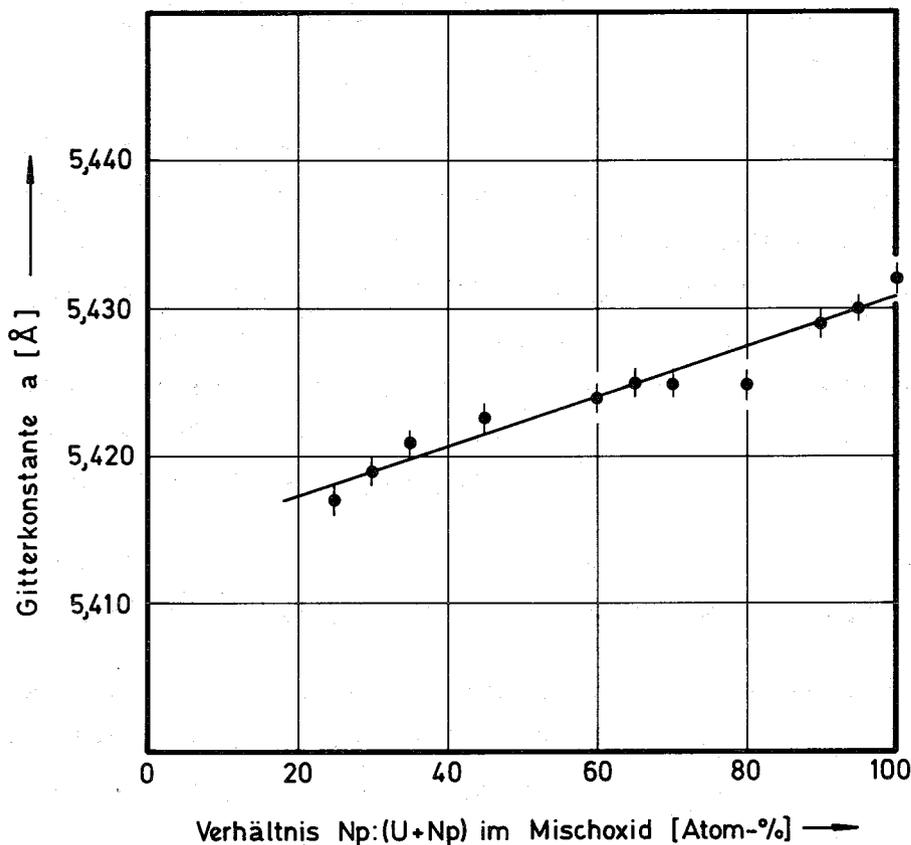


Abbildung 34: Verlauf der Gitterkonstanten im System $\text{NpO}_2\text{-UO}_{2+x}$ (1400°C ; 1 Atm O_2)

2.3.2. Die $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ -Phase

Die Löslichkeit von NpO_2 in $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ wurde mit Hilfe von Goniometeraufnahmen untersucht, NaCl diente dabei als Eichsubstanz.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 17 zu finden.

Hierbei ergab sich keine die Fehlergrenze übersteigende Änderung der Gitterkonstanten oder des Molvolumens, obwohl auf den Goniometeraufnahmen bis zu 4 Mol-% NpO_2 nur die orthorhombische Phase sichtbar war. Dies steht im Widerspruch zu den Befunden im System $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$, in dem z.B. schon bei 0,5 Mol-% ThO_2 die Fluoritreflexe zu erkennen waren.

Tabelle 17: Orthorhombische Gitterparameter und auftretende Phasen im System $\text{NpO}_2\text{-UO}_{2+x}$ zwischen 0 und 10 Mol-% NpO_2 (bei 850°C , 1100°C , 1400°C und 1550°C ; Reaktionszeiten von 480 h, 100 h, 2 h und 45 min bei 1 Atm O_2)

Mol-% NpO_2	Temp. [$^\circ\text{C}$]	Orthorhombische Gitterparameter					im Röntgenogramm erscheinende Phasen
		a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	V_{Mol} [\AA^3]	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/Z}$ [\AA]	
0	850	6,779	3,970	4,152	111,55	3,821	0
1	850	6,757	3,974	4,150	111,45	3,820	0
4	850	6,766	3,973	4,149	111,54	3,820	0
10	850	6,765	3,972	4,148	111,45	3,820	0 + F
0	1100	6,751	3,959	4,146	110,83	3,812	0
0,5	1100	6,760	3,956	4,143	110,80	3,812	0
1	1100	6,751	3,952	4,146	110,64	3,810	0
4	1100	6,758	3,954	4,151	110,90	3,813	0 + F
0	1400	6,746	3,963	4,146	110,84	3,812	0
0,5	1400	6,736	3,968	4,150	110,89	3,813	0
1	1400	6,736	3,958	4,150	110,64	3,810	0
2	1400	6,742	3,962	4,149	110,82	3,812	0
0	1550	6,735	3,965	4,159	111,05	3,815	0
0,5	1550	6,739	3,970	4,138	110,72	3,811	0
2	1550	6,744	3,966	4,154	111,11	3,816	0 + F

0 = orthorhombisches $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$; F = Fluorittyp

(die Gitterkonstanten beziehen sich auf die orthorhombische Phase)

Bei den metallografischen Untersuchungen zeigte sich jedoch, daß sich bei der Probe mit 3 Mol-% NpO_2 (1400°C) ein gewisser Anteil des NpO_2 in U_3O_8 gelöst haben mußte. Aus Tabelle 17 geht hervor, daß für die 1400°C -Probe mit 2 Mol-% NpO_2 auf den Goniometeraufnahmen nur die orthorhombische Phase gefunden wurde, demnach kann die Löslichkeit von NpO_2 in $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ etwa 2 Mol-% betragen. Für die anderen Temperaturen wurden die in Tabelle 18 aufgeführten Werte aus Analogien mit dem

System $\text{UO}_2\text{-U}_3\text{O}_8\text{-PuO}_2$ (19) und den in den Goniometeraufnahmen erscheinenden Phasen kalkuliert.

Der Vergleich von Np mit Pu sollte möglich sein, wenn man die geringen Unterschiede in den Ionenradien von $r(\text{Np}^{4+}) = 0,92 \text{ \AA}$, $r(\text{Pu}^{4+}) = 0,90 \text{ \AA}$ (45) betrachtet.

In Tabelle 18 sind die geschätzten Löslichkeiten von NpO_2 (3,5 Mol-% NpO_2 für 1100°C) in $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ aufgeführt, die mit steigender Temperatur geringer werden (1,5 Mol-% NpO_2 für 1550°C).

Tabelle 18: Geschätzte Löslichkeit von NpO_2 in $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ bei verschiedenen Temperaturen und 1 Atm O_2

Temperatur [$^\circ\text{C}$]	1100	1250	1400	1550
Mol-% NpO_2	3,5	3	2	1,5

2.3.3. Das Phasendiagramm des quasibinären Systems $\text{NpO}_2\text{-UO}_{2+x}$

Mit den Ergebnissen der Kapitel 2.3.1. und 2.3.2. ist es möglich, das Phasendiagramm des quasibinären Systems aufzustellen (Abb. 35). An den relativ schmalen Einphasenbereich $(\text{Np,U})_3\text{O}_8$ auf der uranreichen Seite schließt sich ein Zweiphasenbereich aus orthorhombischer- und Fluoritphase an; auch dieser Phasenbereich verengt sich mit anwachsender Temperatur. Daran schließt sich endlich die Fluoritphase an, die sich bis zum reinen NpO_2 erstreckt.

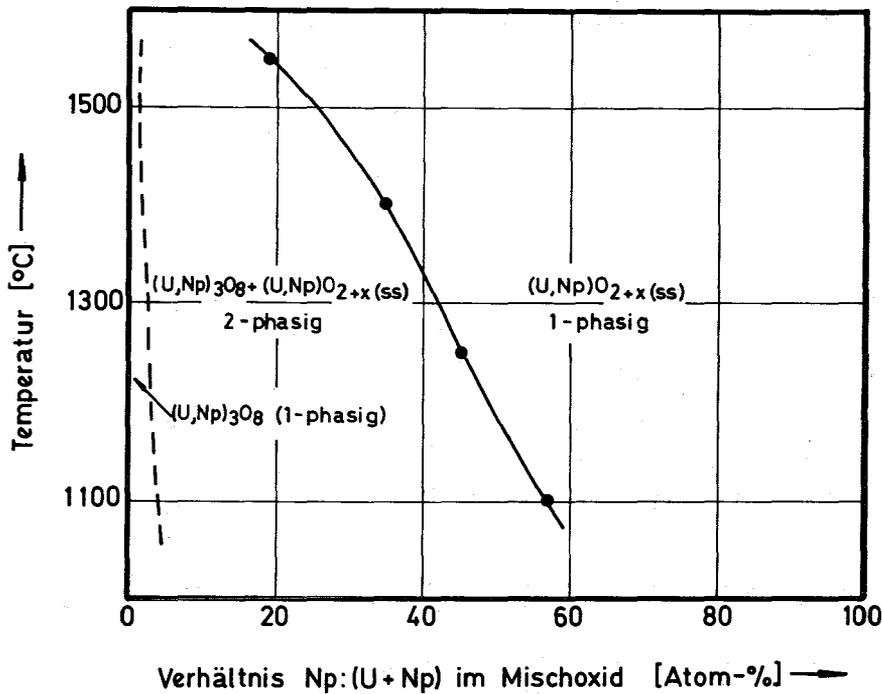


Abbildung 35: Phasendiagramm des quasibinären Systems $\text{NpO}_2\text{-UO}_{2+x}$ (1 Atm O_2)

2.3.4. Abhängigkeit des Sauerstoff/Metall-Verhältnisses vom Sauerstoffpartialdruck

Für drei $(\text{Np,U})\text{O}_{2+x}$ Mischkristalle wurde eine Abhängigkeit des Sauerstoff/Metall-Verhältnisses vom Sauerstoffpartialdruck, der Temperatur und der Zusammensetzung untersucht.

Abbildung 36 zeigt die Ergebnisse.

Die Präparate wurden auf genau dieselbe Weise hergestellt und auf der Thermomikrowaage genauso behandelt, wie die entsprechenden Proben im $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$ System. Es zeigt sich, daß bei vorgegebenen Sauerstoff/Metall- und Uran/Neptunium-Verhältnissen der Sauerstoffpartialdruck mit der Temperatur stark ansteigt. Er ist bei gleichem Sauerstoff/Metall-Verhältnis und gleicher Temperatur umso höher, je mehr Neptunium im Mischkristall $(\text{Np,U})\text{O}_{2+x}$ enthalten ist.

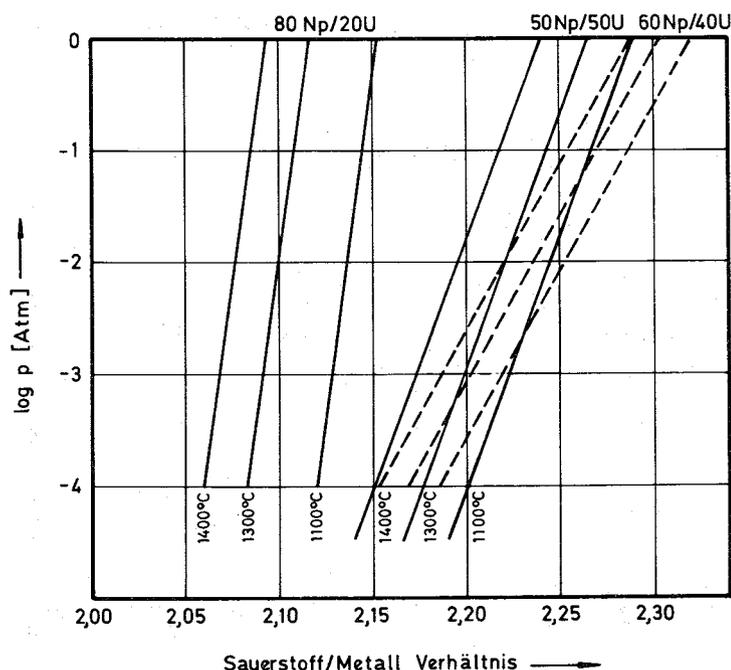


Abbildung 36: Abhängigkeit des Sauerstoff/Metall-Verhältnisses vom Sauerstoffpartialdruck, der Temperatur und der Zusammensetzung

Für das Präparat mit 80 Mol-% NpO_2 (1400°C) steigt das Sauerstoff/Metall-Verhältnis von 2,06 bei 100 ppm O_2 auf 2,09 bei 1 Atm O_2 ; das entspricht einer Uranwertigkeit von $\bar{W} = 4,9$. Für das Präparat mit 50 Mol-% NpO_2 (1400°C), in dem das Sauerstoff/Metall-Verhältnis unter den gleichen Bedingungen von 2,15 auf 2,23 steigt, entspricht die Wertigkeit des Urans ebenfalls $\bar{W} = 4,9$. Das zeigt, daß Uran sich in Gegenwart von Neptunium genau wie in Gegenwart von Thorium verhält; dies haben auch bereits Roberts et al. (42) gefunden, das heißt Neptunium wird nicht über die Np(IV)-Stufe oxydiert. Damit könnten die verwendeten Präparate für 1400°C als $(\text{Np}_{0,8}\text{U}_{0,2})\text{O}_{2,09}$, $(\text{Np}_{0,6}\text{U}_{0,4})\text{O}_{2,19}$ und $(\text{Np}_{0,5}\text{U}_{0,5})\text{O}_{2,23}$ formuliert werden.

2.3.5. Metallografische Untersuchungen

Da Metallografien eine Möglichkeit sowohl für Phasenzuordnungen bieten, als auch, wie gezeigt, bei Löslichkeitsuntersuchungen weiterhelfen, werden hier einige Aufnahmen wiedergegeben, die exemplarisch für die

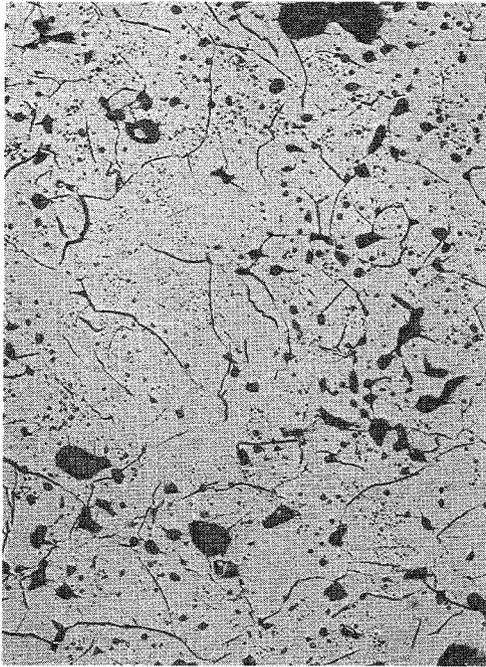
verschiedenen Phasenbereiche sind.

- Abbildung 37 zeigt die Mikrostrukturen des M_3O_8 -Einphasenbereichs:
- a) die ungeätzte Probe des β - U_3O_8 mit größeren Poren und Rissen.
 - b) dieselbe Probe nach der Ätzung, in stärkerer Vergrößerung. Die β - U_3O_8 -Matrix zeigt Körner von 10-20 μ Durchmesser, sowie Risse und Poren.
 - c) die polierte Probe des M_3O_8 mit 3 Mol-% NpO_2 ; sie zeigt kleine weiße Punkte, welche sehr wahrscheinlich neptuniumreiche Bereiche darstellen.
 - d) nach dem Ätzen zeigt die M_3O_8 -Matrix ($M = U+Np$) große Poren, die als schwarze Flecke in der Fotografie auftreten, sowie Risse und Körner.

Abbildung 38 bringt nochmals die Mikrostruktur von c) geätzt, sowie die Autoradiografie desselben Präparats. Sie zeigt, daß die Probe eine homogene feste Lösung ist.

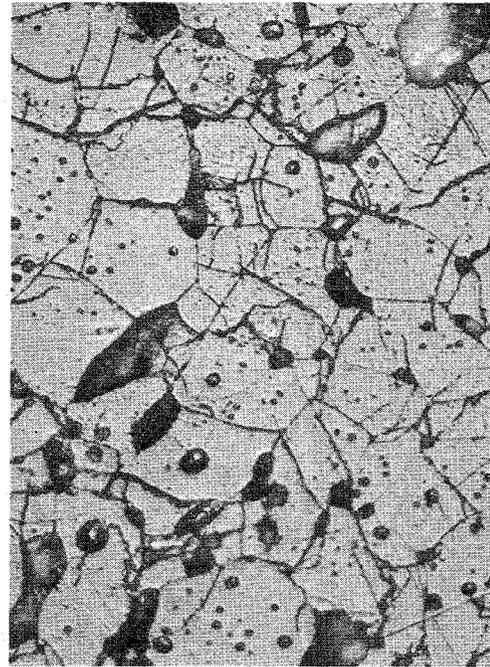
- Abbildung 39 bringt die Mikrostrukturen des $M_3O_8 + (Np,U)O_{2+x}$ -Zwei-phasesbereichs.
- a) zeigt die ungeätzte Probe mit vielen Poren und Einschlüssen.
 - b) dieselbe, jetzt geätzte Probe in einer stärkeren Vergrößerung. Dabei werden die Poren, Körner (2-10 μ Größe) und Einschlüsse (weiß) von NpO_2 oder NpO_2 -reichen Bereichen sichtbar. Die Einschlüsse deuten darauf hin, daß diese Probe nicht vollkommen homogen ist.

- Abbildung 40 stellt den $(Np,U)O_{2+x}$ -Fluoritphasenbereich mit 50 Mol-% NpO_2 dar.
- a) die polierte Probe zeigt viele Poren.
 - b+c) dieselbe Probe, nach der Ätzung, in verschiedenen Vergrößerungen, sie zeigt Körner (5-20 μ Größe) und Poren.



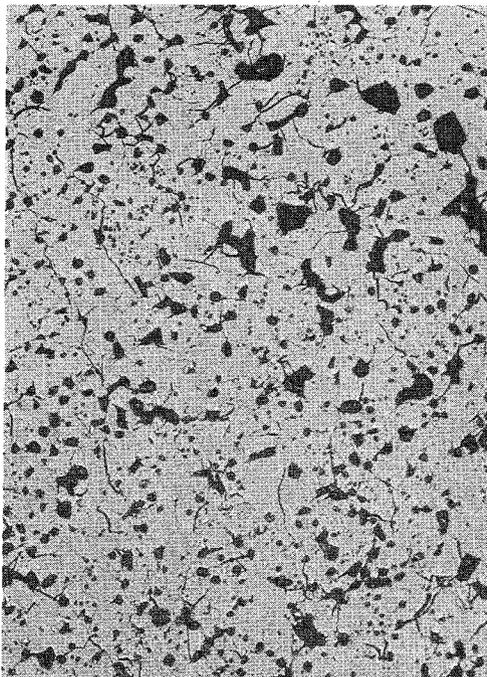
a)

$\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ ungeätzt x 200



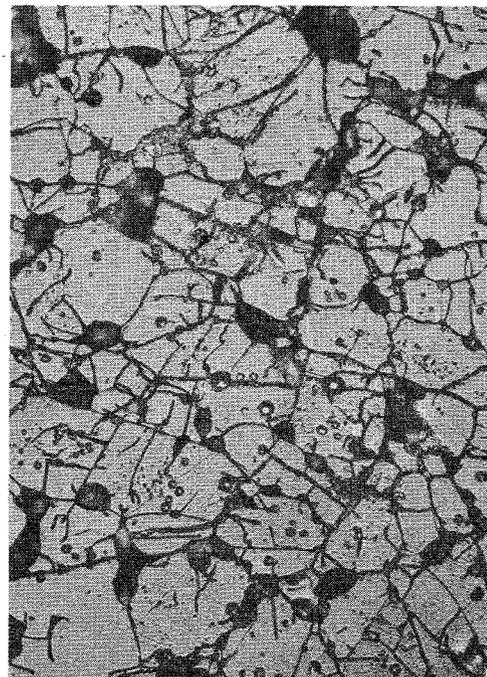
b)

$\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ geätzt x 500



c)

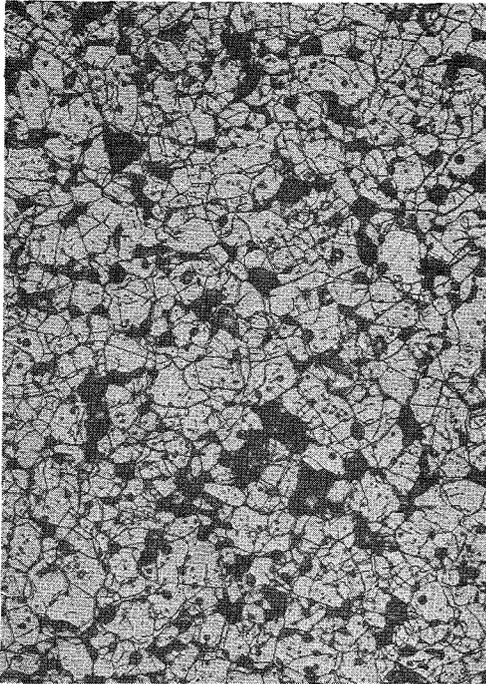
M_3O_8 -Phase (3 Mol-% NpO_2)
ungeätzt x 200



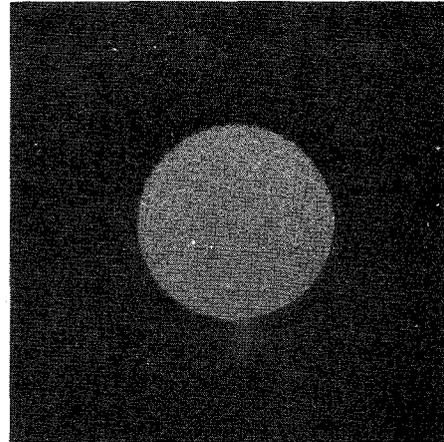
d)

M_3O_8 -Phase (3 Mol-% NpO_2)
geätzt x 500

Abbildung 37: Mikrostrukturen des M_3O_8 -Phasenbereichs

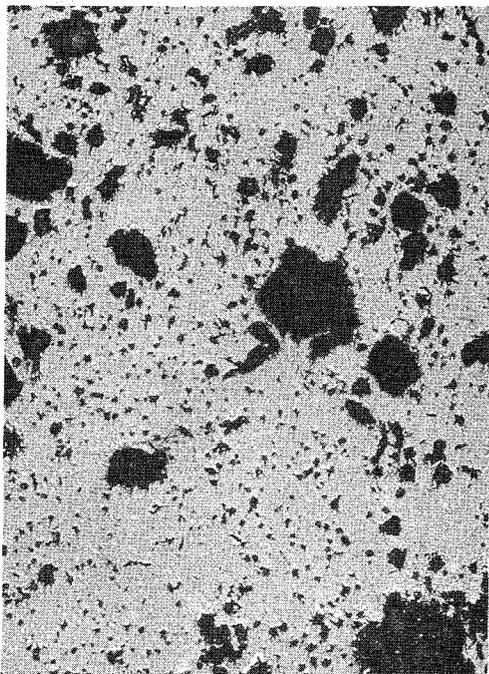


M_3O_8 -Phase (3 Mol-% NpO_2)
geätzt x 200

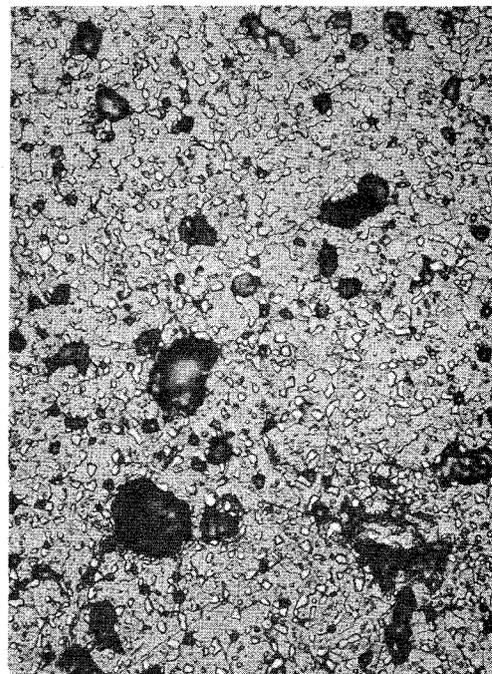


M_3O_8 -Phase (3 Mol-% NpO_2)
geätzt x 5

Abbildung 38: Mikrostruktur und Autoradiografie des M_3O_8 -Bereichs



M_3O_8 -Phase (10 Mol-% NpO_2)
ungeätzt x 200



M_3O_8 -Phase (10 Mol-% NpO_2)
geätzt x 500

Abbildung 39: Mikrostrukturen des $M_3O_8 + (Np,U)O_{2+x}$ ss -Zweiphasenbereichs

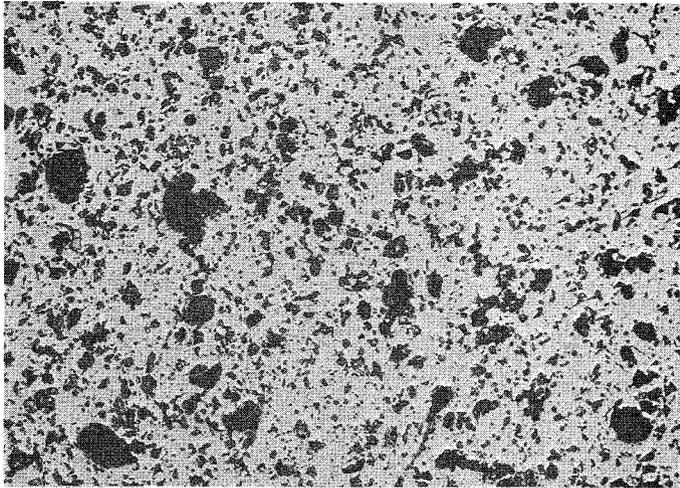
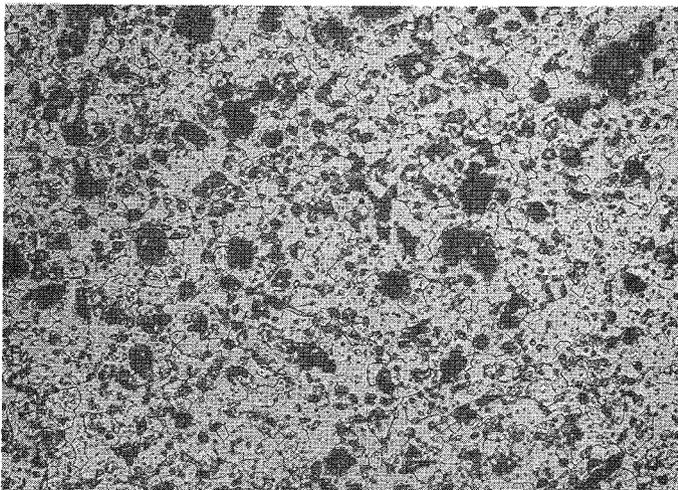


Abbildung 40:

$(\text{Np,U})\text{O}_{2+x}$ -Fluoritphasen-
bereich

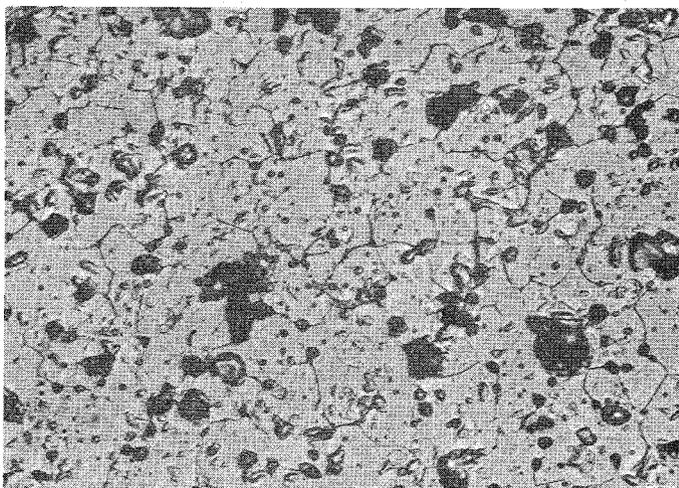
a)

50 Mol-% NpO_2
ungeätzt x 200



b)

50 Mol-% NpO_2
geätzt x 200



c)

50 Mol-% NpO_2
geätzt x 500

3. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN

3.1. Allgemeine Versuchsdurchführung

3.1.1. Darstellung der Ausgangslösungen

Zur Herstellung der 0,1M Th^{4+} - bzw. UO_2^{++} -Lösungen wurden die genau gewogenen Mengen von Thoriumnitrat und U_3O_8 in halbkonzentrierter HNO_3 gelöst und mit karbonatfreiem Wasser aufgefüllt. Cer wurde als fertige 0,1N Ce^{4+} -Sulfatlösung (Titerlösung) verwendet. Beim Neptunium wurde durch Auflösen von NpO_2 in konzentrierter HClO_4 eine Np^{6+} -Lösung erhalten, die in dieser Form beständig ist. Um eine quantitative Fällung des Neptuniums als Np^{4+} -Hydroxid zu erhalten, mußte jede Probe unmittelbar vor dem Ausfällen der Mischhydroxide mit Wasserstoff/Platinmohr reduziert werden. Die blaue Farbe des Np^{3+} erschien nach etwa 2 Stunden. Danach wurde einige Minuten lang Luft durch die Lösung geleitet, bis Oxydation zum grünen Np^{4+} erfolgte. Die Mischhydroxide wurden jeweils sofort nach Herstellung der Np^{4+} -Lösungen gefällt.

3.1.2. Darstellung der Mischoxidpräparate

Die den gewünschten Mischoxidpräparaten entsprechenden Mengen 0,1M Thorium- (bzw. Cersulfat) und Uranyl-nitratlösungen wurden gut vermischt und durch Eingießen in kochendes 25 %iges karbonatfreies NH_4OH als Hydroxide gefällt. Das Eingießen in kochendes Ammoniak soll eine gemeinsame Fällung des Thoriums (bzw. Cers) und Urans gewährleisten. Der Niederschlag wurde an der Luft zum Oxid vorgeglüht und im Achatmörser feinst pulverisiert.

In der Regel wurden 10 ml Nitratlösungen gefällt, was einer Menge von 230-240 mg (für Ce/U-präparate 140-230 mg) Mischoxid entspricht.

Bei den Versuchen mit Neptunium wurden etwa 10-15 mg Mischoxid gefällt, im Spiegelbrenner vorgeglüht und im Achatmörser feinst pulverisiert.

Alle Arbeiten mit Neptunium mußten in sogenannten Glove-Boxen ausgeführt werden, um eine radioaktive Kontamination des Arbeitsplatzes

und physiologische Schäden durch Inkorporation der Radionuklide zu vermeiden. Für die Untersuchungen standen zwei Glove-Boxen zur Verfügung, die über eine Schleuse zu einer Arbeitseinheit verbunden waren.

Ein Teil der jeweiligen Proben wurde dann im Platintiegel bei den entsprechenden Temperaturen (1100°C , 1250°C , 1400°C , $1550^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$) in einem Silitrohrföfen geglüht. Die Reaktionszeit lag zwischen 40 min (1550°C) und 72 Stunden. Einige $\text{NpO}_2\text{-UO}_{2+x}$ -Proben wurden bei 850°C 20 Tage geglüht. Durch schnelles Herausziehen der Proben aus der heißen Reaktionszone wurden diese abgeschreckt, im Achatmörser nochmals feinst pulverisiert und röntgenografisch untersucht.

3.2. Chemische Analysen

Alle Ausgangslösungen zur Herstellung der Mischoxidpräparate wurden vorher genau analysiert.

Dabei wurden Uran und Cer oxidimetrisch, Thorium colorimetrisch und Neptunium potentialkontrolliert coulometrisch bestimmt. Bei einigen Mischoxiden des Systems $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$ wurde das Metallverhältnis durch Röntgenfluoreszenz bestimmt. Die Analysen wurden von der analytischen Gruppe des Instituts für Radiochemie durchgeführt. Die Analyseergebnisse lagen innerhalb einer Fehlergrenze von $< \pm 3\%$.

3.3. Thermogravimetrische Analysen

Auf der Mettler-Thermomikrowaage Nr. 10 wurden verschiedene Mischoxidpräparate $(\text{Th,U})\text{O}_{2+x}$ und $(\text{Np,U})\text{O}_{2+x}$ unter oxidierenden Bedingungen (verschiedene Sauerstoffpartialdrücke) untersucht und aus der Gewichtszunahme das Sauerstoff/Metall-Verhältnis errechnet. Einige Mischkristalle $(\text{Th,U})\text{O}_{2+x}$ wurden unter reduzierenden Bedingungen untersucht und aus der Gewichtsabnahme die mittleren Wertigkeiten bestimmt.

3.4. Röntgenografische Untersuchungen

Zur Aufklärung der Phasenverhältnisse in quasibinären Oxidsystemen erwies sich die röntgenografische Untersuchung als wichtigste Methode. Für die Aufnahmen wurden die Präparate in Glaskapillaren von 0,3 mm Durchmesser und 0,01 mm Wandstärke eingeschmolzen. Die Debye-Scherrer Aufnahmen wurden mit Ni-gefilterter Cu-K_α -Strahlung in einer Röntgenkamera von 114,6 mm Durchmesser nach der Methode von Straumanis (46) erhalten. Die Belichtungszeit des verwendeten Röntgenfilms Agfa-Texo-SH betrug durchschnittlich 1,5 Stunden. Zum Nachweis der M_4O_9 Überstrukturlinien wurden bei 1250°C Aufnahmen mit einer Unicam-Hochtemperaturkamera mit einem Durchmesser von 190 mm gemacht. Die Belichtungszeit des Röntgenfilms betrug dabei etwa 4 Stunden.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten (Fehlergrenze $\pm 0,001-0,003 \text{ \AA}$) wurde die Extrapolationsmethode von Nelson-Riley (47) herangezogen und mit dem Rechenprogramm RØST (Programm zur Auswertung von Röntgenspektren für kubische Substanzen) des Kernforschungszentrums Karlsruhe berechnet.

Goniometeraufnahmen erwiesen sich als besonders geeignet für die Untersuchung der Phasenverhältnisse in Bereichen mit orthorhombischer Struktur (U_3O_8).

Die Fehlergrenzen der hierbei ermittelten Gitterparameter betragen $\pm 0,005-0,010 \text{ \AA}$.

3.5. Ausgangssubstanzen

U_3O_8 (Fa. Merck) besaß einen Reinheitsgrad von 99,9 %; $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ war als p.a. Substanz (Fa. Merck) erhältlich, Cer war als fertige $0,1\text{N Ce}^{4+}$ -Sulfatlösung (Titersubstanz der Fa. Merck) erhältlich. NpO_2 stammte von der USAEC, Oak Ridge mit einer Reinheit von 99,29 % (Verunreinigungen: 0,12 % Pu, 0,10 % U, 0,02 % Th).

Für Oxydationsreaktionen wurde reinster im Handel erhältlicher Sauerstoff, für Reduktionsreaktionen reinster Wasserstoff bzw. ein CO/CO_2 - (10:1) Gemisch und als Spül- oder Inertgas reinstes Argon verwendet.

3.6. Eichsubstanzen

Als Eichsubstanzen für die Goniometeraufnahmen wurden CaF_2 und NaCl (ultrarein, Fa. Merck) verwendet.

Genaue Winkellagen des CaF_2 und NaCl zwischen $2\vartheta = 20-50^\circ$

	h k l	ϑ	2ϑ	Differenz der Glanzwinkel 2ϑ
CaF_2	1 1 1	14,148 ₅	28,297	18,756
	2 2 0	23,526 ₅	47,053	
NaCl	2 0 0	15,867	31,734	13,759
	2 2 0	22,746 ₅	45,493	

3.7. IR-Spektren

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Beckman Infrarotspektrometer im Wellenzahlbereich zwischen $\bar{\nu} = 4000$ und 250 cm^{-1} . Dabei wurde ungefähr 1 mg der entsprechenden Substanz homogen mit RbJ gemischt und anschließend ein Preßling hergestellt, der zur Aufnahme des Spektrums diente.

3.8. Metallografische Untersuchungen

3.8.1. Herstellung der Proben

Sie wurden nach den bei der Darstellung der Mischoxidpräparate beschriebenen Methoden hergestellt, nämlich aus den Lösungen ihrer Salze als Hydroxid gefällt und zum Oxid verglüht, dann gepreßt und bei 1600°C in einem Stickstoff-Wasserstoff(8 %)-Gasgemisch reduziert und homogenisiert. Die erhaltenen Tabletten hatten einen Durchmesser $\varnothing = 6 \text{ mm}$ und eine Dicke $d = 1-1,5 \text{ mm}$, das durchschnittliche Gewicht lag zwischen 500-600 mg. Die Dichte betrug zwischen 92-95 % der theoretischen Dichte, bei der Probe mit 40 Mol-% ThO_2 lag der Wert bei $\sim 78 \%$ der theoretischen Dichte.

3.8.2. Oxydation der Proben

Die Tabletten wurden bei 800°C bzw. 1200°C auf der Thermowaage oder im Ofen auf die gewünschte Oxidationsstufe gebracht; das erfolgte mit reinem Sauerstoff oder einem Argon-Sauerstoffgemisch (10000 ppm O_2) oder mit den im Schweißargon enthaltenen Sauerstoffspuren. Dann wurden die Tabletten abgekühlt und bei entsprechenden Temperaturen (z.B. 600°C) unter reinstem Argon einige Zeit (Stunden bis Tage) homogenisiert. Durch schnelles Herausziehen aus dem Ofen wurden die Proben abgeschreckt. Sie wurden dann in der Mitte auseinandergebrochen; eine Hälfte wurde für das Anfertigen eines Schliffbildes, die andere Hälfte für die Sauerstoffbestimmung gebraucht, während ein kleiner Bruchteil für Debye-Scherrer-Aufnahmen verwendet wurde.

3.8.3. Anfertigen der Schliffbilder

Für die Herstellung der Schliffbilder wurden die Proben nach dem Auseinanderbrechen in Araldit eingegossen, dann mit 600-er Schmirgelpapier vorgeschliffen und mit 6, 3,1 und $0,25 \mu$ Diamantpaste auf Tuch poliert. Nach jedem Schleif- oder Poliervorgang wurden die Proben mit Ultraschall in CCl_4 gewaschen. Die Mikrostruktur wurde durch Ätzung freigelegt. Als Ätzmittel diente verdünnte Salpetersäure bei 60°C - 70°C in verschiedenen Konzentrationen (meist jedoch 30 %-ig) entsprechend den Thorium- und Sauerstoff- bzw. Neptunium- und Sauerstoffgehalten der Proben.

Die Vergrößerungen wurden auf dem Leitz M M 5 Reflexionsmikroskop angefertigt.

4. ZUSAMMENFASSUNG

4.1. Die Phasengleichgewichte der Systeme MO_2-UO_{2+x} ($M = Th, Ce, Np$) wurden im Temperaturbereich von $1100^\circ C$ bis $1550^\circ C$ bei 1 Atm O_2 unter Verwendung analytischer, röntgenografischer, metallografischer, spektroskopischer und magnetochemischer Untersuchungsmethoden bearbeitet. Dabei wurden folgende Bereiche gefunden:

Im System ThO_2-UO_{2+x} : zwei Einphasengebiete ($\beta-U_3O_8$ und kubische Fluoritphase) und ein Zweiphasengebiet.

Im System CeO_2-UO_{2+x} : zwei Einphasengebiete ($\beta-U_3O_8$ und kubische Fluoritphase) und ein Zweiphasengebiet.

Im System NpO_2-UO_{2+x} : zwei Einphasengebiete (M_3O_8 ($M = U+Np$) und kubische Fluoritphase) und ein Zweiphasengebiet; in diesem System wurde metallografisch eine Löslichkeit von NpO_2 in $\beta-U_3O_8$ festgestellt.

Daraus wird deutlich, daß in den Systemen von ThO_2 , CeO_2 und NpO_2 mit UO_{2+x} keine größeren Unterschiede auftreten. Die quantitativen Unterschiede liegen in unterschiedlichen Breiten der Fluoritphasen (Tabelle 19) und in der Existenz von $(Np,U)_3O_8$. Man erkennt deutlich, daß in allen Systemen die Breite der Fluoritphase mit steigender Temperatur zunimmt.

Tabelle 19: Vergleich der Fluoritphasengrenzen in den Systemen ThO_2-UO_{2+x} , CeO_2-UO_{2+x} und NpO_2-UO_{2+x} (1 Atm O_2)

Temperatur [$^\circ C$]	Breite der Fluoritphase [Mol-%]		
	ThO_2	CeO_2	NpO_2
1100	45 - 100	56 - 100	65 - 100
1250	43 - 100	43 - 100	45 - 100
1400	40 - 100	32 - 100	35 - 100
1550	36 - 100	26 - 100	19 - 100

- 4.2. Die Phasendiagramme der quasibinären Systeme $\text{MO}_2\text{-UO}_{2+x}$ wurden für den Temperaturbereich von 1100°C bis 1550°C aufgestellt.
- 4.3. Das Phasendiagramm des ternären Systems Th-U-O wurde für den Bereich $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$ aufgestellt. Aus diesem ist die große Existenzbreite der Fluoritphase zu erkennen.
- 4.4. Für die Systeme $\text{ThO}_2\text{-UO}_{2+x}$ und $\text{CeO}_2\text{-UO}_{2+x}$ wurden Infrarotspektren der verschiedenen Phasengebiete aufgenommen, sie bestätigen die sehr große Ähnlichkeit beider Systeme. In den Uranmischoxiden konnte keine UO_2^{++} -Gruppierung nachgewiesen werden.
- 4.5. Der Ersatz des vierwertigen Urans im kubischen U_4O_9 durch Thorium führte zu einer neuen $(\text{Th}_n\text{U}_{1-n})_4\text{O}_9$ -Phase mit Überstruktur vom U_4O_9 -Typ ($0 \leq n \leq 0,5$). Bei höheren Temperaturen geht diese Ordnungsphase in die Fluoritphase $(\text{Th}_n\text{U}_{1-n})\text{O}_{2,25}$ über.
- 4.6. Das magnetische Moment von U(V) in $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_{2,25}$ kommt mit $\mu_{\text{eff}} = 1,665 \mu_B$ dem spin-only-Wert für ein f^1 -System von $\mu_{\text{eff}} = 1,736 \mu_B$ sehr nahe.

5. LITERATUR

1. C. Keller
Kernforschungszentrum Karlsruhe
Bericht KFK-225, 76 (1964)
2. C. Keller, H. Engerer
Diss. H. Engerer, TH Karlsruhe (1967)
3. C. Keller, L. Leitner
Diss. L. Leitner, TH Karlsruhe (1967)
4. W. Trzebiatowski, P.W. Selwood
J.Am.Chem.Soc. 72, 4504 (1950)
5. E. Slowinski, N. Elliot
Acta Cryst., 5, 768-770 (1952)
6. W.A. Lambertson, M.H. Mueller,
F.H. Gunzel
J.Am.Ceram.Soc. 36, 397-399 (1953)
7. R.M. Powers, H. Shapiro
cit. C. Keller
SCNC-301 (1959)
Kernforschungszentrum Karlsruhe
Bericht KFK-225, 86 (1964)
8. J.H. Handwerk
cit. C. Keller
TID-7546, 526 (1957)
Kernforschungszentrum Karlsruhe
Bericht KFK-225, 86 (1964)
9. J.A. Christensen
Hanford-Report HW-76559 (1963)
10. I. Cohen, R.M. Berman
J.Nucl.Mat. 18, 77107 (1966)
11. F. Hund, G. Niessen
Z.Elektrochem. 56, 972 (1952)
12. H.A. Friedman, R.E. Thoma
US-AEC Report ORNL-3417 (1963)
13. J.H. Handwerk, L.L. Albernathy,
R.A. Bach
Am.Ceram.Soc.Bull. 36, 99-100 (1957)
14. J.H. Handwerk, C.L. Hoenig,
R.C. Lied
US-AEC Report ANL-5678 (1957)
15. J.S. Anderson, D.N. Edgington,
L.E.J. Roberts, E. Wait
J.Chem.Soc. 3324 (1954)
16. F. Grönvold
J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 357 (1955)

17. H.R. Hoekstra, S. Siegel,
L.H. Fuchs, J.J. Katz J.Phys.Chem. 59, 136 (1955)
18. F. Weigel, H. Haug Diss. H. Haug, Universität München
(1963)
19. U. Benedict, C. Sari EUR-AEC Report EUR 4136 e (1970)
20. N.H. Brett, A.C. Fox J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 1191 (1966)
21. W.H. Zachariasen Chapter 18 of "The Actinide Elements"
Nat.Nucl.Energy Ser., Div. IV, 14 A,
(1954)
22. W.B. Wilson BMI-1318 (1959)
cit. C. Keller Kernforschungszentrum Karlsruhe
Bericht KFK-225, 89 (1964)
23. E.D. Lynch US-AEC Report ANL-6849
24. T.L. Markin, A.J. Walter,
R.J. Bones UKAEA Report AERE-R 4608 (1954)
25. E.D. Lynch, J.H. Handwerk,
C.L. Hoenig J.Am.Ceram.Soc. 43, 520 (1960)
26. L.O. Gilpatrick, H.H. Stone,
C.H. Secoy US-AEC Report ORNL-3417, 134-139
(1963)
27. B.E. Schaner J.Nucl.Mat. 2, 110-120 (1960)
28. V.V. Rachev, L.M. Kovba,
E.A. Ippolotova, L.A. Abramova Izv.Akad.Nauk SSSR, Neorg.Mater. 4, (3),
475-476 (1968)
Inorg.Mat. 4, 408 (1968) engl. Übersetzung
29. J.K. Albermann, J.S. Anderson J.Chem.Soc. 303 (1949)
30. H. Hering, P. Perio Bull.Soc.Chim.Fr. 19, 351 (1952)
31. B. Belbeoch, C. Piekarski,
P. Perio Acta Cryst., 14, 837 (1961)

32. L.E.J. Roberts, A.J. Walter J.Inorg.Nucl.Chem. 22, 221 (1961)
33. R. Braun, S. Kemmler-Sack, W. Rüdorff Z.Naturforsch. 25b, 424 (1970)
34. C. Sari, U. Benedict, H. Blank J.Nucl.Mat. 35, 267-277 (1970)
35. A. Magneli, L. Kihlborg Acta Chem.Scand. 5, 578 (1951)
36. W. Rüdorff, G. Valet Z.anorg.allg.Chem. 271, 257 (1953)
37. G. Brauer, R. Tiessler Z.anorg.allg.Chem. 271, 273 (1953)
38. F. Hund, R. Wagner, U. Peetz Z.Elektrochem. 56, 61 (1952)
39. T.L. Markin, R.S. Street, E.C. Crouch J.Inorg.Nucl.Chem. 32, 59 (1970)
40. T.L. Markin, E.C. Crouch J.Inorg.Nucl.Chem. 32, 77 (1970)
41. K. Nakamoto "Infrared spectra of inorganic and coordination compounds" Wiley, N.Y. (1963)
42. L.E.J. Roberts, L.E. Russel, A.G. Adwick, A.J. Walter, M.H. Rand Proc. 2nd U.N.Int.Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1958, 28, 215-222 (1959)
43. J.J. Katz, D.M. Gruen J.Am.Chem.Soc. 71, 2106 (1949)
44. D.A. Collins, G.M. Phillips J.Inorg.Nucl.Chem. 6, 67 (1958)
45. G.T. Seaborg Chapter 17 of "The Actinide Elements" Nat.Nucl.Energy Ser., Div. IV, 14 A, (1954)
46. M. Straumanis, A. Ievins "Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode", Springer Berlin (1940)
47. J.B. Nelson, D.P. Riley Proc.Phys.Soc. 57, 160 (1945)