

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

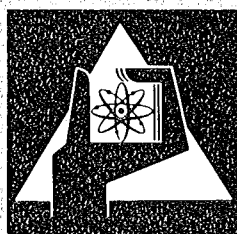
März 1974

KFK 1953

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

**Reaktionen von Spaltprodukten in Carbid- und Nitrid-Brennstoff
auf Grund von Simulationsuntersuchungen**

E. Smailos



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 1953

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Schneller Brüter

Reaktionen von Spaltprodukten in
Carbid- und Nitrid-Brennstoff auf
Grund von Simulationsuntersuchungen^(*)

von

E. Smailos

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

(*) Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität
Karlsruhe genehmigte Dissertation

Kurzfassung

Es wurden experimentelle Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von wichtigen festen Spaltprodukten in Nitrid- und Carbid-Brennstoff durchgeführt.

Im Nitrid-Brennstoff zeigen die Untersuchungen in den quasi-binären Mononitrid-Systemen UN-ZrN, UN-YN, UN-LaN, UN-CeN, UN-PrN und UN-NdN, daß UN mit ZrN und den Nitriden der Seltenen Erdmetalle bei hohen Temperaturen (1800 - 2000 °C) vollkommen mischbar ist. Aufgrund dieser Ergebnisse und thermodynamischer Stabilitätsdaten werden Aussagen über Spaltproduktreaktionen im Mischnitrid (U,Pu)N bei hohem Abbrand gemacht. Die Auswirkungen des Reaktionsverhaltens der Spaltprodukte auf das Stickstoffpotential in (U,Pu)N werden abgeschätzt.

Im Carbid-Brennstoff wurden die Wechselwirkungen zwischen unter- und überstöchiometrischem Urancarbid ($C/U < 1$ bzw. $C/U > 1$) und gleichzeitig mehreren Spaltprodukten (Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Sr) bei simuliertem hohem Abbrand (10, 20, 30 %) untersucht.

In unterstöchiometrischem Urancarbid konnten bei allen simulierten Abbränden die Phasen (U, Zr, Mo, S.E.)⁺C, $UMoC_2$, $U_2(Ru,Rh)C_2$, $(U,S.E.)_{x_1}(Ru,Rh)_{y_1}$ und $(U,S.E.)_{x_2}(Ru,Rh,Pd)_{y_2}$ nachgewiesen werden.

In überstöchiometrischem Urancarbid traten bei allen simulierten Abbränden die Phasen (U,Zr,Mo,S.E.)C, $UMoC_2$, $U_2(Ru,Rh)C_2$, $(U,Zr)Pd_3$, $S.E.C_{1,5-2,0}$ und U_2C_3 auf.

Wie beim Nitrid-Brennstoff werden auch für den Carbid-Brennstoff Aussagen über die zu erwartenden Spaltproduktreaktionen im Mischcarbid (U,Pu)C bei hohem Abbrand gemacht. Die Auswirkungen des Reaktionsverhaltens der Spaltprodukte auf das Kohlenstoffpotential in (U,Pu)C werden abgeschätzt.

⁺ S.E. = Seltene Erdmetalle

Reaction behaviour of fission products in carbide and nitride fuel based on simulated fuel compositions

Abstract

The reaction behaviour of the important solid fission products was experimentally investigated in nitride and carbide fuels. In the nitride fuel, the quasibinary mononitride systems UN-ZrN, UN-YN, UN-LaN, UN-CeN, UN-PrN and UN-NdN show that UN exhibits complete solid solubility at high temperatures (1800 - 2000°C) with ZrN and rare earth metal nitrides. Based on these results and thermodynamic stability data, fission product reactions in mixed nitride fuel (U,Pu)N at high burn up are deduced. The consequences of the reaction behaviour of the fission products on the nitrogen chemical potential in (U,Pu)N are estimated.

In the carbide fuel the reactions between hypostoichiometric ($C/U < 1$) and hyperstoichiometric ($C/U > 1$) fuel and various fission products (Zr,Mo,Ru,Rh,Pd,Y,La,Ce,Pr,Nd,Sm,Sr) were investigated. The simulated burn up was 10, 20 and 30 o/o. In hypostoichiometric fuel, the following phases were identified: $(U,Zr,Mo,S.E.^+)C$, $UMoC_2$, $U_2(Ru,Rh)C_2$, $(U,S.E.)_{x_1}(Ru,Rh)_{y_1}$ and $(U,S.E.)_{x_2}(Ru,Rh,Pd)_{y_2}$. In hyperstoichiometric fuel the phases identified were: $(U,Zr,Mo,S.E.)C$, $UMoC_2$, $U_2(Ru,Rh)C_2$, $(U,Zr)Pd_3$, $S.E.C_{1,5-2,0}$ and U_2C_3 . The likely fission product reactions in mixed carbide fuel (U,Pu)C at high burn up are deduced on a basis similar to that in the nitride fuel. The consequences of the reaction behaviour of the fission products on the carbon chemical potential in (U,Pu)C are estimated.

+) S.E. = rare earth metals

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. <u>Zum Verhalten der Spaltprodukte in einem Nitrid- brennstoff</u>	4
2.1 Literaturübersicht	4
2.1.1 Phasendiagramme	4
2.1.1.1 Binäre Nitridsysteme	4
2.1.1.2 Ternäre Nitridsysteme	9
2.1.2 Bestrahlte Proben	9
2.2 Theoretische Überlegungen zur Stabilität möglicher Phasen des Vielstoffsystems Brennstoff-Spaltpro- dukte (metallische Phasen, binäre Nitridphasen, ternäre Nitridphasen)	10
2.3 Eigene experimentelle Untersuchungen zur Konstitution des Systems Brennstoff-Spaltprodukte	20
2.3.1 Probenherstellung	20
2.3.1.1 Ausgangsmaterialien	20
2.3.1.2 Herstellungsbedingungen	20
2.3.1.3 Untersuchungsmethoden	25
2.3.2 Ergebnisse	26
2.3.2.1 Binäre Nitridsysteme	
UN, YN, LaN, CeN, PrN und NdN	26
2.3.2.2 Nitrid-Mischsysteme	
UN-ZrN, UN-YN, UN-LaN, UN-CeN, UN-PrN und UN-NdN	34
2.4 Diskussion	44
2.4.1 UN-ZrN	44
2.4.2 UN- (YN, LaN, CeN, PrN, NdN)	45
2.5 Zu erwartende Phasen in einem Nitridbrennstoff bei hohem Abbrand und ihr Einfluß auf das Ab- brandverhalten	51

	Seite
3. <u>Zum Verhalten der Spaltprodukte in einem Carbid-</u> <u>brennstoff</u>	56
3.1 Literaturübersicht	56
3.1.1 Phasendiagramme	56
3.1.1.1 Binäre Carbidsysteme	56
3.1.1.2 Ternäre Carbidsysteme	63
3.1.2 Bestrahlte Proben	79
3.2 Theoretische Überlegungen zur Stabilität möglicher Phasen des Vielstoffsystems Brennstoff-Spaltpro- dukte (binäre und ternäre Carbidphasen)	79
3.3 Eigene experimentelle Untersuchungen zur Konstitution des Systems Brennstoff-Spaltprodukte	87
3.3.1 Probenherstellung	88
3.3.1.1 Ausgangsmaterialien	88
3.3.1.2 Herstellungsbedingungen	89
3.3.1.3 Untersuchungsmethoden	91
3.3.2 Ergebnisse	96
3.3.2.1 Untersuchungen mit stöchiometrischem Urancarbid $UC_{1,0}$ und den Spaltpro- dukten Zr, Mo, Ru, Rh und Pd bei si- muliertem hohen Abbrand (10, 20, 30 At. %)	96
3.3.2.2 Untersuchungen mit stöchiometrischem Urancarbid $UC_{1,0}$ und den Spaltpro- dukten Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm und Sr bei simuliertem hohen Abbrand (10, 20, 30 At. %)	105
3.3.2.3 Untersuchungen mit überstöchiome- trischem Urancarbid UC_{1+x} und den Spaltprodukten Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm und Sr bei simulier- tem hohen Abbrand (10, 20, 30 At. %)	124

	Seite
3.4 Diskussion	138
3.4.1 Reaktionsverhalten der Spaltprodukte in unterstöchiometrischem Urancarbid UC_{1-x}	138
3.4.2 Zu erwartende Phasen in einem unter- stöchiometrischen Carbidbrennstoff bei hohem Abbrand und ihr Einfluß auf das Ab- brandverhalten	140
3.4.3 Reaktionsverhalten der Spaltprodukte in über- stöchiometrischem Urancarbid UC_{1+x}	142
3.4.4 Zu erwartende Phasen in einem überstöchio- metrischen Carbidbrennstoff bei hohem Abbrand und ihr Einfluß auf das Abbrandverhalten	144
4. Zusammenfassung	150
4.1 Nitridbrennstoff	150
4.2 Carbidbrennstoff	151
5. Schlußfolgerungen	153
5.1 Nitridbrennstoff	153
5.2 Carbidbrennstoff	153
6. Literaturverzeichnis	156

1. Einleitung und Problemstellung

Im Kernreaktorbau hat der Einsatz keramischer Kernbrennstoffe ständig an Bedeutung gewonnen. Dabei nimmt das Urandioxid (UO_2), wegen der geringen Neutronenabsorption des Sauerstoffs (0,4 mb), dem sehr hohen Schmelzpunkt (2840°C) und der Verträglichkeit mit Wasser bzw. Wasserdampf eine führende Stellung ein. Es wird bevorzugt bei den wassergekühlten Kraftwerksreaktoren (Siedewasser- oder Druckwasserreaktor) als Brennstoff eingesetzt. Die Nachteile von UO_2 bzw. $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ sind seine verhältnismäßig niedrige Urandichte und die schlechte Wärmeleitfähigkeit. Sie treten im Zuge der Entwicklung der schnellen Brutreaktoren und Hochtemperaturreaktoren, bei denen hohe Abbrände und höhere Brutraten angestrebt werden, deutlicher hervor.

Urannitride und Urancarbid sowie die Uran-Plutonium-Mischverbindungen $(\text{U}, \text{Pu})\text{N}$ und $(\text{U}, \text{Pu})\text{C}$ werden wegen ihrer hohen Oxydations- und Korrosionsanfälligkeit in den wassergekühlten Kraftwerksreaktoren nicht eingesetzt.

Vor allem wegen ihrer besseren Wärmeleitfähigkeit und der höheren Urandichte gewannen seit einiger Zeit Carbid- und Nitrid-Brennstoffe für den Einsatz in gas- und flüssigmetall-gekühlten schnellen Brutreaktoren an Bedeutung. Im Vergleich zu den Oxiden bieten sie eine höhere Stableistung und bessere Brutraten und ermöglichen so eine Reduzierung der Brennstoffkreislaufkosten. Bei den bisher durchgeführten Bestrahlungsversuchen wurden bei den Carbiden Stableistungen von etwa 1000 W/cm erreicht. Das Ziel von etwa 1200 W/cm darf als realistisch betrachtet werden.

Gute physikalische Eigenschaften, wie hohe Wärmeleitfähigkeit und große Urandichte, genügen alleine jedoch nicht, um einen Brennstoff als Kernbrennstoff einzusetzen. Sehr wichtig für

seinen Einsatz im Reaktor ist die Kenntnis seines Verhaltens, insbesondere bezüglich des Schwellens und der Verträglichkeit mit den Hüllmaterialien. Hohe Schwellraten und unzureichende Verträglichkeit können die Lebensdauer der Brennelemente zeitlich einschränken.

Da sich mit steigendem Abbrand infolge der entstehenden Spaltprodukte die Zusammensetzung des Systems ändert, können Aussagen über das Verhalten eines Kernbrennstoffs nicht nur auf Grund von Untersuchungen im Ausgangssystem (z.B. Brennstoff-Hülle) gemacht werden. Es müssen auch die Spaltprodukte mitberücksichtigt werden. Die Spaltprodukte gehen bei den im Brennstoff herrschenden Temperaturen mit dem Brennstoff oder untereinander bestimmte Reaktionen ein. Ein Teil der Spaltprodukte kann auch direkt mit der Hülle reagieren oder an Reaktionen mit der Hülle beteiligt sein. Dies hat zur Folge, daß eine Stöchiometrieänderung im Brennstoff auftritt. Dadurch können beträchtliche Veränderungen innerhalb des Brennstoffs bezüglich seines Verhaltens auftreten.

Um Aussagen über das Verhalten eines Kernbrennstoffs bei höheren Abbränden machen zu können, ist es daher unerlässlich, den Einfluß der entstehenden Spaltprodukte mitzuberücksichtigen. Als wesentlich für eine Stöchiometrieänderung im Brennstoff während des Abbrands kann allerdings auch der sich aufbauende Temperaturgradient angesehen werden. Auch er bewirkt durch Transport von Brennstoffkomponenten durch die feste oder über die Gasphase eine Änderung in der Zusammensetzung des Brennstoffs.

Ein Beispiel dafür, wie sich das Verträglichkeitsverhalten beim Abbrand verändern kann, liefert der oxidische Brennstoff. Auf Grund von thermodynamischen Daten alleine würde stöchiometrischer und unterstöchiometrischer oxidischer Brennstoff mit austenitischen Stählen als Hüllmaterial keine Verträglichkeitsprobleme verursachen. Out-of-pile Untersuchungen bestätigten

dies. Nachbestrahlungsuntersuchungen zeigten aber bei höheren Abbränden starke Reaktionen zwischen Brennstoff und Hülle. Die Ursache dafür ist in der Änderung der Stöchiometrie und des Sauerstoffpotentials zu suchen, die während des Abbrands im Brennstoff durch den Einfluß der entstehenden Spaltprodukte und des Temperaturgradienten erfolgt. Es läßt sich erkennen, daß das Verhalten eines Kernbrennstoffs bei höheren Abbränden weitgehend durch den Zustand der entstehenden Spaltprodukte bestimmt wird. Die Kenntnis des Reaktionsverhaltens der Spaltprodukte im Brennstoff führt somit zu wichtigen Aussagen. Dabei kommt den Spaltprodukten Zirkon, Molybdän, den Platinmetallen, den Seltenen Erdmetallen und dem Erdalkalimetall Strontium eine besondere Bedeutung zu, da sie eine große Häufigkeit unter den Spaltprodukten aufweisen. Insbesondere treten die Seltenen Erdmetalle und Platinmetalle, als Gesamtheit betrachtet, mit der größten Häufigkeit unter den Spaltprodukten auf.

Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zum Zustand wichtiger fester Spaltprodukte in Nitrid- und Carbiddrennstoff zu liefern. Zu diesem Zwecke werden in Urannitrid Konstitutionsuntersuchungen in den quasibinären Mononitrid-Systemen UN-ZrN, UN-YN, UN-LaN, UN-CeN, UN-PrN und UN-NdN durchgeführt. Auf Grund der Ergebnisse dieser experimentellen Untersuchungen und theoretischer Überlegungen zur Stabilität möglicher Phasen des Vielstoffsystems Brennstoff-Spaltprodukte werden Aussagen über das Reaktionsverhalten der wichtigsten Spaltprodukte in einem Nitridbrennstoff bei hohem Abbrand gemacht. Eine Abschätzung des Einflusses der Spaltproduktreaktion auf das Abbrandverhalten wird vorgenommen.

Bezüglich des Carbids werden Untersuchungen mit stöchiometrischem und überstöchiometrischem Urancarbid mit gleichzeitig mehreren Spaltprodukten Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm und Sr bei simuliertem hohem Abbrand (10, 20 und 30 At.%) durchgeführt. Ähnlich wie im Nitridbrennstoff werden auch hier

Aussagen über das Reaktionsverhalten der Spaltprodukte im Carbidbrennstoff bei hohem Abbrand gemacht und der Einfluß der Spaltproduktreaktionen auf das Abbrandverhalten abgeschätzt.

2. Zum Verhalten der Spaltprodukte in einem Nitridbrennstoff

2.1 Literaturübersicht

In der Literaturübersicht soll ein Überblick sowohl über die bisherigen Untersuchungen zum Aufbau von Teilsystemen (binäre Nitridsysteme, ternäre Nitridsysteme) als auch über die Untersuchungen bezüglich des Reaktionsverhaltens von Spaltprodukten an bestrahlten Nitridproben gegeben werden. Obwohl nur das Reaktionsverhalten der Spaltprodukte im UN Gegenstand dieser Arbeit ist, wird hier auch über die bisherigen Konstitutionsuntersuchungen mit Plutonium berichtet, da als Kernbrennstoff meist das Mischnitrid (U, Pu)N in Betracht zu ziehen wäre. Auf einen Überblick über die bisherigen Untersuchungen in den metallischen Systemen wird hier verzichtet, da sie in Sammelwerken bereits sehr ausführlich behandelt wurden (vgl. 1, 2, 3). Aus demselben Grund sollen für die binären Nitridsysteme nur die wesentlichen Merkmale wiedergegeben werden.

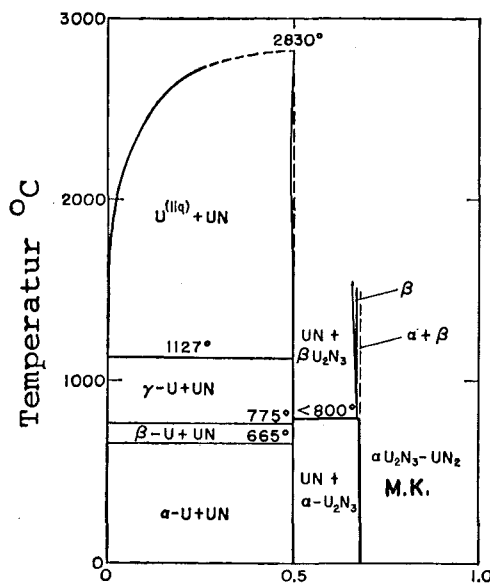
2.1.1 Phasendiagramme

2.1.1.1 Binäre Nitridsysteme

Uran-Stickstoff

Das System Uran-Stickstoff ist wegen seiner Bedeutung mehrfach untersucht worden. Abb. 1 zeigt das Phasendiagramm dieses Systems, wie es Benz und Hutchinson[4] aufstellten. Es ergibt

eine etwas geänderte Form des von Benz und Bowman [5] angegebenen Phasendiagramms.



Stickstoff-Molenbruch

Abb. 1 U-N Phasendiagramm [4]

Es sind folgende Urannitride bekannt:

Uranmononitrid

UN hat eine kubisch flächenzentrierte Struktur (NaCl-Typ) [6]. Unterhalb 1500 °C besitzt UN keinen Homogenitätsbereich, während es oberhalb 1500 °C einen sehr schmalen Homogenitätsbereich aufweist. Die obere Homogenitätsgrenze von UN liegt bei $N/U = 1,0$, die untere bei $N/U = 0,991$, was einem Stickstoffanteil von 0,5 bzw. 0,498 entspricht [4]. Nichtstöchiometrisches Uranmononitrid kann ohne Zersetzung nicht auf Raumtemperatur abgeschreckt werden [5]. Die Gitterkonstante von UN ist stark von Verunreinigungen, z.B. von C und O abhängig [7]. Reines UN hat eine Gitterkonstante von $a = 4,889 \text{ \AA}$ [5].

Uransesquinitrid

U_2N_3 tritt als $\alpha-U_2N_3$ und $\beta-U_2N_3$ (Hochtemperaturphase) auf. Die $\alpha-U_2N_3$ -Phase kristallisiert kubisch raumzentriert (Mn_2O_3 -Typ) mit einer Gitterkonstante von $a = 10,678 \text{ \AA}$ [8]. Sie weist einen weiten Homogenitätsbereich auf. Die untere Homogenitätsgrenze der Phase $\alpha-U_2N_3$ ist noch nicht geklärt. So wird von Bugl und Bauer [9] ein N/U-Verhältnis von 1,535 angegeben, während Lapat und Holden [10] bzw. Müller und Ragoss [11] für die untere Homogenitätsgrenze ein N/U-Verhältnis von 1,56 bzw. 1,57 festgestellt haben. Sicher steht, daß die untere Homogenitätsgrenze der Phase $\alpha-U_2N_3$ bei $N/U > 1,5$ liegt (Stickstoffanteil $> 0,6$), was einem höheren Stickstoffanteil als die Formel U_2N_3 entspricht. In Abb. 1 ist von Benz und Hutchinson [4] die untere Homogenitätsgrenze bei einem Stickstoffanteil von 0,61 angegeben, was einem N/U-Verhältnis von 1,58 entspricht. Die obere Homogenitätsgrenze der Phase $\alpha-U_2N_3$ ist von Benz und Hutchinson [4] in Abb. 1 nicht angegeben. Trzebiatowski und Troc [12] geben als obere Homogenitätsgrenze einen Wert von $N/U = 1,75$ an. Die Phase $\alpha-U_2N_3$ existiert bis etwa $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Oberhalb $800 \text{ }^\circ\text{C}$ tritt das $\beta-U_2N_3$ mit einer hexagonalen dichtesten Packung (La_2O_3 -Typ) und den Gitterkonstanten von $a = 3,700$ und $c = 5,847 \text{ \AA}$ [13] auf. Bei $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt sich das $\beta-U_2N_3$ in UN und N_2 .

Urandinitrid

UN_2 mit einer kubisch flächenzentrierten Struktur (CaF_2 -Typ) und einer Gitterkonstante von $a = 5,31 \text{ \AA}$ [8] existiert nur bei sehr hohen Stickstoffdrucken.

Plutonium-Stickstoff

Einen sehr ausführlichen Literaturüberblick über das System Pu-N geben Holleck und Kleykamp [14]. Als einzige Verbindung existiert das Plutoniummononitrid (PuN) mit einer kubisch flächenzentrierten Struktur (NaCl-Typ) [15].

Die Gitterkonstante hängt stark von den Herstellungsbedingungen, den Verunreinigungen und der Stöchiometrie ab. Rand und Street [16] stellten fest, daß die Gitterkonstante oberhalb 900 °C abnimmt. Dies wurde durch das Auftreten eines unterstöchiometrischen PuN_{1-x} oberhalb 900 °C erklärt, das sich bei Raumtemperatur in das stöchiometrische PuN umwandelt. Diese Angaben konnten von Anselin [17] nicht bestätigt werden.

Zirkon-Stickstoff

Im System Zr-N tritt als einzige Verbindung das Mononitrid ZrN mit einer kubisch flächenzentrierten Struktur (NaCl-Typ) und einem weiten Homogenitätsbereich auf, der sich bei 1500 °C zwischen 35 und 50 At.% N [18] und bei 1985 °C zwischen 46 und 50 At.% N erstreckt [19].

Molybdän-Stickstoff

Untersuchungen von Evans et. al. [20] bzw. Ettmayer [21] im System Mo-N zeigten das Auftreten der Verbindungen Mo_2N und MoN. Mo_2N besitzt zwei Modifikationen, die tetragonale Tieftemperaturmodifikation $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ und die kubische Hochtemperaturmodifikation $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$. Die Umwandlungstemperatur liegt zwischen 400 und 850 °C. Die stickstoffreichere Phase MoN hat eine hexagonale Struktur. Alle Molybdännitride zersetzen sich oberhalb 850 °C.

Platinmetalle-Stickstoff

Stickstoff ist in Palladium bei 1400 °C unlöslich [22]. Unter-

suchungen in den Systemen Ru-N und Rh-N sind nicht bekannt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Platinmetalle keine Nitride bilden.

Seltene Erdmetalle - Stickstoff

Die Seltenen Erdmetalle bilden mit Stickstoff die kubisch flächenzentrierten isotypen Verbindungen (NaCl-Typ) YN [23], LaN, CeN, PrN, NdN [24] und SmN [25]. Sauerstoffgehalt und Stöchiometrie beeinflussen die Gitterkonstante der Seltenen Erdmetalle. Höhere Stickstoffdrucke (30 - 300 atm) führen zur Bildung stickstoffreicherer Nitride. Im Falle von Ce, Pr und Nd wurden Dinitride beobachtet [26].

Erdalkalimetalle - Stickstoff

Die Erdalkalimetalle Sr und Ba bilden mit Stickstoff Verbindungen der Zusammensetzung M_2N und M_3N_2 ($M = Sr, Ba$) [27, 28, 29]. Weitere Verbindungen sind: Sr_3N_4 [30], BaN_2 [29] und $Ba(N_3)_2$ [31]. Die Phase $Ba(N_3)_2$ hat eine monokline Kristallstruktur [31], während Ba_3N_2 und Sr_3N_2 eine pseudohexagonale Struktur aufweisen [28, 29]. Die Kristallstruktur der anderen Nitridphasen der Erdalkalimetalle ist noch nicht geklärt.

Alkalimetalle - Stickstoff

Rb und Cs bilden mit Stickstoff Verbindungen der Zusammensetzung MN_3 und M_3N ($M = Rb, Cs$) [32]. Die stickstoffärmeren Nitride M_3N zersetzen sich bei etwa 400 °C. RbN_3 und CsN_3 weisen eine tetragonale Kristallstruktur auf [31], während die Nitride Rb_3N und Cs_3N bezüglich ihrer Struktur noch nicht charakterisiert sind.

Selen, Tellur - Stickstoff

Se und Te bilden mit Stickstoff die Verbindungen $(\text{SeN})_x$ [33] bzw. Te_3N_4 [34]. Über die Stabilität beider Verbindungen existieren keine Daten. Es ist wahrscheinlich, daß sie sich bei tiefen Temperaturen zersetzen.

2.1.1.2 Ternäre Nitridsysteme

Die Literaturangaben zum System U-Pu-N wurden von Holleck und Kleykamp [14] diskutiert. PuN und UN sind vollkommen mischbar.

Im Gegensatz zu den binären Nitridsystemen, die gut untersucht sind, liegen für die ternären Systeme Uran bzw. Plutonium - Spaltprodukte - Stickstoff nur sehr wenige Angaben vor. Holleck und Wagner [35] stellten in ihren Untersuchungen fest, daß in den quasibinären Systemen UN-ZrN bei 1800 °C und UN-CeN bei 2000 °C ausgedehnte Löslichkeitsbereiche vorliegen. Im System U-Mo-N stehen wegen der Instabilität der Molybdännitride bei höheren Temperaturen (> 850 °C) UN und Mo im Gleichgewicht [36]. Die Soliduslinie im System UN-Mo wurde experimentell zu etwa 2400 °C bestimmt ($p_{\text{N}_2} = 0,85$ atm) [37].

2.1.2 Bestrahlte Proben

Untersuchungen an bestrahltem Mischnitrid der Zusammensetzung $(\text{U}_{0,83}\text{Pu}_{0,17})\text{N}$ bei einem Abbrand von 10.000 MWd/t und einer zentralen Brennstofftemperatur von etwa 1620 °C zeigten das Auftreten von zwei Phasen, einer metallischen und einer keramischen [38]. Über die Zusammensetzung beider Phasen liegen keine Angaben vor. Andere diesbezügliche Untersuchungen sind nicht bekannt, ebenso Konstitutionsuntersuchungen mit gleichzeitig mehreren Spaltprodukten.

2.2 Theoretische Überlegungen zur Stabilität möglicher Phasen des Vielstoffsystems Brennstoff - Spaltprodukte

Nach dieser Literaturübersicht über Brennstoff-Spaltprodukt-Systeme soll in diesem Abschnitt auf Grund von thermodynamischen Literaturdaten eine Abschätzung vorgenommen werden, in welchem Zustand die Spaltprodukte im Brennstoff auftreten sollten. Da es das Ziel dieser Arbeit ist, Aussagen über das Reaktionsverhalten der festen Spaltprodukte im Brennstoff zu machen, sind nur die Reaktionen von Interesse, die bei den im Brennstoff herrschenden Temperaturen von etwa 900 °C an der Brennstoffoberfläche und etwa 1500 °C im Zentrum stattfinden. Spaltproduktphasen, welche sich unterhalb 900 °C zersetzen, werden im Brennstoff nicht betrachtet. Obwohl in der Literaturübersicht auf einen Überblick über die bisherigen Untersuchungen in den metallischen Systemen verzichtet wurde, werden hier die Stabilitätswerte von Phasen auch dieser Systeme mitberücksichtigt, da in manchen metallischen Systemen außerordentlich stabile Phasen auftreten.

Metallische Phasen

Die Konstitutionsuntersuchungen zeigen, daß Zirkon, Molybdän, Seltene Erdmetalle und Erdalkalimetalle weder mit Uran noch mit Plutonium stabile Phasen bei höheren Temperaturen bilden [1, 2, 3]. Dagegen bilden die Platinmetalle sowohl mit Uran und Plutonium als auch mit den Spaltprodukten Verbindungen, von denen die Laves-Phasen UMe_2 und $PuMe_2$ bzw. $SpMe_2$ und die Ordnungsphasen UMe_3 und $PuMe_3$ bzw. $SpMe_3$ am stabilsten zu sein scheinen (Me = Platinmetalle, Sp = Spaltprodukte).

Um quantitative Aussagen über die Stabilität der Phasen UMe_3 und $PuMe_2$ zu erhalten, wurde von Holleck und Kleykamp [39, 40] sowie Campbell et. al. [41] und Lorenzelli und Marcon [42] die freie Bildungsenthalpie der Phasen URu_3 , URh_3 , UPd_3 und $PuRu_2$ gemessen. Es ergaben sich folgende Werte:

$$f_{\Delta G^{\circ}}^{1000} \langle \text{URu}_3 \rangle = -45,5 \pm 1,0 \text{ kcal/mol bei } T = 1000 \text{ K} \quad [39],$$

$$f_{\Delta G^{\circ}}^{1100} \langle \text{URh}_3 \rangle = -62,5 \pm 0,4 \text{ kcal/mol bei } T = 1100 \text{ K} \quad [40],$$

$$f_{\Delta G^{\circ}}^{1673} \langle \text{UPd}_3 \rangle = -62 \text{ kcal/mol bei } T = 1673 \text{ K} \quad [42],$$

$$f_{\Delta G^{\circ}}^{1000} \langle \text{PuRu}_2 \rangle = -19,9 \text{ kcal/mol bei } T = 1000 \text{ K} \quad [41].$$

Die Stabilität dieser Phasen macht ihr Auftreten im Brennstoff sehr wahrscheinlich, d.h. die Spaltprodukte aus der Reihe der Platinmetalle werden aus der Brennstoffverbindung Stickstoff freisetzen, was zu einer Veränderung des (U,Pu)/N-Verhältnisses bei einem nitridischen Brennstoff führt.

Weitere Untersuchungen über die Stabilität metallischer U- bzw. Pu-Spaltproduktphasen sind nicht bekannt. Quantitative Ergebnisse über die Stabilität reiner Spaltproduktphasen liegen ebenfalls nicht vor.

Binäre Nitridphasen

Die in Abb. 2 und Tab. 1 dargestellten Werte der freien Bildungsenthalpie von Spaltstoff- und Spaltprodukt-Nitriden in Abhängigkeit von der Temperatur sind Arbeiten von [36, 43, 44, 45, 46, 47] entnommen. Ein Vergleich dieser Werte mit der freien Bildungsenthalpie für die Reaktion $4\text{UN} + \text{N}_2 = 2\text{U}_2\text{N}_3$ liefert eine Aussage über ein mögliches Aufnitrieren des Brennstoffs. Da bei der Berechnung der freien Bildungsenthalpie von Reaktionen in Nitriden der Druck mitberücksichtigt werden muß, ist in Abb. 2 auch der Stickstoffpartialdruck aufgetragen.

-ZrN

Aus Abb. 2 ist zu entnehmen, daß Zr mit Stickstoff ein sehr stabiles Mononitrid bildet und die Reaktion $2\text{Zr} + \text{N}_2 = 2\text{ZrN}$ eine kleinere freie Bildungsenthalpie als die Reaktion $4\text{UN} + \text{N}_2 = 2\text{U}_2\text{N}_3$ aufweist. Die Reaktion $2\text{Zr} + \text{N}_2 = 2\text{ZrN}$ findet also statt,

und Zirkon wird im Brennstoff als Mononitrid (ZrN) auftreten.

-Molybdännitrid

Da sich die Molybdännitride (Mo_2N und MoN) oberhalb $850\text{ }^{\circ}C$ zersetzen, wird Molybdän bei den im Brennstoff herrschenden Temperaturen ($> 850\text{ }^{\circ}C$) metallisch (elementar oder als Mo-Ru Legierung) in Ausscheidungen auftreten.

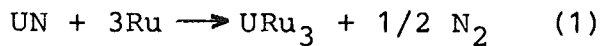
-Platinmetalle (Ru, Rh, Pd)

Die Platinmetalle bilden keine Nitride. Um zu klären, in welchem Zustand die Platinmetalle bei den im Brennstoff (UN) herrschenden Temperaturen von etwa 1800 K im Zentrum und etwa 1200 K an dessen Oberfläche auftreten werden, wurden folgende Überlegungen gemacht: Der bei der Spaltung freiwerdende Stickstoff wird die Oberfläche des Brennstoffs wegen der dort herrschenden niedrigen Temperatur aufnitrieren, dadurch entsteht dort U_2N_3 . Der Stickstoffpartialdruck des Systems (Brennstoffzentrum - Brennstoffoberfläche) wird sich nach dem niedrigst möglichen Gleichgewichtsdruck von UN und U_2N_3 einstellen. Das ist dort der Fall, wo der Brennstoff die niedrigste Temperatur hat (1200 K). Der Gleichgewichtsdruck von UN und U_2N_3 beträgt nach Abb. 2 bei 1200 K etwa 10^{-2} atm. Sollte sich im heißen Zentrum des Brennstoffs (1800 K) ein höherer Stickstoffpartialdruck einstellen, findet durch Stickstofftransport zur kälteren Brennstoffoberfläche hin ein Druckausgleich statt, solange noch UN vorhanden ist. Da im Brennstoff immer UN vorhanden ist, sollte im ganzen Brennstoff ein Stickstoffpartialdruck von etwa 10^{-2} atm herrschen.

a) Zustand der Platinmetalle bei 1800 K

Bei der im Zentrum des Brennstoffs herrschenden Temperatur von etwa 1800 K und bei $p_{N_2} = 10^{-2}$ atm reagieren die bei der Spaltung

entstehenden Platinmetalle mit dem Brennstoff und bilden stabile Uran-Platinmetallphasen und freien Stickstoff nach den Gleichungen:



Aus Gleichung (1) ergibt sich für die charakteristische Temperatur im Zentrum des Brennstoffs von $T = 1800 \text{ K}$ und $p_{\text{N}_2} = 10^{-2} \text{ atm}$:

$$r_{\Delta G^{\circ}}_{1800} = f_{\Delta G^{\circ}}_{1800} \langle \text{URu}_3 \rangle - f_{\Delta G^{\circ}}_{1800} \langle \text{UN} \rangle + \text{R.T.} \ln p_{\text{N}_2}^{1/2}$$

Mit $f_{\Delta G^{\circ}}_{1800} \langle \text{URu}_3 \rangle = - 37 \text{ kcal/mol}$,

(Extrapolation des von Holleck und Kleykamp [39] angegebenen Wertes bei 1000 K)

$$f_{\Delta G^{\circ}}_{1800} \langle \text{UN} \rangle = - 33 \text{ kcal/mol}$$

und $\text{R.T.} \ln p_{\text{N}_2}^{1/2} = - 8,2 \text{ kcal/mol}$

folgt: $r_{\Delta G^{\circ}}_{1800} = - 12,2 \text{ kcal/mol}$.

Aus Gleichung (2) ergibt sich bei $T = 1800 \text{ K}$ und $p_{\text{N}_2} = 10^{-2} \text{ atm}$:

$$r_{\Delta G^{\circ}}_{1800} = f_{\Delta G^{\circ}}_{1800} \langle \text{URh}_3 \rangle - f_{\Delta G^{\circ}}_{1800} \langle \text{UN} \rangle + \text{R.T.} \ln p_{\text{N}_2}^{1/2}$$

Mit $f_{\Delta G^{\circ}}_{1800} \langle \text{URh}_3 \rangle = - 67 \text{ kcal/mol}$,

(Extrapolation des von Holleck und Kleykamp [40] angegebenen Wertes bei 1100 K)

$${}^f\Delta G^\circ_{1800} \langle \text{UN} \rangle = - 33 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{und } R.T. \ln p_{\text{N}_2}^{1/2} = - 8,2 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{folgt: } {}^r\Delta G^\circ_{1800} = - 42,2 \text{ kcal/mol.}$$

Aus Gleichung (3) ergibt sich ebenfalls bei $T = 1800 \text{ K}$ und $p_{\text{N}_2} = 10^{-2} \text{ atm}$:

$${}^r\Delta G^\circ_{1800} = {}^f\Delta G^\circ_{1800} \langle \text{UPd}_3 \rangle - {}^f\Delta G^\circ_{1800} \langle \text{UN} \rangle + R.T. \ln p_{\text{N}_2}^{1/2} .$$

Mit ${}^f\Delta G^\circ_{1800} \langle \text{UPd}_3 \rangle = - 62 \text{ kcal/mol}$ (unter der Annahme, daß die freie Bildungsenthalpie der Phase UPd_3 temperaturunabhängig ist),

$${}^f\Delta G^\circ_{1800} \langle \text{UN} \rangle = - 33 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{und } R.T. \ln p_{\text{N}_2}^{1/2} = - 8,2 \text{ kcal/mol}$$

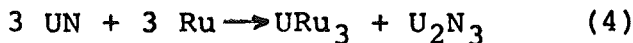
$$\text{folgt: } {}^r\Delta G^\circ_{1800} = - 37,2 \text{ kcal/mol}$$

Somit können die Reaktionen (1) bis (3) auftreten. Danach sollten die Platinmetalle im Nitridbrennstoff als intermetallische Uran-Platinmetallphasen auftreten.

Aus den Konstitutionsuntersuchungen geht hervor, daß außer der Phase UPd_3 noch höhere Pd-Phasen (z.B. UPd_4) auftreten [1, 2, 3]. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß sich die Mischphase $\text{U}(\text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd})_3$ bildet, in der das UPd_3 stabilisiert wird.

b) Zustand der Platinmetalle bei 1200 K

Bei der an der Brennstoffoberfläche herrschenden Temperatur von etwa 1200 K und bei $p_{N_2} = 10^{-2}$ atm reagieren die Platinmetalle mit dem Brennstoff und bilden intermetallische Phasen und höheres Brennstoffnitrid (U_2N_3) nach den Gleichungen:



Aus Gleichung (4) ergibt sich bei 1200 K und $p_{N_2} = 10^{-2}$ atm

$$r_{\Delta G^\circ}_{1200} = f_{\Delta G^\circ}_{1200} \langle \text{URu}_3 \rangle + f_{\Delta G^\circ}_{1200} \langle \text{U}_2\text{N}_3 \rangle - 3 \cdot f_{\Delta G^\circ}_{1200} \langle \text{UN} \rangle .$$

Mit $f_{\Delta G^\circ}_{1200} \langle \text{URu}_3 \rangle = - 43,7 \text{ kcal/mol},$

$$f_{\Delta G^\circ}_{1200} \langle \text{U}_2\text{N}_3 \rangle = - 99 \text{ kcal/mol}$$

und $3 \cdot f_{\Delta G^\circ}_{1200} \langle \text{UN} \rangle = - 139,5 \text{ kcal/mol}$

folgt: $r_{\Delta G^\circ}_{1200} = - 3,2 \text{ kcal/mol}.$

Aus Gleichung (5) ergibt sich bei 1200 K und $p_{N_2} = 10^{-2}$ atm

$$r_{\Delta G^\circ}_{1200} = f_{\Delta G^\circ}_{1200} \langle \text{URh}_3 \rangle + f_{\Delta G^\circ}_{1200} \langle \text{U}_2\text{N}_3 \rangle - 3 \cdot f_{\Delta G^\circ}_{1200} \langle \text{UN} \rangle .$$

Mit $f_{\Delta G^\circ}_{1200} \langle \text{URh}_3 \rangle = - 63,5 \text{ kcal/mol},$

$$f_{\Delta G^\circ}_{1200} \langle \text{U}_2\text{N}_3 \rangle = - 99 \text{ kcal/mol}$$

und $3 \cdot f_{\Delta G^\circ}_{1200} \langle \text{UN} \rangle = - 139,5 \text{ kcal/mol}$

folgt: $r_{\Delta G^\circ}_{1200} = - 23 \text{ kcal/mol}.$

Aus Gleichung (6) ergibt sich ebenfalls bei $T = 1200 \text{ K}$ und $p_{N_2} = 10^{-2}$ atm

$$r_{\Delta G^\circ}_{1200} = f_{\Delta G^\circ}_{1200} \langle \text{UPd}_3 \rangle + f_{\Delta G^\circ}_{1200} \langle \text{U}_2\text{N}_3 \rangle - 3 \cdot f_{\Delta G^\circ}_{1200} \langle \text{UN} \rangle .$$

Mit ${}^f\Delta G^\circ_{1200} \langle \text{UPd}_3 \rangle = -62 \text{ kcal/mol}$ (unter der Annahme, daß die freie Bildungsenthalpie der Phase UPd_3 temperaturunabhängig ist),

$${}^f\Delta G^\circ_{1200} \langle \text{U}_2\text{N}_3 \rangle = -99 \text{ kcal/mol}$$

und $3 \cdot {}^f\Delta G^\circ_{1200} \langle \text{UN} \rangle = -139,5 \text{ kcal/mol}$

folgt: ${}^r\Delta G^\circ_{1200} = -21,5 \text{ kcal/mol.}$

Somit können die Reaktionen (4) bis (6), ggf. auch unter Mischphasenbildung stattfinden. Danach werden die Platinmetalle auch an der Brennstoffoberfläche als intermetallische Uranplatinmetallphasen auftreten.

-Nitride der Seltenen Erdmetalle

Die einzigen gemessenen Werte für die freie Bildungsenthalpie von LaN und CeN [46] sowie die abgeschätzten Werte für YN , PrN und NdN [36] zeigen, daß die Nitride der Seltenen Erdmetalle sehr stabil sind. Aus Abb. 2 ist zu entnehmen, daß die Reaktion $2 \text{ S.E.} + \text{N}_2 = 2 \text{ S.E.N}$ eine kleinere freie Bildungsenthalpie als die Reaktion $4 \text{ UN} + \text{N}_2 = 2\text{U}_2\text{N}_3$ aufweist. Die Reaktion $2\text{S.E.} + \text{N}_2 = 2\text{S.E.N}$ findet also statt, und die Seltenen Erdmetalle werden im Brennstoff als Mononitride (S.E.N) auftreten.

-Nitride der Erdalkalimetalle

Die für die Nitride Sr_3N_2 und Ba_3N_2 von Smithells [47] angegebenen Werte für die freie Bildungsenthalpie im Temperaturbereich 298 - 500 K bzw. 298 - 1000 K zeigen, daß Sr_3N_2 und Ba_3N_2 bei tiefen Temperaturen stabiler sind als das höhere Nitrid U_2N_3 . Über die Stabilität der Nitride der Erdalkalimetalle bei höheren Temperaturen ist nichts bekannt. Nach Houston [48] treten Sr und Ba bei den im Brennstoff herrschenden Temperaturen als Sr_3N_2 bzw. Ba_3N_2 auf.

- Nitride der Alkalimetalle

Die Nitride der Alkalimetalle sind sehr instabil und zersetzen sich bei sehr tiefen Temperaturen. Rb und Cs werden deshalb im Brennstoff als Metalle in der kälteren Zone zu finden sein.

-Nitride von Selen und Tellur

Über die Stabilität der Nitride SeN_x und Te_3N_4 ist nichts bekannt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich beide Nitridphasen bei tiefen Temperaturen zersetzen und Selen und Tellur in metallischer Form im Brennstoff auftreten.

-Ternäre Nitridphasen

Thermodynamische Untersuchungen in den Dreistoffsystemen Brennstoff-Spaltprodukte-Stickstoff liegen nicht vor.

Tab. 1 Freie Bildungsenthalpie von Spaltstoff-
und Spaltprodukt-Nitriden

	$f_{\Delta G^{\circ}_T}$	[kcal/mol]	Temperaturbereich [K], Bemerkung	Lit.
UN	-	73.157 + 22,533.T	298-2500	[43]
PuN	-	70.000 + 21,2 .T	298-2000 (abgeschätzt)	[44]
U ₂ N ₃	-	170.300 + 71,7 .T - 3,9.T.log T	298-2000	[45]
ZrN	-	87.000 + 22,3 .T	298-1135	[46]
ZrN	-	87.925 + 23,1 .T	1135-1500	[46]
Mo ₂ N	-	17.200 + 28,95 .T - 4,6.T.log T	298-1300	[46]
YN	-	71.500 + 25,0 .T	abgeschätzt	[36]
LaN	-	72.100 + 25,0 .T	298-1000	[46]
CeN	-	78.000 + 25,0 .T	298-1000	[46]
PrN	-	75.000 + 25,0 .T	abgeschätzt	[36]
NdN	-	71.000 + 25,0 .T	abgeschätzt	[36]
Sr ₃ N ₂	-	81.929 + 15,4 .T	298-500	[47]
Ba ₃ N ₂	-	87.000 + 57,4 .T	298-1000	[47]

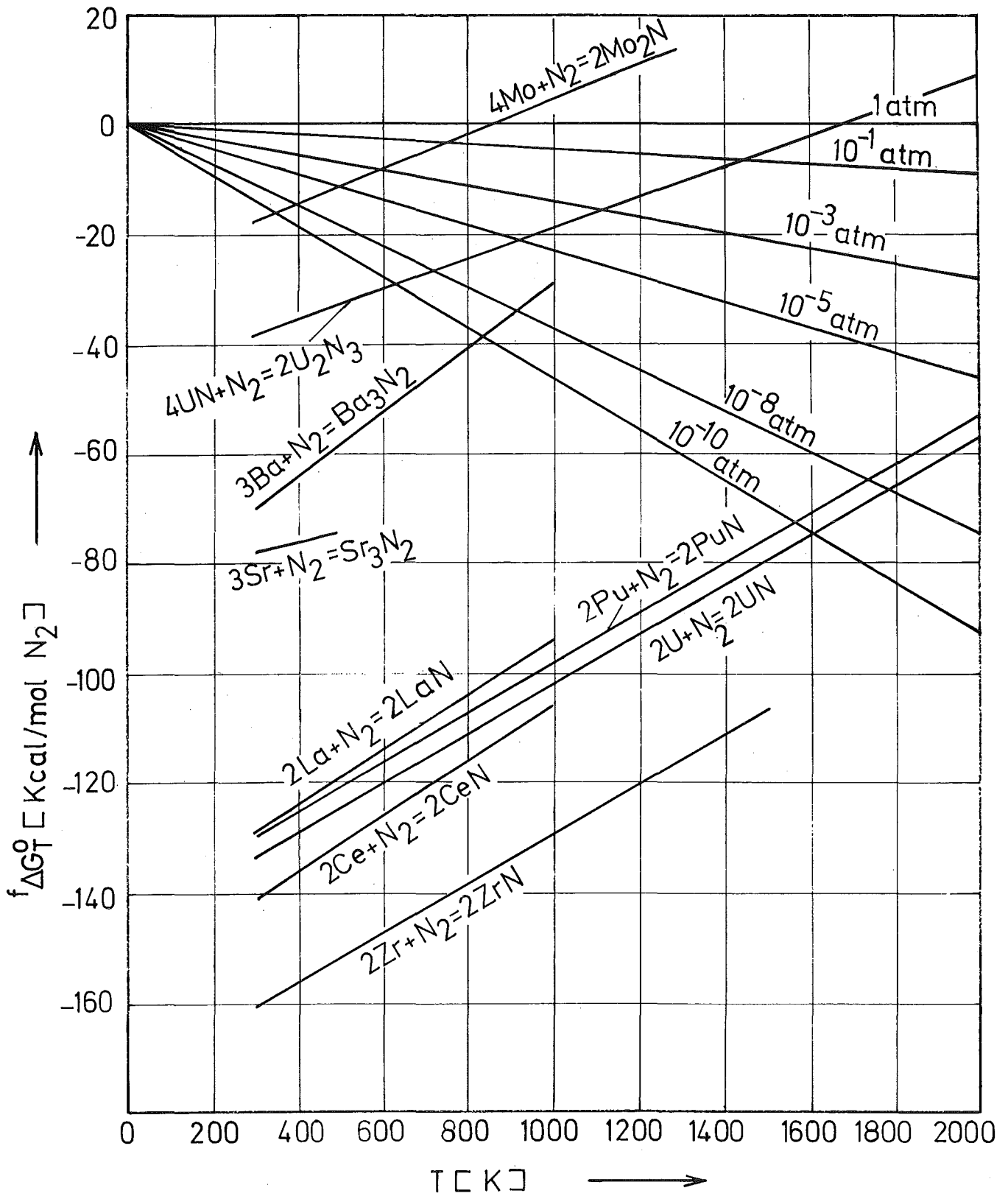


Abb. 2 Freie Bildungsenthalpie von Spaltstoff- und Spaltprodukt-Nitriden [36, 43, 44, 45, 46, 47]

2.3 Eigene experimentelle Untersuchungen zur Konstitution des Systems Brennstoff-Spaltprodukte

Die Tatsache, daß die Spaltprodukte auf Grund ihres Reaktionsverhaltens beträchtliche Veränderungen im Brennstoff herbeiführen können, macht die Kenntnis ihres Verhaltens notwendig. Um Aussagen über das Reaktionsverhalten der Spaltprodukte im Nitridbrennstoff zu machen, ist es erforderlich, Kenntnisse über die Konstitution der wichtigsten nitridhaltigen Systeme zu erhalten. In diesem Abschnitt wird über Untersuchungen in den quasibinären Mononitrid-Systemen UN-ZrN⁺, UN-CeN⁺⁺, UN-NdN⁺⁺, UN-YN⁺⁺⁺, UN-LaN⁺⁺⁺ und UN-PrN⁺⁺⁺ berichtet.

2.3.1 Probenherstellung

2.3.1.1 Ausgangsmaterialien

Ausgangsmaterialien für die Probenherstellung waren UN (1500 ppm O₂, 350 ppm C), welches durch Nitrieren von Uranspänen der Fa. NUKEM (Wolfgang bei Hanau) zu U₂N₃ bei 850 °C und Zersetzen zu UN bei 1150 °C im Hochvakuum hergestellt wurde, ZrN (87,6 Gew.% Zr, 12,3 Gew.% N) der Fa. STARK (Goslar/Harz); Y-Metall (99,9 % + 0,1 % Dy+Gd); La-Metall (99,5 %); Ce-Metall (99,5 % Ce + 0,5 % Fe); Pr-Metall (99,9 % + 0,1 % Ce+Nd) und Nd-Metall (99,9 % + 0,1 % Pr + Sm) der Fa. FLUKA (Neu-Ulm).

2.3.1.2 Herstellungsbedingungen

Die Herstellung der Proben in den Systemen UN-ZrN und UN-NdN erfolgte pulvermetallurgisch, während die Proben in den Systemen

-
- ⁺ Bereits veröffentlicht von H. Holleck, E. Smailos, F. Thümmeler in Mh.Chem. 99 (1968) 985
 - ⁺⁺ Bereits veröffentlicht von H. Holleck, E. Smailos, F. Thümmeler in J. Nucl. Mat. 28 (1968) 105
 - ⁺⁺⁺ Bereits veröffentlicht von H. Holleck, E. Smailos, F. Thümmeler in J. Nucl. Mat. 32 (1969) 281

UN-YN, UN-LaN, UN-CeN und UN-PrN sowohl pulvermetallurgisch als auch schmelzmetallurgisch hergestellt wurden.

Pulvermetallurgische Herstellung

Die Seltenen Erdmetalle wurden unter Stickstoff zwischen 850 und 1600 °C zu den Mononitriden aufnitriert. Diese wurden mit UN mechanisch gut durchmischt, zu Kaltpreßlingen verarbeitet und durch eine Homogenisierungsglühung in einem Hochtemperaturofen der Fa. HERAEUS (Hanau) unter Stickstoff (400 Torr) in den Gleichgewichtszustand gebracht. Die Temperaturmessung erfolgte sowohl pyrometrisch als auch mit Thermoelementen. Wegen der hohen Oxydationsempfindlichkeit der Seltenen Erdnitride war es notwendig, sämtliche Präparationsarbeiten in einer mit reinstem Argon gefüllten Schutzbox durchzuführen. Es erwies sich als notwendig, die hergestellten Urannitrid - Seltene Erdnitrid - Proben sofort zu glühen und zu untersuchen. Jede Verlängerung der Lagerungszeit führte zu sauerstoffhaltigen Produkten. Die pulvermetallurgische Herstellung führte bei den weniger sauerstoffempfindlichen UN-ZrN-Proben zu guten Ergebnissen. Die sehr oxydationsempfindlichen UN-(YN, LaN, CeN, PrN, NdN) Proben waren aber sauerstoffreich.

Schmelzmetallurgische Herstellung

Die Seltenen Erdmetalle Y, La, Ce und Pr wurden mechanisch unter Schutzflüssigkeit (Dekalin) abgeschliffen, um die haftende Oxidhaut zu entfernen, in einer Schutzbox in kleine Späne zerschnitten, mit UN gemischt, kaltgepreßt und anschließend im Lichtbogen (Fa. HERAEUS (Hanau)) unter drei atm Stickstoff geschmolzen. Der Überdruck wurde angewandt, damit sich die beim Schmelzen gebildeten Nitride der Seltenen Erdmetalle nicht zersetzten. Zum Erreichen einer hohen Homogenität wurden die Proben zwei-bis dreimal gewendet und umgeschmolzen. Die Gleichgewichtseinstellung er-

folgte durch eine längere Homogenisierungsglühung unter Stickstoff. Es war so möglich, sauerstoffärmere Proben herzustellen, jedoch war der Ausgleich der in den Schmelzproben auftretenden Inhomogenitäten etwas schwieriger. Zur Vermeidung der Bildung höherer Urannitride wurde nach Ende der Glühung beim Abkühlen gleichzeitig der Stickstoff abgepumpt. Abb. 3 zeigt den Stickstoffpartialdruck und die Temperatur in Abhängigkeit von der Abkühlzeit. Unter Zugrundelegung eines p-T-Zustandsdiagramms des Systems U-N [49] erkennt man, daß die Proben sich immer im Existenzbereich von UN befinden, wobei die Frage einer etwaigen Unter- bzw. Überstöchiometrie offenbleibt.

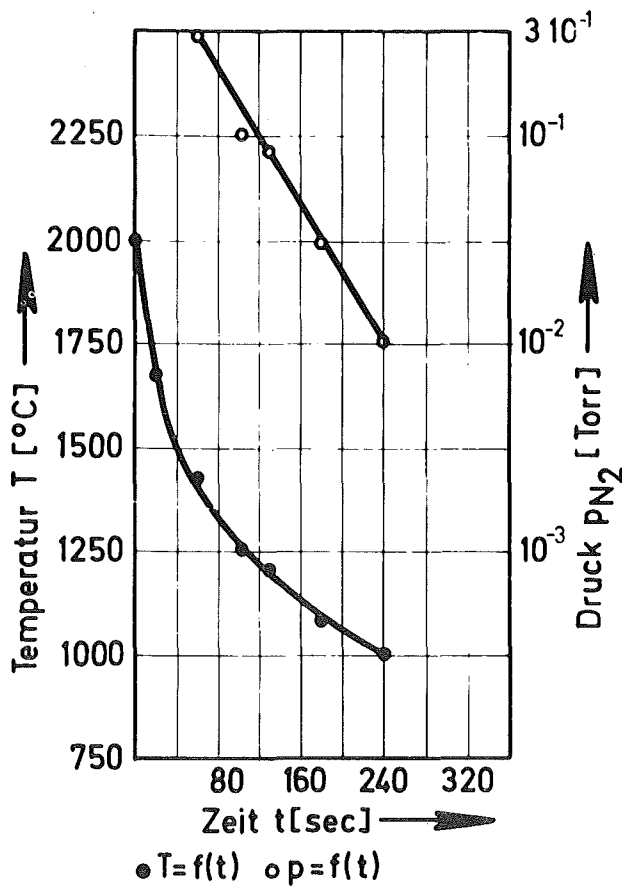


Abb. 3 Stickstoffpartialdruck und Temperatur in Abhängigkeit von der Abkühlzeit.

Die Probenlage sowie die Glühbehandlung der untersuchten Proben sind in Tab. 2 angegeben. Die Proben wurden röntgenographisch (Guinier- und Debye-Aufnahmen) und zum Teil metallographisch und chemisch analytisch untersucht.

Tab. 2: Probenlage und Glühbehandlung der untersuchten Probenreihen in den Systemen UN-ZrN, UN-YN, UN-LaN, UN-CeN, UN-PrN und UN-NdN

System	Probenlage (Mol % von ZrN, YN, LaN, CeN, PrN, NdN)	Glühdauer, Temperatur	N ₂ - Druck Torr
UN-ZrN	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100	I. 90 Std., 1700°C	450
		II. 13 Std., 2000°C	450
		III. 90 Std., 1700°C + 68 Std., 2000°C	450
		IV. 72 Std., 2000°C	450 +)
UN-YN	10, 30, 50, 70, 90	I. 24 Std., 2000°C II. Schmelzen + 28 Std., 1800°C	300 3 atm 300
	20, 40, 60, 80	I. 40 Std., 1900°C II. Schmelzen + 24 Std., 1900°C	300 3 atm 300
UN-LaN	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100	I. 39 Std., 1900°C II. Schmelzen + 18 Std., 1900°C	300 3 atm 300
UN-CeN	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100	I. 63 Std., 1700°C II. 24 Std., 1900°C III. 66 Std., 1800°C	300 300 300
	0, 15, 30, 50, 70, 85	Schmelzen + 24 Std., 1900°C	3 atm 300
	0, 15, 50, 85, 100	Schmelzen + 28 Std., 1800°C	3 atm 300
UN-PrN	20, 40, 60, 80, 100	44 Std., 1900°C	300
	0, 10, 30, 50, 70, 90, 100	Schmelzen + 24 Std., 1900°C	3 atm 300
UN-NdN	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100	43 Std., 1900°C	250

+)
Die Proben wurden schon unter Stickstoff aufgeheizt. Bei allen anderen Glühungen wurde im HV bis 1500 °C erhitzt und erst dann Stickstoff zugelassen.

2.3.1.3 Untersuchungsmethoden

a) Röntgenographische Untersuchungen

Von allen Proben wurden Pulveraufnahmen mit einer Ni-gefilterten CuK α -Strahlung gemacht. Dazu stand eine Röntgenanlage (Fa. Richard SEIFFERT, Ahrensburg) mit einer Debye-Scherrer- und einer Guinier-Kamera zur Verfügung. Die Guinier-Aufnahmen dienten wegen der hohen Empfindlichkeit der Guinierkamera zur Identifizierung der auftretenden Phasen, während mit Hilfe der Debye-Scherrer-Aufnahmen die Gitterkonstanten der Phasen bestimmt wurden. Dabei wurden die im Rückstrahlbereich liegenden Linien mit den höchsten Reflexen zur Berechnung der Gitterkonstanten herangezogen, da hier der Fehler, der auf Grund der endlichen Dicke der Proben auftritt, minimal ist ($\Delta \sin^2 \theta$ ist klein beim Vorliegen eines $\Delta \theta$ im Bereich großer Winkel). Die Gitterkonstanten wurden nach der Nelson-Riley-Methode berechnet. Die röntgenographische Untersuchung der Proben, die auf der Seite der Nitride der Seltenen Erdmetalle lagen, erfolgte wegen der hohen Oxydationsempfindlichkeit bei Debye-Scherrer-Aufnahmen in Kapillaren und bei Guinier-Aufnahmen durch Abdecken des Pulvers mit einem Schutzfilm.

b) Metallographische Untersuchungen

Die Identifizierung der Phasen erfolgte mittels Schlifffbildern. Zur Schlifffherstellung wurden die Proben in Technovit, einem schnellaushärtenden Zweikomponenten-Kunststoff eingebettet, geschliffen und poliert. Wegen der hohen Oxydationsempfindlichkeit mußte das Schleifen unter einer wasserfreien Schutzflüssigkeit erfolgen. Als Poliermittel wurde Diamantpaste verwendet. Die so hergestellten Schliffe wurden unter dem Mikroskop beurteilt und photographiert.

c) Chemische Analysen ⁺⁾

Sauerstoff und Stickstoffbestimmung

Um den Einfluß der Stöchiometrie und des Sauerstoffgehaltes auf die Änderung der Gitterkonstante in den Nitriden zu erfassen, wurde an einigen Proben eine Sauerstoff- und Stickstoffbestimmung durchgeführt. Die Analyse erfolgte mit Hilfe des Hochvakuum-Heißextraktionsverfahrens. Als Analysator diente eine von Hein et al. [50] modifizierte Heraeus-Heißextraktionsapparatur.

2.3.2 Ergebnisse

2.3.2.1 Binäre Nitridsysteme

UN

Wie schon erwähnt, wird UN bei Raumtemperatur immer stöchiometrisch mit einer Gitterkonstante von $a = 4,889 \text{ \AA}$ beobachtet. Anselin [51] gibt für sauerstoffgesättigtes UN (etwa 5 Mol % "UO") eine Gitterkonstante von $a = 4,8925 \pm 5 \text{ \AA}$ an. In Tab. 3 sind die Gitterkonstanten zusammengestellt, welche bei den eigenen Untersuchungen erhalten wurden. Die Werte streuen zwischen $4,883 \pm 1 \text{ \AA}$ und $4,893 \pm 1 \text{ \AA}$. Werte unter $4,889$ wurden allerdings nur bei Schmelzproben und Werte über $4,889 \text{ \AA}$ nur bei den UN-Proben beobachtet, welche gemeinsam mit den Nitriden der Seltenen Erdmetalle lange Zeit geglüht wurden. Die Nitride der Seltenen Erdmetalle, welche durchweg ein größeres Zellvolumen aufweisen, bewirken diese Gitteraufweitung im UN offensichtlich durch ihren Einbau über die Dampfphase. Nach Langzeitglühungen von reinen UN-Proben gemeinsam mit ZrN- oder YN-haltigen Proben wurde für UN durchweg eine Gitterkonstante von $4,888$ oder $4,889 \text{ \AA}$ gefunden. Die kleinen Werte, welche sich bei reinen Schmelzproben aus un-

⁺⁾ Fr. Dr. H. Schneider und Mitarbeitern danke ich für die sorgfältige Durchführung der chemischen Analysen.

scharfen, nach anschließender Sinterung aus sehr scharfen rückwärtigen Interferenzen ergaben, werden auf eine Lösung von Wolfram in UN zurückgeführt, verursacht durch das Niederschmelzen der Proben im Lichtbogen mit einer Wolframelektrode. Ein abgeschreckter, unterstöchiometrischer Zustand scheidet aus, weil die anschließende Homogenisierungsglühung zu denselben kleinen Werten führte.

Unter Berücksichtigung dieser Sachverhalte und unter diesen Bedingungen konnte kein Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die Gitterkonstante von UN festgestellt werden, obwohl UO_2 in den Proben röntgenographisch nachweisbar war.

YN, LaN, CeN, PrN, NdN

Die Gitterkonstanten der Nitride der Seltenen Erdmetalle sind stark abhängig von der Stöchiometrie und vom Sauerstoffgehalt. Verschiedene Herstellungsbedingungen ergaben wegen der großen Oxydationsempfindlichkeit meist unterschiedliche Werte. Im Lichtbogen unter drei atm Stickstoff geschmolzene Metalle ergaben für die Nitride folgende Gitterkonstanten:

Nitride	YN	LaN	CeN	PrN	NdN
a (Å)	4,892	5,305	5,024	5,165	5,126

Diese Werte entsprechen sauerstoffarmen und wahrscheinlich leicht unterstöchiometrischen Nitriden. Die Proben enthielten, wie die Schliffbilder zeigen (Abb. 4 - 8), die Nitride gemeinsam mit dem entsprechenden Metall. Die Nitridphasen waren sehr oxydationsempfindlich und liefen unter dem Mikroskop schnell an.

Tab. 3 Gitterkonstanten von UN nach verschiedenen Glühbehandlungen

Temperatur (°C)	Glühdauer (Std.) und mitgeglühte Substan- zen	Stickstoffdruck (Torr)	a (Å)
2150	2 ZrN	10	4,889
2000	9 ZrN	300	4,889
1900	40 YN	300	4,889
1900	44 PrN	300	4,893
1900	45 CeN	300	4,892
1900	90 LaN	300	4,893
1900	92 YN	300	4,888
1800	42 CeN	300	4,890
1800	44 NdN	300	4,891
1800	90 PrN	300	4,892
1100	3 -	Hochvakuum	4,889
Schmelzprobe 1	- -	3 atm N ₂	4,883
Schmelzprobe 2	- -	3 atm N ₂	4,884
- " - + 1900	18 LaN	300	4,884
- " - + 1900	24 PrN	300	4,884

Eine genaue Bestimmung des Metall/Stickstoff-Verhältnisses ist, wie Probeversuche zeigten, schwierig, weil der in der Röntgenbeugung erfaßbare gelöste Sauerstoffanteil nicht von jenem als Oxid vorliegenden zu trennen ist.

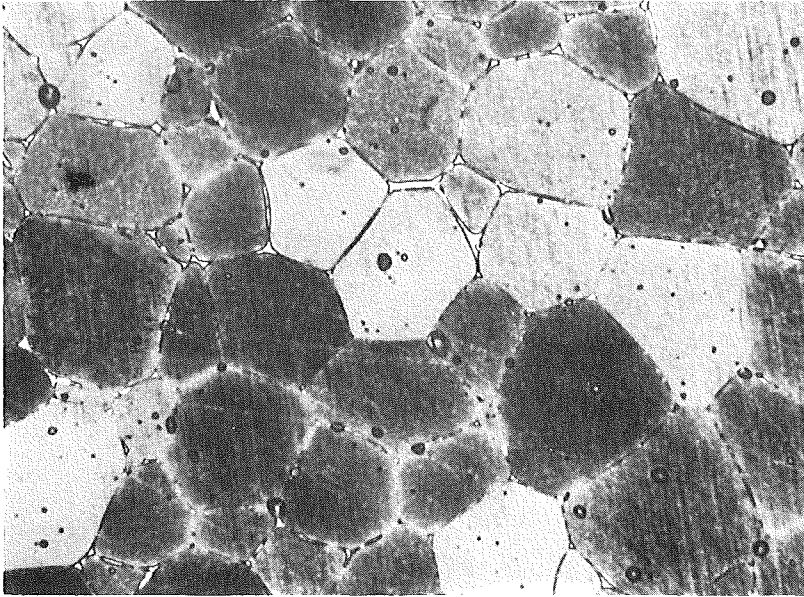


Abb. 4 Yttrium geschmolzen bei 3 atm N_2 , ungeätzt.
Befund: YN (große Kristalle) + Y-Metall (helle Korn-
grenzenphase). x 500

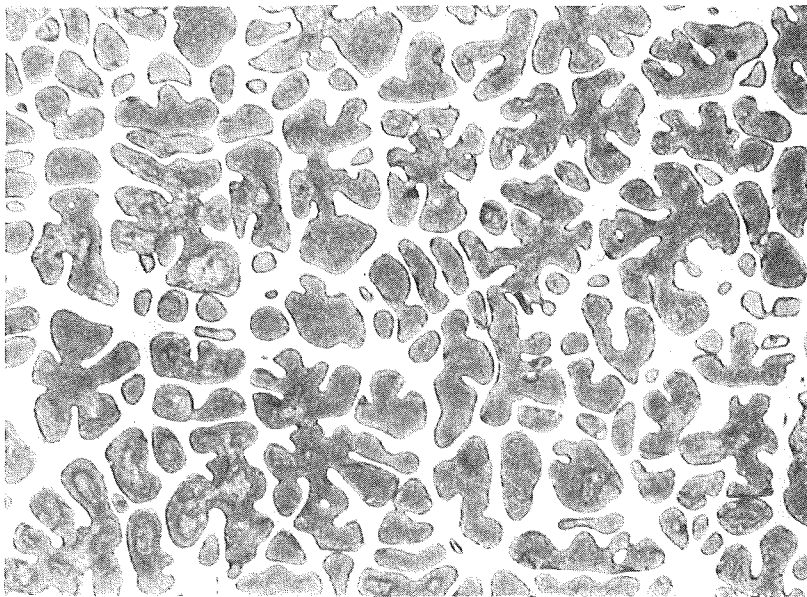


Abb. 5 Lanthan geschmolzen bei 3 atm N_2 , ungeätzt.
Befund LaN (dunkle Phase) + La-Metall (helle Phase).
x 500

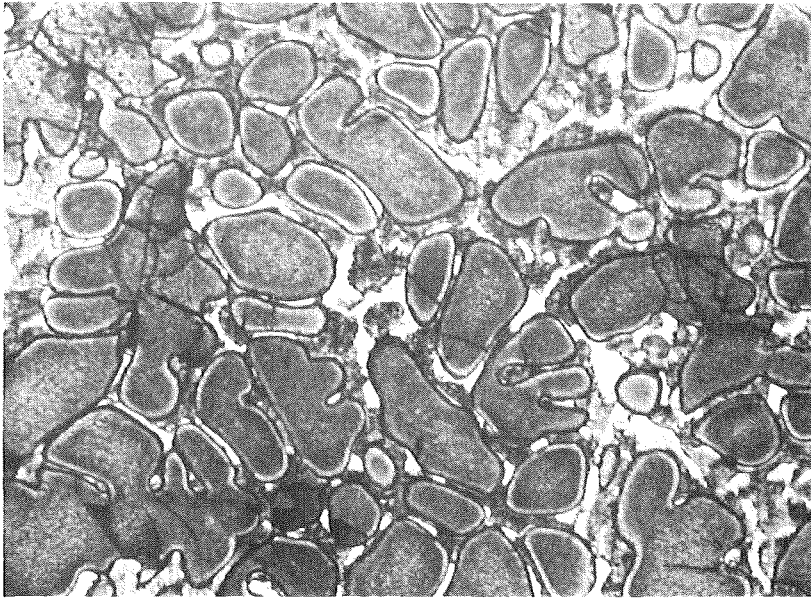


Abb. 6 Cer geschmolzen bei 3 atm N_2 , ungeätzt.
Befund: CeN (dunkle Phase) + Ce-Metall (helle Phase)
x 500

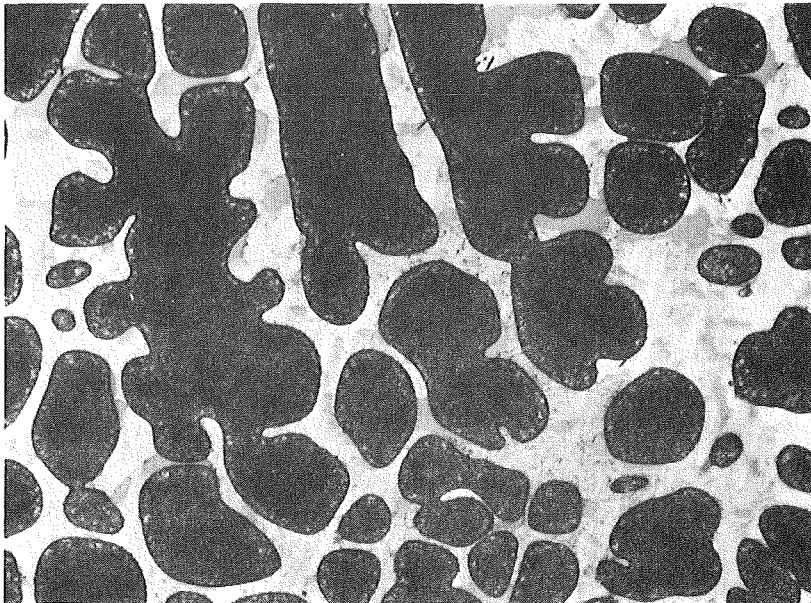


Abb. 7 Praseodym geschmolzen bei 3 atm N_2 , ungeätzt.
Befund: PrN (dunkle Phase) + Pr-Metall (helle Phase)
x 500

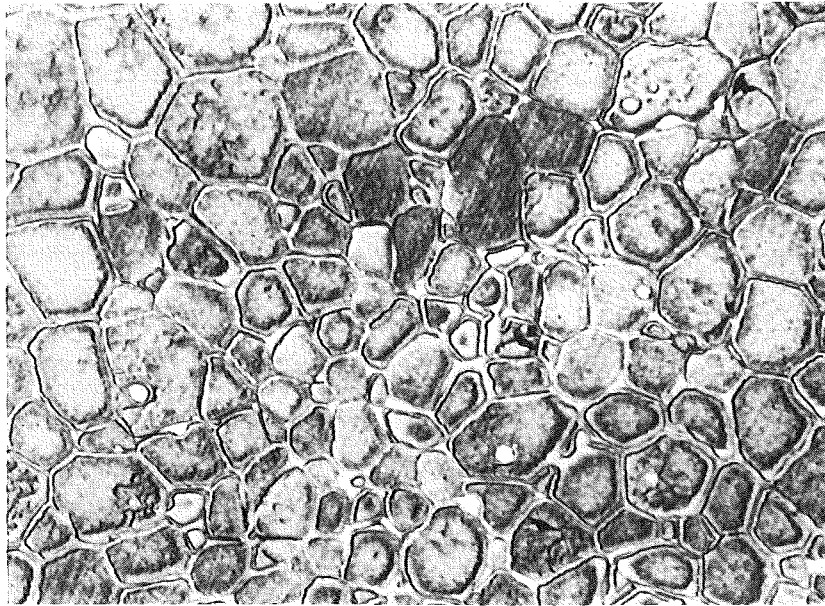


Abb. 8 Neodym geschmolzen bei 3 atm N₂, ungeätzt.
Befund: NdN (dunkle Phase) + Nd-Metall (helle Phase) x 500

Eine 20-stündige Homogenisierungsglühung der Schmelzproben bei 1800 bis 2000 °C und 300 Torr N₂ ergab mit Ausnahme von CeN durchweg kleinere Gitterkonstanten:

Nitride	YN	LaN	CeN	PrN	NdN
a (Å)	4,880- 4,885	5,274	5,029	5,160	5,104

Das Nitrieren von Ce unter 300 Torr N₂ bei 850 °C und von Y, La, Pr und Nd bei 1600 °C führte zu folgenden Werten:

Nitride	YN	LaN	CeN	PrN	NdN
a (Å)	4,885- 4,891	5,295	5,022	5,162	5,126

Die anschließende Homogenisierungsglühung dieser mit Luft für kurze Zeit in Berührung gekommenen Nitride führte zu den nachstehenden Gitterkonstanten:

Nitride	YN	LaN	CeN	PrN	NdN
a (Å)	4,879-4,885	5,264	5,057	5,137	5,096

Für die Abnahme des Zellvolumens ist vor allem der Sauerstoff verantwortlich. Im Falle des CeN (Aufbau vorwiegend aus Ce^{4+} -Ionen) wird durch den Sauerstoff offensichtlich der dreiwertige Zustand des Cers stabilisiert, was eine Vergrößerung der Gitterkonstante zur Folge hat.

Tab. 4 zeigt die Gitterkonstanten von YN bei verschiedenen Herstellungsbedingungen. Eine Tendenz der Gitterkonstante in Abhängigkeit von den Herstellungs- und Glühbedingungen und somit vom Sauerstoffgehalt oder von der Stöchiometrie ist nicht so offensichtlich, obwohl auch hier die erschmolzenen und damit wahrscheinlich unterstöchiometrischen Proben die größten Werte aufweisen.

Zum Vergleich seien die aus der Literatur entnommenen folgenden Werte für die Mononitride angegeben:

Nitride	YN	LaN	CeN	PrN	NdN
a (Å)	4,8675 [52]	5,295 [53]	5,021 [55]	5,16 [53]	5,126 [52]
	4,877 [53]	5,303 [52]	5,026 [52]	5,165 [55]	5,151 [55]
	4,878 [54]	5,286 [22]	5,01 [53]		
		5,294 [55]			

Es besteht also weitgehende Übereinstimmung mit den eigenen Werten. Der kleine Wert von YN (a = 4,8675 Å) sowie der große Wert für NdN (a = 5,151 Å) konnten allerdings nicht beobachtet werden.

Tab. 4: Gitterkonstanten von YN in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen

a (Å)	Probe Nr.	Herstellungsbedingungen
4,892	1	Y geschmolzen unter 3 atm N ₂
4,892	2	Y geschmolzen unter 3 atm N ₂
4,892	3	Y geschmolzen unter 3 atm N ₂
4,891	4	Y nitriert, 15 Std., 1600 °C, 300 Torr N ₂
4,888	5	Y nitriert, 15 Std., 1600 °C, 300 Torr N ₂
4,885	6	Y geschmolzen unter 3 atm N ₂
4,885	7	Y nitriert, 15 Std., 1800 °C, 350 Torr N ₂
4,885	8	YN (Schmelzprobe) homogenisiert bei 1800 °C, 350 Torr N ₂
4,885	9	YN (Schmelzprobe) homogenisiert bei 1900 °C, 300 Torr N ₂
4,885	10	YN (Schmelzprobe) homogenisiert bei 1900 °C, 300 Torr N ₂
4,885	11	YN (Schmelzprobe) homogenisiert bei 1900 °C, 300 Torr N ₂
4,885	12	YN (Schmelzprobe) homogenisiert bei 1900 °C, 300 Torr N ₂
4,885	13	YN gesintert bei 1800 °C, 350 Torr N ₂
4,882	14	YN gesintert bei 1800 °C, 350 Torr N ₂
4,882	15	YN gesintert bei 1800 °C, 350 Torr N ₂
4,882	16	YN gesintert bei 1900 °C, 300 Torr N ₂
4,882	17	YN (Schmelzprobe) homogenisiert bei 1800 °C, 350 Torr N ₂
4,882	18	YN (Schmelzprobe) homogenisiert bei 1900 °C, 300 Torr N ₂
4,880	19	YN (Schmelzprobe) homogenisiert bei 1800 °C, 300 Torr N ₂
4,879	20	YN gesintert bei 1900 °C, 300 Torr N ₂
4,879	21	YN gesintert bei 2000 °C, 400 Torr N ₂

2.3.2.2 Nitrid-Mischsysteme

UN-ZrN

Bezüglich der Gleichgewichtseinstellung wurden zwei Fälle unterschieden:

1. Der Stickstoff wird erst bei 1500 °C zugegeben, d.h. die Ausgangsphasen UN und ZrN bleiben während des Aufheizens erhalten.
2. Es wird unter Stickstoff von Raumtemperatur an aufgeheizt, wobei sich zuerst U_2N_3 bildet, welches bei höheren Temperaturen wieder zerfällt.

Im ersten Fall war es für das quasibinäre System UN-ZrN auch bei 68-stündiger Glühung bei 2000 °C nicht möglich, ein volles Gleichgewicht zu erreichen, während im zweiten Fall 16 Stunden bei 2000 °C genügte, um vollkommen scharfe Röntgeninterferenzen der Mischphase (U, Zr)N zu erhalten. Proben, welche bei 1700 °C geglüht wurden, waren nicht im Gleichgewicht und zeigten bei der röntgenographischen Untersuchung unscharfe bis diffuse Reflexe. Die Gitterkonstanten stimmten auf der ZrN-reichen Seite weitgehend mit den Werten des Gleichgewichts überein, lagen aber auf der UN-reichen Seite durchweg zu hoch. Wie bei den Untersuchungen von Holleck und Wagner [35] wurden auch hier bei solchen Proben immer relativ scharfe Interferenzen von fast reinem UN neben jenen der Mischphasen gefunden. Dies deutet darauf hin, daß der langsamste Vorgang die Diffusion im UN ist. Die durch Reaktion über U_2N_3 und anschließende Zersetzung mit in situ gebildetem UN erreichten Gleichgewichte führten zur Bildung vollkommener Mischkristallreihen im quasibinären System UN-ZrN bei 2000 °C. Abb. 9 zeigt den Verlauf der Gitterkonstanten im System UN-ZrN. Er folgt praktisch der Vegardschen Gerade.

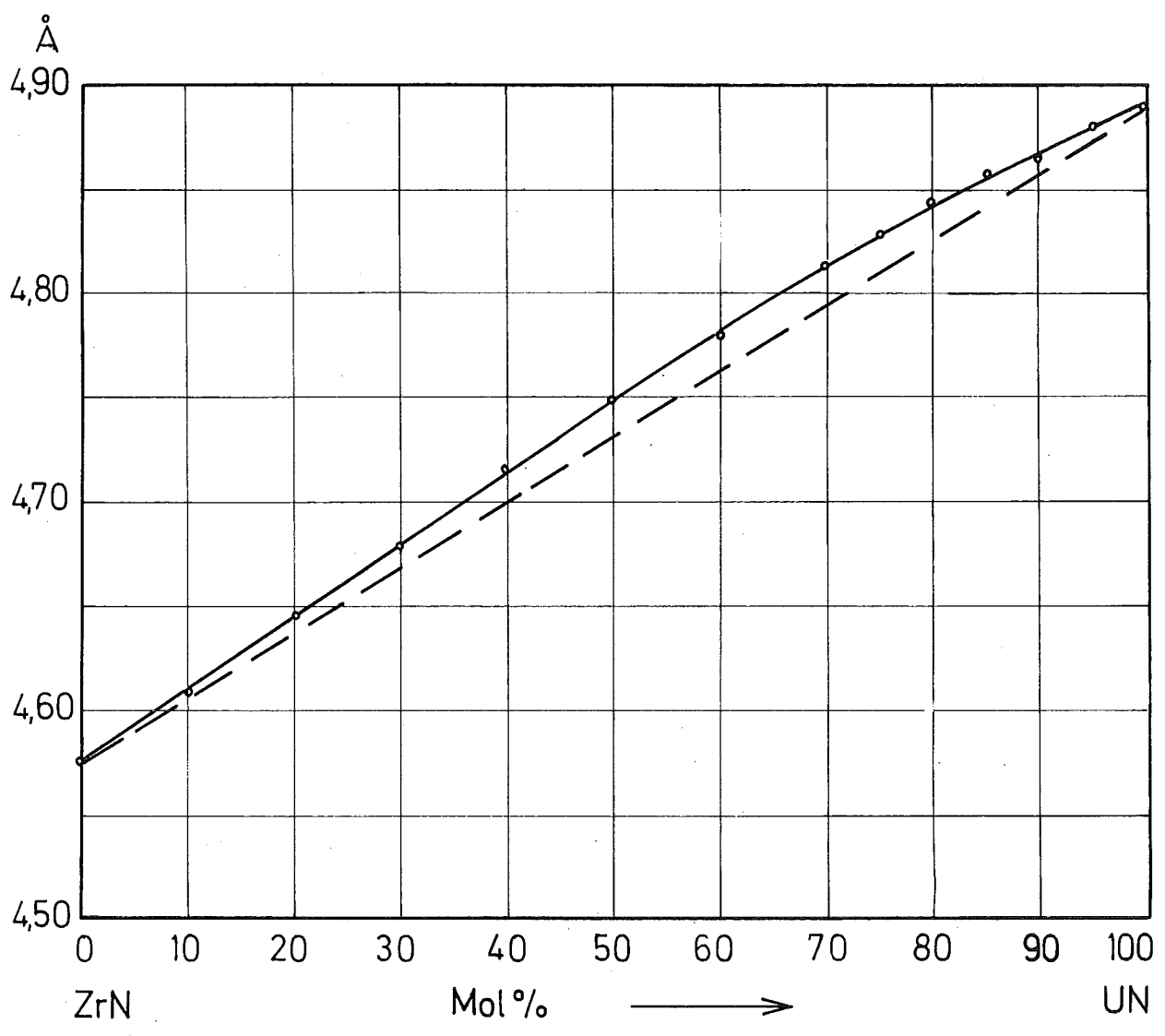


Abb. 9 Gitterkonstantenverlauf im System UN-ZrN

UN-YN

Die Gitterkonstanten der beiden Nitride UN und YN unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander. Da, wie Tab. 4 zeigt, YN selbst sowohl mit geringfügig größerem als auch mit kleinerem Zellvolumen beobachtet wurde, ist eine Beurteilung des Lösungsverhaltens aus dem Verlauf der Gitterkonstanten allein nicht möglich. Die hohe Schärfe der rückwärtigen Interferenzen einerseits und die Schlifffbilder andererseits lassen allerdings auf vollkommene Mischbarkeit schließen. Abb. 10 gibt die Gitterkonstanten der bei den verschiedenen Konzentrationen und Herstellungsbedingungen erhaltenen Proben wieder. In Abb. 10 ist durch die gestrichelten Geraden eine lineare Abhängigkeit für die kleinste bzw. größte beobachtete Gitterkonstante des YN. Das Lichtbogenschmelzen führte sowohl bei Preßlingen aus UN und Y-Metall als auch bei den vorgebildeten Mischphasen zu einem Gefüge, das aus Mischnitrid (U,Y)N und metallischen Komponenten besteht (Abb. 11). Diese metallische Komponente konnte auch während der Homogenisierungsglühung nicht voll aufnitriert werden.

UN-LaN

Sinterproben aus Mischungen der vorgebildeten Nitride (44 Stunden bei 1900 °C, 300 Torr N₂) führten nicht zu homogenen Proben. Schmelzproben ergaben dagegen nach einer 24-stündigen Homogenisierungsglühung unter Stickstoff bei 1900 °C homogene Mischkristalle. Abb. 12 zeigt den Verlauf der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Ausgangszusammensetzung, welcher auf vollständige Mischbarkeit schließen läßt. Vollständige Löslichkeit scheint in diesem System, welches eine beträchtliche Differenz der Gitterkonstanten der Komponenten aufweist, jedoch nur bei sehr hohen Temperaturen vorzuliegen. Proben mit 30 Mol % LaN zeigten bei 1700 °C Entmischungerscheinungen. Während der Glühung muß mit geringfügigen LaN-Verlusten gerechnet werden. Die chemische Analyse einer Probe der Ausgangszusammensetzung UN/LaN = 40/60 ergab nach der Glühung bei 1900 °C unter Stickstoff einen

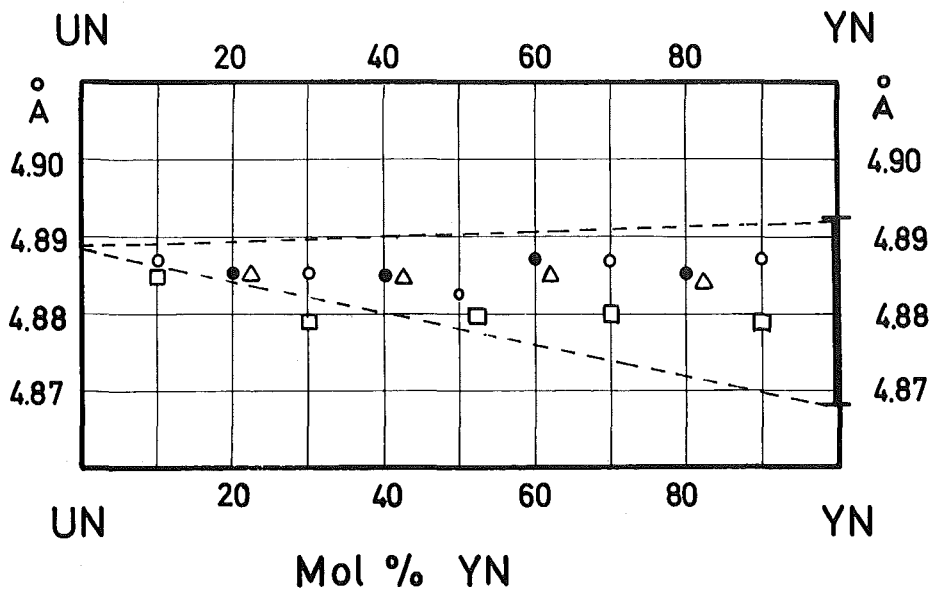


Abb. 10 Gitterkonstanten im System UN-YN in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen. O Schmelzproben (3 atm N₂) + 28 Std. bei 1800 °C (300 Torr N₂); ● Schmelzproben (3 atm N₂) + 24 Std. bei 1900 °C (300 Torr N₂); Δ Sinterproben 40 Std. bei 1900 °C (300 Torr N₂); □ Sinterproben 24 Std. bei 2000 °C (300 Torr N₂).

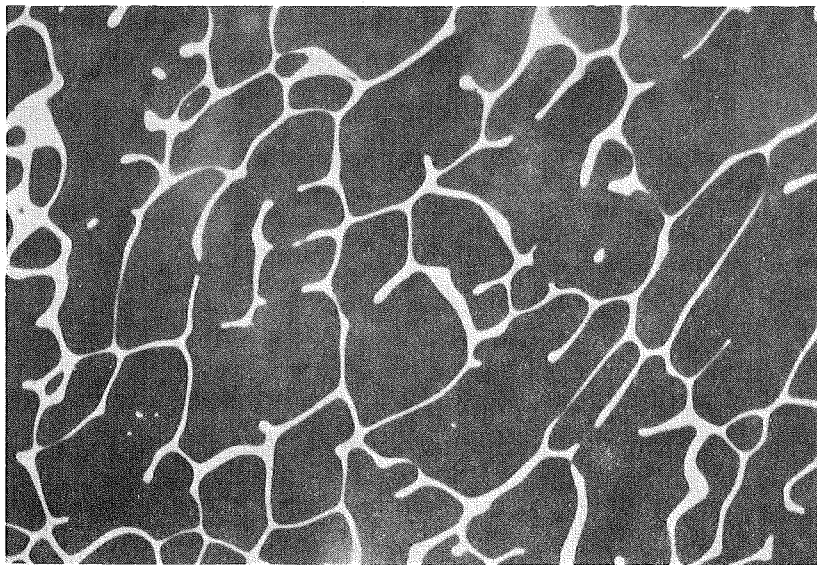


Abb. 11 UN/YN (50/50 Mol %), Schmelzprobe (3 atm N₂) ungeätzt. Befund: (U,Y)N (dunkle Phase) + Y-Metall (helle Phase)

x 500

LaN-Verlust von rund 2 Mol %. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache ergibt sich eine weitgehend lineare Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Konzentration.

UN-CeN

Um Gleichgewicht zu erhalten, mußten hohe Temperaturen und lange Glühzeiten angewandt werden. Untersuchungen von Holleck und Wagner [35] im System UN-CeN zeigten schon früher, daß Glühungen bei 1500 und 1800 °C nicht zu einem Gleichgewicht führten. Dagegen traten bei 2000 °C CeN-Verluste auf. Die Gitterkonstante wich stark von der Vegardschen Geraden ab. Deshalb wurden diese Versuche bei 1700 und 1900 °C durchgeführt. Bei 1700 °C (63 Stunden) wurde kein Gleichgewicht erreicht. Die Gleichgewichtseinstellung auf der CeN-reichen Seite ging schneller vor sich als auf der UN-reichen Seite. Bei 1900 °C wurden für alle Zusammensetzungen einphasige Proben gefunden. Der Verlauf der Gitterkonstanten wich relativ stark im negativen Sinne von der Vegardschen Geraden ab. Die Untersuchung verschiedener Stellen derselben Probe ergab Unterschiede in den Gitterkonstanten. Röntgendiagramme mancher Probenstellen ergaben "Zweiphasigkeit" mit sehr ähnlichen Gitterkonstanten. Chemische Analysen auf Cer und Uran zeigten, daß in dieser Probenreihe mehr oder weniger große CeN-Verluste auftraten. Es war eine Inhomogenität der Proben von der Mitte zur Oberfläche zu beobachten. Die Homogenisierungstemperatur wurde daher auf 1800 °C erniedrigt, gleichzeitig die Glühzeit erhöht (66 Stunden). Die Proben wurden vor und nach der Glühung gewogen, wobei kein Gewichtsverlust mehr festgestellt werden konnte. Alle Proben dieser Reihe waren einphasig.

Der Verlauf der Gitterkonstanten (Abb. 13) läßt auf vollkommene Mischbarkeit von UN und CeN schließen. Eine Abweichung

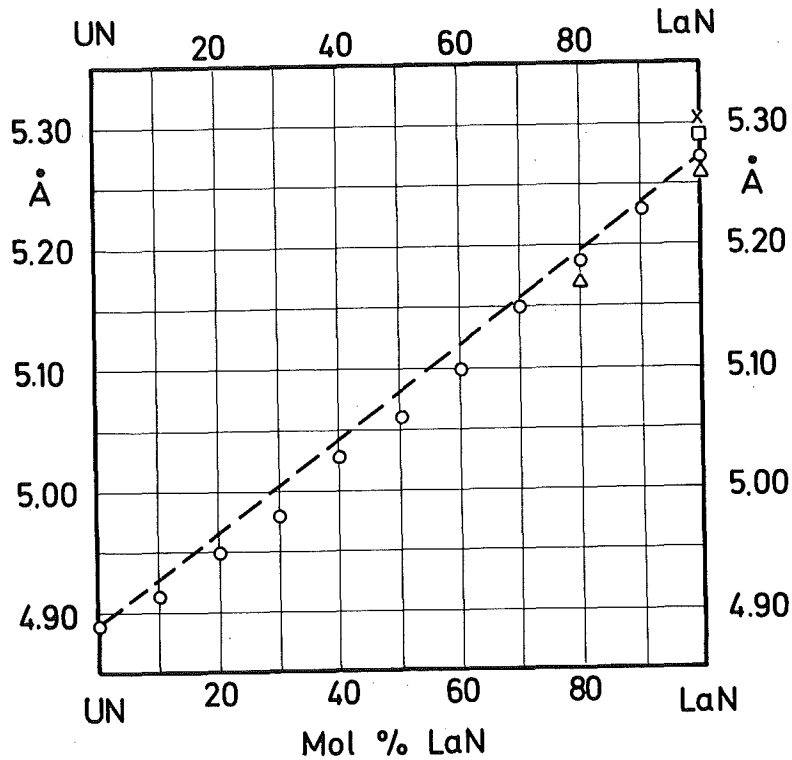


Abb. 12 Gitterkonstanten im System UN-LaN.

x Schmelzprobe (3 atm N_2);

o Schmelzproben (3 atm N_2) + 18 Std. bei 1900 °C (300 Torr N_2);

□ La nitriert (15 Std. bei 1600 °C, 300 Torr N_2);

Δ Sinterproben (39 Std. bei 1900 °C, 300 Torr N_2).

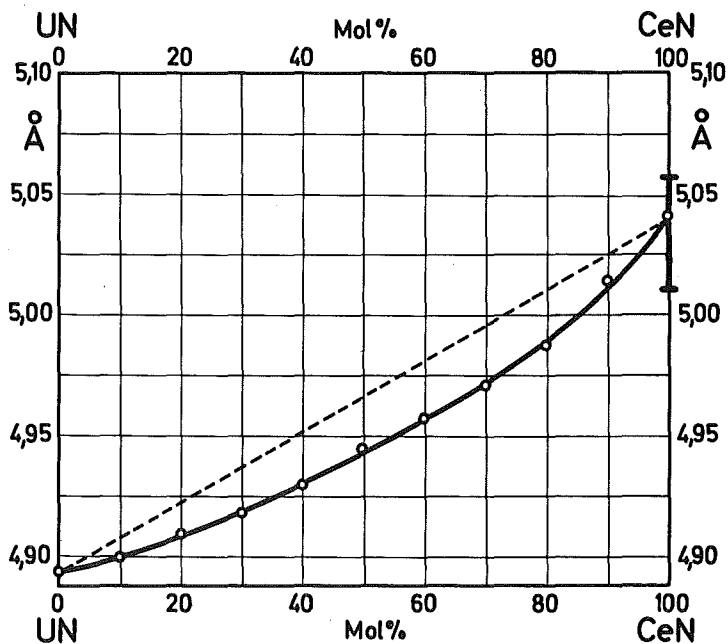


Abb. 13 Gitterkonstantenverlauf im System UN-CeN (66 Std. bei 1800 °C, 300 Torr N_2)

der Gitterkonstanten von der Vegardschen Geraden blieb auch hier erhalten. Die Gitterkonstante von reinem CeN lag nach dieser Langzeitglühung durchweg höher als nach der Herstellung (Tab. 5). Dies wird teils auf eine Lösung von Sauerstoff, teils auf eine leichte Unterstöchiometrie im Vergleich zu der Ausgangszusammensetzung zurückgeführt. Die in Abb. 13 für CeN angedeutete Streuung der Gitterkonstante bezieht sich demnach nicht auf das rein binäre System Ce-N, sondern gibt die Streuung der beobachteten Gitterkonstanten wieder. Proben, die im Lichtbogen unter Stickstoff geschmolzen wurden, führten praktisch zur gleichen Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Ausgangszusammensetzung (Abb. 14). In Abb. 14 ist durch die gestrichelten Geraden eine lineare Abhängigkeit für die kleinste bzw. größte beobachtete Gitterkonstante des "CeN" angedeutet. Die Inhomogenitäten innerhalb einer Probe, welche schon bei den gesinterten Proben beobachtet wurden, traten auch hier auf. Ce-Analysen in verschiedenen Proben nach der Homogenisierungsglühung ergaben nur geringfügige Konzentrationsverschiebungen.

UN-NdN

Das Mischnitrid (U, Nd)N wurde rein pulvermetallurgisch hergestellt. Alle Proben, welche 43 Stunden bei 1900 °C geglüht wurden, waren einphasig. Der Verlauf der Gitterkonstanten (Abb. 15) läßt auch hier auf vollkommene Mischbarkeit schließen. Er weicht geringfügig von der Vegardschen Geraden ab, wobei berücksichtigt werden muß, daß sich offensichtlich durch Sauerstofflösung diesmal ein Abfall der Gitterkonstante auf der NdN-reichen Seite ergibt (Tab. 5 und Diskussion). Die in Abb. 15 für NdN angedeutete Abhängigkeit der Gitterkonstanten bezieht sich, wie für das CeN, nicht auf das rein binäre System Nd-N, sondern gibt die Streuung der beobachteten Gitterkonstanten wieder.

Tab. 5: Röntgenbefund der Cer- bzw. Neodym-Nitride

Nitrid	Behandlung	Herstellungsbedingungen			Gitterkonstante a
		P_{N_2} (Torr)	t (Std.)	T (°C)	
CeN	Nitrieren von Ce	300	1	1100	5,022
		300	1	1700	5,024
	Glühung von CeN-Preßlingen	250	45	1900	5,057
		300	66	1800	5,048
NdN	Nitrieren von Nd	250	2	1550	5,126
		400	2	1600	5,126
		300	1	1700	5,126
		400	1	1800	5,127
		300	2	1900	5,128
		300	15	1900	5,128
	Glühung von NdN-Preßlingen	250	42	1800	5,101
		250	43	1900	5,096
		250	63	1800	5,101

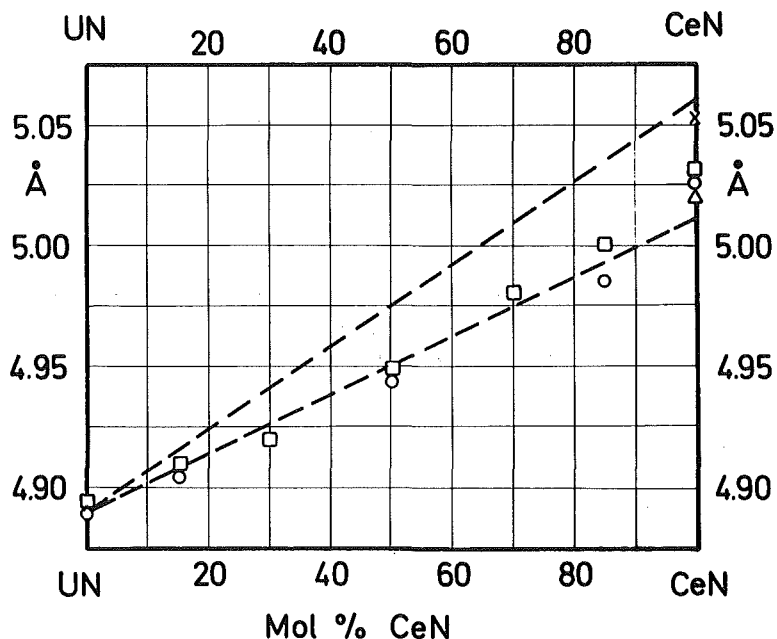


Abb. 14 Gitterkonstanten von Schmelzproben im System UN-CeN.

- △ Schmelzprobe (3 atm N₂);
- Schmelzproben (3 atm N₂) + 28 Std. bei 1800°C (300 Torr N₂);
- Schmelzproben (3 atm N₂) + 24 Std. bei 1900°C (300 Torr N₂);
- x Schmelzprobe (3 atm N₂) + 24 Std. bei 1900°C (300 Torr N₂), O₂-haltig.

† Die beiden gestrichelten Geraden stellen eine lineare Abhängigkeit für die kleinste bzw. größte beobachtete Gitterkonstante des "CeN" dar.

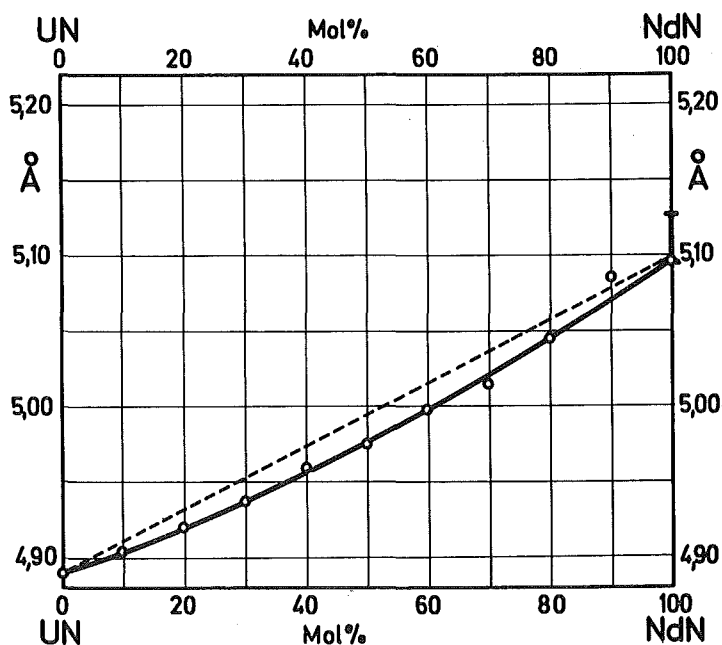


Abb. 15 Gitterkonstantenverlauf im System UN-NdN (43 Std. bei 1900 °C, 350 Torr N₂)

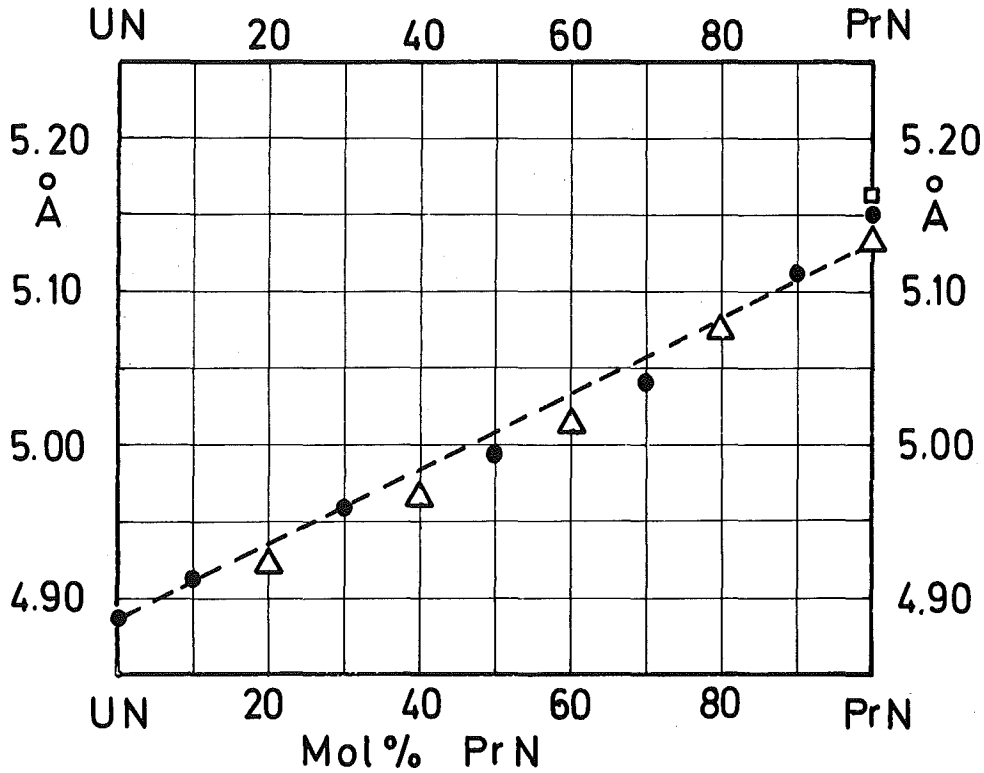


Abb. 16 Gitterkonstanten im System UN-PrN

□ Schmelzprobe (3 atm N_2);

● Schmelzproben + 24 Std. bei 1900 °C (300 Torr N_2)

△ Sinterproben (44 Std. bei 1900 °C, 300 Torr N_2)

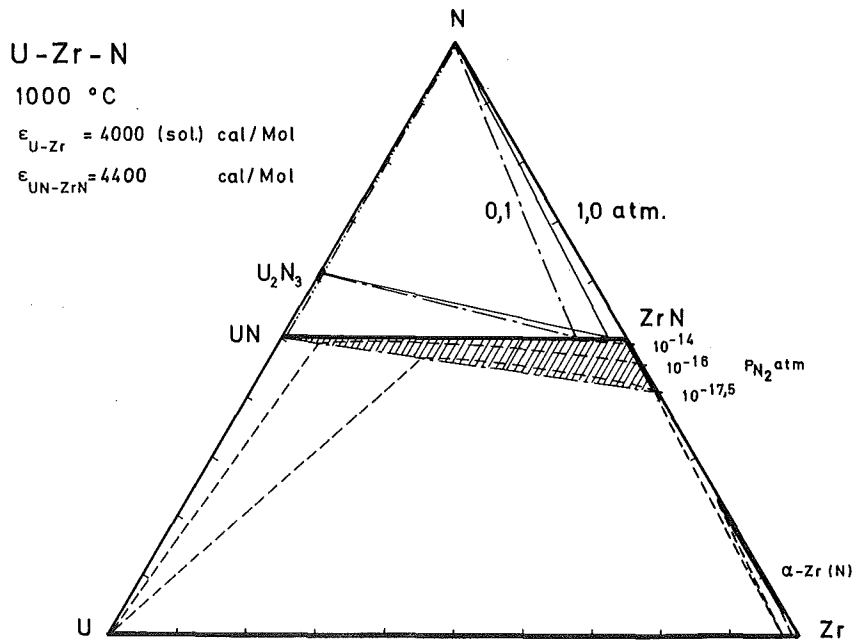


Abb. 17 U-Zr-N, errechneter Schnitt bei 1000 °C [36]

UN-PrN

Die Gitterkonstanten sowohl von Schmelz-als auch von Sinterproben lassen vollkommene Mischbarkeit in diesem quasibinären System erkennen (Abb. 16). Der Verlauf ist auch hier weitgehend linear, wenn man berücksichtigt, daß geringfügige PrN-Verluste aufgetreten sind. Die chemische Analyse einer geschmolzenen und 24 Stunden bei 1900 °C homogenisierten Probe mit dem Ausgangsverhältnis UN/PrN = 30/70 Mol % ergab einen PrN-Verlust von 1 Mol %.

2.4 Diskussion

2.4.1 UN-ZrN

Das System UN-ZrN verhält sich dem analogen System UC-ZrC ähnlich: es besteht vollkommene Mischbarkeit bei hohen Temperaturen (2000 °C). Die kritische Entmischungstemperatur konnte nicht ermittelt werden. Die Mischphase (U, Zr)N mit 50 Mol % ZrN, welche 48 Stunden bei 1050 °C geglüht wurde, zeigte keine Entmischungerscheinungen. Die Gleichgewichtseinstellung in den verschiedenen Proben war sehr schwierig.

Bezüglich der beschleunigten Gleichgewichtseinstellung über die U_2N_3 -Bildung bieten sich zwei Erklärungen an:

- (1) UN ist sehr oxydationsempfindlich und wird mit UO_2 -Häuten umhüllt. Diese diffusionshemmenden UO_2 -Häute werden während der intermediären U_2N_3 -Bildung zerstört, wobei die Volumenänderung während der Reaktion die Ursache sein kann. Es ist bekannt, daß Sintervorgänge beim UN durch solche Schichten stark behindert werden [56] .

- (2) Das UN entsteht bei der Zersetzung des U_2N_3 zunächst in einer aktiveren Form, die während ihrer Entstehung unmittelbar reagiert.

Es wird angenommen, daß der unter (1) genannte Vorgang den größeren Einfluß besitzt. Auf Grund dieser Ergebnisse (vollkommene Mischbarkeit im quasibinären System UN-ZrN) wurden von Holleck und Ishii [36] im System U-Zr-N ternäre Schnitte bei verschiedenen Temperaturen errechnet. Abb. 17 zeigt eine errechnete Phasenfeldaufteilung bei 1000 °C.

2.4.2 UN-(YN, LaN, CeN, PrN, NdN)

Bei den Untersuchungen in den Nitridsystemen UN-YN, UN-LaN, UN-CeN, UN-PrN und UN-NdN liegen Verhältnisse vor, die einerseits die Gleichgewichtseinstellung, zum anderen die Erzielung bzw. Beibehaltung einer hohen Sauerstofffreiheit erschweren. Sie liegen in folgendem begründet:

- (1) Man hat es mit sehr reaktiven Stoffen zu tun.
- (2) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist insbesondere bei den UN-reichen Proben sehr klein, so daß zu einer Gleichgewichtseinstellung in der ganzen Probe hohe Temperaturen und lange Glühzeiten erforderlich sind. Bei hohen Temperaturen haben UN und die Nitride der Seltenen Erdmetalle andererseits einen erheblichen Dampf-(CeN) bzw. Zersetzungsdruk.
- (3) Der N_2 -Druck bei der Herstellung - wegen des Zersetzungsdruk der Nitride Glühung unter N_2 - muß während des Abkühlens geändert werden, da bei tiefen Temperaturen unter Stickstoff UN zu U_2N_3 aufnitriert wird.

Das Auftreten zweiphasiger Röntgenogramme im System UN-CeN mit sehr benachbarten Gitterkonstanten von Proben, die bei 1900 und 2000 °C wärmebehandelt wurden, wurde in einer früheren Arbeit von Holleck und Wagner [35] mit dem Vorliegen einer kleinen Mischungslücke gedeutet, kann aber wahrscheinlich mit dem unterschiedlichen CeN-Verlust in einer Probe erklärt werden. Um den Einfluß des Sauerstoffs und der Änderung der Stöchiometrie während des Abkühlens abschätzen zu können, wurden die Proben der verschiedenen Systeme mehrfach hergestellt und verschiedene Teile der Proben untersucht. Gelöster Sauerstoff führt bei LaN, PrN und NdN zur Verkleinerung des Zellvolumens, während sich beim CeN das Zellvolumen vergrößert (Stabilisierung des Ce^{3+} -Zustands). Eine Erklärung hierfür liefert Abb. 18 wie folgt: Die Gitterkonstante für das Monoxid " CeO "⁺ liegt über jenem von CeN, während " LaO "⁺, " PrO "⁺ und " NdO "⁺ eine kleinere Gitterkonstante als LaN, PrN und NdN besitzen. Der bei der Probenherstellung eingeschleppte Sauerstoff wird während der Glühung offensichtlich in der Nitridmischphase gelöst und verschiebt die Zellabmessungen (Verkleinerung bzw. Vergrößerung). Für YN kann hier eine eindeutige Änderungstendenz in Abhängigkeit von gelöstem Sauerstoff nicht angegeben werden. Während die Befunde bei den Nitriden der anderen Seltenen Erden auf enge Homogenitätsbereiche schließen lassen, besitzt YN offensichtlich einen ausgedehnten homogenen Bereich, so daß zu dem Einfluß des gelösten Sauerstoffs noch der Einfluß einer Stöchiometrieverschiebung kommt und eine Tendenz aus den untersuchten Proben nicht sichtbar wird. Auf der UN-reichen Seite konnte eine solche Sauerstofflösung - zumindest an Hand der Gitterkonstanten - nicht beobachtet werden. Aus Abb. 18 ist darüber hinaus zu entnehmen, daß für abnehmenden Stickstoffgehalt in den Nitriden der Seltenen Erdmetalle, sofern dieser nicht durch Sauerstoff ersetzt ist und somit N-Leerstellen vorliegen, ansteigende Gitterkonstanten erwartet werden können.

+) Existenz nicht eindeutig geklärt.

Diese Untersuchungen zeigen, daß UN mit YN, LaN, CeN, PrN und NdN bei hohen Temperaturen vollkommen mischbar ist. Auf Grund dieser Tatsache errechneten Holleck und Ishii [36] ternäre Schnitte in den Systemen U-(Y, La, Ce, Pr, Nd)-N bei verschiedenen Temperaturen. Abb. 19 - 23 zeigen die Ergebnisse in diesen Systemen bei 1200 °C. Die bei 1200 °C im System U-La-N angegebene begrenzte Randlöslichkeit beruht ebenfalls auf diesen Untersuchungen, die bei Temperaturen unterhalb 1700 °C Entmischungerscheinungen des Mischkristalls (U, La)N ergaben. Eine vollkommene Mischbarkeit im System UN-LaN ist oberhalb 1800 °C zu erwarten. Da der Unterschied im Volumen der Elementarzelle bei den Kombinationen Urannitrid-Nitride der Seltenen Erdmetalle im Falle des Systems UN-LaN am größten und damit für eine Mischphasenbildung am ungünstigsten ist, macht die in diesem System festgestellte Mischphasenbildung eine vollkommene Mischbarkeit aller Mononitride der Seltenen Erdmetalle mit UN sehr wahrscheinlich. Bis auf das System UN-CeN ergibt sich eine weitgehende lineare Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Konzentration. Eine Diskussion des Verlaufes wird allerdings durch die Tatsache erschwert, daß die Zusammensetzung der Proben nach der Homogenisierungsglühung nicht mehr im reinen quasibinären Nitridsystem liegt (gelöster Sauerstoff, Unterstöchiometrie).

In der Literatur werden Monoxide der Seltenen Erdmetalle erwähnt [54]. In den meisten Fällen scheint es sich allerdings um Oxidnitride zu handeln. So wurde eine Löslichkeit von 50 Mol % "SmO" in SmN gefunden, und die Endphase $\text{SmN}_{0,5}\text{O}_{0,5}$ zeigte die selbe Gitterkonstante wie das eigentliche "SmO" [57]. Versuche zur Reindarstellung von NdO, SmO und YbO mißlingen [58], ebenso wurde bei einer Untersuchung des Systems Y-O kein YO beobachtet [59]. Diese Untersuchungen sprechen für eine hohe Stabilität von Oxidnitriden. Dies erklärt zum Teil das Auftreten der offensichtlich stickstoffhaltigen Monoxide in den vermeintlich binären Systemen Seltene Erdmetalle - Sauerstoff.

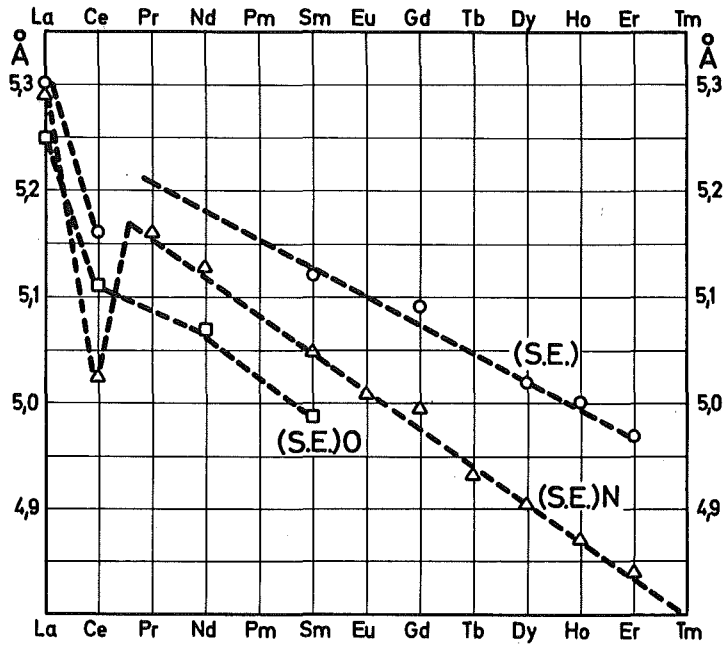


Abb. 18 Abhängigkeit der Gitterkonstante der Metalle der Seltenen Erden sowie deren Nitride und Oxide von der Ordnungszahl des Seltenen Erdmetalls

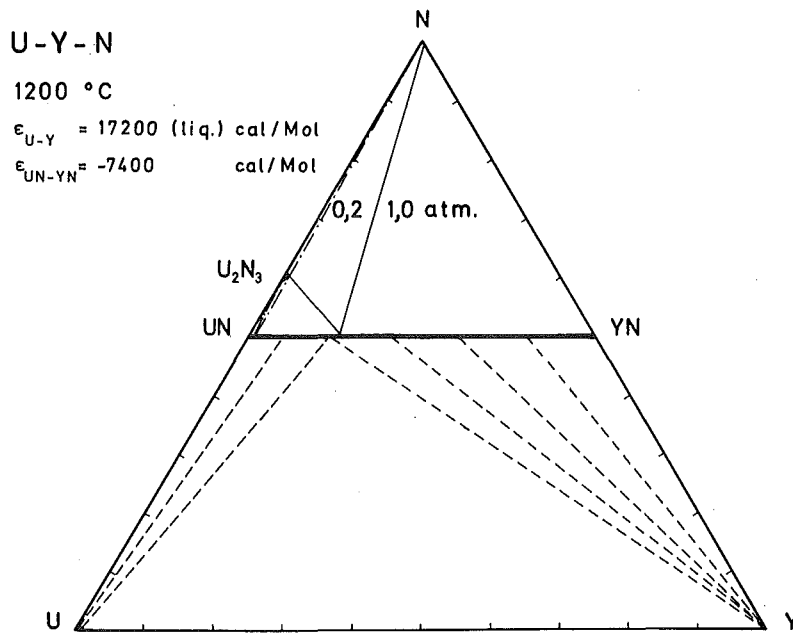


Abb. 19 U-Y-N, errechneter Schnitt bei 1200 °C [36]

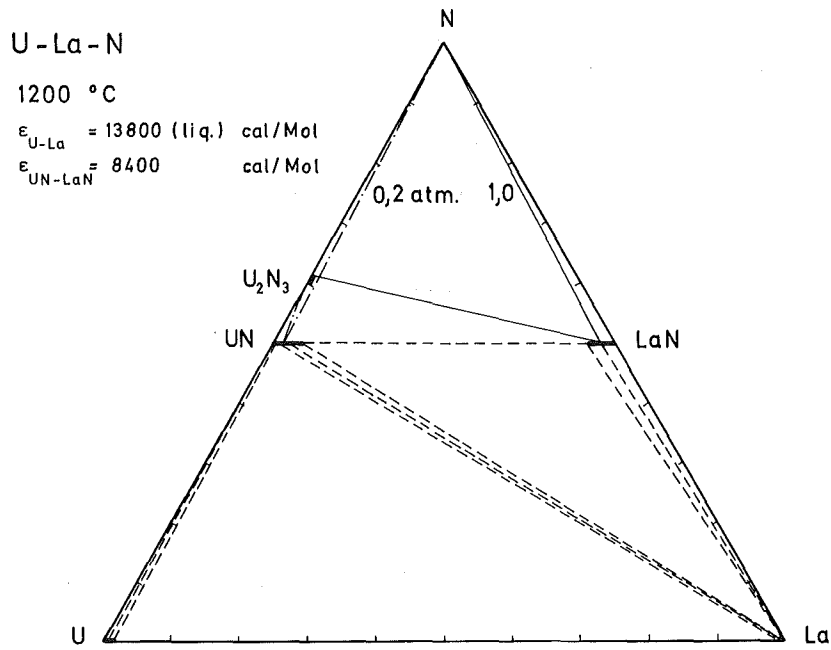


Abb. 20 U-La-N, errechneter Schnitt bei 1200 °C [36]

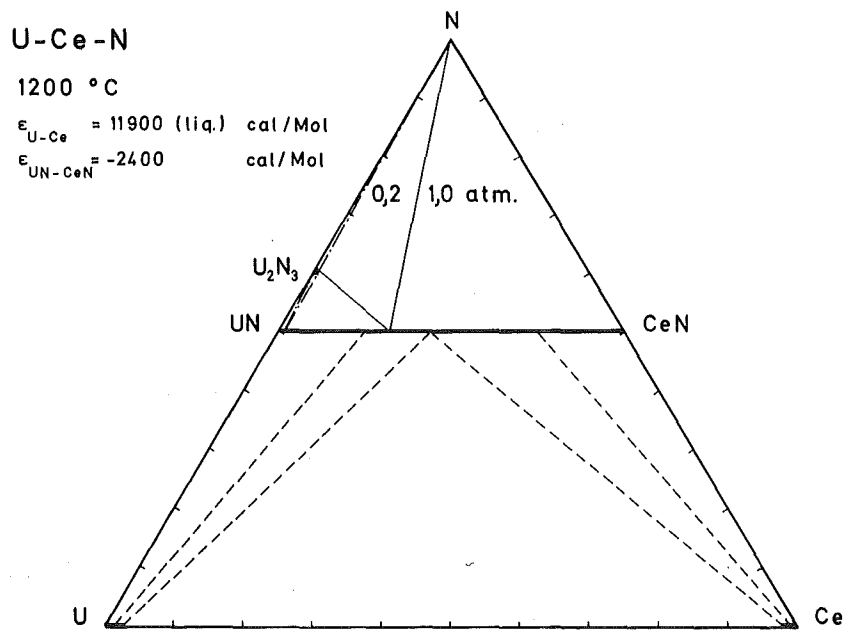


Abb. 21 U-Ce-N, errechneter Schnitt bei 1200 °C [36]

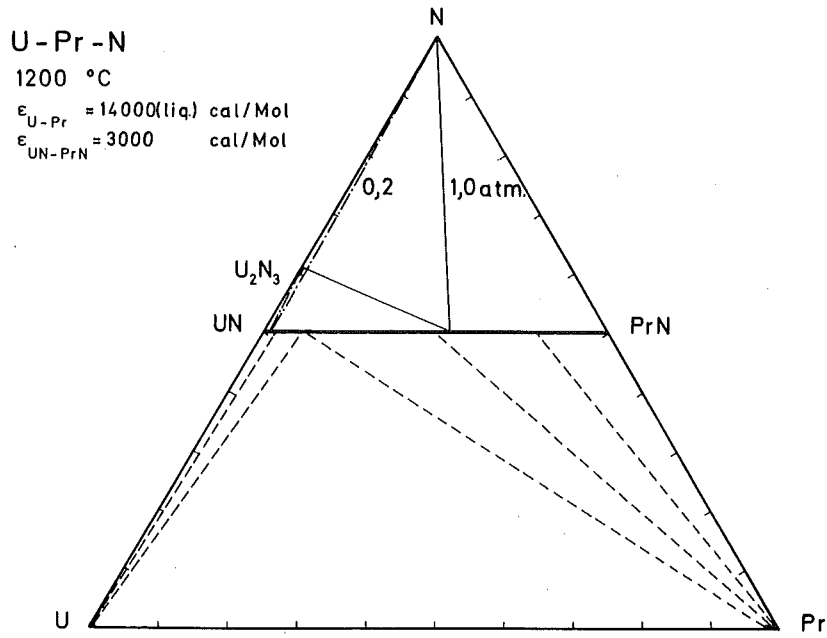


Abb. 22 U-Pr-N, errechneter Schnitt bei 1200 °C [36]

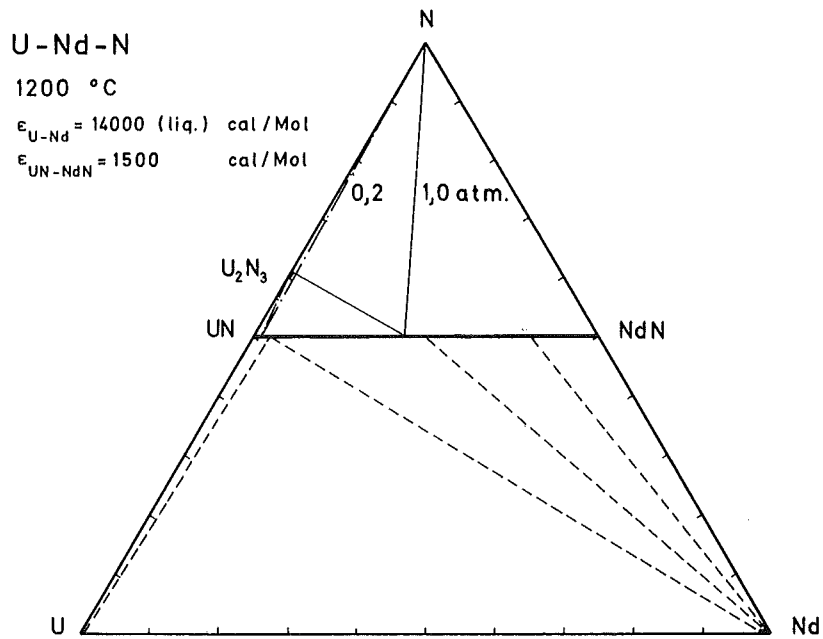


Abb. 23 U-Nd-N, errechneter Schnitt bei 1200 °C [36]

2.5 Zu erwartende Phasen in einem Nitridbrennstoff bei hohem Abbrand und ihr Einfluß auf das Abbrandverhalten

Untersuchungen an bestrahlten Nitridproben sowie Konstitutionsuntersuchungen mit gleichzeitig mehreren Spaltprodukten bei simuliertem hohem Abbrand, welche Aussagen bezüglich des Reaktionsverhaltens der Spaltprodukte bei hohem Abbrand liefern würden, liegen bisher nicht vor. Da aber die Verhältnisse im Nitrid auf Grund der Untersuchungen in den einzelnen Teilsystemen und den thermodynamischen Daten der in diesen Systemen auftretenden Phasen relativ leicht überschaubar sind, soll hier angegeben werden, welche Reaktionen von Spaltprodukten in einem Nitridbrennstoff bei hohem Abbrand als wahrscheinlich erscheinen und welchen Einfluß sie auf das Abbrandverhalten ausüben könnten. Folgende Reaktionen sind zu erwarten:

- Zr wird als Mononitrid (ZrN) im Brennstoff gelöst vorliegen.
- Mo wird in metallischer elementarer Form oder mit Ru als intermetallische Phase in Ausscheidungen auftreten.
- Die Platinmetalle Ru, Rh und Pd werden als U- bzw. Pu-haltige intermetallische Phasen $(U, Pu)(Ru, Rh, Pd)_3$ in Ausscheidungen auftreten.
- Die Seltenen Erdmetalle werden als Mononitride im Brennstoff gelöst vorliegen.
- Die Erdalkalimetalle Sr, Ba werden als Nitride (wahrscheinlich als Sr_3N_2 bzw. Ba_3N_2) in Ausscheidungen auftreten.
- Die Alkalimetalle Rb, Cs werden an der kälteren Oberfläche in elementarer metallischer Form oder teilweise als Jodide (RbJ, CsJ) zu finden sein.
- Se und Te werden in elementarer metallischer Form oder als Selenide bzw. Telluride des Caesiums in Ausscheidungen auftreten.

Um den Einfluß dieser Spaltproduktreaktionen auf das Abbrandverhalten zu erfassen, wurde eine Stickstoffbilanz bei 10 At.-% Abbrand aufgestellt (Tab. 6). Dabei wurde als Brennstoff ein Mischnitrid (U, Pu)N mit U-238 angenommen. In der Stickstoffbilanz wurde angenommen, daß Molybdän in elementarer Form auftritt. Für die Spaltproduktausbeute wurde eine von Holleck und Kleykamp [60] nach Angaben von Anderson [61] berechnete Spaltproduktverteilung zugrunde gelegt, die bei der Spaltung von Pu-239 mit schnellen Neutronen einer Energie von etwa 1 MeV entsteht. Die Isobarenausbeuten sowie die Isotope, welche in der jeweiligen Isobarenkette bei einer Abklingzeit von einem Jahr zur Konzentration der Spaltprodukte wesentlich beitragen, sind in Tab. 7 angegeben. Die Zahlen entsprechen einer Atomzahl pro 100 Spaltungen. Wie Tab. 6 zeigt, werden von den bei der Spaltung entstehenden zehn Atomen Stickstoff nur etwa 5,883 Atome von den Spaltprodukten zur Nitridbildung verbraucht. Der von den Spaltprodukten nicht aufgenommene Stickstoff (etwa 4,117 Atome) würde zur Bildung von höherem Brennstoffnitrid führen.

Tab. 6 Zur Verteilung des bei der Spaltung von Pu-239 mit schnellen Neutronen im Mononitrid freiwerdenden Stickstoffs auf die entstehenden Spaltprodukte bei 10 At.% Abbrand.

Spaltprodukte	Anzahl der entstehenden Spaltproduktatome (+)	Auftretende Phasen	N-Bedarf pro Atom bei Bildung von Spaltprodukt-nitriden	N-Bedarf pro Ausbeute bei Bildung von Spaltprodukt-nitriden
Zr	2,02	ZrN	1	2,02
Mo	2,0	Mo	0	0
Ru, Rh, Pd	3,98	(U, Pu) · (Ru, Rh, Pd) ₃	- 1/3	-1,327
Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm	4,53	YN, LaN, CeN, PrN, NdN, SmN	1	4,53
Sr, Ba	1,0	Sr ₃ N ₂ , Ba ₃ N ₂	2/3	0,66
Rb, Cs	2,06	Rb, Cs	0	0
Se, Te	0,36	Se, Te	0	0
				Summe: 5,883

- 53 -

⁺) Nach H. Holleck, H. Kleykamp [60]

Tab. 7 Spaltproduktausbeute bei der Spaltung von Pu 239 mit schnellen Neutronen (1 MeV) nach einer Abklingzeit von 1 Jahr [60]

Massenzahl	Isobarenausbeute	Stabile Isotope
77	0,019	Se
78	0,039	Se
79	0,070	Se
80	0,110	Se
81	0,178	Br
82	0,26	Se
83	0,38	Kr
84	0,52	Kr
85	0,69	0,67 Kr, 0,02 Rb
86	0,90	Kr
87	1,15	Rb
88	1,43	Sr
89	1,80	0,37 Sr, 1,43 Y
90	2,12	Sr
91	2,60	0,61 Y, 1,99 Zr
92	3,15	Zr
93	3,80	Zr
94	4,60	Zr
95	5,30	1,4 Zr, 0,56 Nb, 3,34 Mo
96	5,25	Zr
97	5,20	Mo
98	5,50	Mo
99	5,80	Tc
100	6,00	Mo
101	6,00	Ru
102	6,00	Ru
103	5,85	0,91 Ru, 4,94 Rh
104	5,60	Ru
105	5,30	Pd
106	4,70	3,4 Ru, 1,3 Pd
107	3,70	Pd
108	2,70	Pd
109	1,67	Ag
110	0,82	Pd
111	0,50	Cd
112	0,15	Cd
113	0,11	Cd
114	0,099	Cd
115	0,095	In

Tab. 7 (Fortsetzung)

Massenzahl	Isobarenausbeute	Stabile Isotope
116	0,089	Cd
117	0,087	Sn
118	0,086	Sn
119	0,086	Sn
120	0,089	Sn
121	0,092	Sb
122	0,097	Sn
123	0,110	Sb
124	0,129	Sn
125	0,167	0,15 Sb, 0,017 Te
126	0,28	Sn
127	0,43	I
128	0,71	Te
129	1,20	I
130	2,35	Te
131	3,40	Xe
132	4,55	Xe
133	5,70	Cs
134	6,45	Xe
135	6,85	Cs
136	6,95	Xe
137	6,85	Cs
138	6,10	Ba
139	5,30	La
140	5,10	Ce
141	5,35	0,67 Ce, 4,68 Pr
142	5,40	Ce
143	4,90	Nd
144	4,30	2,8 Ce, 1,5 Nd
145	3,55	Nd
146	2,85	Nd
147	2,25	1,99 Pm, 0,25 Sm
148	1,75	Nd
149	1,43	Sm
150	1,15	Nd
151	0,89	Sm
152	0,70	Sm
153	0,48	Eu
154	0,36	Sm
155	0,26	0,22 Eu, 0,04 Gd
156	0,180	Gd
157	0,120	Gd
158	0,072	Gd
159	0,045	Tb
160	0,026	Gd
161	0,014	Dy

3. Zum Verhalten der Spaltprodukte in einem Carbiddbrennstoff

3.1 Literaturübersicht

In der Literaturübersicht soll ein Überblick gegeben werden sowohl über die bisherigen Untersuchungen zum Aufbau von Teilsystemen (binäre und ternäre Carbidsysteme) als auch über die Untersuchungen bezüglich des Reaktionsverhaltens von Spaltprodukten an bestrahlten Carbidproben. Hierbei werden auch die Teilsysteme mit Plutonium berücksichtigt.

3.1.1 Phasendiagramme

3.1.1.1 Binäre Carbidsysteme

Uran-Kohlenstoff

Das Phasendiagramm U-C ist von Storms [62] entnommen (Abb. 24). Es existieren die drei Carbide UC, U_2C_3 und UC_{2-x} .

Uranmonocarbid

UC mit einer kubisch flächenzentrierten Struktur (NaCl-Typ) [63] ist stabil von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt (etwa 2500 °C). Bei Raumtemperatur ist UC nahezu stöchiometrisch, dagegen kann es oberhalb 1000 °C Uranmetall und oberhalb 1500 °C auch Kohlenstoff aufnehmen. Die Gitterkonstante ist von der Zusammensetzung und von Stickstoff- und Sauerstoffverunreinigungen abhängig [64]. Als allgemein gültiger Wert der Gitterkonstante von reinem $UC_{1,0}$ wird $a = 4,960 \text{ \AA}$ angenommen [8].

Uransesquicarbid

U_2C_3 ist eine bei Raumtemperatur stabile Phase und hat eine kubisch raumzentrierte Struktur (Pu_2C_3 -Typ) mit einer Gitterkonstante von $a = 8,088 \text{ \AA}$ [65].

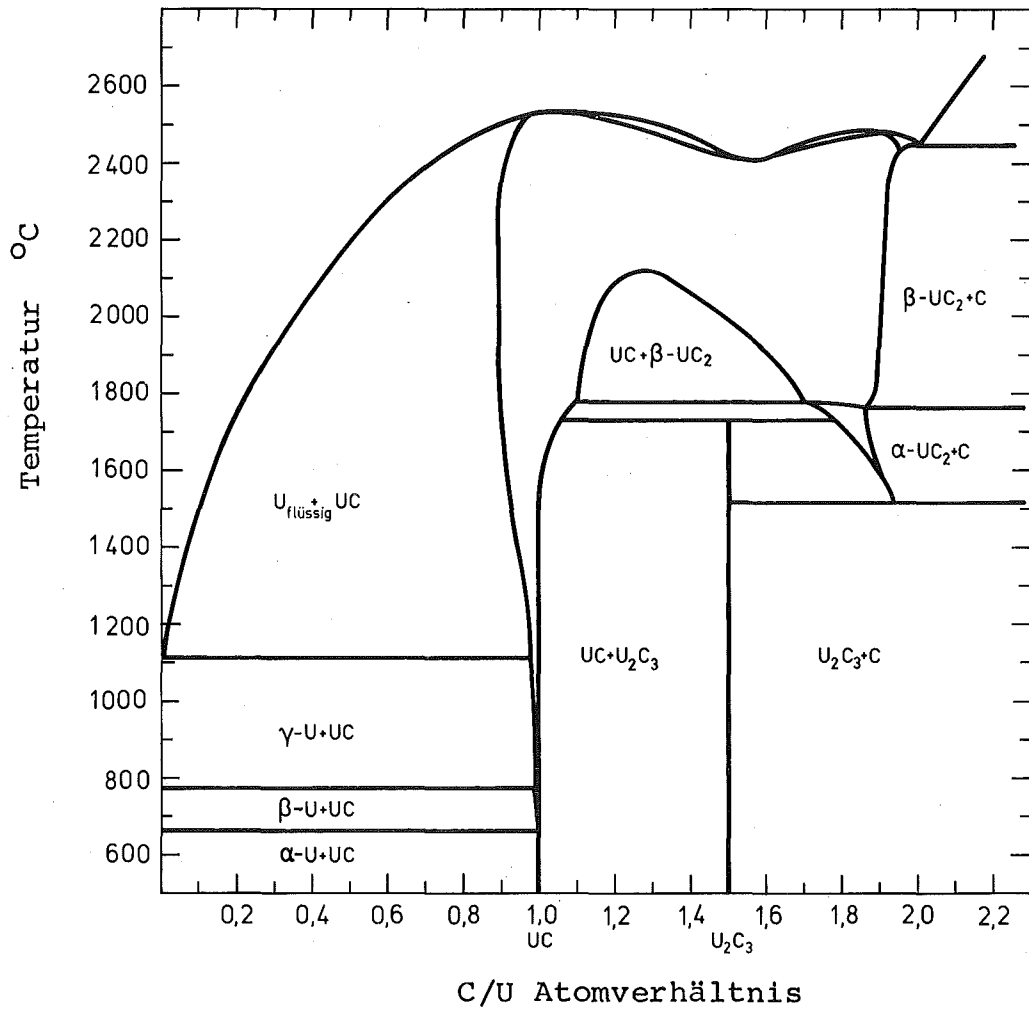


Abb. 24 U-C-Phasendiagramm [62]

Es zersetzt sich bei 1730 °C peritektoidisch in UC und UC₂.

Urandicarbide

UC_{2-x} ist eine Hochtemperaturphase und ist von etwa 1500 °C bis zum Schmelzpunkt (etwa 2475 °C) stabil. Es tritt in zwei Modifikationen auf, α-UC_{2-x} und β-UC_{2-x}. α-UC_{2-x} existiert bis etwa 1765 °C und ist bei Raumtemperatur metastabil. Seine Struktur wurde an abgeschreckten Proben von Austin [66] als dem tetragonalen CaC₂-Typ zugehörig bestimmt. Oberhalb 1765 °C wandelt sich das tetragonale α-UC_{2-x} in Gegenwart von Kohlenstoff in das kubisch flächenzentrierte β-UC_{2-x} (NaCl-Typ) um [68]. Beim Abkühlen zersetzt sich UC_{2-x} zu U₂C₃ + C.

Schneider [67] gibt für den Dicarbidgefall als obere Temperaturgrenze etwa 1500 °C an. Die untere Grenze der Zersetzungstemperatur liegt seinen Angaben zufolge bei etwa 1200 °C. Die Angaben von Henney et. al. [69] über den stabilisierenden Einfluß von Sauerstoff auf das UC_{2-x}, der die Bildung von U₂C₃ verhindert, konnten von ihm nicht bestätigt werden. Die Gitterkonstanten, die in der Literatur angegeben werden, sind sehr unterschiedlich. Verantwortlich dafür ist die variierende Zusammensetzung (UC_{1,8} bis UC_{1,96}) auf Grund verschiedener Abkühlbedingungen. Für α-UC_{1,89-1,94} wird eine Gitterkonstante von a = 3,519 - 3,524 und c = 5,979-5,996 Å angegeben. Die Gitterkonstante von β-UC_{2-x} beträgt a = 5,488 Å.

Plutonium-Kohlenstoff

Das Phasendiagramm Pu-C ist einer Übersichtsarbeit von Holleck und Kleykamp [70] entnommen (Abb. 25). Danach existieren die vier Plutoniumcarbide Pu₃C₂, PuC_{1-x}, Pu₂C₃ und PuC₂.

Pu₃C₂ (γ-Phase): Pu₃C₂ existiert bei tiefen Temperaturen und zerfällt bei 575 °C in ε-Pu und PuC_{1-x}. Seine Kristallstruktur konnte bisher nicht bestimmt werden.

PuC_{1-x} : Plutoniummonocarbide existiert nur unterstöchiometrisch (PuC_{1-x}) und zersetzt sich peritektisch bei 1654°C in Pu_2C_3 und Schmelze. Seine kohlenstoffarme (38 - 45,4 At.%C) und kohlenstoffreiche Grenze (44,8- 48 At.% C) sind temperaturabhängig [71, 72]. PuC_{1-x} hat eine kubisch flächenzentrierte Struktur (NaCl-Typ), die Gitterkonstante ist von den Verunreinigungen und den Herstellungsbedingungen abhängig [73]. Für Proben, welche von 570°C abgeschreckt wurden wird für die kohlenstoffarme Grenze eine Gitterkonstante von $a = 4,957 \text{ \AA}$ und für die kohlenstoffreiche Grenze von $a = 4,973 \text{ \AA}$ angegeben [74].

Pu_2C_3 : Plutoniumsesquicarbide hat einen sehr engen Homogenitätsbereich um 60 At.-% C und zersetzt sich bei etwa 2050°C in PuC_2 und Schmelze. Seine Kristallstruktur ist kubisch raumzentriert und hat einen eigenen Strukturtyp [72]. Die Gitterkonstante wird bei Sinterproben (1500°C) mit $a = 8.1311 \text{ \AA}$ angegeben.

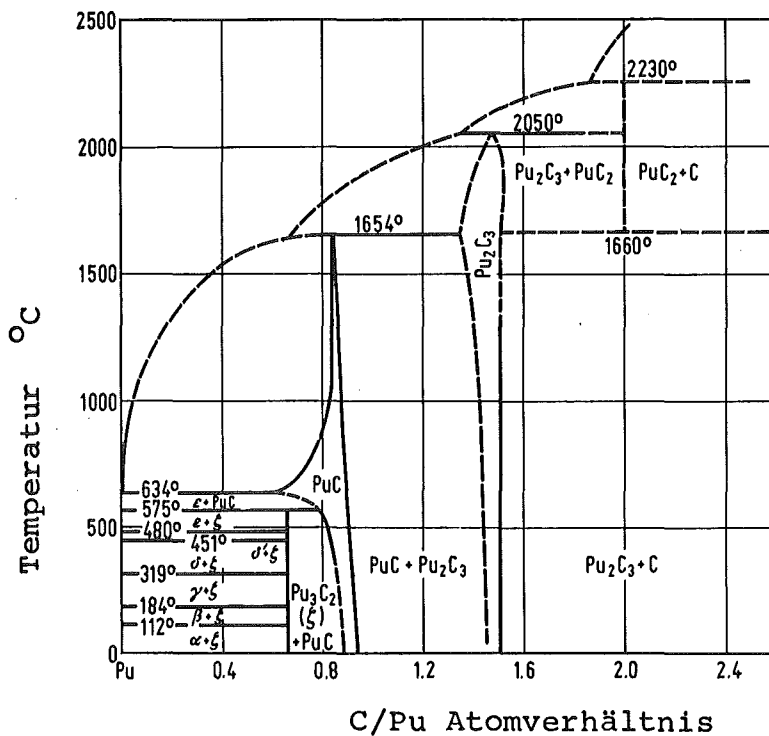


Abb. 25 Pu-C Phasendiagramm [70]

PuC₂: Plutoniumdicarbid ist eine Hochtemperaturphase und existiert zwischen 1660 und 2230 °C. Im Gegensatz zu Uran-dicarbid tritt Plutoniumdicarbid stöchiometrisch auf. Seine Kristallstruktur ist kubisch flächenzentriert mit einer Gitterkonstante von $a = 5,70 \text{ \AA}$ [75]. Durch Abschrecken vom kubischen PuC₂ erhält man das metastabile tetragonale PuC₂ [76].

Zirkon-Kohlenstoff

Im System Zr-C existiert nur eine Verbindung, das ZrC mit einer kubisch flächenzentrierten Struktur (NaCl-Typ) [77, 78] und einem weiten Homogenitätsbereich. Die in der Literatur angegebenen Homogenitätsgrenzen schwanken untereinander. Verantwortlich dafür sind die verschiedenen Herstellungsmethoden. Nach den Untersuchungen von Sara [79], der die Proben aus Zirkonhydrid und Graphit durch Reaktionssintern herstellte, liegt der Homogenitätsbereich bei 3300 °C zwischen 38,5 At.% C (ZrC_{0,62}) und 49 At.% C (ZrC_{0,95}). Farr [80] gibt bei 2850 °C einen Homogenitätsbereich zwischen 35,4 At.% C (ZrC_{0,55}) und 49,1 At.% C (ZrC_{0,97}) an. Bei Proben, die im Lichtbogen hergestellt wurden, liegt der Homogenitätsbereich zwischen 35,6 At.% C (ZrC_{0,56}) und 50 At.% C (ZrC_{1,0}) [81]. Inanc [82] gibt für Proben, die aus Zirkonmetall und Graphit-scheiben durch Lichtbogenschmelzen hergestellt wurden, einen Homogenitätsbereich zwischen 38,4 At.% C (ZrC_{0,62}) und 50 At.% C (ZrC_{1,0}) an.

Molybdän-Kohlenstoff

Das System Mo-C ist eingehend untersucht worden [83, 84]. Es sind die drei Molybdäncarbide Mo₂C, Mo₃C₂ und MoC_{1-x} bekannt. Die Phase Mo₂C mit einem Homogenitätsbereich von 30,0 bis 32,8 At.% C hat unterhalb 1400 °C eine orthorhombische Kristallstruktur (α -Mo₂C) und wandelt sich oberhalb 1400 °C

in das hexagonale β -Mo₂C um, was auf einem Ordnungs-Unordnungs-Übergang im Kohlenstoff-Teilgitter beruht. Die kohlenstoffreichen Carbide η -Mo₃C₂ mit einer hexagonalen Struktur und einem Homogenitätsbereich zwischen 38 und 39 At. % C sowie α -MoC_{1-x} mit einer kubisch flächenzentrierten Struktur sind Hochtemperaturphasen, die unterhalb 1655 °C (η -Mo₃C₂) bzw. 1960 °C (α -MoC_{1-x}) zerfallen. Die von Kuo und Hägg [85] angegebene Phase MoC ist wahrscheinlich durch Sauerstoff stabilisiert [86] .

Platinmetalle - Kohlenstoff

Ruthenium, Rhodium und Palladium bilden nach Untersuchungen von [87, 88] keine Carbide. Kempfer [89] berichtet von der Existenz einer Verbindung der Zusammensetzung RuC bei 2600 °C. Eine solche Verbindung existiert jedoch ziemlich sicher nicht. Die Systeme Ru-C, Rh-C und Pd-C sind eutektische Systeme, ihre eutektischen Temperaturen liegen bei 1942 ± 16 °C (Ru-C), 1694 ± 17 °C (Rh-C) bzw. 1504 ± 16 °C (Pd-C) [90].

Seltene Erdmetalle - Kohlenstoff

In den Systemen Seltene Erdmetalle - Kohlenstoff sind bisher drei Carbide gesichert und hinsichtlich ihrer Kristallstruktur gut charakterisiert, das Sesquicarbid M₂C₃, das Dicarbid MC₂ (M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm) und das Subcarbid MC_{1-x} (M = Y, Sm). Die Sesquicarbide sind stabil bis oberhalb 1400 °C und haben eine kubisch raumzentrierte Struktur (Pu₂C₃-Typ) [91] , während die Dicarbide mit einer Schmelztemperatur oberhalb 2000 °C eine tetragonale Struktur (LaC₂-Typ) aufweisen [92] . Krikorian et al. [93] bzw. McColm et al. [94] berichten von einer Umwandlung der tetragonalen Struktur der Dicarbide in eine kubische (FeS₂-Typ) bei Temperaturen zwischen 995 und 1320 °C (Tab. 8).

Tab. 8: Umwandlungstemperatur von der tetragonalen Kristallstruktur der Dicarbide der Seltenen Erdmetalle in die kubische.

Carbide	Umwandlungstemperatur °C	
	nach [93]	nach [94]
YC ₂	1320	+
LaC ₂	1060	995
CeC ₂	1090	1090
PrC ₂	1135	1100
NdC ₂	1150	1150
SmC ₂	1170	+

+ keine Angaben.

Während bei den Sesquicarbiden und Dicarbiden der Seltenen Erdmetalle Klarheit herrscht, gibt es widersprüchliche Meinungen bezüglich der Existenz von Monocarbiden. Im System Ce-C soll ein Monocarbid "CeC" mit einer kubisch flächenzentrierten Struktur (NaCl) und einer Gitterkonstanten von $a = 5,130 \text{ \AA}$ existieren [95]. Dancy et al. [96] berichten vom Auftreten eines Monocarbids "PrC" im System Pr-C mit einer kubisch flächenzentrierten Struktur (NaCl-Typ) und einer Gitterkonstante von $a = 5,131 \text{ \AA}$. Untersuchungen von Spedding et al. [91] zeigten dagegen, daß in den Systemen Ce-C und Pr-C keine Monocarbide auftreten. Es wird vermutet, daß das angegebene "CeC" keine Verbindung, sondern nur eine feste Lösung von C in Ce ist, denn die angegebene Gitterkonstante von $a = 5,130 \text{ \AA}$ ist identisch mit der Gitterkonstante von Ce bei Sättigung mit Kohlenstoff. Es scheint also, daß die Seltenen Erdmetalle

außer Y und Sm keine Monocarbide oder Subcarbide bilden.

In Untersuchungen der Systeme Y-C und Sm-C wurde die Existenz der Subcarbide YC_{1-x} ($x = 0,60-0,75$) und Sm_3C nachgewiesen [91] .

Strontium, Barium - Kohlenstoff

Sr und Ba bilden mit C die Phasen SrC_2 bzw. BaC_2 .

Beide Phasen weisen bei tiefen Temperaturen eine tetragonale Kristallstruktur (CaC₂-Typ) auf [92] . Bei Temperaturen oberhalb 370 °C für SrC_2 und 150 °C für BaC_2 wandelt sich die tetragonale Struktur in die kubisch flächenzentrierte Struktur um [98] .

Rubidium, Cäsium - Kohlenstoff

Die Alkalimetalle Rb und Cs bilden mit C Graphitverbindungen der Art C_xRb und C_xCs ($x = 8,24,48,60$) [97, 99] . Diese Verbindungen haben eine sehr geringe Stabilität.

Selen, Tellur - Kohlenstoff

Se bildet mit C eine Verbindung der Zusammensetzung Se_2C [100] . Im System Te-C tritt keine Verbindung auf [101] .

3.1.1.2 Ternäre Carbidsysteme

Uran-Plutonium-Kohlenstoff

Das System U-Pu-C ist von mehreren Autoren eingehend untersucht worden. Holleck und Kleykamp [70] geben einen ausführlichen Literaturüberblick. Die Monocarbide UC und PuC_{1-x} sowie die Sesquicarbide U_2C_3 und Pu_2C_3 sind vollkommen mischbar [102] . Die Dicarbide UC_2 und PuC_2 bilden zumindest in weiten Konzentrationsbereichen kubische Mischkristalle.

Uran-Zirkon-Kohlenstoff

Im System U-Zr-C bilden UC und ZrC eine lückenlose Mischkristallreihe [103]. Bedingt durch die höhere Stabilität von ZrC im Vergleich zu UC steht ein zirkonreicher Carbidmischkristall mit einem uranreichen und einem zirkonreichen Metallmischkristall im Gleichgewicht [104]. Abb. 26 zeigt einen von Holleck [105] nach Angaben von Benesovsky und Rudy [106] berechneten isothermen Schnitt im System U-Zr-C bei 1700 °C.

Uran-Molybdän-Kohlenstoff

Aus Untersuchungen im System U-Mo-C ergeben sich zwei ternäre Phasen $UMoC_2$ [107, 108, 109] und $UMoC_{1,7}$ [110]. Die Phase $UMoC_2$ hat eine orthorhombische Kristallstruktur mit den Gitterkonstanten $a = 5,625$, $b = 3,249$ und $c = 10,980 \text{ \AA}$ [108].

Anselin und Barthelemy [111] bestimmten die Struktur der Phase $UMoC_{1,7}$ als monoklin mit $a = 5,626$, $b = 3,238$, $c = 11,661 \text{ \AA}$ und $\beta = 109^\circ 40'$. Abb. 27 zeigt einen isothermen Schnitt im System U-Mo-C bei 1500 °C [109, 112].

Uran-Platinmetalle-Kohlenstoff

Der Aufbau der Systeme U-Ru-C [39] und U-Rh-C [40] ist ähnlich. Auf den Schnitten UC-Ru und UC-Rh treten ternäre Phasen der Zusammensetzung U_2RuC_2 [113] bzw. U_2RhC_2 [114, 115] auf. Diese Phasen bilden sich peritektisch, kristallisieren tetragonal und stehen mit U_2C_3 und Kohlenstoff im Gleichgewicht. Bei höheren Platinmetallkonzentrationen laufen folgende Reaktionen ab:
 $UC + 3 (Ru, Rh, Pd) = U(Ru, Rh, Pd)_3 C_x + C$. Diese sich bildende Phase $U(Ru, Rh, Pd) C_x$ entsteht durch Kohlenstoffeinlagerung in den außerordentlich stabilen Ordnungsphasen URu_3 und URh_3 . Die ebenfalls stabile Phase UPd_3 wird in dieser Mischphase stabilisiert.

Bemerkenswert ist die starke Stabilitätssteigerung von URu_3 [39] durch die Kohlenstoffeinlagerung (etwa 15 At.-%). Die geringe Löslichkeit von Kohlenstoff in URh_3 bewirkt dagegen keine nennenswerte Erhöhung der Stabilität dieser Phase [40]. Stabilitätswerte für die Verbindungen URu_3 , URu_3C_x ($x \approx 0,7$), URh_3 und URh_3C_x ($x \approx 0,1$) sind im Abschnitt 3.2 angegeben. Für die tetragonalen Phasen U_2RuC_2 und U_2RhC_2 werden bei 1300°C Gitterkonstanten von $a = 3,445 - 3,455 \text{ \AA}$ und $c = 12,563 - 12,592 \text{ \AA}$ [39] bzw. $a = 3,464$ und $c = 12,513 \text{ \AA}$ angegeben [113]. Die etwas unterschiedlichen Gitterkonstanten von U_2RuC_2 in verschiedenen Proben lassen auf einen geringen Homogenitätsbereich schließen [39]. Die Phasen $\text{URu}_3\text{C}_{0,7}$ und $\text{URh}_3\text{C}_{0,1}$ kristallisieren kubisch flächenzentriert, ihre Gitterkonstante beträgt $a = 4,051 \text{ \AA}$ für $\text{URu}_3\text{C}_{0,7}$ [39] und $a = 4,015 \text{ \AA}$ für $\text{URh}_3\text{C}_{0,1}$ [40].

Im System Uran-Palladium-Kohlenstoff tritt keine ternäre Verbindung auf, bei 1300°C bildet die Phase UPd_3 Zweiphasengleichgewichte mit UC , U_2C_3 und Kohlenstoff [116]. Die Abb. 28 bis 30 zeigen isotherme Schnitte in den Systemen U-Ru-C [39], U-Rh-C [40] und U-Pd-C [116] bei 1300°C .

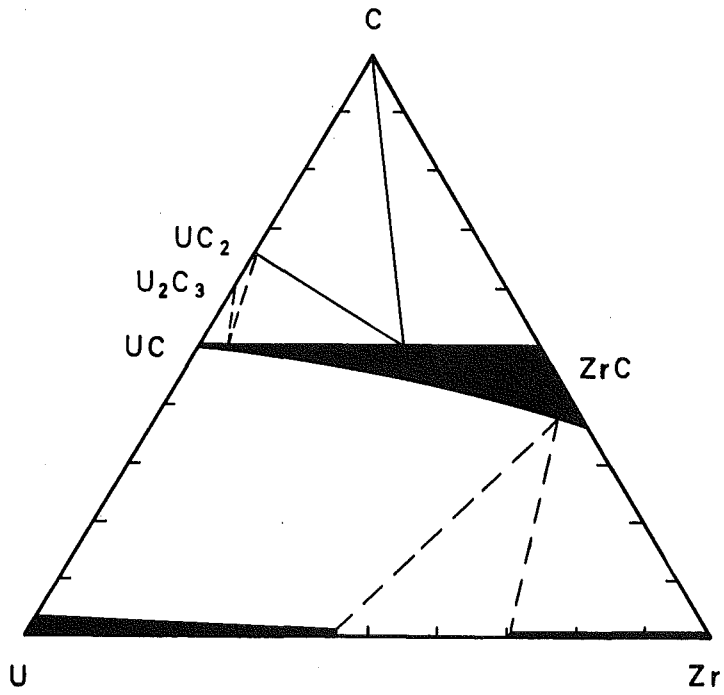


Abb. 26 U-Zr-C, Schnitt bei 1700 °C [105]

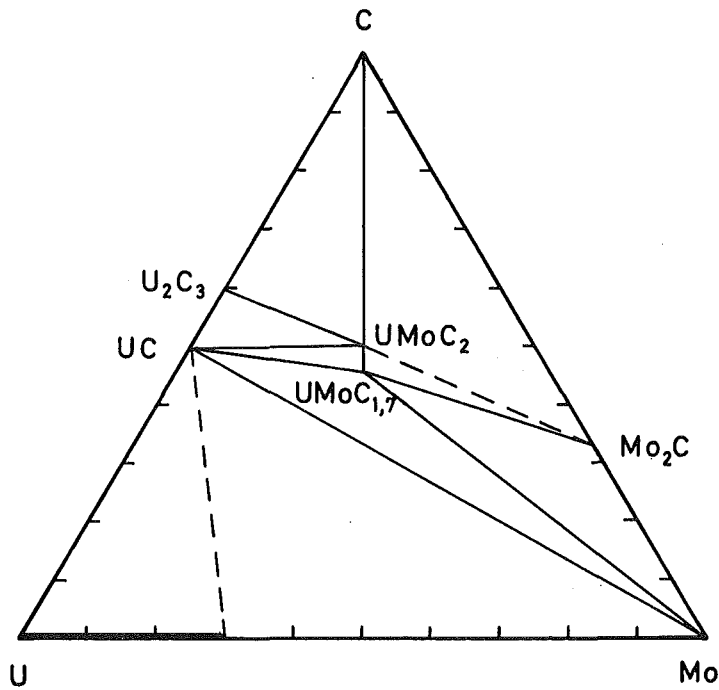


Abb. 27 U-Mo-C, Schnitt bei 1500 °C [109, 112]

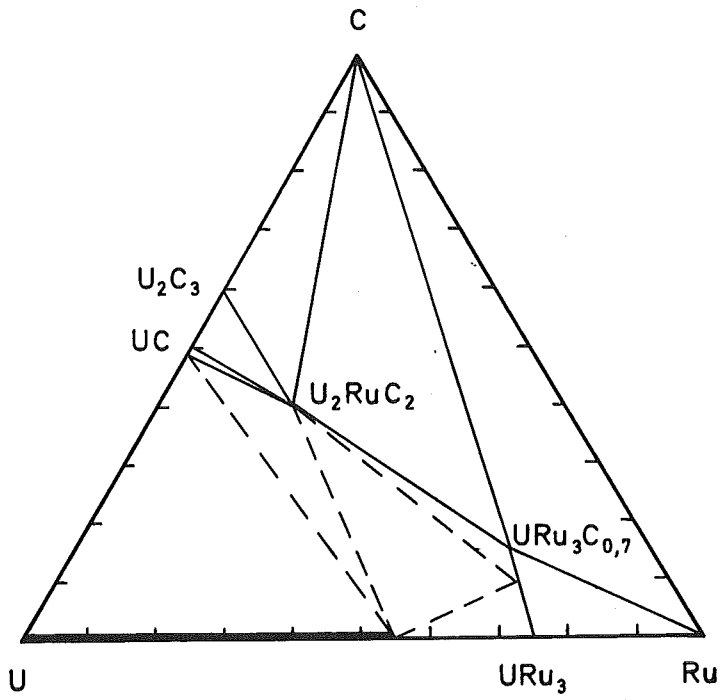


Abb. 28 U-Ru-C, Schnitt bei 1300 °C [39]

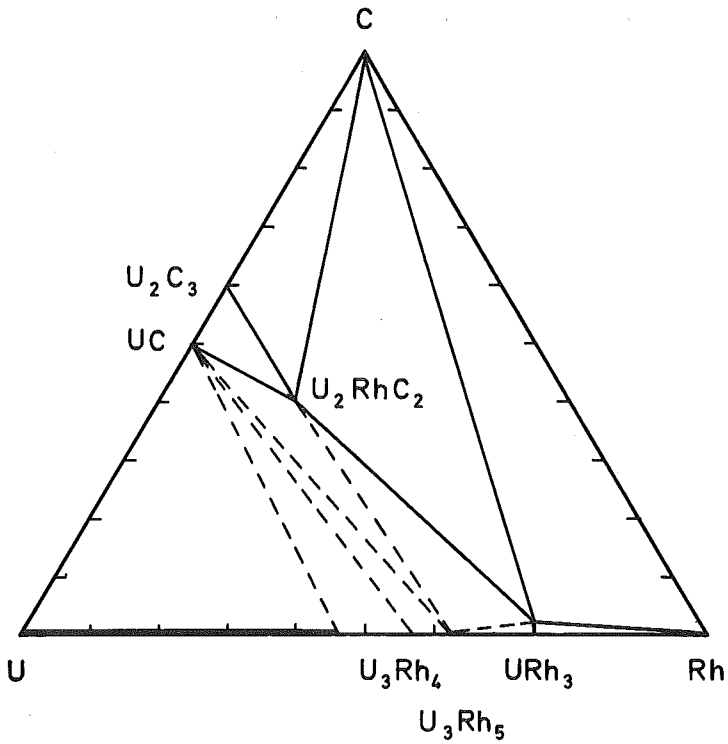


Abb. 29 U-Rh-C, Schnitt bei 1300 °C [40]

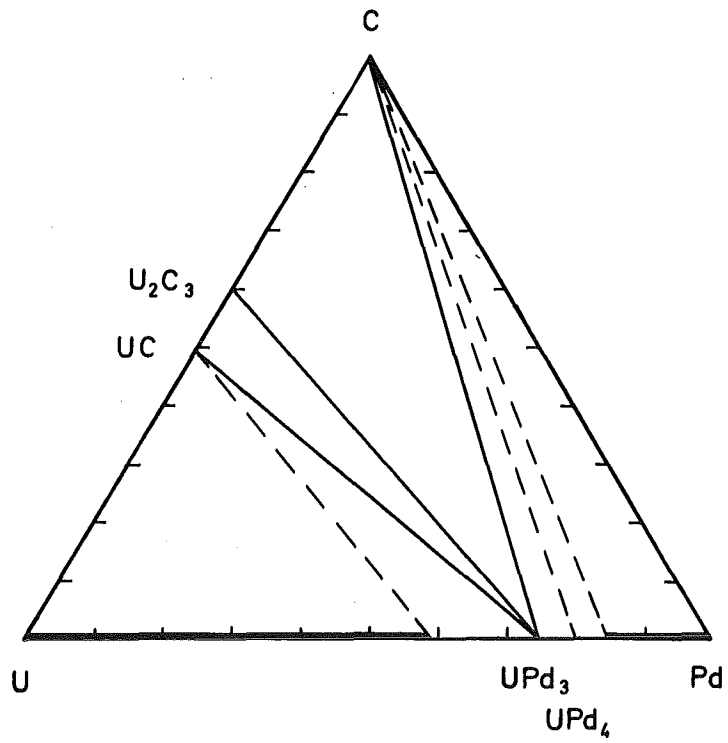


Abb. 30 U-Pd-C, Schnitt bei 1300 °C [116]

Uran-Seltene Erdmetalle-Kohlenstoff

Untersuchungen in den Systemen U-La-C [117, 118] U-Ce-C [35, 117, 118, 119] und U-Nd-C [117, 118] zeigen, daß durch Lösung der Seltenen Erdmetalle in Urancarbid ein Monocarbid der Seltenen Erdmetalle der Formel "MC" (M = La, Ce, Nd) stabilisiert wird. Es herrscht allerdings noch keine Klarheit über die Grenzen der Löslichkeit dieser stabilisierten Monocarbid in UC. Die Aussagen der verschiedenen Autoren sind etwas unterschiedlich. Im System U-Ce-C wurde bei 1500 und 1600 °C eine maximale Löslichkeit von "CeC" in UC von etwa 30 Mol. % festgestellt [35, 119]. Haines und Potter [118] fanden bei 1450 °C etwa 9,5 Mol % sowie bei 1250 °C zwei kubisch flächenzentrierte Phasen (NaCl-Typ) mit benachbarten Gitterkonstanten, in denen die Löslichkeit von "CeC" in UC 4 bzw. 15 Mol. % beträgt. Nach neueren Untersuchungen von Lorenzelli und Marcon [117] beträgt die maximale Löslichkeit von "CeC" in UC bei 1600 und 1250 °C zwischen 7 und 14 Mol %, je nachdem, ob die zweite Gleichgewichtsphase höheres Ce-Carbid oder Ce-Metall ist.

Die maximale Löslichkeit von "LaC" in UC beträgt bei 1250 °C 0,2 Mol % [118] bzw. 0,5 Mol % [117]. Haines und Potter [118] stellten fest, daß mit steigender Temperatur die Löslichkeit von "LaC" in UC abnimmt.

Bei der Untersuchung des Systems U-Nd-C wurde bei 1000 bzw. 1250 °C eine maximale Löslichkeit von "NdC" in UC von etwa 2 bis 4 Mol % [118] bzw. 8 Mol. % [117] festgestellt.

Untersuchungen in den Systemen U-Pr-C und U-Sm-C sind nicht bekannt. Es ist anzunehmen, daß durch Lösung von Pr-Metall in UC ein Monocarbid "PrC" stabilisiert werden kann, und daß Sm₃C und UC bei hohen Temperaturen vollkommen mischbar sind.

Aus den Untersuchungen im System U-Y-C bei 1500 °C [109] ist zu entnehmen, daß das Monocarbid YC_{1-x} und UC vollkommen mischbar sind. Die Abb. 31 bis 34 zeigen isotherme Schnitte im System U-Y-C bei 1500 °C [109] sowie in den Systemen U-La-C,

U-Ce-C und U-Nd-C bei 1250 °C [117] .

Uran-Erdalkalimetalle, Alkalimetalle-Kohlenstoff

Untersuchungen in den Systemen Uran-Erdalkalimetalle-Kohlenstoff sowie Uran-Alkalimetalle-Kohlenstoff sind nicht bekannt.

Uran-Selen, Tellur-Kohlenstoff

Im System U-Te-C tritt die ternäre Verbindung U_2TeC_2 mit einer tetragonalen Kristallstruktur auf [120] . Dagegen existiert im System U-Se-C keine ternäre Verbindung [120] .

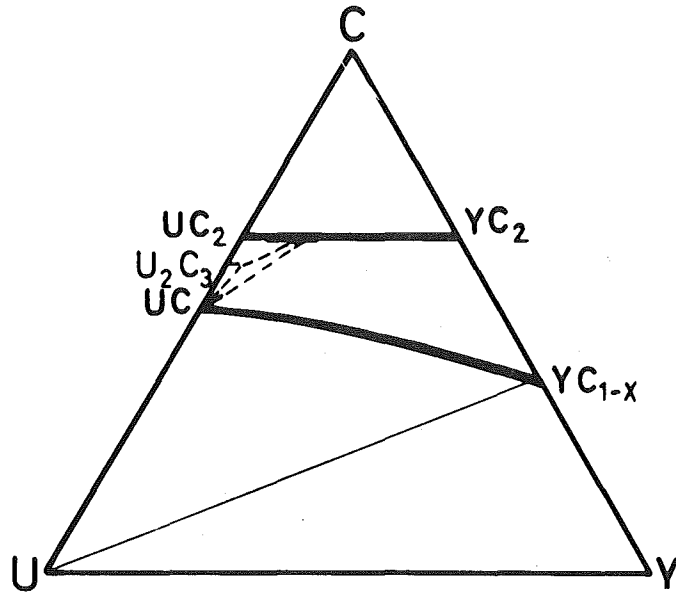


Abb. 31 U-Y-C, Schnitt bei 1500 °C [109]

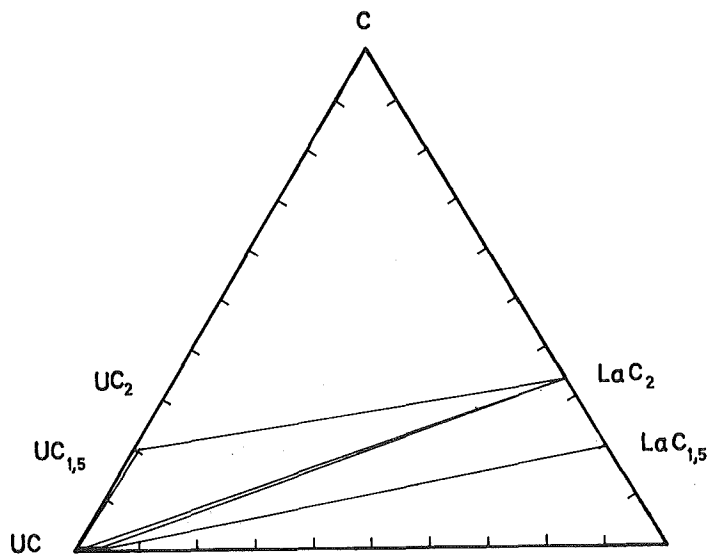


Abb. 32 U-La-C, Schnitt bei 1250 °C [117]

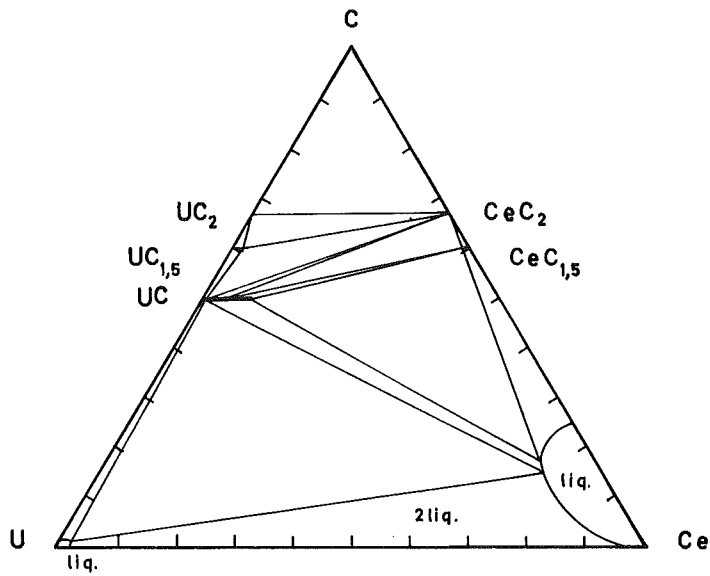


Abb. 33 U-Ce-C, Schnitt bei 1250 °C [117]

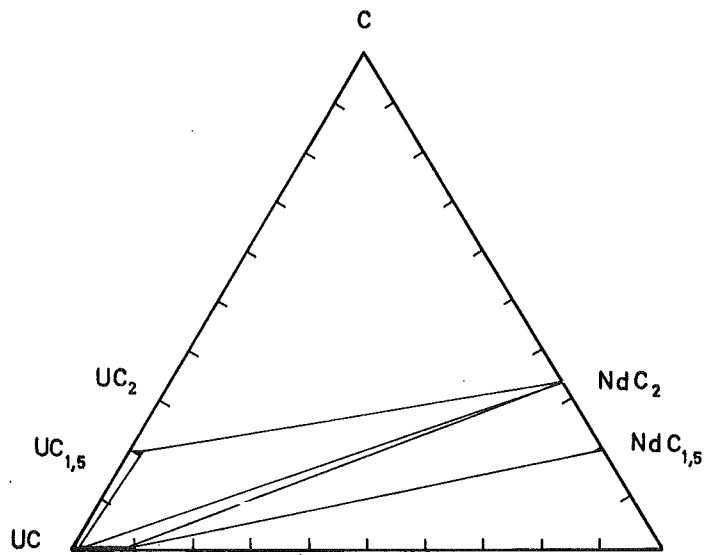


Abb. 34 U-Nd-C, Schnitt bei 1250 °C [117]

Plutonium-Zirkon-Kohlenstoff

Proben auf dem quasibinären Schnitt PuC-ZrC, die im Lichtbogen geschmolzen und anschließend bei 1500 °C homogenisiert wurden, zeigen ein einphasiges Monocarbide von reinem ZrC bis zu etwa 24,8 Gew. % PuC [121]. Haines und Potter [118] stellten fest, daß die Löslichkeit von PuC in ZrC bei Schmelzproben nur etwa 5,5 Mol % beträgt. Nach der Homogenisierungsglühung schien sogar die Löslichkeit von PuC in ZrC abzunehmen. Abb. 35 zeigt einen von Holleck [105] nach Angaben von [118] aufgestellten Temperaturschnitt im System Pu-Zr-C bei 1250 °C.

Plutonium-Molybdän-Kohlenstoff

Der Aufbau des Systems Pu-Mo-C ist dem des Systems U-Mo-C sehr ähnlich. Nach Dalton et al. [122] treten zwei ternäre Verbindungen $\text{Pu}_4\text{Mo}_3\text{C}_3$ und PuMoC_2 auf. Die Verbindung PuMoC_2 hat oberhalb 1680 °C eine orthorhombische Kristallstruktur analog zu UMoC_2 . Haines und Potter [118] konnten das Auftreten der Verbindung $\text{Pu}_4\text{Mo}_3\text{C}_3$ nicht bestätigen. Als einzige ternäre Verbindung trat die Phase $\text{PuMoC}_2 \pm x$ auf. Abb. 36 zeigt einen isothermen Schnitt im System Pu-Mo-C bei 900 °C [118].

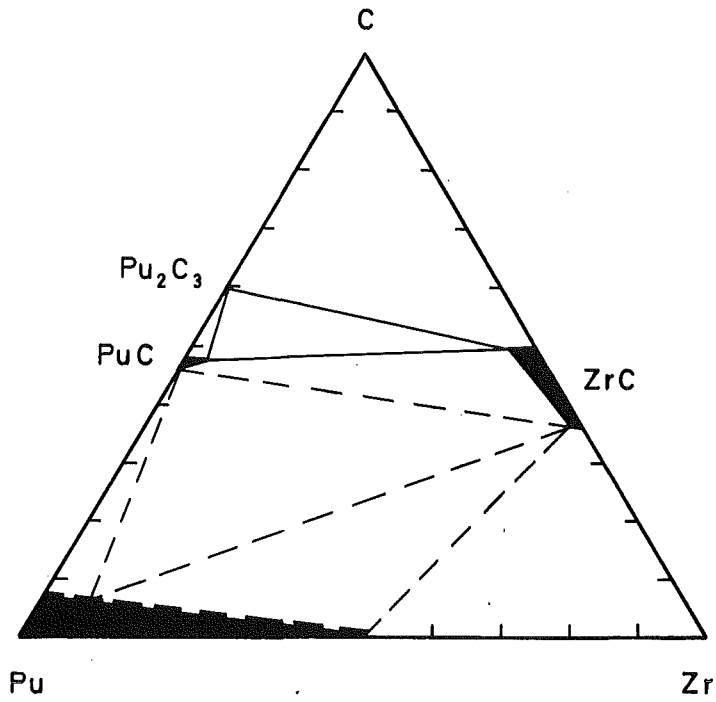


Abb. 35 Pu-Zr-C, Schnitt bei 1250 °C [105]

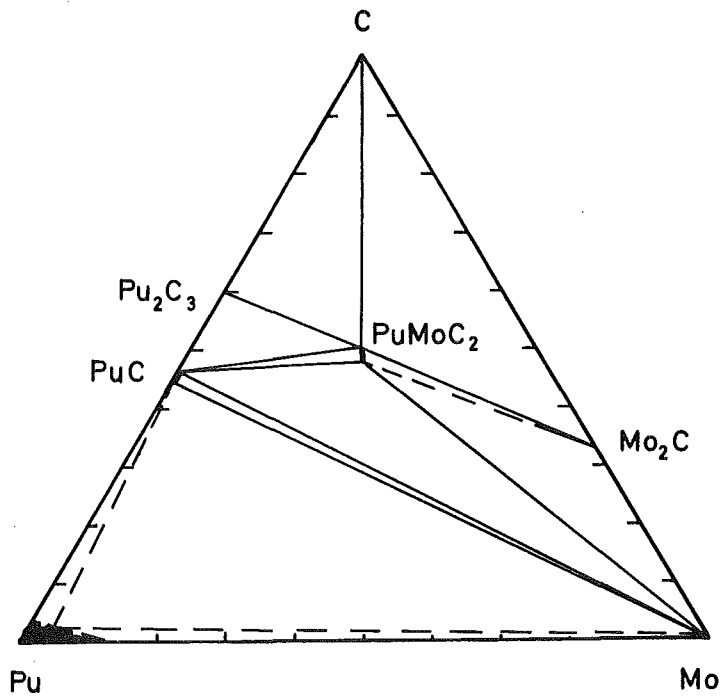


Abb. 36 Pu-Mo-C, Schnitt bei 900 °C [118]

Plutonium-Platinmetalle-Kohlenstoff

In den Systemen Pu-Ru-C und Pu-Rh-C treten die ternären Verbindungen $\text{PuRu}_3\text{C}_{1-x}$ bzw. $\text{PuRh}_3\text{C}_{1-x}$ auf [105]. Dagegen existiert im System Pu-Pd-C keine ternäre Verbindung [105]. Die Abb. 37 bis 39 zeigen abgeschätzte isotherme Schnitte in den Systemen Pu-Ru-C, Pu-Rh-C und Pu-Pd-C bei 1000 °C [105].

Plutonium-Seltene Erdmetalle-Kohlenstoff

Untersuchungen von Haines und Potter [118] in den Systemen Pu-La-C, Pu-Ce-C und Pu-Nd-C zeigen, daß es eine geringe Löslichkeit der Seltenen Erdmetalle in den Plutoniumcarbiden gibt. Bei hohen Temperaturen (etwa 1500 °C) sind Pu_2C_3 und Ce_2C_3 vollkommen mischbar. Es wird von denselben Autoren vermutet, daß Pu_2C_3 und La_2C_3 sowie Pu_2C_3 und Nd_2C_3 bei hohen Temperaturen ebenfalls vollkommen mischbar sind. Tab. 9 gibt die Löslichkeitsgrenzen der Seltenen Erdmetalle La, Ce und Nd in den Plutoniumcarbiden bei verschiedenen Temperaturen an. Untersuchungen in den Systemen Pu-Y-C, Pu-Pr-C und Pu-Sm-C sind nicht bekannt. Abb. 40 zeigt einen von Holleck [105] nach Angaben von Haines und Potter [118] berechneten isothermen Schnitt im System Pu-Ce-C bei 800 °C.

Tab. 9 Löslichkeitsgrenzen von La, Ce und Nd in den Plutoniumcarbiden [118]

Seltenes Erdmetall	Temperatur °C	Löslichkeitsgrenzen in	
		PuC Mol % S.E.C	Pu ₂ C ₃ Mol % S.E. ₂ C ₃
La	950	2	6 - 7
	1250	-	-
	1450	2	8
Ce	800	6 - 7	9 - 16
	1000	6 - 7	11
	1250	-	-
	1450	-	oberhalb 1450 °C sind die Sesquicarbide vollkommen mischbar
	1500-1600	-	
Nd	1000	-	-
	1400	-	-

S.E. = Seltene Erdmetalle
 - keine Angaben

Plutonium-Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Selen, Tellur-Kohlenstoff
 Untersuchungen in den Systemen Plutonium-Erdalkalimetalle-Kohlenstoff, Plutonium-Alkalimetalle-Kohlenstoff und Plutonium-Selen, Tellur-Kohlenstoff liegen noch nicht vor

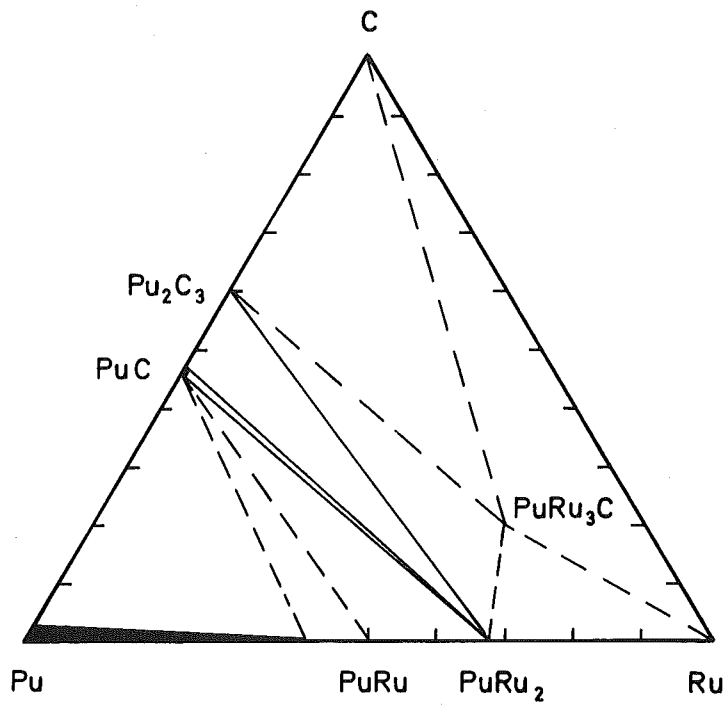


Abb. 37 Pu-Ru-C, Schnitt bei 1000 °C [105]

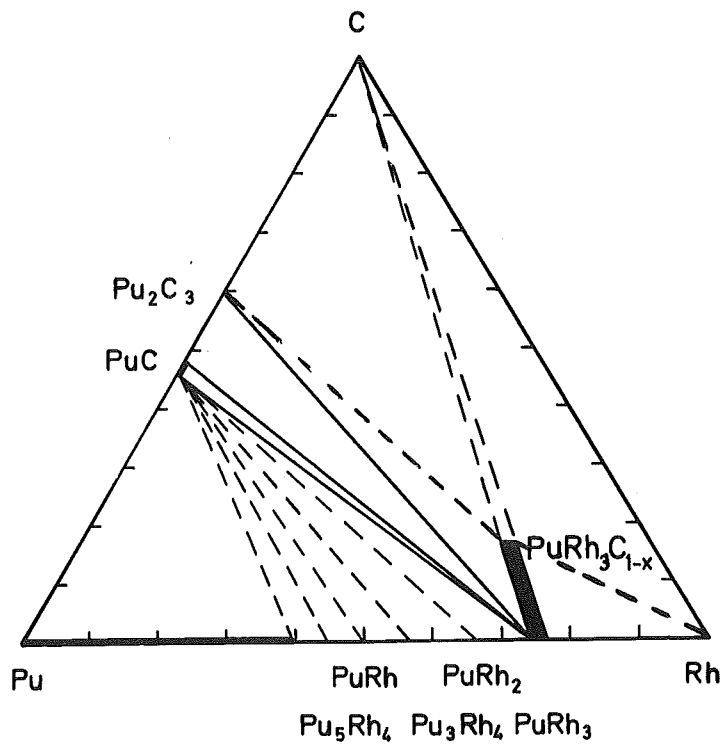


Abb. 38 Pu-Rh-C, Schnitt bei 1000 °C [105]

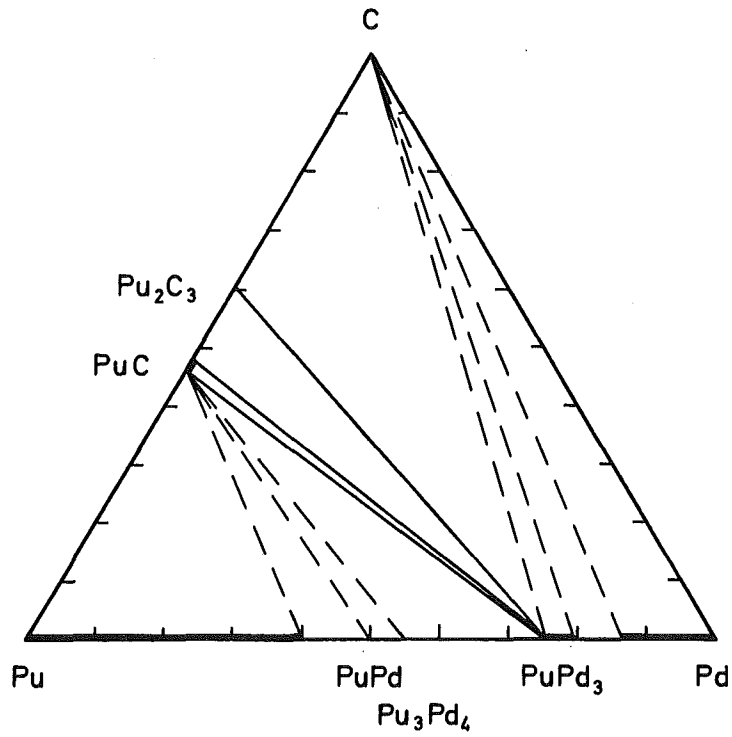


Abb. 39 Pu-Pd-C, Schnitt bei 1000 °C [105]

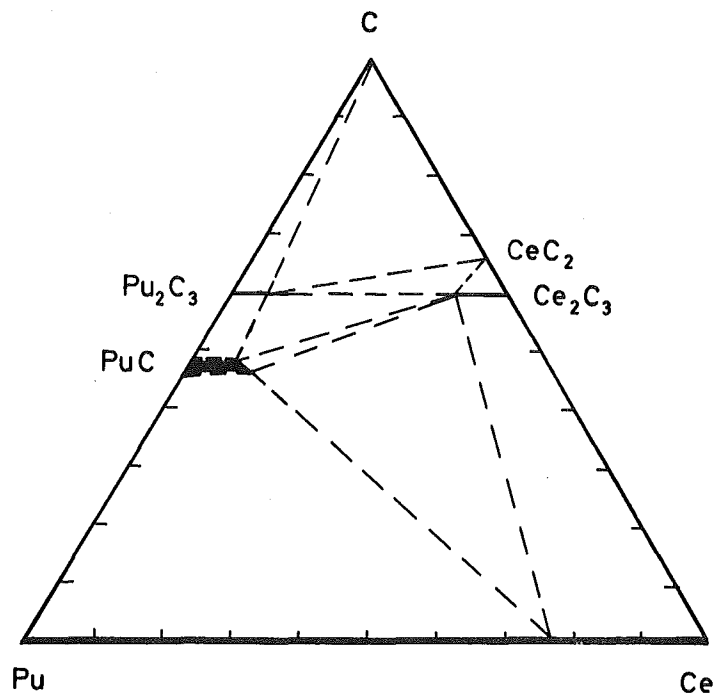


Abb. 40 Pu-Ce-C, Schnitt bei 800 °C [105]

3.1.2 Bestrahlte Proben

Bei Untersuchungen an Mischcarbidproben ($U_{0,85}Pu_{0,15}C$) wurde von Bramman et al. [123] im Zentrum eines mit schnellen Neutronen bis zu einem Abbrand von etwa 4,7 At. % und einer zentralen Temperatur von etwa 1300 °C bestrahlten Mischcarbid-Brennstabs die intermetallische Phase $(U, Pu) \cdot (Ru, Rh, Pd)_3$ mit $U:Pu = 1,4:1$ und $Pd: Ru: Rh = 6:1:1$ beobachtet. Es wird vermutet, daß diese intermetallische Phase durch peritektische Zersetzung von ternären Carbiden entstand.

Oi [124] beobachtete kleine Spaltprodukteinschlüsse in thermisch bestrahltem Urancarbid (2 At. % Abbrand), die aus Ruthenium, Rhodium und Palladium, nicht aber aus Brennstoffkomponenten bestanden. Aus den bisherigen Untersuchungen an bestrahlten Carbidproben ergibt sich nur ein uneinheitliches Bild über das Reaktionsverhalten der Spaltprodukte im Brennstoff.

3.2 Theoretische Überlegungen zur Stabilität möglicher Phasen des Vielstoffsystems Brennstoff-Spaltprodukte (binäre und ternäre Carbidphasen)

Nach der Literaturübersicht über Brennstoff-Spaltprodukt-Systeme wird im Carbid, ähnlich wie im Nitrid mit Hilfe von theoretischen auf thermodynamischen Daten basierenden Überlegungen eine Abschätzung durchgeführt, in welchem Zustand die wichtigsten festen Spaltprodukte im Brennstoff auftreten werden. Da über die Stabilität der intermetallischen Phasen Brennstoff-Spaltprodukte bereits berichtet wurde (vgl. Abschn. 2.2) soll hier nur die Stabilität der binären und ternären Carbidphasen betrachtet werden.

Binäre Carbidgephasen

Die in Abb. 41 dargestellten Werte der freien Bildungsenthalpie von Spaltstoff- und Spaltproduktphasen in Abhängigkeit von der Temperatur sind Arbeiten verschiedener Autoren [39, 40, 62, 84, 125, 129, 130] entnommen. Ein Vergleich dieser Werte mit der freien Bildungsenthalpie für die Reaktion $2UC + C = U_2C_3$ bzw. $2 PuC + C = Pu_2C_3$ liefert eine Aussage über ein mögliches Aufkarburieren des Brennstoffs.

- ZrC

Aus Abb. 41 ist zu entnehmen, daß Zirkon mit Kohlenstoff ein sehr stabiles Monocarbidge (ZrC_{1-x}) bildet und die Reaktion zur Bildung dieses Monocarbidge eine viel kleinere freie Bildungsenthalpie aufweist als die Reaktion zur Bildung eines höheren Brennstoffcarbidge. Zirkon kann deshalb als Monocarbidge ZrC_{1-x} im Brennstoff auftreten.

- Molybdäncarbidge

Bei den im Brennstoff in Frage kommenden Temperaturen ($T < 1650$ °C) tritt nur das Molybdänsubcarbidge (Mo_2C) auf. Wie Abb. 41 zeigt hat die Reaktion zur Bildung von Mo_2C eine kleinere freie Bildungsenthalpie als die Reaktion zur Bildung eines höheren Brennstoffcarbidge. Die Reaktion $2 Mo + C = Mo_2C$ kann also stattfinden. Danach würde Mo als Mo_2C auftreten, wenn es das stabilere ternäre Komplexcarbidge $UMoC_2$ nicht gäbe (vgl. Abb. 41).

- Platinmetalle

Wie aus den Konstitutionsuntersuchungen hervorgeht, bilden die Platinmetalle keine Carbidge.

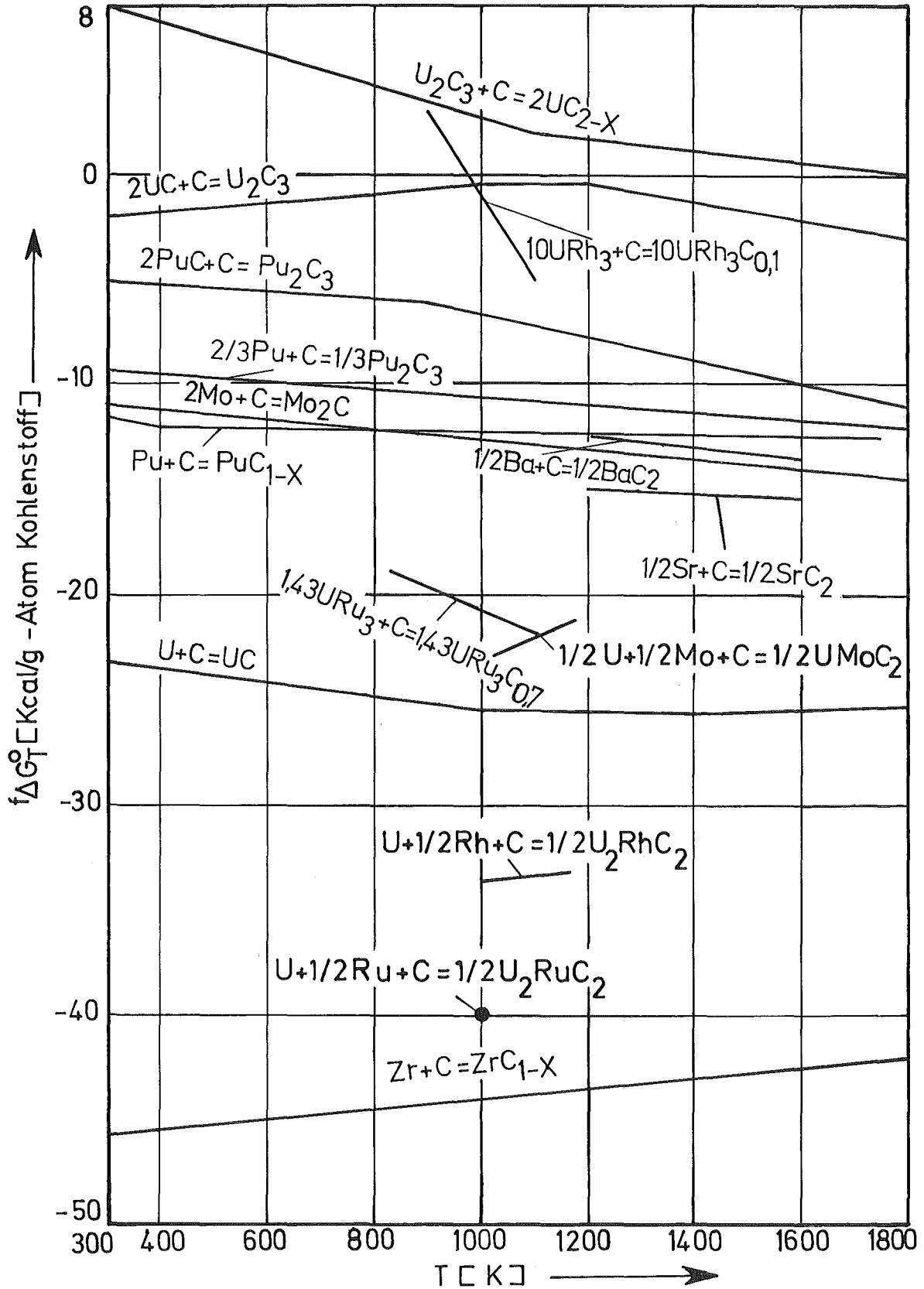


Abb. 41 Freie Bildungsenthalpie von Spaltstoff und Spaltstoff-Carbiden [39, 40, 62, 84, 125, 129, 130]

- Carbide der Seltenen Erdmetalle

Für die gesicherten Subcarbide der Seltenen Erdmetalle YC_{1-x} und Sm_3C existieren keine ΔG -Werte. Die Seltenen Erdmetalle La, Ce, Pr und Nd bilden keine Monocarbide oder Subcarbide. Die von Dancy et al. [96] angegebenen ΔG -Werte für "CeC" und "PrC" entsprechen Wasserstoff stabilisierten Phasen. Die von Anderson und Bagshaw [126] gemessenen Werte der freien Bildungsenthalpie der Sesquicarbide und Dicarbide machen das Auftreten der Seltenen Erdmetalle im Brennstoff als Carbide (Sesquicarbide oder Dicarbide) sehr wahrscheinlich. Zur besseren Übersicht sind diese Werte in einem Diagramm für sich aufgetragen (Abb. 42). Auffällig ist dabei die große Steigung der $^f\Delta G^0$ -Kurven. Es ist möglich, daß durch Lösung von Sauerstoff in den Carbiden ein zu hoher $^f\Delta S^0$ -Wert gemessen wurde [127].

- Carbide der Erdalkalimetalle

Die von Cuthbert et al. [128] angegebenen Werte für die freie Bildungsenthalpie von SrC_2 und BaC_2 (Abb. 41) machen das Vorliegen der Erdalkalimetalle im Brennstoff als Dicarbide sehr wahrscheinlich.

- Alkalimetalle

Die von den Alkalimetallen Rb und Cs mit Kohlenstoff gebildeten Graphitverbindungen der Formel C_xRb und C_xCs ($x = 8, 24, 48, 60$) werden im Carbidbrennstoff nicht auftreten, da der notwendige Kohlenstoff zur Bildung dieser Verbindungen nicht vorhanden sein wird. Rb und Cs werden in metallischer elementarer Form oder zum Teil als Jodide (RbJ, CsJ) in der kälteren Oberfläche des Brennstoffs auftreten.

- Selen, Tellur

Über die Stabilität der Verbindung Se_2C ist nichts bekannt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß Se_2C bei hohen Temperaturen instabil ist und im Brennstoff nicht auftritt. Selen sollte metallisch oder als Cs-Selenid im Brennstoff auftreten.

Tellur bildet keine binären Carbide. Tellur würde in metallischer Form auftreten, wenn es das ternäre Komplexcarbid U_2TeC_2 nicht gäbe.

Ternäre Carbidphasen

Die gemessenen Werte für die freie Bildungsenthalpie der ternären Urancarbidphasen UMoC_2 [129], U_2RuC_2 [130], $\text{URu}_3\text{C}_{0,7}$ [39], U_2RhC_2 [129] und $\text{URh}_3\text{C}_{0,1}$ [40] sind in Abb. 41 und in Tab. 10 angegeben. Zum Vergleich sind in Tab. 10 auch die aus den entsprechenden Phasendiagrammen abgeschätzten Werte für die freie Bildungsenthalpie der Verbindungen UMoC_2 [112], U_2RuC_2 [39] und U_2RhC_2 [40] zusammengestellt. Die abgeschätzten Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den gemessenen.

- Molybdäncarbide

Aus Abb. 41 ist zu entnehmen, daß die Reaktion $1/2 \text{U} + 1/2 \text{Mo} + \text{C} = 1/2 \text{UMoC}_2$ eine kleinere freie Bildungsenthalpie als die Reaktion $2\text{Mo} + \text{C} = \text{Mo}_2\text{C}$ aufweist. Die Reaktion $1/2 \text{U} + 1/2 \text{Mo} + \text{C} = 1/2 \text{UMoC}_2$ kann also stattfinden. Danach wird Molybdän als Komplexcarbid UMoC_2 im Brennstoff vorliegen.

- Platinmetallcarbide

Aus den Konstitutionsuntersuchungen [39, 40] geht hervor, daß in den Systemen U-Ru-C und U-Rh-C die ternären Verbindungen U_2RuC_2 und $\text{URu}_3\text{C}_{0,7}$ bzw. U_2RhC_2 und $\text{URh}_3\text{C}_{0,1}$ auftreten. Ob-

wohl die ternären Verbindungen $URu_3 C_{0,7}$ und $URh_3 C_{0,1}$ stabil sind (vgl. Tab. 10), treten sie im Brennstoff nicht auf, da aus den Phasendiagrammen U-Ru-C und U-Rh-C zu entnehmen ist, daß das bei der Spaltung entstehende Ru bzw. Rh nur zur Bildung der ternären Phasen U_2RuC_2 bzw. U_2RhC_2 führen kann. Danach werden Ruthenium und Rhodium im carbidischen Brennstoff als komplexe Carbide $(U,Pu)_2 \cdot (Ru,Rh)C_2$ auftreten.

Palladium bildet keine ternären Carbide. Es sollte als intermetallische Phase $(U,Pu)Pd_3$ auftreten oder in der Phase $(U,Pu)_2 \cdot (Ru,Rh,Pd)C_2$ stabilisiert werden.

- Seltene Erdmetalle, Erdalkalimetalle, Alkalimetalle,
Selen und Tellur

Die Metalle aus der Reihe der Seltenen Erden, Erdalkalien und Alkalien sowie Selen bilden keine ternären Carbide. Tellur bildet das ternäre Carbid U_2TeC_2 . Für U_2TeC_2 sind keine Stabilitätswerte bekannt. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß dies im Brennstoff auftritt.

Tab. 10: Freie Bildungsenthalpie von ternären Urancarbiden

Verbindung	$f_{\Delta G^{\circ}}_{298}$ kcal/mol		$f_{\Delta G^{\circ}}_{1000}$ kcal/mol		$f_{\Delta G^{\circ}}_{1100}$ kcal/mol		$f_{\Delta G^{\circ}}_{1800}$ kcal/mol		Lit.
	unt. Grenze	obere Grenze	unt. Grenze	obere Grenze	unt. Grenze	obere Grenze	unt. Grenze	obere Grenze	
UMoC ₂	-46,8	-34,8	—	—	—	—	-51,0	-39,9	[112] abgeschätzt
UMoC ₂	—	—	-45,9		-44,0		—	—	[129]
U ₂ RuC ₂	—	—	-120	-63	—	—	—	—	[39] abgeschätzt
U ₂ RuC ₂	—	—	-80		—	—	—	—	[130]
URu ₃ C _{0,7}	—	—	-60,1		—	—	—	—	[39]
U ₂ RhC ₂	—	—	-125	-63,5	—	—	—	—	[40] abgeschätzt
U ₂ RhC ₂	—	—	-67,1		-66,6		—	—	[129]
URh ₃ C _{0,1}	—	—	-62,5		—	—	—	—	[40]

— keine Angaben

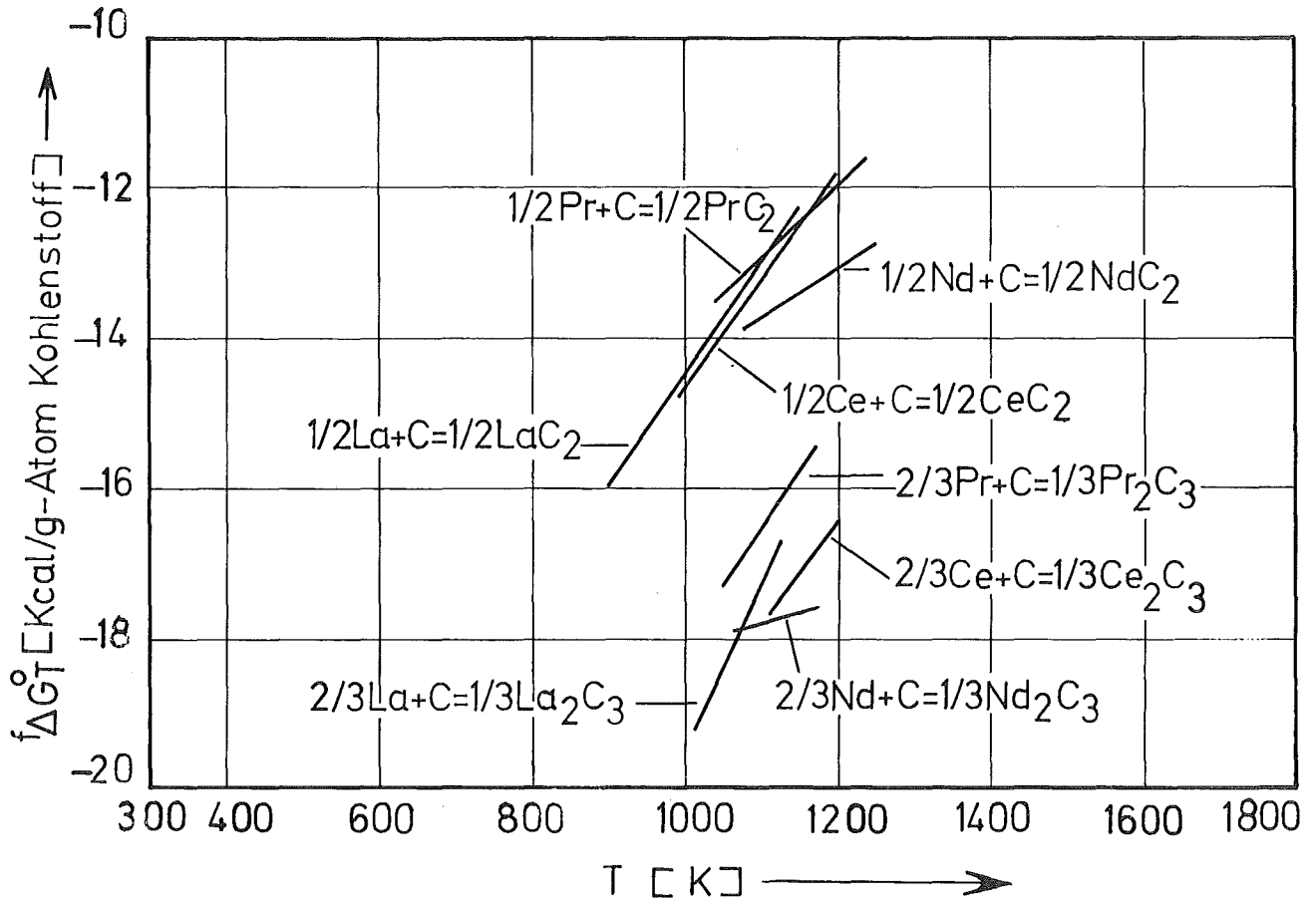


Abb. 42 Freie Bildungsenthalpie von Sesquicarbiden und Dicarbiden der Seltene Erdmetalle [126]

3.3 Eigene experimentelle Untersuchungen zur Konstitution des Systems Brennstoff-Spaltprodukte

Wie aus dem Literaturüberblick (Abschn. 3.1) zu ersehen ist, liegen bis jetzt Konstitutionsuntersuchungen nur in den Teilsystemen Uran bzw. Plutonium - Spaltprodukt - Kohlenstoff vor. Man kann aber auf Grund von Untersuchungen in den Teilsystemen keine endgültigen Aussagen über das Reaktionsverhalten der Spaltprodukte im Brennstoff machen, da ihr Verhalten in den Teilsystemen nicht identisch mit dem im Gesamtsystem Brennstoff - Spaltprodukte sein muß.

Um Aussagen über das Reaktionsverhalten der wichtigsten festen Spaltprodukte im Urancarbid zu machen, wurden Untersuchungen mit stöchiometrischem und überstöchiometrischem Urancarbid ($\frac{C}{U} = 1,0$ bzw. $\frac{C}{U} > 1,0$) im Gegenwert von gleichzeitig mehreren Spaltprodukten (Zirkon, Molybdän, Platinmetalle, Seltene Erdmetalle und Strontium) durchgeführt. Dabei wurde ein Abbrand von 10, 20 und 30 At. % simuliert.⁺)

Die Untersuchung des Reaktionsverhaltens von gleichzeitig mehreren Spaltprodukten im Brennstoff bringt durch deren sehr unterschiedliche Schmelz- und Siedepunkte sowie wegen der Schwierigkeiten, einen Gleichgewichtszustand in der ganzen Probe bei den teilweise sehr geringen Konzentrationen einzelner Komponenten zu erreichen, besondere Probleme mit sich. Deshalb wurden die Untersuchungen mit stöchiometrischem Urancarbid ($UC_{1,0}$) in zwei Schritten durchgeführt. Im ersten Schritt wurde das Reaktionsverhalten der hochschmelzenden Spaltprodukte Zr, Mo, Ru, Rh und Pd in $UC_{1,0}$ bei simuliertem

⁺) Simulierter Abbrand von 10, 20 und 30 At. % bedeutet Simulation einer Spaltung von 10, 20 und 30 % der spaltbaren Schwermetallatome.

hohen Abbrand (10, 20, 30 At. %) untersucht, während im zweiten Schritt die Seltenen Erdmetalle und das Erdalkalimetall Strontium miteinbezogen wurden. Nachdem die Untersuchungen mit stöchiometrischem Urancarbid gezeigt haben, daß es durch geeignete Herstellungsmethoden auch unter Einbeziehung der Seltenen Erdmetalle und des Erdalkalimetalls Strontium möglich ist, ein Gleichgewicht in der ganzen Probe zu erreichen, wurde das Reaktionsverhalten der Spaltprodukte Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm und Sr in überstöchiometrischem Urancarbid (UC_{1+x}) bei simuliertem hohen Abbrand in einem Schritt untersucht.

3.3.1 Probenherstellung

3.3.1.1 Ausgangsmaterialien

Kernbrennstoff

Als Kernbrennstoff wurde geschmolzenes, stöchiometrisches Urancarbid der Fa. NUKEM (Hanau) verwendet. Die chemische Analyse ergab für das UC etwa 4,77 Gew. % Kohlenstoff, etwa 550 ppm Sauerstoff und Spuren von Stickstoff. Der Äquivalentkohlenstoffanteil lag also etwas über 4,8 Gew. %. Metallographisch konnte in diesem UC keine zweite Phase nachgewiesen werden.

Spaltprodukte

Für die Spaltproduktausbeute wurde, wie im Nitrid, die von Holleck und Kleykamp [60] nach Daten von Anderson [61] berechnete Spaltproduktverteilung bei einer Spaltung von Pu 239 mit schnellen Neutronen (1 MeV) zugrunde gelegt (vgl. Tab. 7). Die eingesetzten simulierten Spaltprodukte waren:

ZrC ⁺) (11,62 Gew. % C, 0,27 Gew. % O), Mo₂C ⁺) (5,85 Gew. % C, 0,05 Gew. % O) der Fa. H.C.STARK (Goslar); Ru (99,9 %), Rh (99,9 %), Pd (99,9 %), Y (99,9 % + 0,1 % Dy + Gd), La (99,5 %), Ce (99,5 % + 0,5 % Fe und Spuren anderer Metalle), Pr (99,9 % + 0,1 % Ce + Nd), Nd (99,9 % + 0,1 % Pr + Sm), Sm (99,9 % + 0,1 % Nd + Gd + Eu) der Fa. FLUKA (Neu-Ulm) und Sr (99,0 %) der Fa. SCHUCHARDT (München).

Kohlenstoff

Der bei der Spaltung von 10, 20 und 30 At. % Schwermetallatome freiwerdende Kohlenstoff wurde durch spektralreinen Graphit der Fa. RINGSDORFF (Bad Godesberg/Mehlen) eingebracht.

3.3.1.2 Herstellungsbedingungen

Es wurde sowohl bei den Untersuchungen mit stöchiometrischem als auch mit überstöchiometrischem Urancarbid ein Abbrand von 10, 20 und 30 At. % simuliert.

Für die Herstellung der Proben wurde das UC in einer mit Argon gefüllten Box zu einer Korngröße $< 100 \mu\text{m}$ gemahlen. Es wurden Versuche mit UC-Proben verschiedenen Kohlenstoffgehalts durchgeführt, und zwar sowohl mit stöchiometrischer als auch mit überstöchiometrischer Zusammensetzung. Das überstöchiometrische Urancarbid (UC_{1+x}) wurde durch entsprechenden Zusatz von Kohlenstoff zum stöchiometrischen Urancarbid ($\text{UC}_{1,0}$) in der gewünschten Zusammensetzung hergestellt. Das untersuchte überstöchiometrische Urancarbid hatte die Ausgangszusammensetzung $\text{UC}_{1,1}$.

⁺) Zu einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung wurden die Spaltprodukte Zr und Mo als ZrC bzw. Mo₂C eingesetzt.

Ruthenium, Rhodium, Palladium, ZrC und Mo₂C kamen in Pulverform zum Einsatz, während die Seltenen Erdmetalle Y, La, Ce, Pr, Nd und Sm und das unter getrocknetem Xylol aufbewahrte Strontium in der mit Argon gefüllten Box zur Entfernung der Oxidhäute abgeschliffen und anschließend in kleine Späne zerschnitten wurden. Dadurch konnte eine Oxydation dieser empfindlichen Metalle weitgehend vermieden werden. Nach dieser Vorbehandlung wurde das Urancarbid mit den Spaltprodukten und dem Kohlenstoff jeweils in dem entsprechenden Verhältnis durchmischt und in Stahlmatrizen mit etwa 8 t/cm² zu zylindrischen Körpern (10 Ø mm) kaltgepreßt. Zur Gleichgewichtseinstellung der Proben wurden zwei Verfahren angewandt:

1. Sintern bei 1500 °C im Hochvakuum ($< 10^{-5}$ Torr)
2. Lichtbogenschmelzen unter Argon (etwa 500 Torr) mit anschließender Homogenisierungsglühung bei 1500 °C im Hochvakuum.

Die Temperatur von 1500 °C mußte eingehalten werden, weil es das Bestreben war, möglichst diejenige Temperatur zu simulieren, die etwa im Zentrum des carbidischen Brennstoffs herrscht. Um ein Gleichgewicht zu erreichen, wurden die Proben einer längeren Homogenisierungsglühung von etwa 150 bis 250 Stunden unterworfen. Sowohl die Sinterproben als auch die im Lichtbogen geschmolzenen und anschließend homogenisierten Proben waren nach diesen längeren Glühzeiten bei 1500 °C im Gleichgewicht, wie die Nachuntersuchungen zeigten. Die Sinterproben hatten eine geringere Dichte (etwa 60 % T.D.) und waren somit für eine metallographische und mikroanalytische Untersuchung (Mikrosonde) nicht geeignet. Sie wurden deshalb nur röntgenographisch untersucht. Die sehr dichten und relativ sauerstoffarmen Schmelzproben wurden röntgenographisch, metallographisch, chemisch analytisch und mit der Mikrosonde untersucht.

3.3.1.3 Untersuchungsmethoden

a) Röntgenographische Untersuchungen

Die röntgenographische Untersuchung der Proben erfolgte wie bei den Nitridproben mittels Pulveraufnahmen. Dabei wurde ausschließlich das Guinier-Verfahren angewandt. Das Debye-Scherrer-Verfahren hat sich wegen seiner geringen Empfindlichkeit zur Identifizierung von Phasen, die in geringen Anteilen in den Proben enthalten sind, als ungeeignet erwiesen. Wegen der hohen Oxydationsempfindlichkeit wurden die Proben ähnlich wie bei Nitrid mit einem Schutzfilm abgedeckt. Die Gitterkonstanten der auftretenden Phasen wurden aus Guinier-Aufnahmen mit NaCl als Eichsubstanz bestimmt.

b) Metallographische Untersuchungen

Die Schliffherstellung erfolgte im Prinzip wie bei den Nitridproben (vgl. Abschn. 2.3.1.3). Die Carbidproben wurden in Graphit eingebettet, da bei der Mikrosondenuntersuchung die Einbettmasse stromleitend sein muß. Um die verschiedenen Phasen unter dem Mikroskop sichtbar zu machen, wurden die Proben leicht angeätzt (Ätzmittel: HNO_3 : CH_3COOH : H_2O = 1:1:1). Die Präparation der Schliche mußte sehr vorsichtig erfolgen, da die Gefahr von Ausbrüchen verschiedener Komponenten bestand.

c) Chemische Analysen +)

Kohlenstoffbestimmung

Der Gesamtkohlenstoff wurde im Sauerstoffstrom bei 1300 °C zu CO₂ verbrannt. Das entstandene CO₂ wurde in einer Ba(ClO₄)₂-Lösung absorbiert und coulometrisch bestimmt. Als Analysengerät stand ein coulometrischer Titrierautomat CTA 5C der Fa. R. SCHOEPS (Duisburg) zur Verfügung.

Sauerstoff- und Stickstoffbestimmung

Die Sauerstoff- und Stickstoffbestimmung erfolgte wie bei den Nitridproben mit Hilfe des Hochvakuum-Heißextraktionsverfahrens. Als Analysengerät wurde hier statt der HERAEUS-Heißextraktionsapparatur ein Exhalograph EA1 der Fa. BALZERS verwendet. Über den Aufbau, die Arbeitsweise und den Einsatz des Exhalographen wurde von Schneider und Nold [131] bereits berichtet.

Cer-Bestimmung

Um ein eventuelles Abdampfen der Seltenen Erdmetalle während der thermischen Behandlung (Glühen bzw. Schmelzen) zu überprüfen, wurde in einigen Proben eine Analyse auf Cer durchgeführt. Die Bestimmung von Cer wurde mit einer FeSO₄-Lösung maßanalytisch durchgeführt. Die Endpunktsanzeige erfolgte potentiometrisch.

+) Fr. Dr. H. Schneider und Mitarbeitern danke ich für die sorgfältige Durchführung der chemischen Analysen.

d) Mikrosondenuntersuchungen

Die Untersuchung der Proben mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde diente zur Identifizierung der einzelnen Elemente in den verschiedenen Phasen. Dazu stand eine Cameca-Sonde sowohl für eine qualitative als auch quantitative Untersuchung zur Verfügung. Die Genauigkeit der Bestimmung von Kohlenstoff ist geringer als die der schweren Elemente. Die Untersuchung der verschiedenen auftretenden Phasen erfolgte sowohl qualitativ als auch quantitativ.

Qualitative Untersuchung

Zur qualitativen Untersuchung wurden Probenstellen ausgesucht, die auf Grund ihres lichtmikroskopischen Bildes interessant erschienen. An diesen Probenstellen wurden Spektrogramme der in den Proben vorhandenen Elemente aufgenommen. Wenn festgestellt wurde, daß in einem Probenabschnitt alle in der Probe enthaltenen Elemente vorhanden waren, wurden von dieser Probenstelle mit der jeweiligen charakteristischen Röntgenlinie der Elemente mit Hilfe einer Polaroid-Kamera Röntgenrasterbilder angefertigt. Um die Reproduzierbarkeit der qualitativen Untersuchung zu überprüfen, wurden mehrere Proben von jeweils 10, 20 und 30 At. % Abbrand untersucht und von jeder Probe mehrere Stellen analysiert. Es ergab sich immer dieselbe Art von Phasen. Elemente, die in Ausscheidungen auftraten, konnten relativ leicht identifiziert werden, während die Identifizierung von Spaltprodukten, die in der Brennstoffmatrix (UC) gelöst waren (z.B. Zr) sich bei kleineren Abbränden als sehr schwierig herausstellte. Die verschiedenen Phasen wurden durch Röntgenrasterbilder der Mikrosonde identifiziert.

Quantitative Untersuchung

Im Gegensatz zur qualitativen Untersuchung, die sich relativ leicht durchführen ließ, bereitete die quantitative Untersuchung von bestimmten auftretenden Phasen gewisse Schwierigkeiten. Die geringe Größe von bestimmten Spaltprodukteinschlüssen, deren Größe oft die Größenordnung des aus der Probenoberfläche austretenden Röntgenstrahls erreichte (etwa 2 μm Durchmesser), und die unebene Probenoberfläche, die sich durch die unterschiedliche Härte der verschiedenen Phasen ergab, waren die Ursache hierfür. Der kleine Abnahmewinkel der Cameca-Sonde von 18° hat zwar den Vorteil, daß keine Fluoreszenzkorrektur notwendig ist, hat aber den Nachteil der geringen lateralen Auflösung. So wird bei der Analyse von Ausscheidungen, die eine Größe unterhalb 5 μm besitzen, die Nachbarphase miterfaßt. Es mußten somit Ausscheidungen untersucht werden, deren Größe mindestens 5 - 6 μm betrug.

Bei der quantitativen Bestimmung von Uran ergab sich folgende Schwierigkeit: Da die kritische Anregungsspannung der K- und L-Linien so hoch liegt, daß die hieraus folgende Hochspannung der Mikrosonde mit sehr schlechter zeitlicher Stabilität erreicht werden kann und der Anteil des Bremsspektrums sehr hoch wird, mußte mit den M-Linien gemessen werden. Dies hatte zur Folge, daß der in den verschiedenen Phasen enthaltene Meßwert der Urankonzentration stets niedriger war als der tatsächliche.

Die quantitative Bestimmung von Kohlenstoff konnte nicht genau erfolgen, da die zu messende Probenstelle während der Meßzeit durch das Cracken des Öles der Diffusionspumpe aufgekohlt wird, was zu Meßwerten führt, welche höher liegen als die tatsächlichen. Die unvermeidliche unterschiedliche Dichte und Oberflächengüte von Probe und Standard waren weitere Fehlerquellen bei der quantitativen Untersuchung.

Es wurden zwei Meßverfahren angewandt:

- a) Punktanalysen ausgewählter Probenstellen in geeigneten Abständen (ausgedruckte Impulszahlen oder Spektrogramme);
- b) Aufnahme von Konzentrationsprofilen von verschiedenen Elementen mit dem Linienschreiber bei kontinuierlichem Verschieben der Probe (Line-Scan).

Ein gleichzeitiges Aufnehmen von Seltenen Erdmetallen und Platinmetallen mit dem Linienschreiber, was für die Seltenen Erd- und Platinmetalle enthaltenden Phasen interessant wäre, war wegen der Kristallbestückung der Mikrosonde nicht möglich. Ein Bedampfen der Proben zur besseren Justierung und genauen Lokalisierung des Elektronenstrahls war nicht notwendig, da die Carbidproben eine für die Mikrosonde ausreichend elektrische Leitfähigkeit besitzen. Außerdem führt das Bedampfen der Proben (z.B. mit Gold) oft zur Zerstörung des mikroskopischen Bildes. Es ergaben sich beim Justieren und Lokalisieren des Elektronenstrahls keine nennenswerten Schwierigkeiten. Die halb quantitative Auswertung der Proben erfolgte unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit zwischen den gemessenen Impulszahlen und der Massenkonzentration nach der Beziehung

$$\frac{I_x}{I_o} = \frac{C_x}{C_o} \quad .$$

I = die um den Untergrund reduzierte Zählrate und C die Massenkonzentration. Die Indizes x und o beziehen sich auf die Probe bzw. Standard.

3.3.2 Ergebnisse

3.3.2.1 Untersuchungen mit stöchiometrischem Urancarbid ($UC_{1,0}$) und den Spaltprodukten Zr, Mo, Ru, Rh und Pd bei simuliertem hohen Abbrand (10, 20, 30 At.%)

Die röntgenographische, metallographische und Mikrosondenuntersuchung von Probenreihen mit 10, 20 und 30 At. % simuliertem Abbrand, welche 145 Stunden bei 1500 °C im Hochvakuum homogenisiert wurden, sowie Probenreihen, welche im Lichtbogen unter Argon (500 Torr) geschmolzen und anschließend bei 1500 °C 145 Stunden homogenisiert wurden, zeigte sowohl bei 10 als auch bei 20 und 30 At. % Abbrand das Auftreten der Phasen (U, Zr, Mo) C, $UMoC_2$ und U_2 (Ru, Rh, Pd) C_2 .

Für die kubisch flächenzentrierte Mischphase (U, Zr, Mo) C wurde sowohl bei den Sinterproben als auch bei den im Lichtbogen geschmolzenen und anschließend homogenisierten Proben bei 10 At.% Abbrand eine Gitterkonstante von $a = 4,948 \text{ \AA}$, bei 20 At.% Abbrand eine Gitterkonstante von $a = 4,943 \text{ \AA}$, und bei 30 At.% Abbrand eine Gitterkonstante von $a = 4,936 \text{ \AA}$ bestimmt. Die Gitterkonstante von reinem UC betrug $a = 4,960 \text{ \AA}$. Für das orthorhombische $UMoC_2$ und das tetragonale U_2 (Ru, Rh, Pd) C_2 wurden sowohl bei 10 als auch bei 20 und 30 At.% Abbrand für die Sinter- sowie homogenisierten Proben eine Gitterkonstante von $a = 5,642 \text{ \AA}$, $b = 3,250 \text{ \AA}$ und $c = 11,027 \text{ \AA}$ für $UMoC_2$ sowie $a = 3,442 \text{ \AA}$ und $c = 12,559 \text{ \AA}$ für U_2 (Ru, Rh, Pd) C_2 gemessen. Die kleine Gitterkonstante von UC, die mit steigendem Abbrand zu kleineren Werten übergeht, läßt sich durch die Lösung von Zr und Mo (teilweise) als ZrC_{1-x} bzw. MoC_{1-x} in UC erklären, da die Lösung von Zr und Mo in UC eine Kontraktion der Gitterkonstante von UC bewirkt. Die gemessenen Gitterkonstanten der Phase U_2 (Ru, Rh, Pd) C_2 zeigen eine gute Übereinstimmung mit den von Holleck und Kleykamp [39] angegebenen Gitterkonstanten für die

Phase U_2RuC_2 ($a = 3,445 - 3,455 \text{ \AA}$, $c = 12,592 \text{ \AA}$). Es scheint, daß die Lösung von Pd in der Phase U_2RuC_2 eine derartige Veränderung der Elementarzelle dieser Phase bewirkt, so daß die Vergrößerung der a-Achse bzw. Verkleinerung der c-Achse der Elementarzelle der Phase U_2RuC_2 , die durch die Lösung von Rh auftreten würde, kompensiert wird.

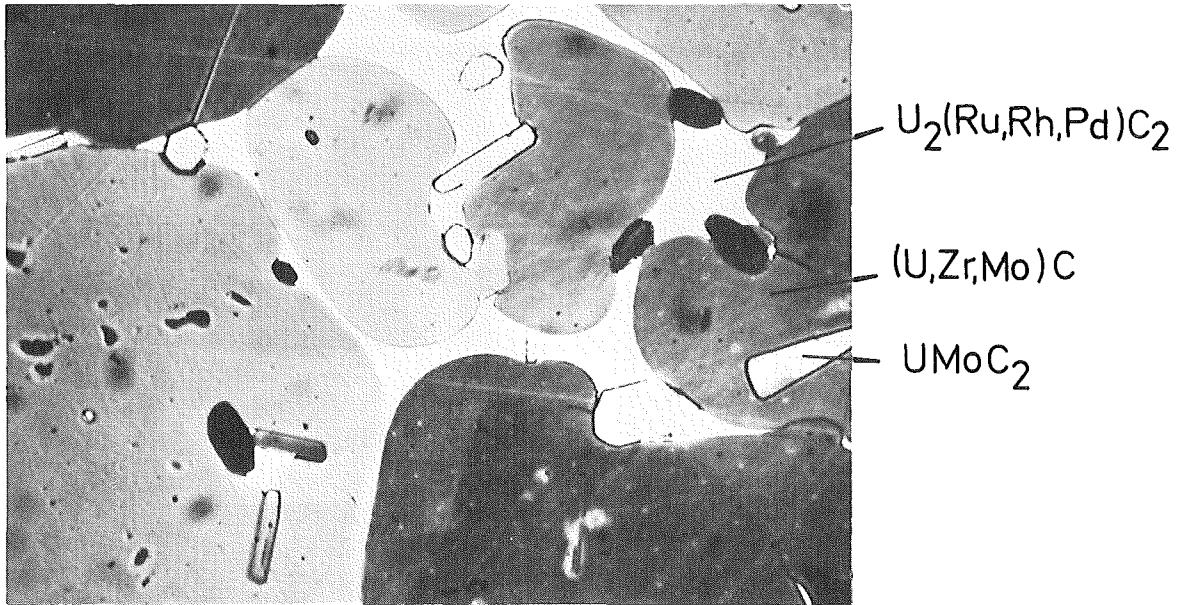
Die Identifizierung der einzelnen Elemente in den verschiedenen Phasen erfolgte mit Hilfe der Mikrosonde. Abb. 43 und 44 zeigen Schliffbilder erschmolzener Proben der Ausgangszusammensetzung $UC_{1,0}$ + Spaltprodukte (Zr, Mo, Ru, Rh, Pd), die durch auftretende Kohlenstoffverluste unterstöchiometrisch wurden, entsprechend 10 bzw. 20 At.% Abbrand. Das Gefüge zeigt drei Phasen: $(U, Zr, Mo)C$, $UMoC_2$ und $U_2(Ru, Rh, Pd)C_2$. Der stereometrische Gefügebau entspricht einer Kombination aus zwei Phasen $(U, Zr, Mo)C$ und $U_2(Ru, Rh, Pd)C_2$, die in der gesamten Probe mit Matrixcharakter vorliegen und einer dritten Phase ($UMoC_2$), die in der Matrix der beiden anderen Phasen eingebettet ist.

Darüberhinaus zeigen die Abbildungen 43 und 44 die mit der Mikrosonde erhaltenen Anhaltspunkte für die Konzentrationen der Elemente U, Ru, Rh, Pd, C, Mo und Zr in den verschiedenen auftretenden Phasen. Daraus ist folgendes zu entnehmen:

- Zr ist in UC gelöst,
- Mo tritt mit U und C hauptsächlich in Ausscheidungen auf,
- die Platinmetalle Ru, Rh und Pd verhalten sich gleich und treten mit U und C als getrennte Phase auf.

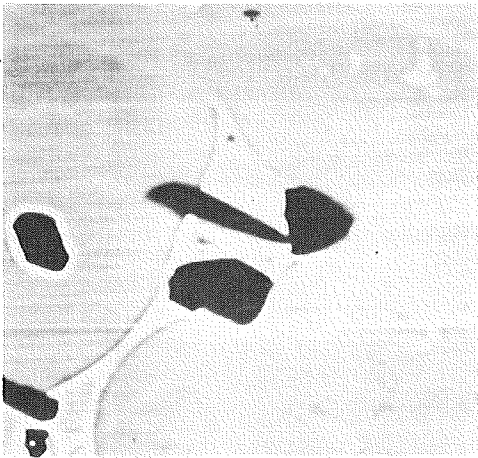
Die quantitative Punktanalyse der Mischphase $(U, Zr)C$ zeigt, daß in dieser Phase sowohl bei 10 als auch bei 20 und 30 At.% Abbrand geringe Mengen an Mo vermutlich als MoC_{1-x} gelöst sind. Auf eine quantitative Analyse der Phasen $UMoC_2$ und $U_2(Ru, Rh, Pd)C_2$ wurde verzichtet, da beide Phasen bezüg-

lich ihrer Zusammensetzung und Kristallstruktur bereits röntgenographisch gut charakterisiert waren. Die Ergebnisse der Kohlenstoff- und Sauerstoffanalysen nach der Herstellung bei 10, 20 und 30 At.% Abbrand sind in Tab. 11 zusammengestellt. Der Stickstoffgehalt aller Proben lag zwischen 400 und 500 ppm. Wie Tab. 11 zeigt, sind während der Herstellung bei allen Proben Kohlenstoffverluste aufgetreten, die zu einer Unterstöchiometrie ($C/U < 1$) der untersuchten Proben führten. Tab. 12 gibt die Glühbehandlung sowie die röntgenographischen, metallographischen und Mikrosondenbefunde der untersuchten Proben der Zusammensetzung $UC_{1-x} + (Zr, Mo, Ru, Rh, Pd)$ bei 10, 20 und 30 At. % Abbrand wieder. Somit wurde zwar von einem stöchiometrischen Urancarbid $UC_{1,0}$ ausgegangen, aber durch die auftretenden Kohlenstoffverluste sind Verhältnisse wie in unterstöchiometrischem Urancarbid UC_{1-x} entstanden. Die hier gemachten Aussagen gelten also für ein unterstöchiometrisches Urancarbid, was wichtiger ist als die Aussagen über ein stöchiometrisches Urancarbid, da die Verwendung von stöchiometrischem Urancarbid als Brennstoff wegen seiner schwierigen und teuren Herstellung nicht in Frage kommt.

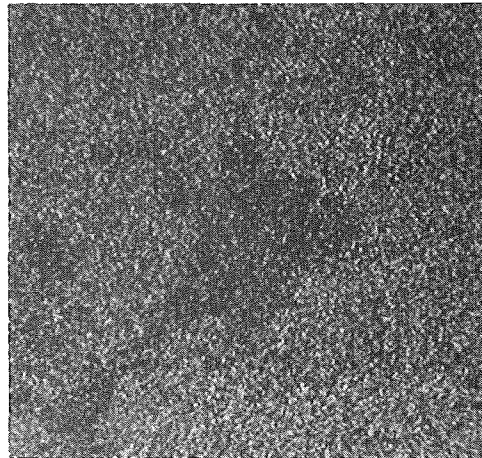


Schliffbild

x 500



Probenstrombild
(negativ)



U

Abb. 43 Relative Verteilung der Elemente U, Ru, Rh, Pd, C, Mo und Zr in einer bei $1500^{\circ}C$, 145 Std. im Hochvakuum homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung $UC_{1-x} + (Zr, Mo, Ru, Rh, Pd)$ entsprechend 10 At.-% Abbrand x 630

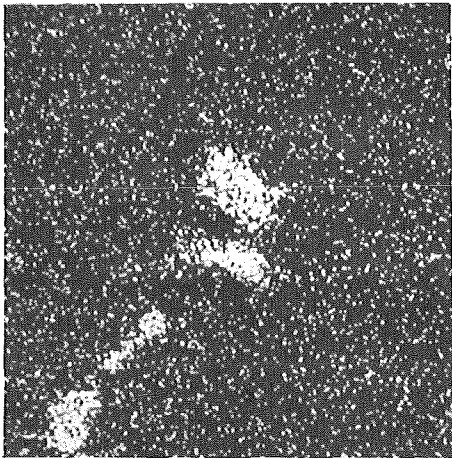
Befund: $(U, Zr, Mo)C$, $UMoC_2$, $U_2(Ru, Rh, Pd)C_2$



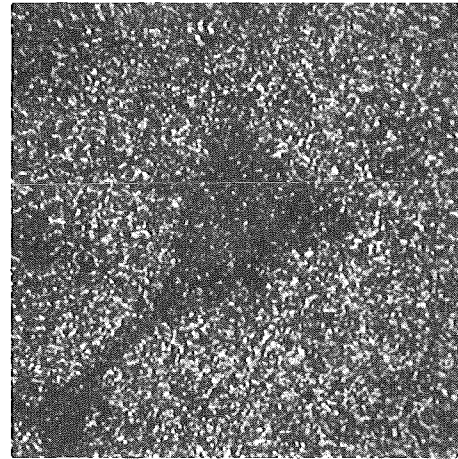
Ru



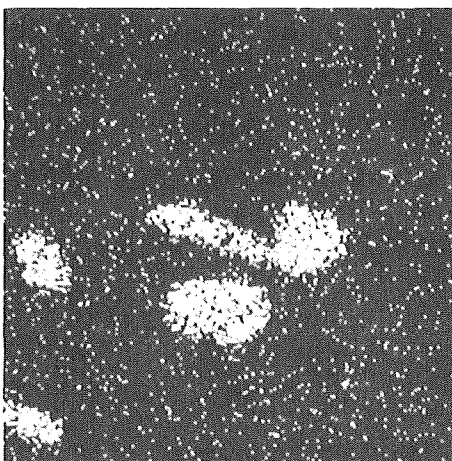
Rh



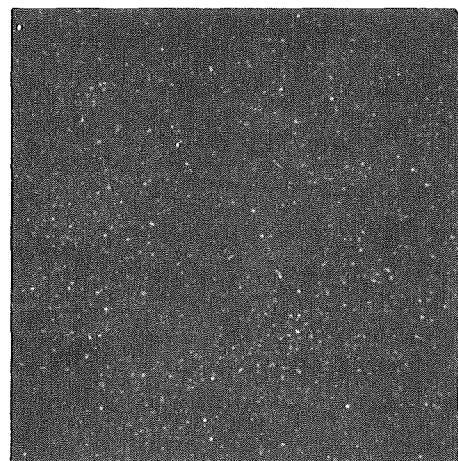
Pd



C

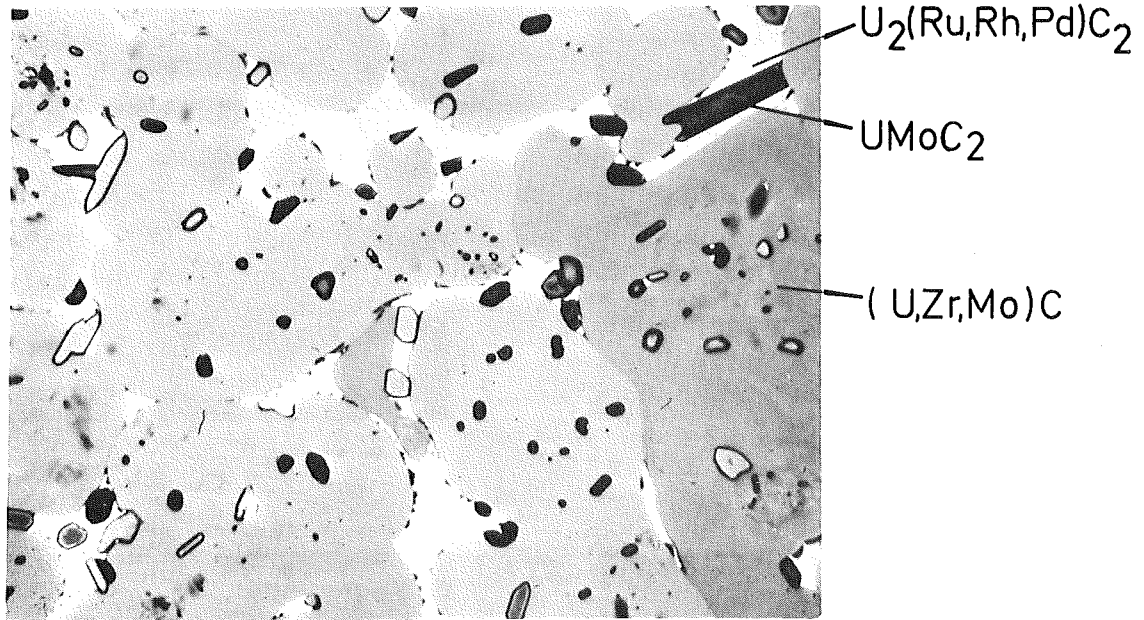


Mo



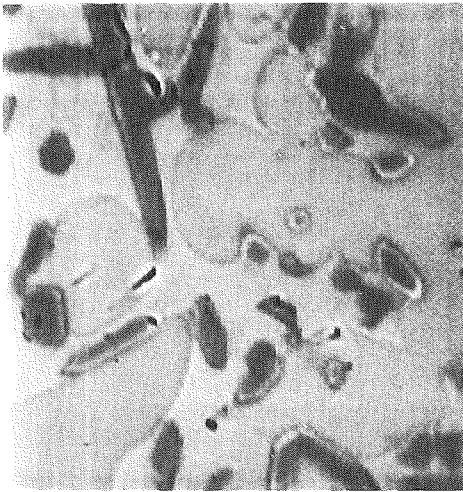
Zr

Abb. 43 (Fortsetzung)

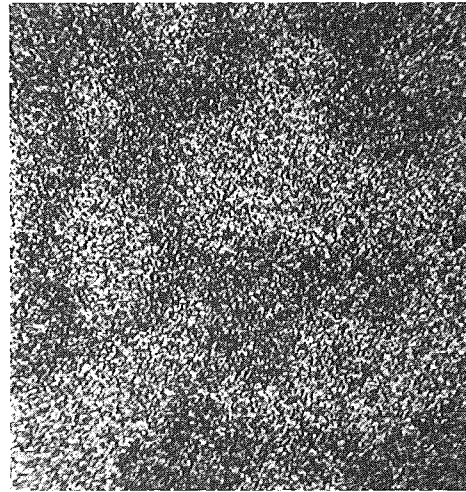


Schliffbild

x 500



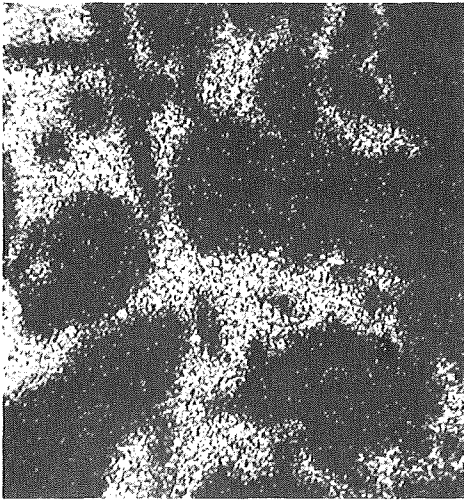
Probenstrombild
(negativ)



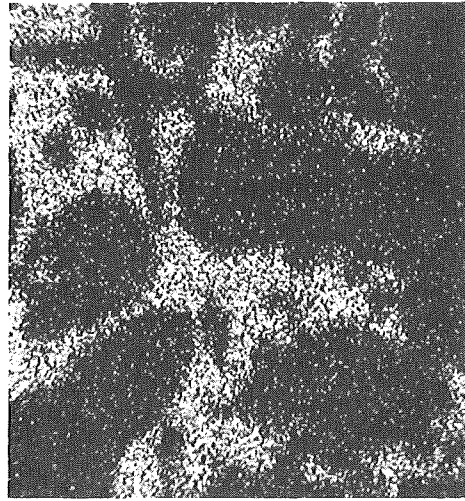
U

Abb. 44 Relative Verteilung der Elemente U, Ru, Rh, Pd, C, Mo und Zr in einer bei $1500^{\circ}C$, 145 Std. im Hochvakuum homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung $UC_{1-x} + (Zr, Mo, Ru, Rh, Pd)$ entsprechend 20 At.-% Abbrand x 630

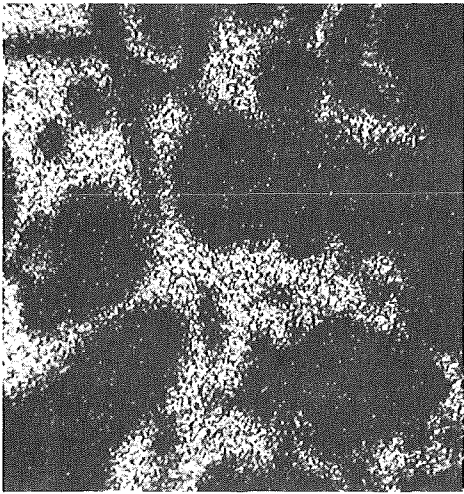
Befund: $(U, Zr, Mo)C$, $UMoC_2$, $U_2 (Ru, Rh, Pd)C_2$



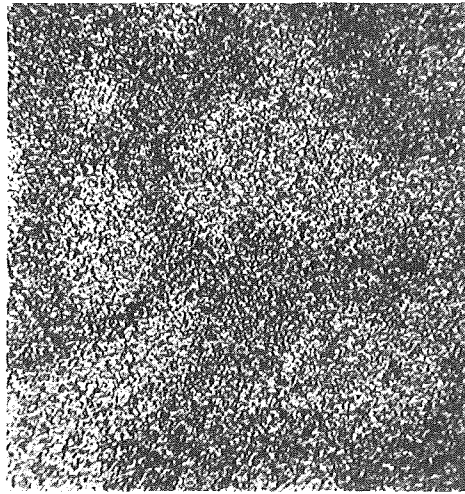
Ru



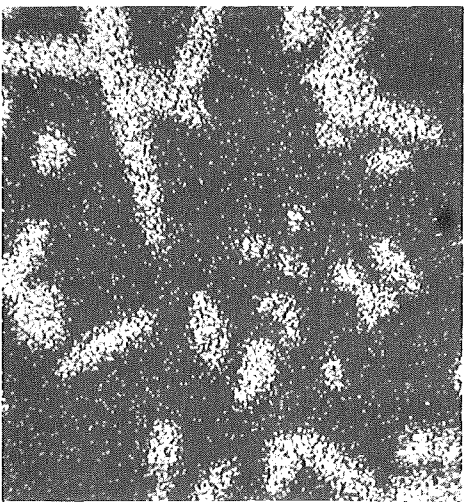
Rh



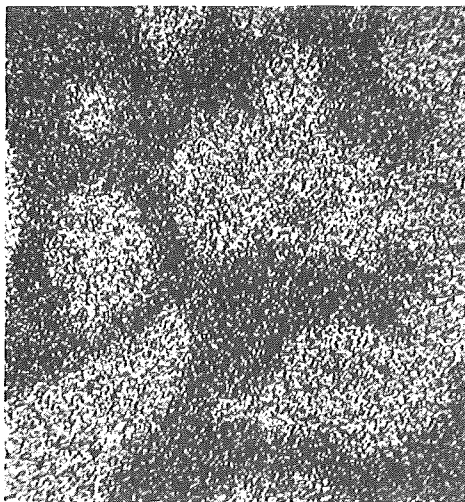
Pd



C



Mo



Zr

Abb. 44 (Fortsetzung)

Tabelle 11: Ergebnisse der chemischen Analyse in Proben der Zusammensetzung $UC_{1-x} + (Zr, Mo, Ru, Rh, Pd)^+)$

Ausgangszusammensetzung und Glühbehandlung	Kohlenstoffgehalt der Proben vor der Herstellung Gew. %			Kohlenstoffgehalt der Proben nach der Herstellung ⁺⁺⁾ Gew. %			Sauerstoffgehalt der Proben nach der Herstellung Gew. %		
	10 % Abbr.	20 % Abbr.	30 % Abbr.	10 % Abbr.	20 % Abbr.	30 % Abbr.	10 % Abbr.	20 % Abbr.	30 % Abbr.
$UC_{1,0} + Zr, Mo, Ru, Rh, Pd$ Schmelzproben homogenisiert bei 1500 °C 145 Std. im Hochvakuum	4,808	4,817	4,824	4,71	4,63	4,78	0,07	0,14	0,14
$UC_{1,0} + Zr, Mo, Ru, Rh, Pd$ Sinterproben bei 1500 °C 145 Std. im Hochvakuum	4,808	4,817	4,824	4,74	4,72	4,60	0,24	0,22	0,73

+) Der Stickstoffgehalt der Proben betrug nach der Glühung ≤ 500 ppm

++) Durch die Kohlenstoffverluste sind Verhältnisse wie in $UC_{0,979}$ (bei 10 % Abbr.), $U_{0,962}$ (bei 20 % Abbr.) und $UC_{0,99}$ (bei 30 % Abbr.) entstanden (bezogen auf die homogenen Schmelzproben).

Tabelle 12: Identifizierte Phasen im System $UC_{1-x} + (Zr, Mo, Ru, Rh, Pd)$ bei 10, 20 und 30 At. % simuliertem Abbrand

Glühbehandlung	B e f u n d			
	röntgeno- graphisch	metallo- graphisch	Mikrosonde	
			qualitativ	quantitativ Gew. %
Schmelzproben homogenisiert bei 1500 °C 145 Std. im Hochvakuum	(U, Zr, Mo)C UMoC ₂ U ₂ (Ru, Rh, Pd)C ₂	dreiphasi- ges Gefüge	(U, Zr, Mo)C UMoC ₂ U ₂ (Ru, Rh, Pd)C ₂	0,5 Mo
Sinterproben bei 1500 °C 145 Std. im Hochvakuum	(U, Zr, Mo)C UMoC ₂ U ₂ (Ru, Rh, Pd)C ₂	- - -	- - -	- - -

- nicht untersucht

3.3.2.2 Untersuchungen mit stöchiometrischem Urancarbid
UC_{1,0} und den Spaltprodukten Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Y,
La, Ce, Pr, Nd, Sm und Sr bei simuliertem hohen
Abbrand (10, 20, 30 At. %)

Probenreihen mit 10, 20 und 30 At. % simuliertem Abbrand, welche im Lichtbogen unter Argon (500 Torr) geschmolzen und anschließend 145 Stunden bei 1500 °C im Hochvakuum homogenisiert wurden, zeigten nach den röntgenographischen, metallographischen und Mikrosondenuntersuchungen sowohl bei 10 als auch bei 20 und 30 At. % Abbrand das Auftreten folgender fünf Phasen:

- (U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd)C,
- UMoC₂,
- U₂(Ru, Rh)C₂,
- (U, La, Ce, Pr, Nd, Sm)_{x₁} · (Ru, Rh)_{y₁} · C_{z₁},
- (U, La, Ce, Pr, Nd, Sm)_{x₂} · (Ru, Rh, Pd)_{y₂} · C_{z₂}

mit $x_1 > x_2$, $y_1 < y_2$ und $z_1 \approx z_2$.

Eine genaue quantitative Bestimmung der Zusammensetzung der letzten beiden Phasen konnte mit der Mikrosonde wegen der geringen Größe beider Phasen und der im Verlauf dieses Abschnitts geschilderten Schwierigkeiten nicht erfolgen. Die Phasen

(U, La, Ce, Pr, Nd, Sm)_{x₁} · (Ru, Rh)_{y₁} · C_{z₁} und

(U, La, Ce, Pr, Nd, Sm)_{x₂} · (Ru, Rh, Pd)_{y₂} · C_{z₂} sind interme-

tallische Phasen und werden möglicherweise durch etwas

Kohlenstoff stabilisiert. Die Phase (U, La, Ce, Pr, Nd, Sm)_{x₁} ·

(Ru, Rh)_{y₁} · C_{z₁} enthält wenig Uran, große Mengen Seltene Erd-

metalle und von den Platinmetallen hauptsächlich Ruthenium,

während die Phase (U, La, Ce, Pr, Nd, Sm)_{x₂} · (Ru, Rh, Pd) · C_{z₂}

wenig Uran, geringe Mengen Seltene Erdmetalle, einen hohen Gehalt an Rhodium und Palladium sowie etwas Ruthenium enthält. Der Kohlenstoffgehalt beider Phasen ist ziemlich gleich und beträgt etwa 0,3 - 0,4 Gew. %. Diese beiden Phasen treten nach dem Gefügebild immer als zweiphasige Ausscheidungen um die Phase (U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd)C auf. Röntgenographisch (Guinier-Aufnahmen) konnten eindeutig die Phasen (U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd)C, $UMoC_2$ und $U_2(Ru, Rh)C_2$ identifiziert werden. Neben den Linien dieser Phasen befinden sich jedoch noch einige zusätzliche Linien, welche zu zwei kubisch flächenzentrierten Phasen mit $MgCu_2$ -Struktur zugeordnet werden könnten. Die Gitterkonstante dieser beiden Phasen beträgt $a = 7,847$ bzw. $a = 8,02 \text{ \AA}$. Auf Grund der Gitterstruktur, des Typs und der Gitterkonstante beider Phasen ist es möglich, daß es sich bei den mit Hilfe der metallographischen und Mikrosondenuntersuchungen nachgewiesenen Phasen $(U, La, Ce, Pr, Nd, Sm)_{x_1} \cdot (Ru, Rh)_{y_1} \cdot C_{z_1}$ und $(U, La, Ce, Pr, Nd, Sm)_{x_2} \cdot (Ru, Rh, Pd)_{y_2} \cdot C_{z_2}$ um die von Compton und Matthias [132] angegebene Laves-Phase der Zusammensetzung $(La, Ce, Pr, Nd)(Ru, Rh)_2$ handelt, in denen wenig Uran und etwas Kohlenstoff bzw. wenig Uran, etwas Kohlenstoff und Palladium gelöst sind.

Die Tatsache aber, daß die mit Hilfe der Mikrosonde durchgeführte quantitative Bestimmung der einzelnen Elemente in den beiden Phasen Meßwerte lieferte, welche sehr weit von dieser Zusammensetzung liegen (vgl. Tab. 14), läßt einen eindeutigen Schluß über die quantitative Zusammensetzung der Phasen $(U, La, Ce, Pr, Nd, Sm)_{x_1} \cdot (Ru, Rh)_{y_1} \cdot C_{z_1}$ und $(U, La, Ce, Pr, Nd, Sm)_{x_2} \cdot (Ru, Rh, Pd)_{y_2} \cdot C_{z_2}$ nicht zu. Für die kubisch flächenzentrierte Mischphase (U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd)C wurde in den Proben

bei 10 At.% simuliertem Abbrand eine Gitterkonstante von $a = 4,953 \text{ \AA}$
bei 20 At.% simuliertem Abbrand eine Gitterkonstante von $a = 4,946 \text{ \AA}$
bei 30 At.% simuliertem Abbrand eine Gitterkonstante von $a = 4,938 \text{ \AA}$
bestimmt.

Für das orthorhombische $UMoC_2$ und das tetragonale $U_2(Ru, Rh)C_2$ wurden bei 10, 20 und 30 At.% Abbrand Gitterkonstanten von $a = 5,642$, $b = 3,250$ und $c = 11,027 \text{ \AA}$ für $UMoC_2$ sowie $a = 3,451$ und $c = 12,542 \text{ \AA}$ für $U_2(Ru, Rh)C_2$ gemessen. Die Gitterkonstante der Phase $(U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd)C$ liegt sowohl bei 10 als auch bei 20 und 30 At.% Abbrand höher als die der Phase $(U, Zr, Mo)C$. Dies erklärt sich durch die zusätzliche beschränkte Lösung der Seltenen Erdmetalle in der Phase $(U, Zr, Mo)C$. Allerdings liegt die Gitterkonstante der Mischphase $(U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd)C$ immer noch tiefer als die Gitterkonstante von UC ($a = 4,960 \text{ \AA}$). Dies deutet darauf hin, daß die Kontraktion der Gitterkonstante von UC durch die Lösung von Zr und Mo in UC größer ist als die Ausdehnung durch die Lösung der Seltenen Erdmetalle in UC. Die geringe Lösung von Rh in der Phase U_2RuC_2 bewirkt erwartungsgemäß eine geringe Vergrößerung der a-Achse und eine Verkleinerung der c-Achse in der Elementarzelle dieser Phase.

Die Identifizierung der einzelnen Elemente in den verschiedenen Phasen erfolgte mit Hilfe der Mikrosonde. Abb. 45 und 46 zeigen Gefügebilder von Proben der Ausgangszusammensetzung $UC_{1,0}$ + Spaltprodukte, die durch die auftretenden Kohlenstoffverluste unterstöchiometrisch wurden, entsprechend 10 bzw. 20 At.% Abbrand. Sie zeigen jeweils fünf Phasen, von denen zwei kombiniert in Form einer zweiphasigen Ausscheidung erscheinen. Diese Phasen sind:

- $(U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd)C$,
- $UMoC_2$,
- $U_2(Ru, Rh)C_2$

und die zweiphasige Ausscheidung, die einmal Seltene Erdmetalle und von den Platinmetallen vorwiegend Ruthenium und einmal

Seltene Erdmetalle und von den Platinmetallen vorwiegend Rhodium und Palladium enthält. Der stereometrische Gefügebau entspricht einer Kombination aus zwei Phasen $(U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd)C$ und $U_2(Ru, Rh)C_2$, die in der gesamten Probe mit Matrixcharakter vorliegen und drei weiteren Phasen $UMoC_2$, $(U, La, Ce, Pr, Nd, Sm)_{x_1}(Ru, Rh)_{y_1}C_{z_1}$ und $(U, La, Ce, Pr, Nd, Sm)_{x_2}(Ru, Rh, Pd)_{y_2}C_{z_2}$, die in der Matrix der beiden ersten Phasen² eingebettet sind.

Darüberhinaus zeigen Abb. 45 und 46 die mit der Mikrosonde erhaltenen Anhaltspunkte für die Konzentrationen der Elemente U, Zr, C, Ru, Rh, Pd, Mo, La, Ce, Pr und Nd in den verschiedenen Phasen. Daraus ist folgendes zu entnehmen:

- Zr ist in UC gelöst,
- Mo tritt mit U und C vorwiegend in Ausscheidungen auf,
- die Platinmetalle Ru, Rh und Pd verhalten sich verschieden: Ruthenium scheidet sich einerseits mit Uran, Kohlenstoff und etwas Rhodium vorwiegend aus, andererseits liegt es mit etwas Rhodium und den Seltenen Erdmetallen als intermetallische Phase in Ausscheidungen vor. Palladium und Rhodium mit etwas Ruthenium scheiden sich mit Seltenen Erdmetallen als weitere intermetallische Phase aus,
- die Seltenen Erdmetalle treten, wie bereits erwähnt, vorwiegend mit den Platinmetallen als zwei getrennte intermetallische Phasen in Ausscheidungen auf,
- Bei simuliertem Abbrand von 10 und 20 At.% ist das Reaktionsverhalten der Spaltprodukte in UC dasselbe.

Die Elemente Y und Sr konnten mit der Mikrosonde nicht nachgewiesen werden. Aus den Konstitutionsuntersuchungen im System U-Y-C [109] ist bekannt, daß YC_{1-x} und UC bei 1500 °C vollkommen mischbar sind. Es wird als sehr wahrscheinlich angenommen, daß Yttrium in UC als Monocarbid YC_{1-x} gelöst vorliegt

und wegen seiner geringen Konzentration mit der Mikrosonde nicht nachzuweisen ist. Strontium konnte trotz langsamen Ab tastens der Proben niemals nachgewiesen werden, obwohl die chemische Analyse gezeigt hat, daß es nach der Homogenisierungsglühung in den Proben enthalten war. Samarium war zwar im Röntgenrasterbild nicht erkennbar, konnte aber im Spektrogramm in Ausscheidungen in den beiden Seltene Erdmetalle und Platinmetalle enthaltenden Phasen nachgewiesen werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß Sm ähnlich wie die anderen Seltenen Erdmetalle in geringer Konzentration auch in der Phase (U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd)C gelöst ist, was aber mit der Mikrosonde wegen seiner geringen Ausbeute nicht nachgewiesen werden konnte.

Alle auftretenden Phasen wurden bezüglich der Konzentration der in ihnen enthaltenen Elemente quantitativ analysiert. Von den auftretenden Phasen in der Reihenfolge (U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd)C, $(U, La, Ce, Pr, Nd, Sm)_{x_2} \cdot (Ru, Rh, Pd)_{y_2} \cdot C_{z_2}$, $U_2(Ru, Rh)C_2$ und $UMoC_2$ wurden elementspezifische Profile U, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, La, Ce, Pr, Nd und C geschrieben (Abb. 47). Eine Trennung der beiden Seltene Erdmetalle und Platinmetalle enthaltenden Phasen, die immer gemeinsam auftreten, konnte mit dieser Methode wegen der geringen Größe und Phase $(U, La, Ce, Pr, Nd, Sm)_{x_1} \cdot (Ru, Rh)_{y_1} \cdot C_{z_1}$ nicht erfolgen. So konnte letztere Phase nicht miterfaßt werden. Abb. 47 verdeutlicht, daß außer Zr geringe Mengen an Mo und Seltene Erdmetalle in UC_{1-x} gelöst sind. Ferner zeigt dieselbe Abbildung, daß in der Seltene Erdmetalle und Platinmetalle enthaltenden Phase geringe Mengen an Uran und Kohlenstoff gelöst sind, und daß Rhodium nur in sehr geringen Mengen in der Phase $U_2(Ru, Rh)C_2$ gelöst ist. Die Tatsache, daß der Kohlenstoffgehalt der Phase $UMoC_2$ niedriger liegt als der von UC, obwohl der tatsächliche Kohlenstoffgehalt der Phase $UMoC_2$ mit $c = 6,7$ Gew. % höher ist als der von UC ($c = 4,8$ Gew. %), liegt

daran, daß der Massenabsorptionskoeffizient von C in Mo viel größer ist als derjenige in Uran. Dieser vorgetäuschte Effekt der Kohlenstofferniedrigung in der Phase $U\text{MoC}_2$ tritt auch in den Rasterbildern auf (vgl. Abb. 43, 44, 45, 46).

Eine Trennung und somit Erfassung der beiden Seltene Erdmetalle und Platinmetalle enthaltenden Phasen erfolgte durch Aufnahme von Röntgenspektren der in den beiden Phasen enthaltenden Elemente. Die charakteristischen Röntgenspektren der Elemente U, Ru, Rh, La, Ce, Pr, Nd und Sm der Phase $(U, \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm})_{x_1} \cdot (\text{Ru, Rh})_{y_1} \cdot \text{C}_{z_1}$ sowie der Elemente Ru, Rh, Pd, U, La, Ce, Pr, Nd und Sm der Phase $(U, \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm})_{x_2} \cdot (\text{Ru, Rh, Pd})_{y_2} \cdot \text{C}_{z_2}$ sind als Spektrogramme in den Abb. 48 und 49 dargestellt. Die quantitative Bestimmung der auftretenden Phasen erfolgte mittels Punktanalysen; die Meßzeit betrug dabei für jedes Element außer für Kohlenstoff 100 Sekunden. Die Kohlenstoffbestimmung in den verschiedenen Phasen konnte nicht genau durchgeführt werden, da, wie bereits erwähnt, die zu messende Stelle während der Messung infolge des Crackens des Diffusionspumpenöles aufgekohlt wurde, was zu Meßwerten führte, die höher lagen als die tatsächlichen. Obwohl die Meßzeit zur Bestimmung von Kohlenstoff auf 50 Sekunden reduziert wurde, konnte eine solche Aufkohlung nicht vermieden werden. Eine Abhilfe dafür wäre das Anbringen einer Kühlfalle (z.B. flüssiger Stickstoff). Die Phase $(U, \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm})_{x_1} \cdot (\text{Ru, Rh})_{y_1} \cdot \text{C}_{z_1}$ hatte eine sehr geringe Größe von etwa 3 bis 4 μm , daher konnten die Konzentrationen der in dieser Phase enthaltenden Elemente nicht genau bestimmt werden. Somit gelten die quantitativen Meßergebnisse für diese Phase nur als Richtwerte. Die Phase $(U, \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm})_{x_2} \cdot (\text{Ru, Rh, Pd})_{y_2} \cdot \text{C}_{z_2}$ hatte eine Größe von etwa 10 μm und die Punktanalyse lieferte für die Elemente Ru, Rh und Pd gute Meßergebnisse. Auch hier traten große Schwierigkeiten be-

züglich der Kohlenstoff- und Uranbestimmung auf. Aus diesem Grund sowie wegen der relativ geringen Größe der beiden Seltene Erdmetalle und Platinmetalle enthaltenden Phasen kann keine genaue Zusammensetzung angegeben werden.

Die quantitative Analyse der Phasen $UMoC_2$ und $U_2(Ru, Rh)C_2$ ergab etwa 55 Gew. % U und 21 Gew. % Mo für die Phase $UMoC_2$ bzw. 70 Gew. % U, 14 Gew. % Ru und etwa 0,5 Gew. % Rh für die Phase $U_2(Ru, Rh)C_2$. Daraus ergibt sich ein Atomverhältnis U/Mo von etwa 51:49 für die Phase $UMoC_2$ und U/(Ru + Rh) von etwa 67:33 für die Phase $U_2(Ru, Rh)C_2$. Diese durch die Mikrosonde gewonnenen Konzentrationswerte stimmen mit den Zusammensetzungen $UMoC_2$ und $U_2(Ru, Rh)C_2$ gut überein. Darüberhinaus wurden die Phasen $UMoC_2$ und $U_2(Ru, Rh)C_2$ bereits mit Hilfe der röntgenographischen Untersuchung identifiziert. Es hat sich aber anhand dieses Meßergebnisses gezeigt, daß die CAMECA-Sonde bei der quantitativen Analyse von Phasen mit einem relativ großen Durchmesser zuverlässige Meßwerte für Ru, Rh, Pd und Mo liefert. So sind die hier angegebenen Werte als ziemlich genau zu betrachten.

Die Ergebnisse der chemischen Analyse bezüglich der C-, O- und Ce-Gehaltes der Proben nach der Herstellung sowie der C- und Ce-Gehalt der Proben vor der Herstellung bei 10, 20 und 30 At. % Abbrand sind in Tab. 13 zusammengestellt. Aus ihr ergibt sich, daß bei allen Proben während der Herstellung Kohlenstoffverluste eingetreten sind, was zu einer Unterstöchiometrie ($C/U < 1$) der untersuchten Proben geführt hat. Verluste an Cer wurden nicht festgestellt. Tab. 14 gibt die Glühbehandlung sowie die röntgenographischen, metallographischen und Mikrosondenbefunde der untersuchten Proben der Zusammensetzung UC_{1-x} + Spaltprodukte bei 10, 20 und 30 At. % simuliertem Abbrand an. Die hier gemachten Aussagen über das Reaktionsverhalten der Spaltprodukte Zirkon, Molybdän, der Platinmetalle, Seltenen Erdmetalle und Strontium in Urancarbid gelten wegen der aufgetretenen Kohlenstoffverluste für ein unterstöchiometrisches Urancarbid (UC_{1-x}).

Tabelle 13: Ergebnisse der chemischen Analyse in Proben der Zusammensetzung $UC_{1-x}+(Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Sr)$ ^{+) +)}

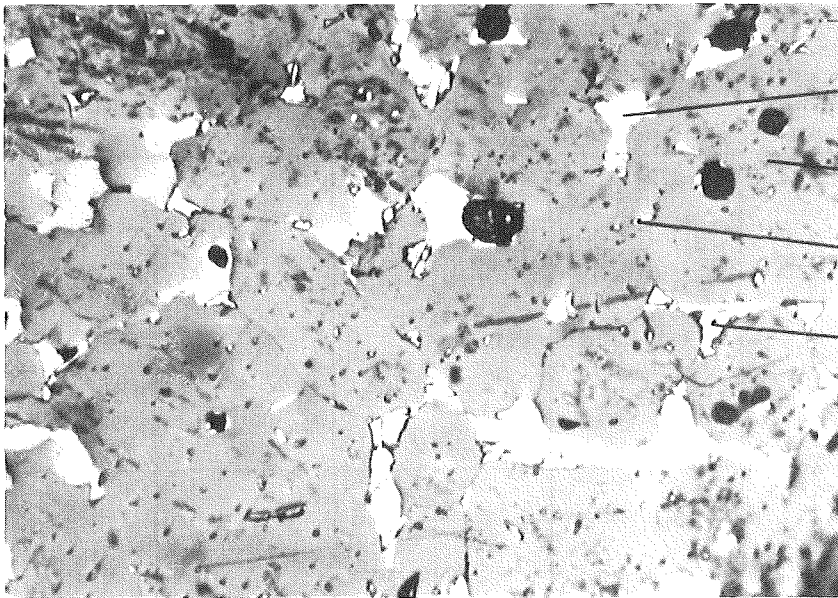
Ausgangs- zusammensetzung und Glüh- behandlung	C-Gehalt der Proben vor der Herstellung Gew. %			C-Gehalt der Proben nach der Herstellung ⁺⁺⁾ Gew. %			Ce-Gehalt der Proben vor der Herstellung Gew. %		Ce-Gehalt der Proben nach der Herstellung Gew. %		O-Gehalt der Proben nach der Herstellung Gew. %		
	10 % Abbr.	20 % Abbr.	30 % Abbr.	10 % Abbr.	20 % Abbr.	30 % Abbr.	20 % Abbr.	30 % Abbr.	20 % Abbr.	30 % Abbr.	10 % Abbr.	20 % Abbr.	30 % Abbr.
UC _{1,0} +Sp.Prod. Schmelzproben homogenisiert bei 1500 °C 145 Std. im Hochvakuum	4,973	5,16	5,361	4,74	4,85	4,97	1,68	2,61	1,8	2,8	0,10	0,08	0,28

^{+) +)} Der Stickstoffgehalt der Proben betrug ≤ 500 ppm.

⁺⁺⁾ Durch die C-Verluste sind Verhältnisse wie in UC_{0,95} (bei 10 % Abbr.), UC_{0,94} (bei 20 % Abbr.)
und UC_{0,93} (bei 30 % Abbr.) entstanden.

Tab. 14: Identifizierte Phasen im System $UC_{1-x} + (Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Sr)$
 bei 10, 20 und 30 At. % simuliertem Abbrand
 (S.E. = Seltene Erdmetalle)

Glüh- behandlung	B e f u n d			
	röntgeno- graphisch	metallo- graphisch	Mikrosonde	
			qualitativ	quantitativ Gew. %
Schmelz- proben homogeni- siert bei 1500 °C 145 Std. im Hoch- vakuum	$(U, Zr, Mo, S.E.)C$	fünfphasiges Gefüge	$(U, Zr, Mo, S.E.)C$	0,5 Mo 1,3 S.E.
	$UMoC_2$		$UMoC_2$	55 U 21 Mo
	$U_2 (Ru, Rh)C_2$		$U_2 (Ru, Rh)C_2$	70 U, 14 Ru, 0,5 Rh
			$(U, S.E.)_{x_1} \cdot (Ru, Rh)_{y_1} \cdot C_{z_1}$	3 U, 13 S.E., 17 Ru, 0,5 Rh 0,4 C
			$(U, S.E.)_{x_2} \cdot (Ru, Rh, Pd)_{y_2} \cdot C_{z_2}$	3 U, 6 S.E., 55 Pd, 0,4 C 4 Ru, 21 Rh



$U_2(Ru,Rh)C_2$

$(U,Zr,Mo,SE)C$

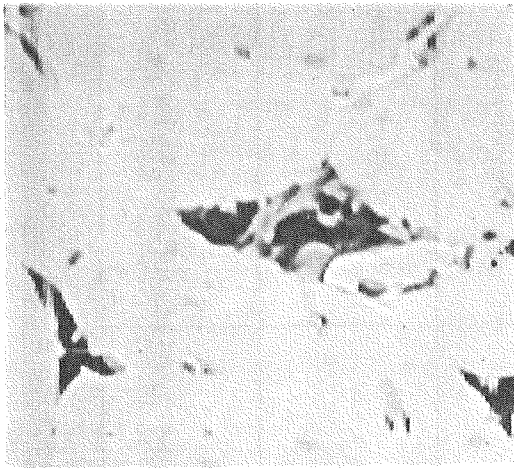
$UMoC_2$

2-phasige

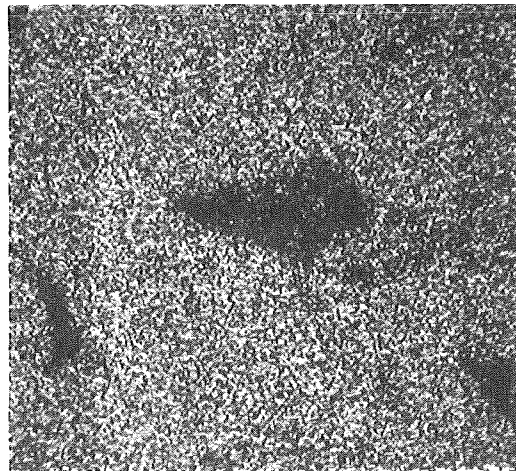
U,SE,Ru,Rh,Pd,C
enthaltende Aus-
scheidungen.

Schliffbild

x 500



Probenstrombild
(negativ)

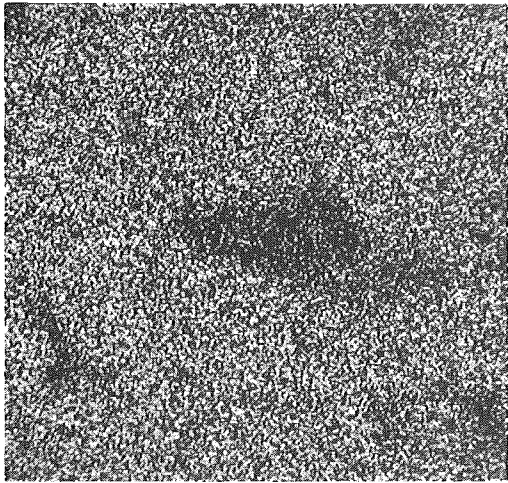


U

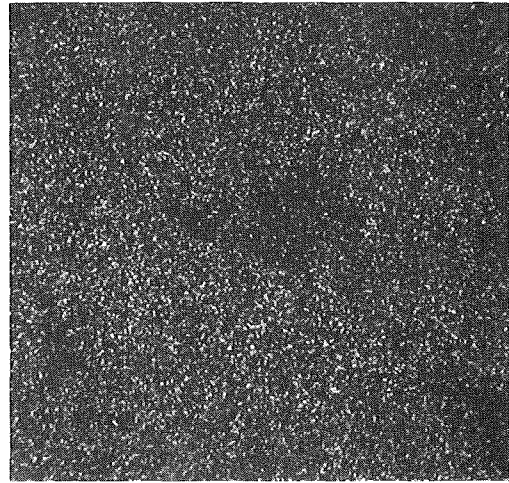
Abb.45 Relative Verteilung der Elemente U,Zr,C,Ru,Rh,Pd,Mo,La,
Ce,Pr und Nd in einer bei $1500^{\circ}C$, 145 Std. im Hochvakuum
homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung UC_{1-x} -Spalt-
produkte entsprechend 10 At.-% Abbrand x 680

Befund: $(U,Zr,Mo,S.E.)C$, $U_2(Ru,Rh)C_2$, $UMoC_2$, $(U,S.E.)_{x_1}(Ru,Rh)_{y_1}C_{z_1}$,
 $(U,S.E.)_{x_2}(Ru,Rh,Pd)_{y_2}C_{z_2}$

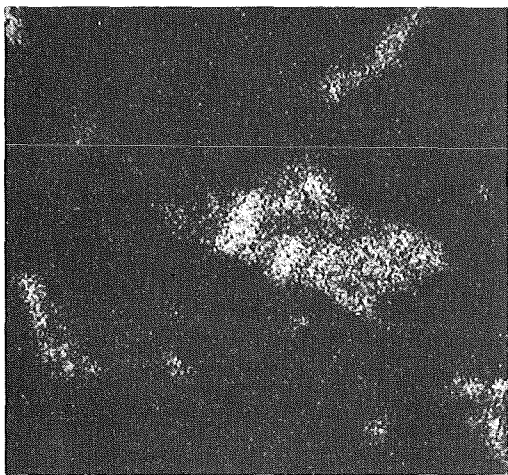
S.E. = Seltene Erden



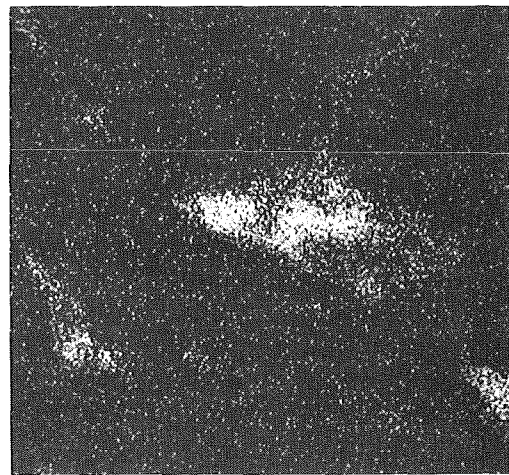
Zr



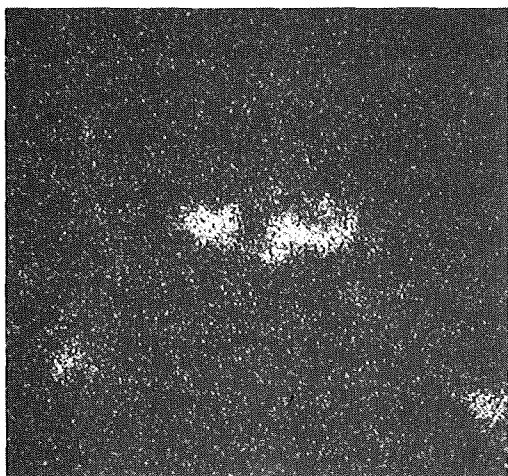
C



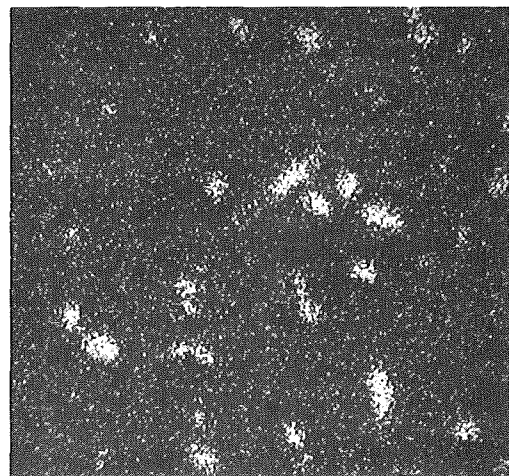
Ru



Rh

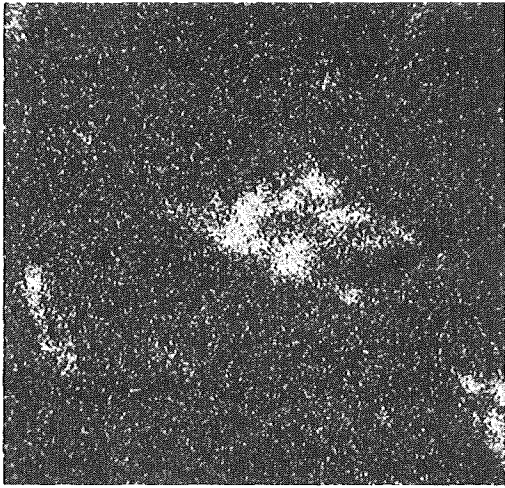


Pd

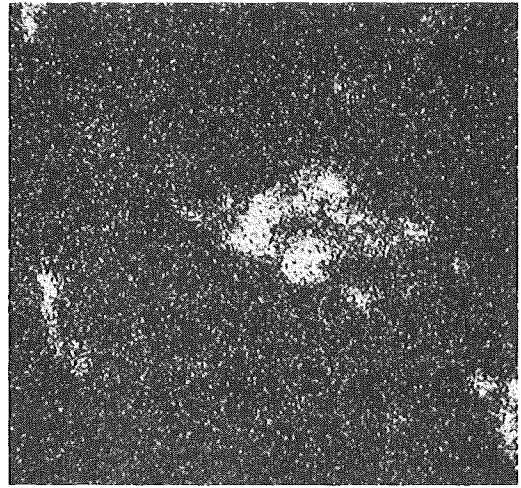


Mo

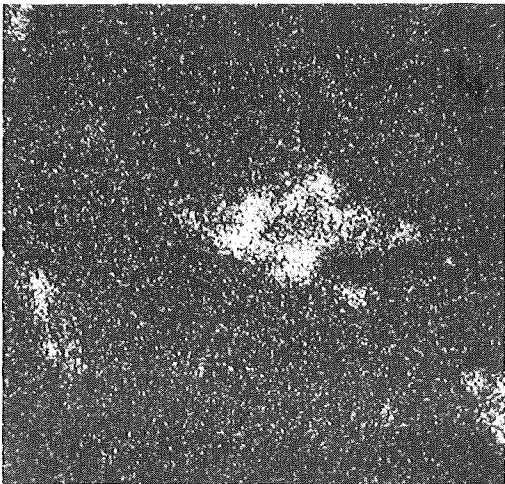
Abb. 45 (Fortsetzung)



La



Ce

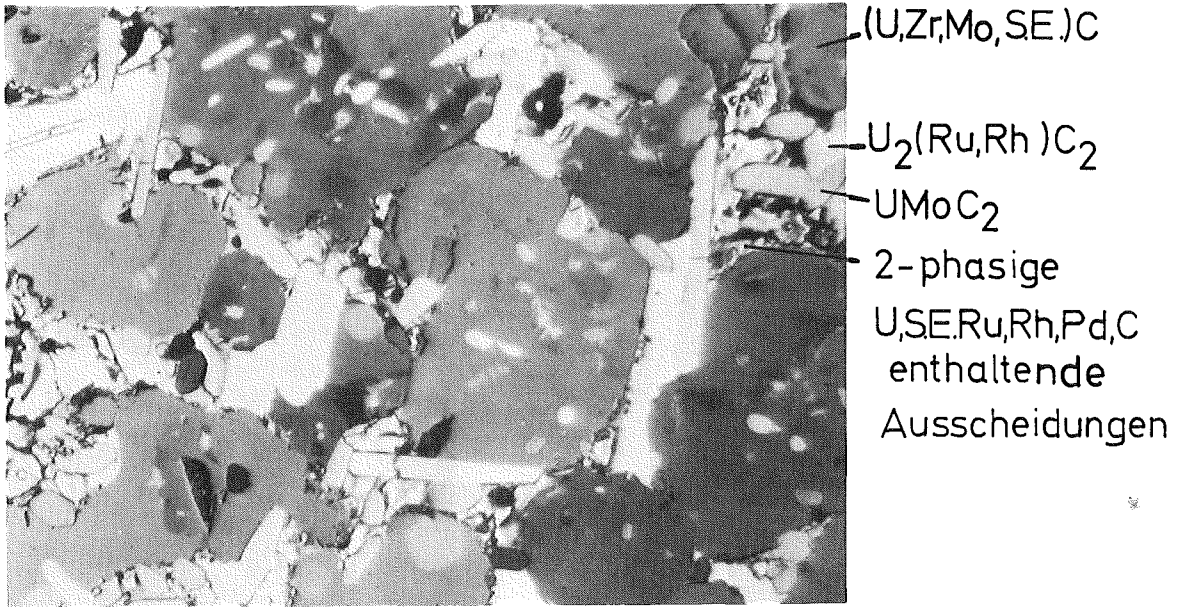


Pr



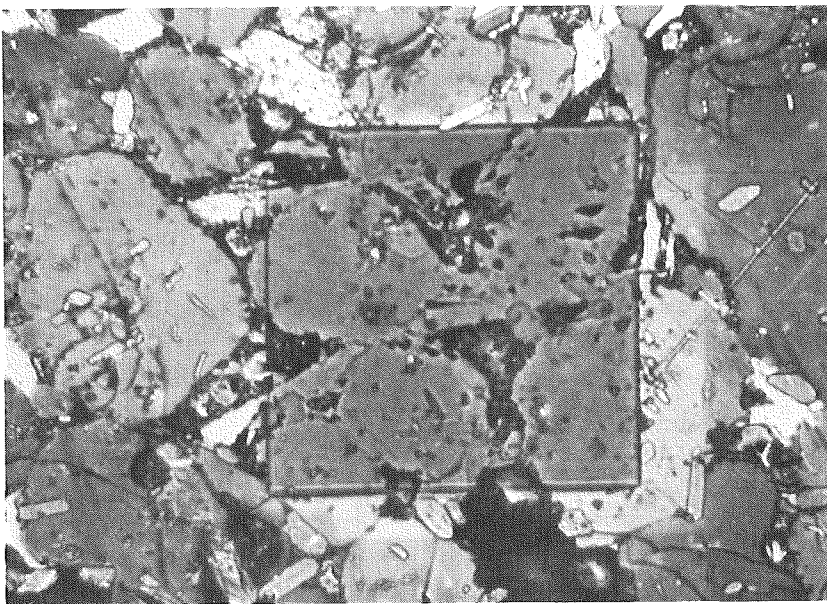
Nd

Abb. 45 (Fortsetzung)



Schliffbild

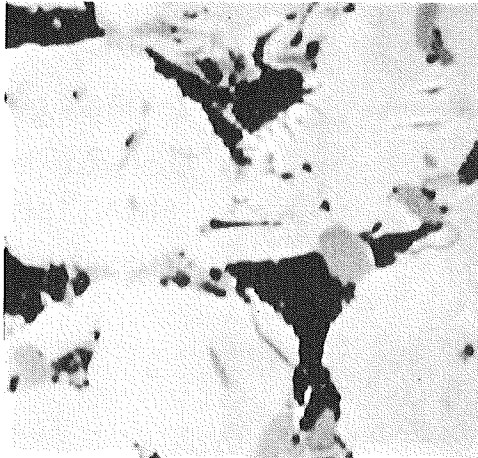
X 500



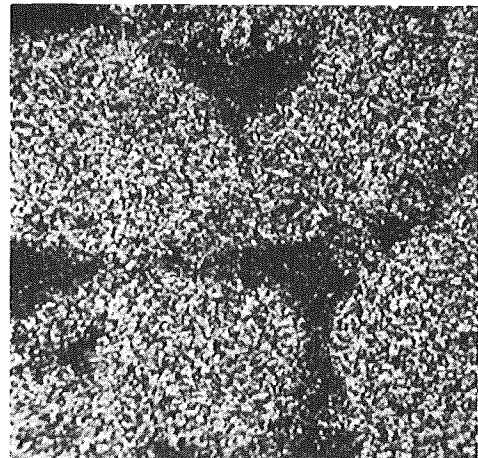
Schliffbild mit Markierung der untersuchten
Stelle

X 500

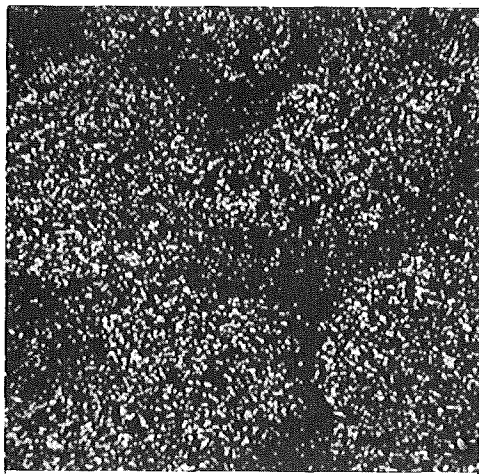
Abb. 46 Relative Verteilung der Elemente U, Zr, C, Ru, Rh,
Pd, Mo, La, Ce, Pr, Nd in einer bei 1500 °C, 145 Std.
im Hochvakuum homogenisierten Schmelzprobe
der Zusammensetzung UC_{1-X} + Spaltprodukte ent-
sprechend 20% Abbrand X 640



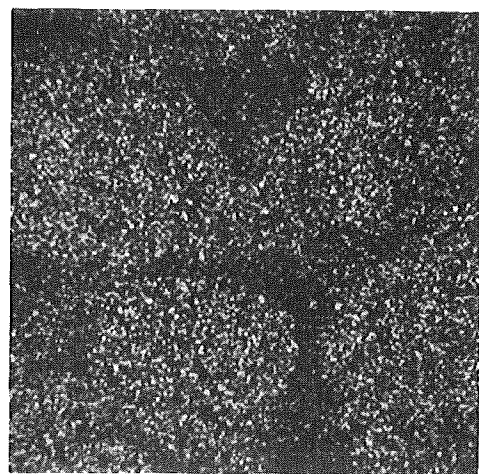
Probenstrombild
(negativ)



U

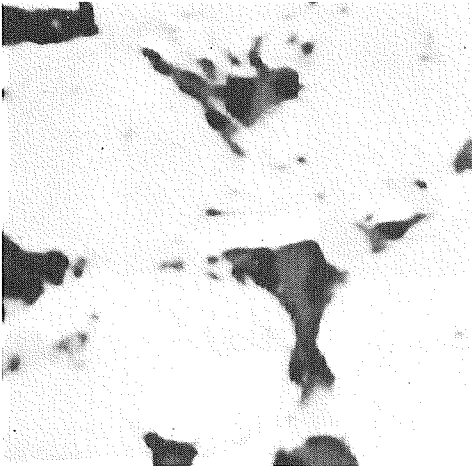


Zr

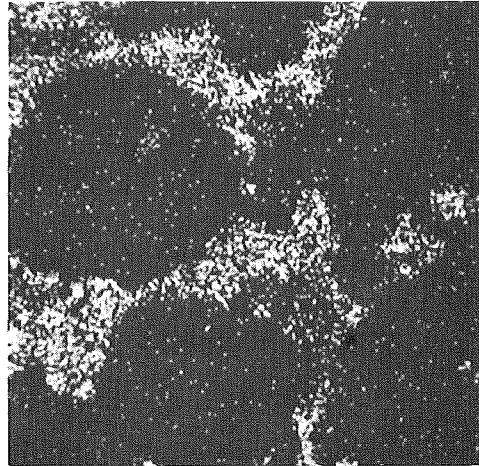


C

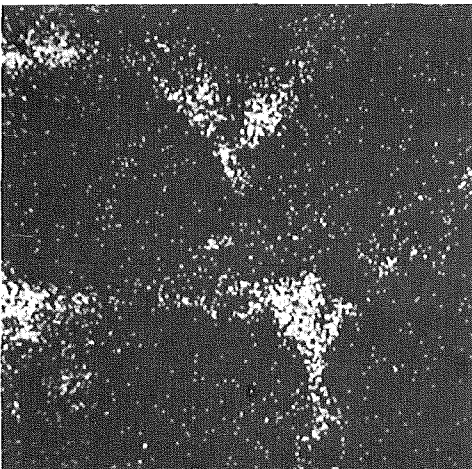
Abb. 46 (Fortsetzung)



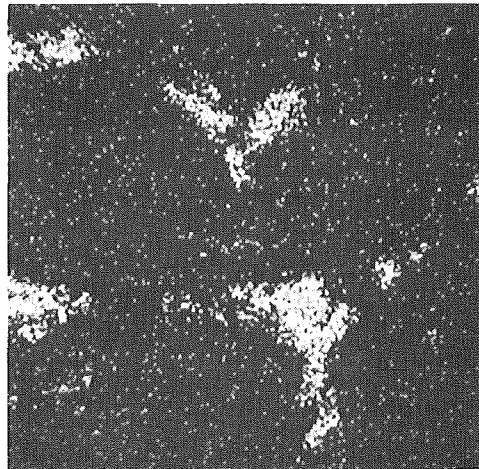
**Probenstrombild
(negativ)**



Ru

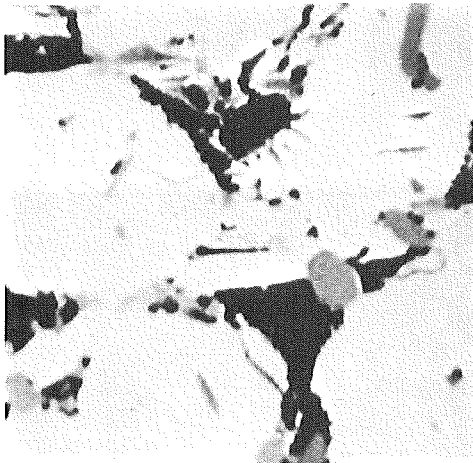


Rh

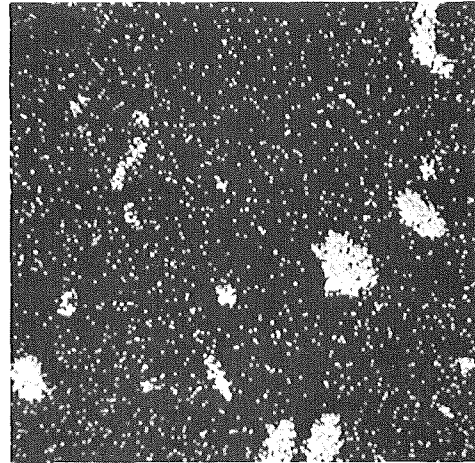


Pd

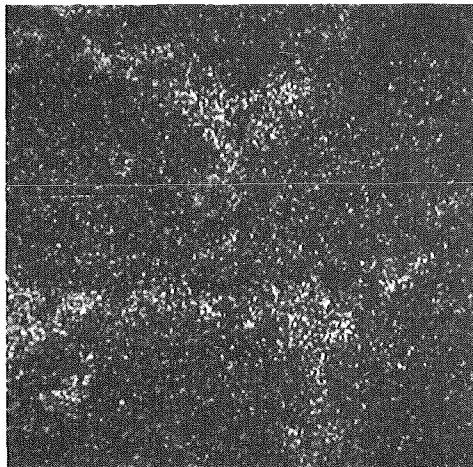
Abb. 46 (Fortsetzung)



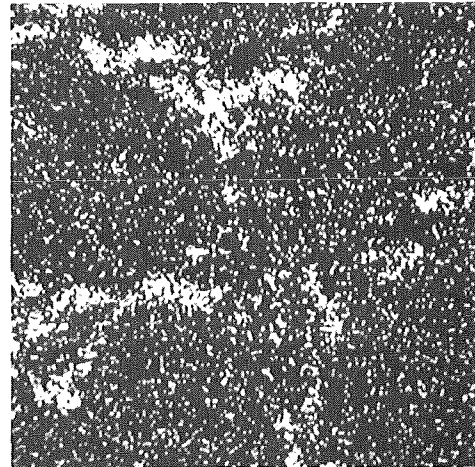
Probenstrombild
(negativ)



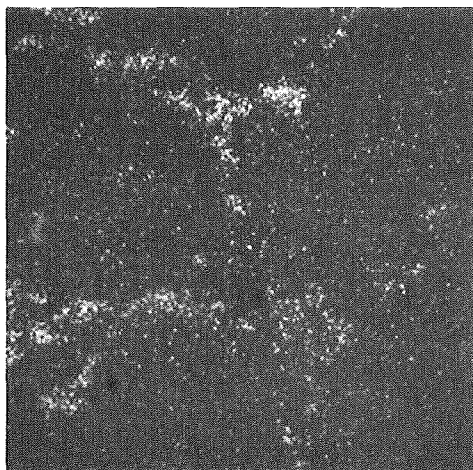
Mo



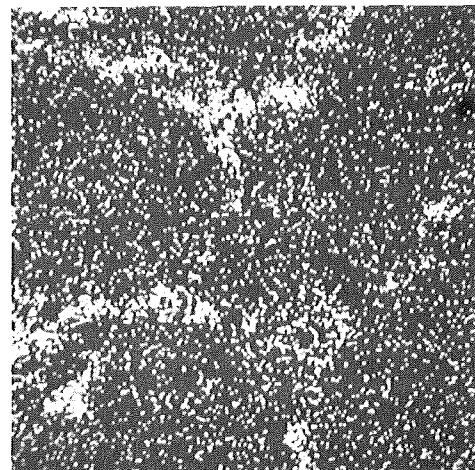
La



Ce



Pr



Nd

Abb. 46 (Fortsetzung)

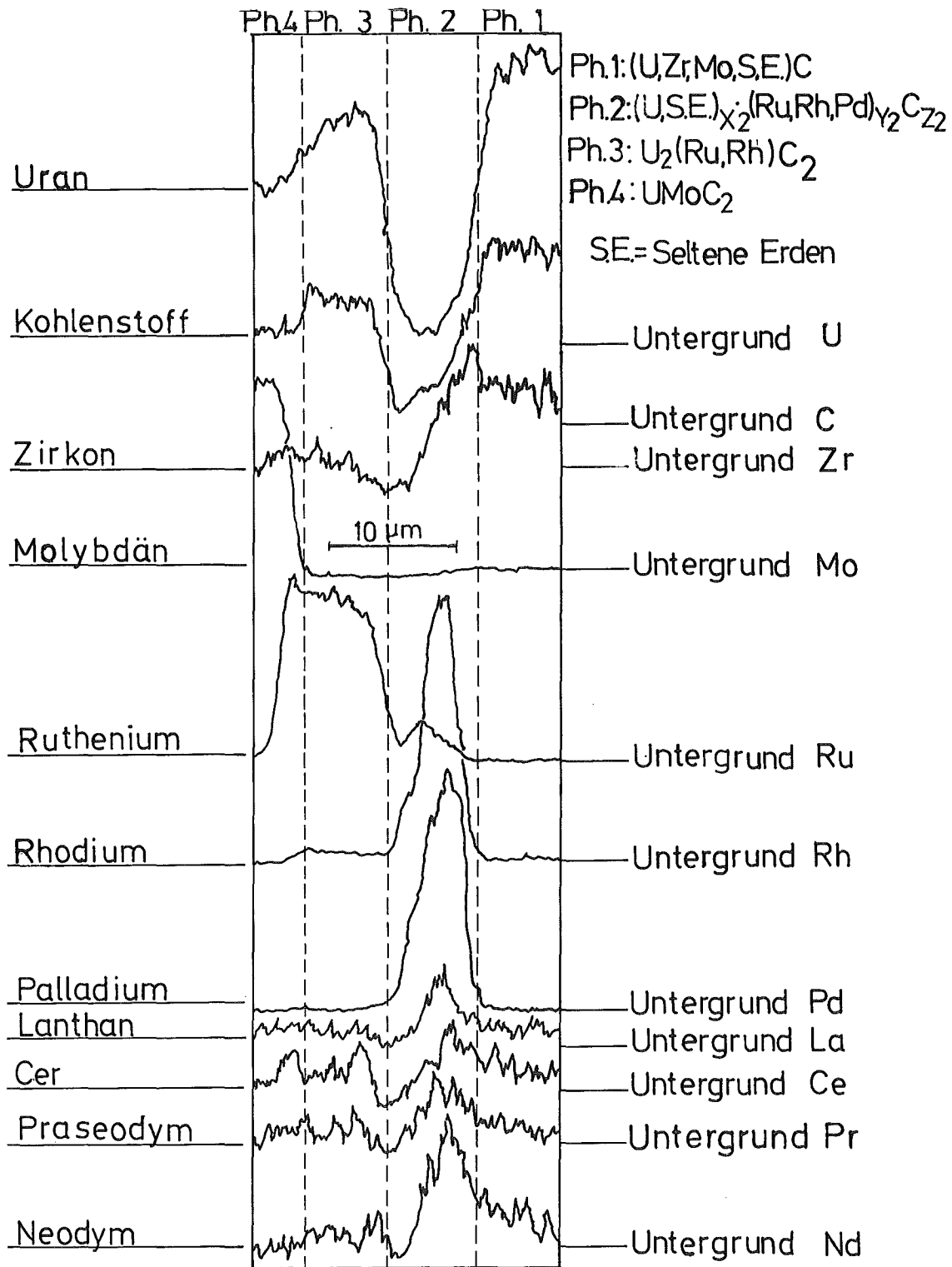


Abb. 47 Konzentrationsprofile der Elemente U, C, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, La, Ce, Pr und Nd der in UC_{1-x} auftretenden Phasen (U, Zr, Mo, S. E.)C, (U, S. E.)_{x2} (Ru, Rh, Pd)_{y2} C_{z2}, U₂ (Ru, Rh)C₂ und UMoC₂

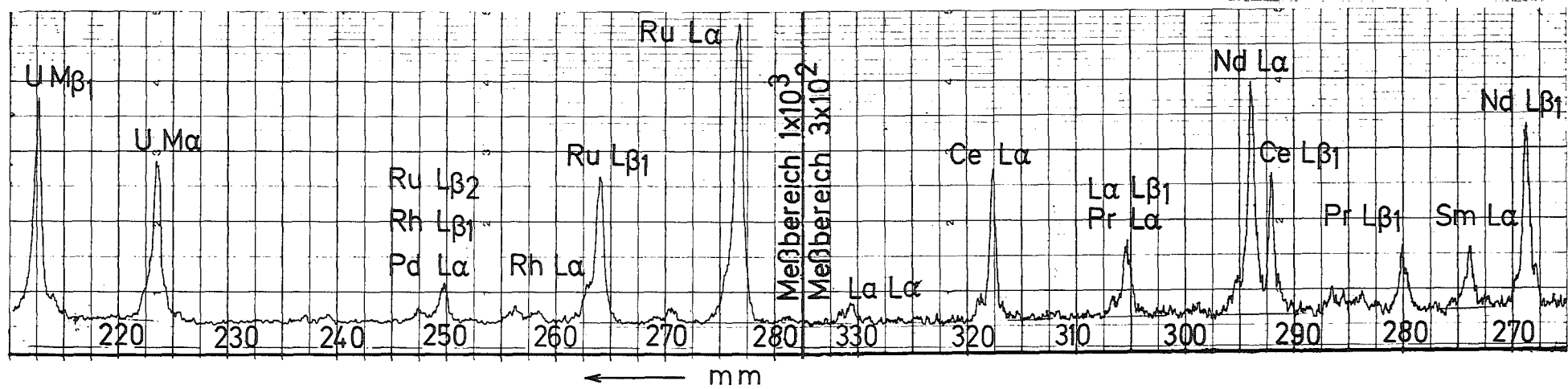


Abb. 48 Röntgenspektrogramm der Elemente U, Ru, Rh, La, Ce, Pr, Nd und Sm der Phase $(U, La, Ce, Pr, Nd, Sm)_{x_1} (Ru, Rh)_{y_1} C_{z_1}$ in unterstöchiometrischem Urancarbid (UC_{1-x})

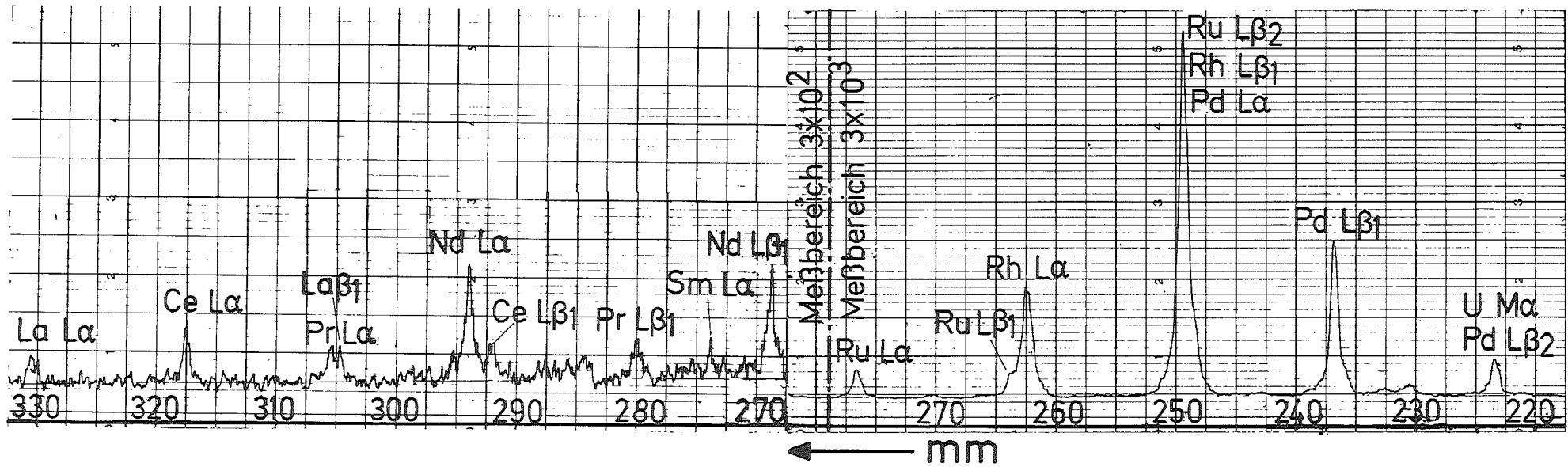


Abb. 49 Röntgenspektrogramm der Elemente U, Pd, Rh, Ru, Sm, Nd, Pr, Ce und La der Phase $(U, La, Ce, Pr, Nd, Sm)_{x_2} (Ru, Rh, Pd)_{y_2} C_{z_2}$ in unterstöchiometrischem Urancarbid (UC_{1-x})

3.3.2.3 Untersuchungen mit überstöchiometrischem Urancarbid UC_{1+x} und den Spaltprodukten Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Sr bei simuliertem hohem Abbrand (10, 20, 30 At.%)

Die Gleichgewichtseinstellung in den Proben mit überstöchiometrischem Urancarbid der Ausgangszusammensetzung $UC_{1,1}$ und Spaltprodukten, die einem simulierten Abbrand von 10, 20 und 30 At.% entsprachen, war sehr schwierig. Die röntgenographische und metallographische Untersuchung von Probenreihen, welche durch Schmelzen im Lichtbogen unter Argon mit anschließender Homogenisierungsglühung bei $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 145 Stunden im Hochvakuum hergestellt wurden, zeigte, daß die Proben nicht im Gleichgewicht waren. In den Röntgenaufnahmen trat neben den Phasen $(U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd)C$, $UMoC_2$ und $U_2(Ru, Rh)C_2$ immer das höhere Urancarbid UC_2 auf, welches beim Schmelzen entsteht und sich nur durch längeres Homogenisieren der Proben in U_2C_3 umwandelt. Metallographische Schlitze, welche von diesen Proben angefertigt wurden, zeigten die typische Nadeln von UC_2 und ein inhomogenes Schmelzgefüge.

Erst bei Glühzeiten von über 200 Stunden bei $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Hochvakuum ist es gelungen, die im Lichtbogen hergestellten Proben ins Gleichgewicht zu bringen. Röntgenographische, metallographische und Mikrosondenuntersuchungen von Proben, welche im Lichtbogen unter Argon geschmolzen und anschließend bei $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 220 bis 250 Stunden im Hochvakuum homogenisiert wurden, zeigten sowohl bei 10 als auch bei 20 und 30 At.% Abbrand das Auftreten folgender sechs Phasen:

- $(U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd) C$
- U_2C_3 ,
- $UMoC_2$ ohne andere Elemente in Lösung,
- $U_2(Ru, Rh)C_2$,
- $(U, Zr)Pd_3$,
- $(La, Ce, Pr, Nd) C_{1,5-2,0}$

Eine genaue Kohlenstoffbestimmung in der Phase

$(\text{La, Ce, Pr, Nd})\text{C}_{1,5-2,0}$ konnte mit der Mikrosonde nicht erfolgen.

Röntgenographisch konnten nur die Phasen $(\text{U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd})\text{C}$, U_2C_3 , UMoC_2 und $\text{U}_2(\text{Ru, Rh})\text{C}_2$ identifiziert werden. Die beiden Phasen $(\text{U, Zr})\text{Pd}_3$ und $(\text{La, Ce, Pr, Nd})\text{C}_{1,5-2,0}$ traten in den Röntgenaufnahmen nicht auf und wurden mit Hilfe der metallographischen und Mikrosondenuntersuchungen identifiziert. Wie bei den Untersuchungen in unterstöchiometrischem Urancarbid wurde auch hier für die Mischphase $(\text{U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd})\text{C}$ bei den im Lichtbogen geschmolzenen und anschließend homogenisierten Proben bei 10 At. % Abbrand eine Gitterkonstante von $a = 4,953 \text{ \AA}$, bei 20 At. % Abbrand von $a = 4,946 \text{ \AA}$ und bei 30 At. % Abbrand von $a = 4,938 \text{ \AA}$ gemessen. Für das orthorhombische UMoC_2 und das tetragonale $\text{U}_2(\text{Ru, Rh})\text{C}_2$ wurden bei 10, 20 und 30 At. % Abbrand für die homogenisierten Schmelzproben Gitterkonstanten von $a = 5,642 \text{ \AA}$, $b = 3,250 \text{ \AA}$ und $c = 11,027 \text{ \AA}$ für UMoC_2 sowie $a = 3,458 \text{ \AA}$ und $c = 12,528 \text{ \AA}$ für $\text{U}_2(\text{Ru, Rh})\text{C}_2$ gemessen. Die Gitterkonstante des kubisch raumzentrierten U_2C_3 betrug $a = 8,089 \text{ \AA}$. Die Tatsache, daß für die Mischphase $(\text{U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd})\text{C}$ bei 10, 20 und 30 At. % Abbrand die gleichen Gitterkonstanten für das unter- und überstöchiometrische Urancarbid gemessen wurden, deutet auf gleiches Verhalten von Zirkon und gleiche Konzentration der in dieser Mischphase gelösten Elemente Molybdän und der Seltenen Erdmetalle in unter- und überstöchiometrischem Urancarbid hin. Der Nachweis von hohen Rhodium-Gehalten in der Phase U_2RuC_2 bewirkte eine Vergrößerung der a-Achse bzw. Verkleinerung der c-Achse der Elementarzelle dieser Phase. Die Phase UMoC_2 trat mit derselben Gitterkonstante wie in unterstöchiometrischem Urancarbid auf. Dies deutet auf das gleiche Reaktionsverhalten von Molybdän in unter- und überstöchiometrischem Urancarbid hin.

Die Identifizierung der einzelnen Elemente in den verschiedenen Phasen erfolgte mit Hilfe der Mikrosonde. Abb. 50 und 51 zeigen Gefügebilder von Proben der Zusammensetzung UC_{1+x} + Spaltprodukte entsprechend 10 bzw. 20 At. % Abbrand. Sie zeigen jeweils vier Phasen:

- (U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd)C,
- $UMoC_2$,
- $U_2(Ru, Rh)C_2$,
- (La, Ce, Pr, Nd) $C_{1,5-2,0}$

Die beiden weiteren Phasen U_2C_3 und (U, Zr) Pd_3 konnten lichtmikroskopisch nicht beobachtet werden. Das höhere Carbid U_2C_3 wurde röntgenographisch eindeutig identifiziert, während die Phase (U,Zr) Pd_3 als feine Ausscheidung in der Phase (U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd)C mit Hilfe der Mikrosonde nachgewiesen wurde (vgl. Abb. 50 und 51). Der stereometrische Gefügebau der Proben mit überstöchiometrischem Uran-carbid UC_{1+x} und Spaltprodukten unterscheidet sich von demjenigen der Proben mit unterstöchiometrischem Urancarbid UC_{1-x} dadurch, daß offensichtlich nur eine einzige Phase (U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd)C als kontinuierliche Phase auftritt. In dieser Matrixphase sind alle anderen Phasen diskontinuierlich eingelagert. Darüber hinaus zeigen Abb. 50 und 51 die mit der Mikrosonde erhaltenen Anhaltspunkte für die Konzentrationen der Elemente U, Zr, C, Ru, Rh, Pd, Mo, La, Ce, Pr und Nd.

Im einzelnen ergibt sich aus den Mikrosondenuntersuchungen folgendes:

- Zr ist in UC_{1+x} gelöst,
- Mo tritt mit U und C vorwiegend in Ausscheidungen auf,
- Die Platinmetalle Ru, Rh und Pd verhalten sich verschieden. Ruthenium und Rhodium scheiden sich mit Uran und Kohlenstoff aus, während Palladium mit Uran und etwas Zr in Ausscheidungen vorliegt,
- Die Seltenen Erdmetalle treten in Ausscheidungen auf,

- Das Reaktionsverhalten der Spaltprodukte in überstöchiometrischem Urancarbid (UC_{1+x}) ist bei 10 und 20 At. % Abbrand dasselbe.

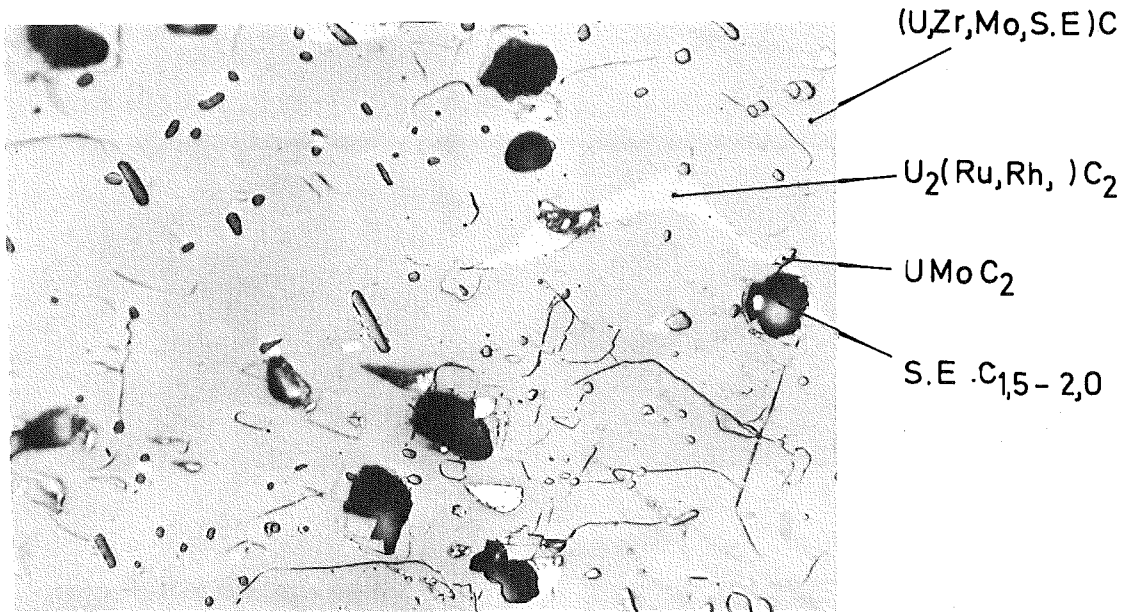
Die Elemente Yttrium, Samarium und Strontium konnten mit der Mikrosonde nicht nachgewiesen werden. Es wird auf Grund der bisherigen Untersuchungen [109, 92] als sehr wahrscheinlich angenommen, daß Yttrium in der Mischphase (U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd)C als Monocarbid (YC_{1-x}) gelöst vorliegt und Strontium als Dicarbid (SrC_2) in Ausscheidungen auftritt. Samarium liegt wahrscheinlich ähnlich wie die anderen Seltenen Erdmetalle zumindest teilweise in UC gelöst vor. Teilweise kann es aber auch in carbidischer Form (Dicarbid oder Sesquicarbid) in Ausscheidungen existieren. Die quantitative Untersuchung (Punktanalyse) der Phase (U, Zr)C zeigte ähnlich wie im UC_{1-x} , daß in dieser Phase geringe Mengen an Molybdän und Seltenen Erdmetallen gelöst sind, und ergab für diese Elemente fast dieselben Konzentrationswerte wie für dieselbe Phase im unterstöchiometrischen Urancarbid UC_{1-x} . Der kleine Unterschied bezüglich der Konzentrationswerte für die Seltenen Erdmetalle (1,3 Gew. % im UC_{1-x} und 1,4 Gew. % im UC_{1+x}) liegt innerhalb der Meßgenauigkeit. Eine quantitative Analyse der Phasen $UMoC_2$ und $U_2(Ru, Rh)C_2$ wurde nicht durchgeführt, da beide Phasen bezüglich ihrer Zusammensetzung und Kristallstruktur bereits röntgenographisch gut charakterisiert waren. Die Phase (U,Zr)Pd₃ hatte eine sehr geringe Größe von etwa 3 µm. Wegen der geringen Ausdehnung dieser Phase konnte eine quantitative Bestimmung der Elemente U, Zr und Pd nicht erfolgen. Der Versuch einer quantitativen Bestimmung dieser Phase mittels Punktanalyse führte zu falschen Ergebnissen, da immer Elemente der benachbarten Matrix (U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd)C miterfaßt wurden. Aus den Untersuchungen im System U-Pd geht hervor, daß bei 1500 °C nur die Phasen UPd₃ und UPd₄ auftreten. Um eine Aussage machen zu können, ob es sich dabei um die Phase (U, Zr)Pd₃ oder (U, Zr)Pd₄ handelt, wurden einige Proben nach den Lichtbogenschmelzen bei 1600 °C etwa 200 Stunden im Hoch-

vakuum homogenisiert. Die Untersuchung dieser Proben mit der Mikrosonde zeigte, daß ebenfalls eine U-Zr-Pd-haltige Phase wie in den bei 1500 °C homogenisierten Schmelzproben auftrat. Da aber die Phase UPd_4 bei 1530 °C sich zersetzt, müßte es sich dabei um die Phase $(U, Zr)Pd_3$ handeln.

Von Ausscheidungen, die Seltene Erdmetalle und Kohlenstoff enthielten, wurden elementspezifische Nd- und C-Profile geschrieben; beide Elemente wurden gleichzeitig aufgenommen (Abb. 52). Der Vergleich mit dem Nd- und C-Standard ergab etwa 83 Gew. % Nd und 17 Gew. % C. Daraus ergibt sich ein Atomverhältnis C/Nd von etwa 71:29. Diese Werte für C und Nd stimmen mit der Zusammensetzung NdC_2 (85,7 Gew. % Nd und 14,3 Gew. % C) ziemlich gut überein. Die Tatsache aber, daß während der Untersuchung die zu messende Probenstelle trotz aller Vorichtsmaßnahmen immer aufgekohlt wird, schließt die Möglichkeit nicht aus, daß die Seltenen Erdmetalle evtl. als Sesquicarbide auftreten.

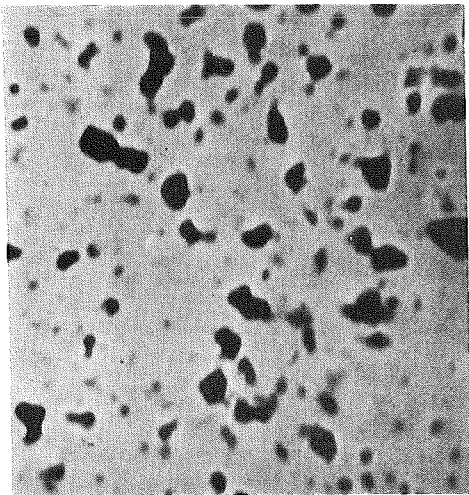
Die Ergebnisse der chemischen Analyse bezüglich des C- und O-Gehaltes der Proben nach der Herstellung sowie der Kohlenstoffgehalt der Proben vor der Herstellung bei 10, 20 und 30 At. % simuliertem Abbrand sind in Tab. 15 zusammengestellt. Der Stickstoffgehalt aller Proben lag um 500 ppm. Wie Tab. 15 zeigt, sind, wie bei den unterstöchiometrischen, auch bei den überstöchiometrischen Urancarbidproben während der Glühbehandlung Verluste an Kohlenstoff aufgetreten. Eine Überstöchiometrie der Proben blieb aber erhalten.

Die Glühbehandlung sowie die röntgenographischen, metallographischen und Mikrosondenbefunde der untersuchten Proben der Zusammensetzung UC_{1+x} + Spaltprodukte bei 10, 20 und 30 At. % simuliertem Abbrand sind in Tab. 16 angegeben.

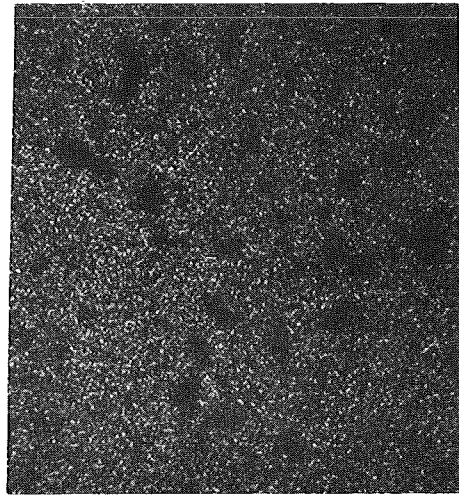


Schliffbild

x 500



Probenstrombild
(negativ)

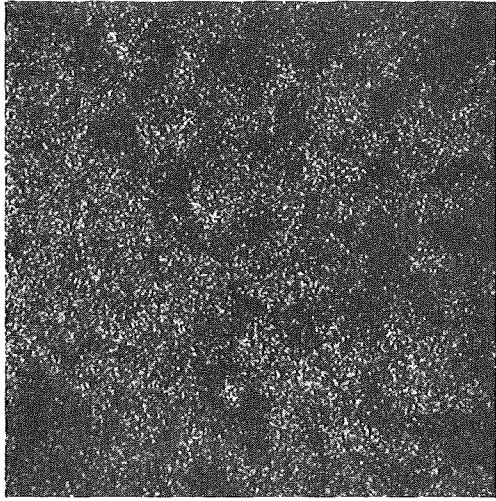


U

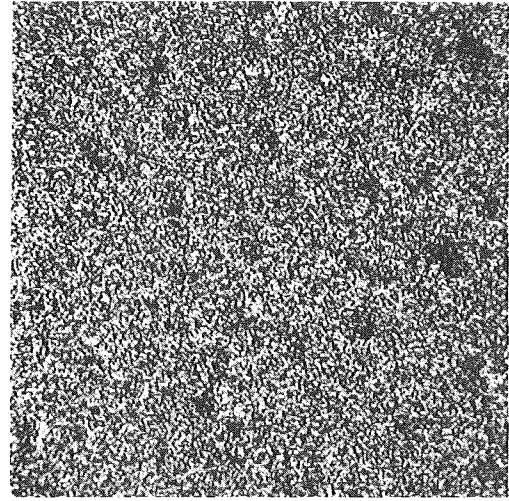
Abb. 50 Relative Konzentration der Elemente U,Zr,C,Ru,Rh,Pd,Mo,La,
Ce,Pr und Nd in einer bei 1500°C, 230 Std. im Hochvakuum
homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung UC_{1+x}+Spalt-
produkte entsprechend 10 At.-% Abbrand x 680

Befund: (U,Zr,Mo,S.E.)C, U₂(Ru,Rh)C₂, UMoC₂, U₂C₃, (U,Zr)Pd₃
und S.E. C_{1,5-2,0}

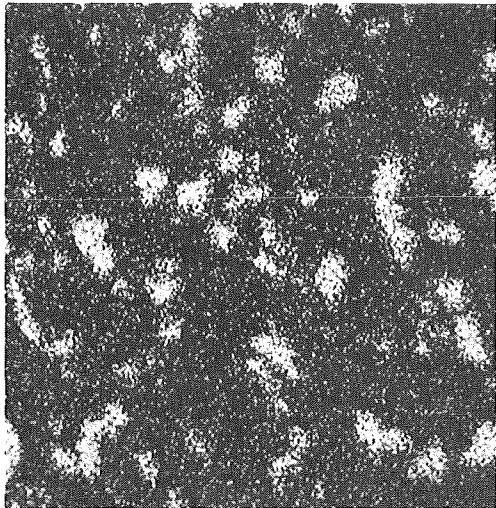
S.E. = Seltene Erden



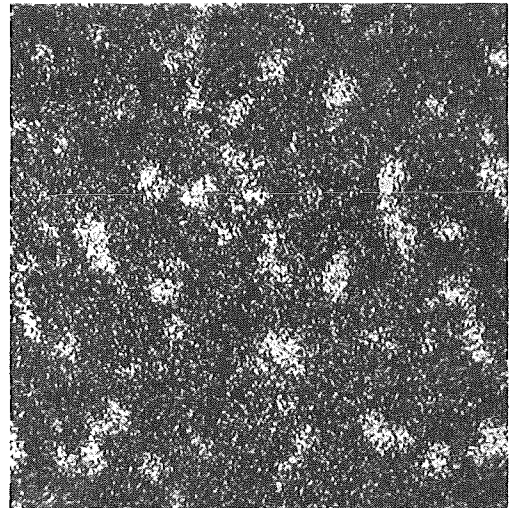
Zr



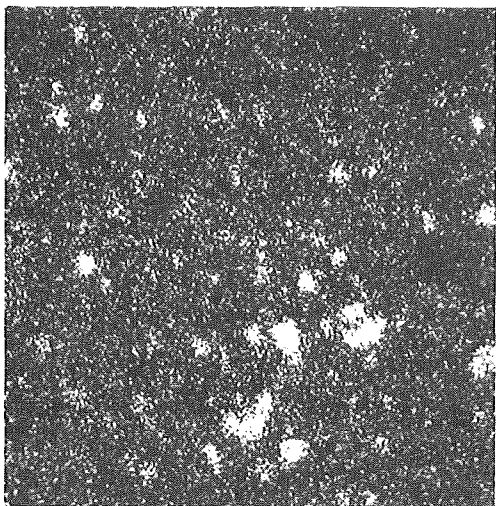
C



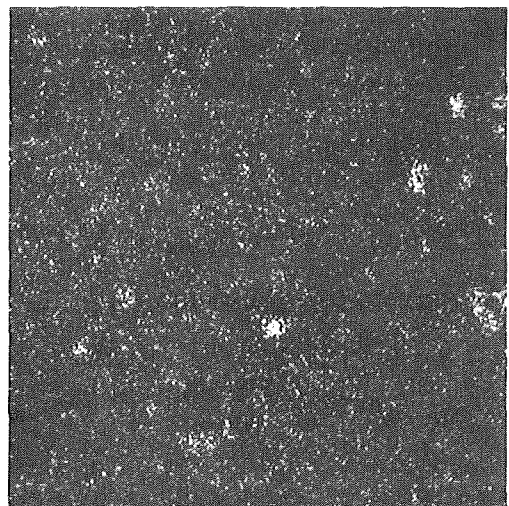
Ru



Rh

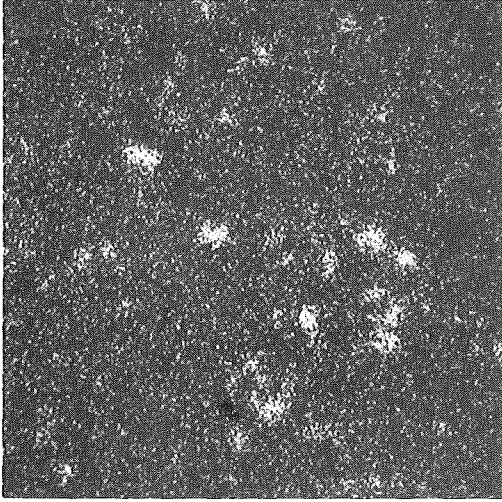


Pd

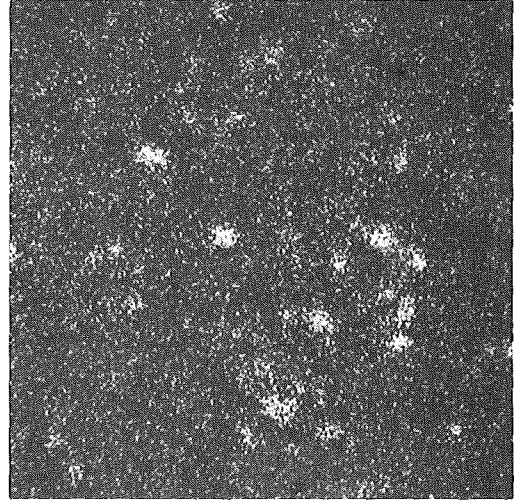


Mo

Abb. 50 (Fortsetzung)



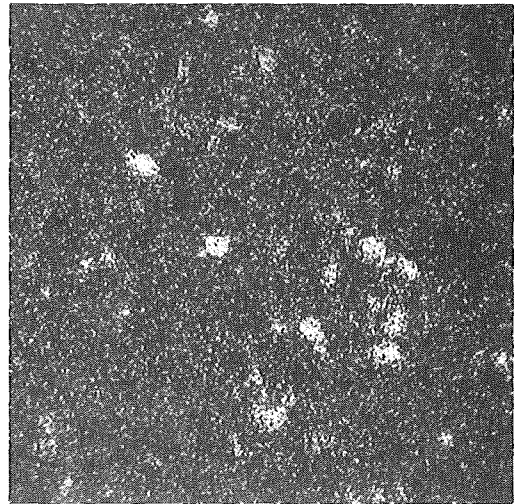
La



Ce

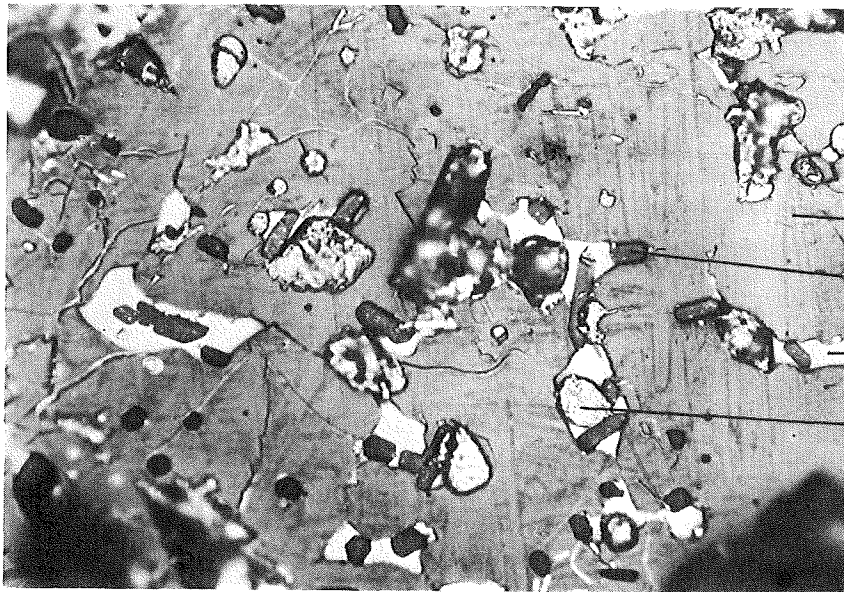


Pr



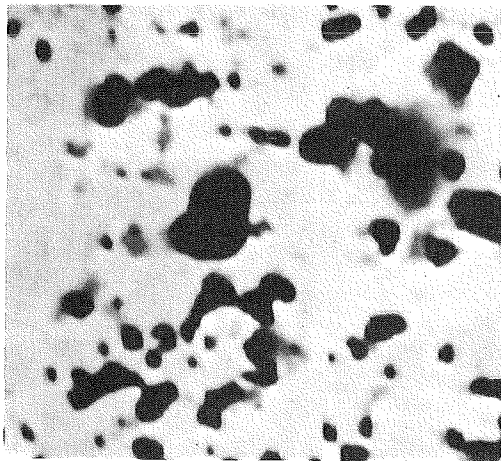
Nd

Abb. 50 (Fortsetzung)

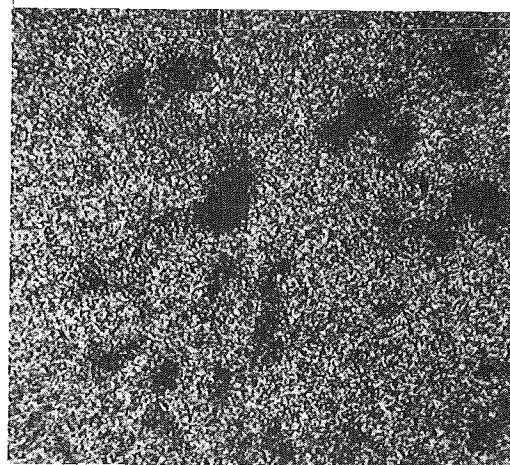


Schliffbild

X 500



Probenstrombild (positiv)



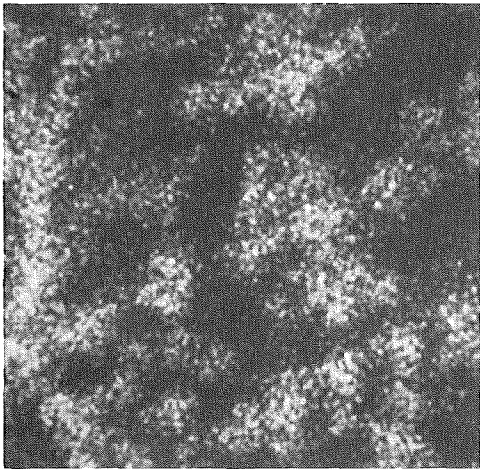
U

Abb. 51 Relative Verteilung der Elemente U, Zr, C, Ru, Rh, Pd, Mo, La, Ce, Pr, Nd in einer bei 1500°C, 230 Std. im Hochvakuum homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung UC_{1+x} + Spaltprodukte entsprechend 20 % Abbrand X 680

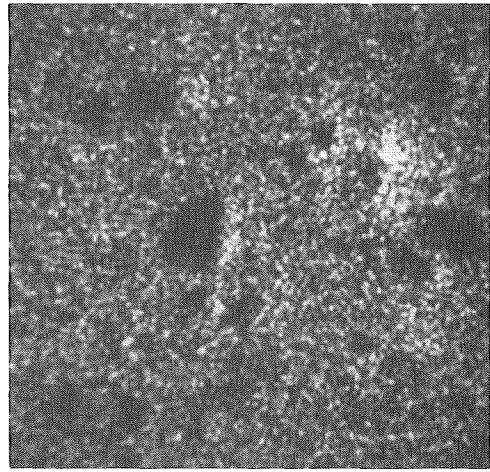
Befund. $(U, Zr, Mo, S.E.)C$, $U_2(Ru, Rh)C_2$, $UMoC_2$, U_2C_3

$(U, Zr)Pd_3$, $S.E.C_{1,5-2,0}$

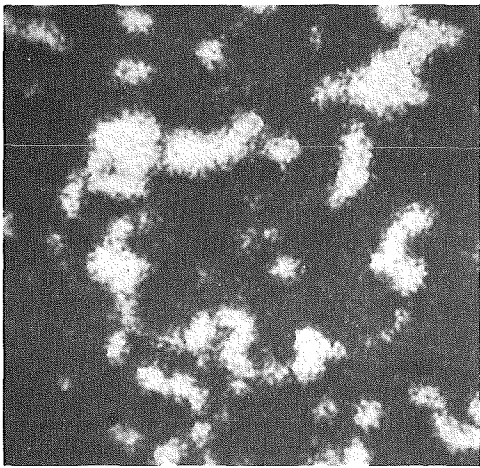
S.E. = Seltene Erden



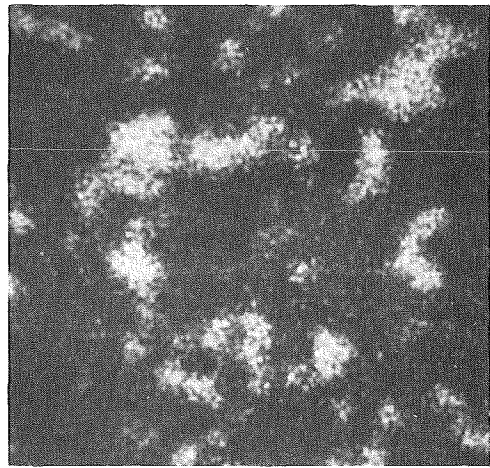
Zr



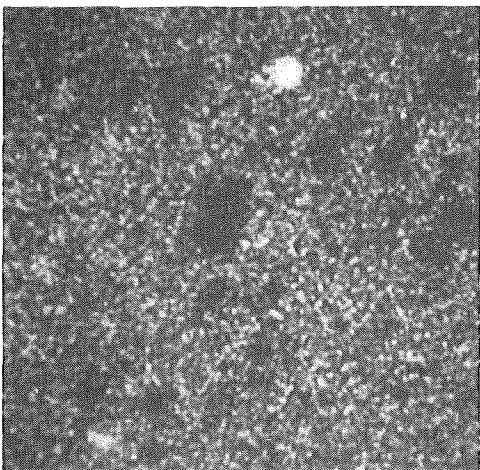
C



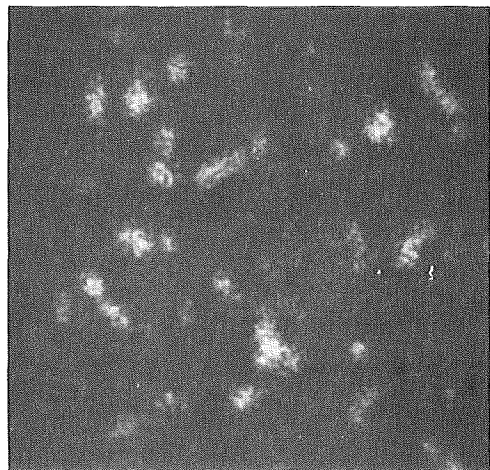
Ru



Rh

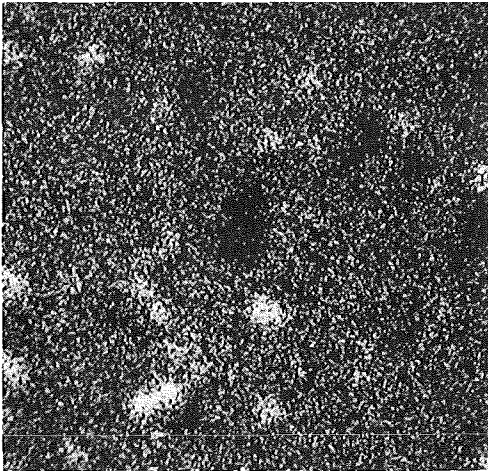


Pd

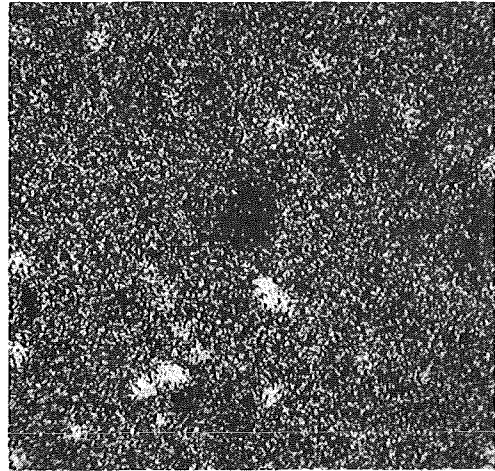


Mo

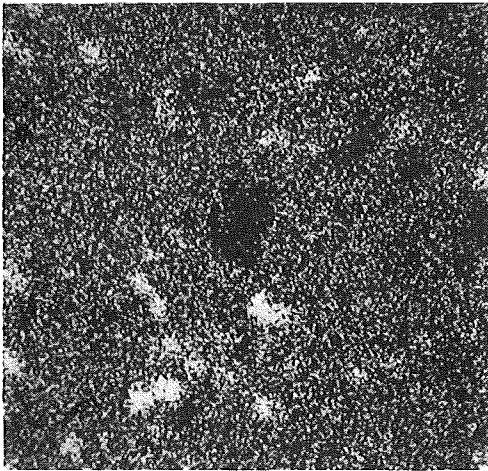
Abb.51 (Fortsetzung)



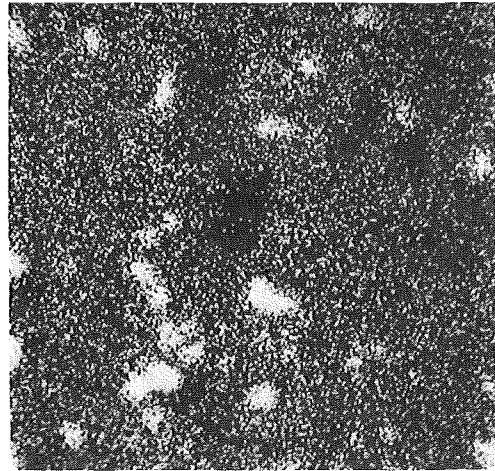
La



Ce



Pr



Nd

Abb. 51 (Fortsetzung)

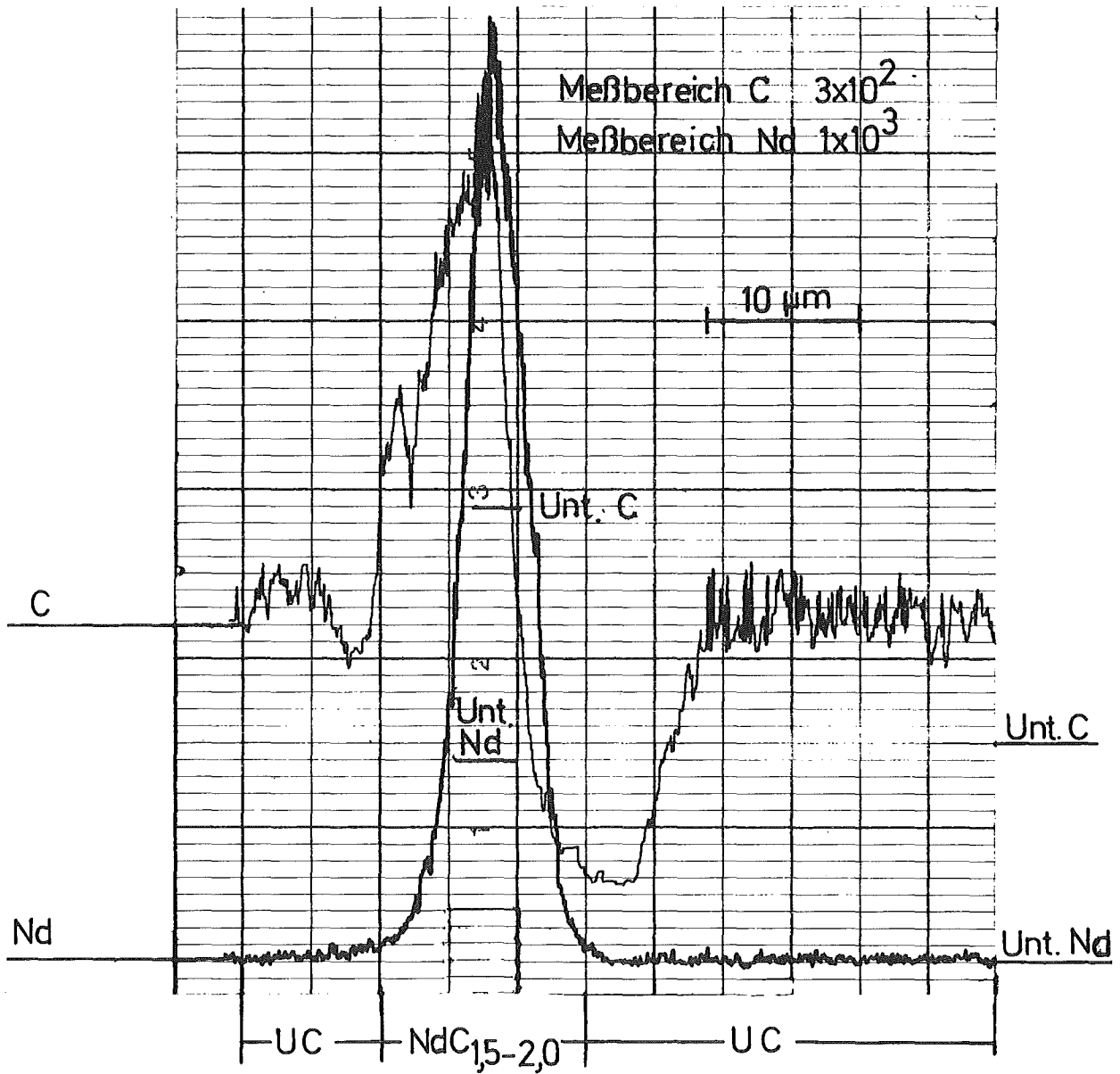


Abb. 52 Konzentrationsprofile der Elemente Nd und C in der Phase $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd})\text{C}_{1,5-2,0}$ in überstöchiometrischem Urancarbid UC_{1+x}

Tab. 15 Ergebnisse der chemischen Analysen in Proben der Zusammensetzung $UC_{1+x} + (Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Sr)$ ⁺)

Ausgangs- zusammensetzung und Glühbehandlung	C-Gehalt der Proben vor der Herstellung Gew. %			C-Gehalt der Proben nach der Herstellung ⁺⁺⁾ Gew. %			O-Gehalt der Proben nach der Herstellung Gew. %		
	10 % Abbr.	20 % Abbr.	30 % Abbr.	10 % Abbr.	20 % Abbr.	30 % Abbr.	10 % Abbr.	20 % Abbr.	30 % Abbr.
UC _{1,1} + Sp.Prod. Schmelzproben homogenisiert bei 1500°C 230 Std. im Hochvakuum	5,021	5,258	5,513	5,01	5,21	5,49	0,07	0,22	0,27

⁺) Der Stickstoffgehalt der Proben betrug ≤ 500 ppm.

⁺⁺⁾ Durch die C-Verluste sind Verhältnisse wie in UC_{1,06} (bei 10 % Abbr.), UC_{1,09} (bei 20 % Abbr.) und UC_{1,094} (bei 30 % Abbr.) entstanden.

Tab. 16 Identifizierte Phasen im System $UC_{1+x} + (Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Sr)$
 bei 10, 20 und 30 At.% simuliertem Abbrand
 (S.E. = Seltene Erdmetalle)

Glüh- behandlung	B e f u n d			
	röntgeno- graphisch	metallo- graphisch	Mikrosonde	
			qualitativ	quantitativ Gew. %
Schmelzpro- ben homogeni- siert bei 1500 °C 230 Std. im Hochvakuum	(U,Zr,Mo,S.E.)C	vierphasiges Gefüge	(U,Zr,Mo,S.E.)C	0,5 Mo, 1,4 S.E.
	UMoC ₂		UMoC ₂	
	U ₂ (Ru,Rh)C ₂		U ₂ (Ru,Rh)C ₂	
			(U,Zr)Pd ₃	
			S.E.C _{1,5-2,0}	83 S.E., 17 C
	U ₂ C ₃			

3.4 Diskussion

3.4.1 Reaktionsverhalten der Spaltprodukte in unterstöchiometrischem Urancarbid UC_{1-x}

Von den beiden angewandten Herstellungsverfahren, Sintern und Lichtbogenschmelzen unter Argon mit anschließender Homogenisierungsglühung, hat sich das Schmelzen im Lichtbogen als besser geeignet erwiesen. Dadurch wurden sehr dichte, sauerstoffarme Proben erhalten. Die Kohlenstoffverluste, die sowohl bei den Sinterproben als auch bei den im Lichtbogen geschmolzenen und anschließend homogenisierten Proben auftraten und zu einer Unterstöchiometrie der eingesetzten stöchiometrischen UC-Proben führten, erklären sich dadurch, daß bei den im Sinterofen bzw. Lichtbogen herrschenden Temperaturen der Kohlenstoff, der teilweise frei und teilweise gebunden in UC vorliegt, mit dem in der Ofen- bzw. Lichtbogenatmosphäre immer vorhandenen Sauerstoff reagiert und als CO entweicht.

Die Untersuchungen mit gleichzeitig mehreren Spaltprodukten haben in Übereinstimmung mit den Konstitutionsuntersuchungen in den Teilsystemen U-Zr-C [103] und U-Mo-C [133] gezeigt, daß Zr in UC_{1-x} als ZrC_{1-x} und geringe Mengen Mo wahrscheinlich als MoC_{1-x} gelöst vorliegen. Da bei einem Abbrand von 10, 20 und 30 At. % mehr Molybdän entsteht als in UC gelöst werden kann (etwa 1 Gew. % bei 1600 °C), wurde das Molybdän hauptsächlich als uranhaltiges Komplexcarbid ($UMoC_2$) ausgeschieden.

Im Gegensatz zu den Konstitutionsuntersuchungen in den Teilsystemen Uran-Seltene Erdmetalle-Kohlenstoff [35, 117, 118, 119], aus denen zu erwarten ist, daß die Seltenen Erdmetalle als stabilisierte Monocarbid im Brennstoff gelöst sind, geht aus diesen Untersuchungen hervor, daß die Seltenen Erdmetalle nur in sehr geringen Mengen als stabilisierte Monocarbid in

UC_{1-x} gelöst vorliegen. Die Seltenen Erdmetalle treten hauptsächlich mit Uran, Platinmetallen und etwas Kohlenstoff als zwei verschiedene intermetallische, möglicherweise durch Kohlenstoff stabilisierte Phasen in Ausscheidungen auf. Es scheint, daß die Platinmetalle mit den Seltenen Erdmetallen sehr stabile intermetallische Phasen bilden. Bisher sind keine thermodynamischen Untersuchungen bezüglich der Stabilität solcher Phasen bekannt. Auf die hohe Stabilität der Verbindungen zwischen Seltenen Erdmetallen und Platinmetallen in Gegenwart von Kohlenstoff und auf ihr mögliches Auftreten im carbidischen Brennstoff hat bereits Holleck [134] hingewiesen.

Aus den Arbeiten zur Konstitution der ternären Systeme Uran-Platinmetalle-Kohlenstoff ist bekannt, daß die Elemente Ru und Rh mit UC zu ternären Komplexcarbiden U_2RuC_2 und U_2RhC_2 reagieren, die eine Mischphase bilden können, während Pd mit UC kein ternäres Carbide bildet. Aus den Untersuchungen im simulierten Teilsystem von UC_{1-x} mit den hochschmelzenden Metallen Zr, Mo, Ru, Rh und Pd folgt jedoch, daß Pd im beobachteten Komplexcarbide $U_2(Ru, Rh, Pd)C_2$ stabilisiert werden kann. Die Einbeziehung der Seltenen Erdmetalle in die Untersuchungen verändert das Reaktionsverhalten der Platinmetalle in UC_{1-x} völlig. So hat sich gezeigt, daß Ru teils als U_2RuC_2 und teils als intermetallische Phase mit den Seltenen Erdmetallen auftritt, während Rh und Pd mit den Seltenen Erdmetallen als weitere intermetallische Phase auftreten. Daraus ist zu ersehen, daß man aus Untersuchungen in den Teilsystemen Brennstoff-Spaltprodukte keine endgültigen Aussagen über das Reaktionsverhalten der Spaltprodukte im Gesamtsystem machen kann.

Die Untersuchungen von Lorenzelli und Marcon [135], die auf Grund der gemessenen hohen thermodynamischen Aktivität der Seltenen Erdmetalle in UC_{1-x} das Auftreten der Seltenen Erd-

metalle in UC_{1-x} in metallischer Form wahrscheinlich machen, stehen in guter Übereinstimmung mit diesen Untersuchungen, in welchen die Seltenen Erdmetalle mit den Platinmetallen als intermetallische Phase auftreten. Dagegen tritt die von denselben Autoren [135] in einem unterstöchiometrischen Urancarbid UC_{1-x} bei einem simulierten Abbrand von etwa 9,6 At. % beobachtete Phase $UMoC_{1,7}$ und die Zersetzung der Phase U_2RuC_2 in diesen Untersuchungen nicht auf. In allen Proben wurden immer wieder die Phasen $UMoC_2$ und U_2RuC_2 mit etwas Rh in Lösung nachgewiesen. Die Untersuchungen von Benedict et al. [136], bei denen an simulierten Mischcarbidproben $U_{0,85}Pu_{0,15}C$ mit 16 At. % Abbrand nach Homogenisierungsglühungen bei 1800 °C röntgenographisch die Phase $UMoC_2$ nachgewiesen wurde, stehen in guter Übereinstimmung mit dieser Arbeit. Aus diesen Untersuchungen mit gleichzeitig mehreren Spaltprodukten geht weiterhin hervor, daß das Reaktionsverhalten der Spaltprodukte in unterstöchiometrischem Urancarbid UC_{1-x} vom Abbrand unabhängig ist.

3.4.2 Zu erwartende Phasen in einem unterstöchiometrischen Carbidbrennstoff bei hohem Abbrand und ihr Einfluß auf das Abbrandverhalten

Die aus den Untersuchungen gewonnenen Kenntnisse über das Reaktionsverhalten der Spaltprodukte in UC_{1-x} gestatten, Aussagen über die zu erwartenden Phasen in einem Mischcarbid $(U,Pu)C_{1-x}$ zu machen, da sich Uran und Plutonium bezüglich der Konstitution ähnlich verhalten. Vor allem aber kann der Pu-Anteil sehr wahrscheinlich in den entsprechenden Uranphasen gelöst werden. Auf Grund der Untersuchungen im simulierten Gesamtsystem und der vorhandenen Literaturdaten sind in einem unterstöchiometrischen Carbidbrennstoff folgende Phasen zu erwarten:

- Zr sowie geringe Konzentrationen an Mo und Seltenen Erdmetallen werden als Monocarbide unter Bildung der Phase (U, Pu, Zr, Mo, Y, La, Ce, Pr, Nd)C im Brennstoff gelöst vorliegen, was zu einer Kontraktion der Gitterkonstante der Matrix führen wird.
- Mo wird hauptsächlich als U- bzw. Pu-haltiges Komplexcarbid (U, Pu)MoC₂ in Ausscheidungen auftreten,
- die Platinmetalle Ru, Rh und Pd werden sich verschieden verhalten. Ru wird sich einerseits mit etwas Rh bevorzugt als Komplexcarbid (U,Pu)₂(Ru,Rh)C₂ ausscheiden, andererseits wird es mit geringen Konzentrationen Rh sowie U bzw. Pu und Seltenen Erdmetallen als intermetallische, möglicherweise durch Kohlenstoff stabilisierte Phase (U,Pu,La,Ce,Pr,Nd,Sm)_{x₁} · (Ru,Rh)_{y₁} C_{z₁} in Ausscheidungen vorliegen. Pd und Rh mit wenig Ru werden mit U bzw. Pu und Seltenen Erdmetallen als weitere intermetallische, möglicherweise durch Kohlenstoff stabilisierte Phase (U,Pu,La,Ce,Pr,Nd,Sm)_{x₂} · (Ru,Rh,Pd)_{y₂} · C_{z₂} in Ausscheidungen auftreten,
- die Seltenen Erdmetalle werden nur in geringen Konzentrationen als stabilisierte Monocarbide im Brennstoff gelöst sein. Sie werden sich bevorzugt in der oben erwähnten Weise verhalten.
- Die Erdalkalimetalle Sr und Ba werden als Dicarbide (SrC₂ bzw. BaC₂) in Ausscheidungen auftreten,
- die Alkalimetalle Rb, Cs werden in elementarer metallischer Form oder teils als Verbindungen mit Jod (z.B. CsJ) in Ausscheidungen vorliegen,

- Se wird in elementarer metallischer Form oder als Cs-Selenid und Te als Komplexcarbis $(U,Pu)_2TeC_2$ in Ausscheidungen auftreten.

Um den Einfluß dieser Spaltproduktreaktionen auf das Abbrandverhalten zu erfassen, wurde für den unterstöchiometrischen Carbiddrennstoff eine Kohlenstoffbilanz bei 10 At. % Abbrand aufgestellt (Tab. 17). Als Brennstoff wurde $(U,Pu)C_{1-x}$ mit U-238 angenommen. Die Kohlenstoffbilanz kann hier nur näherungsweise erfolgen, da der in den beiden Phasen der Seltenen Erdmetalle mit den Platinmetallen enthaltende Uran- und geringe Kohlenstoffanteil nicht genau bestimmt werden konnten. So wurde bei der Aufstellung dieser Kohlenstoffbilanz die Annahme gemacht, daß der Brennstoff- und Kohlenstoffanteil in beiden Phasen gleich groß ist $(U+Pu)/C=1$, und somit tragen diese beiden Phasen zur Stöchiometrieverschiebung nichts bei. Der geringe Anteil von Seltenen Erdmetallen (etwa 1,3 Gew. %), die in der Brennstoffmatrix als stabilisiertes Monocarbid gelöst sind, wurde nicht berücksichtigt. Diese kleine Vereinfachung ist erlaubt, da dadurch eine nur sehr geringfügige Änderung in der Kohlenstoffbilanz entsteht. Es zeigt sich, daß der bei der Spaltung von Pu-239 mit schnellen Neutronen freiwerdende Kohlenstoff von den Spaltprodukten nur teilweise gebunden wird. Dies hat zur Folge, daß mit steigendem Abbrand das Kohlenstoffpotential in unterstöchiometrischem Carbid zunimmt (nachdem das als zweite Phase vorliegende freie Metall U bzw. Pu aufkarburiert wird). Da die Kohlenstoffbilanz nur Näherungscharakter hat, wurde hier auf eine Berechnung der mittleren Endstöchiometrie des Mischcarbids verzichtet.

3.4.3 Reaktionsverhalten der Spaltprodukte in überstöchiometrischem Urancarbid UC_{1+x}

Wie in UC_{1-x} hat sich auch bei den Proben mit UC_{1+x} als bestes Herstellungsverfahren das Schmelzen im Lichtbogen mit an-

Tabelle 17: Zur Verteilung des bei der Spaltung von Pu 239 mit schnellen Neutronen in unterstöchiometrischem Monocarbid freiwerdenden Kohlenstoffs auf die entstehenden Spaltprodukte bei 10 At. % Abbrand

Spaltprodukte	Anzahl der entstehenden Spaltproduktatome [60]	Auftretende Phasen ⁺⁾	C-Bedarf pro Atom bei Bildung von Spaltproduktcarbiden	C-Bedarf pro Ausbeute bei Bildung von Spaltprodukt-Carbiden
Zr	2,02	ZrC	1	2,02
Mo	2,0	(U, Pu) MoC ₂	1	2,0
Ru	2,19	(U, Pu) ₂ RuC ₂	0	0
Rh, Pd	1,79	(U, Pu, M) (Ru, Rh, Pd) C	0	0
Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm	4,53	(U, Pu, M) (Ru, Rh) C + (U, Pu, M) (Ru, Rh, Pd) C	0	0
Rb, Cs	2,06	Rb, Cs	0	0
Sr, Ba	1,0	SrC ₂ , BaC ₂	2	2,0
Se	0,05	Se	0	0
Te	0,31	(U, Pu) ₂ TeC ₂	0	0
				Summe: 6,02

⁺⁾ M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm

schließender Homogenisierungsglühung erwiesen. Die berechnete Gitterkonstante der Mischphase (U,Zr,Mo,La,Ce,Pr,Nd)C bei 10, 20 und 30 At. % Abbrand unter Zugrundelegung der mit der Mikrosonde bestimmten Konzentrationen für Mo (0,5 Gew. %) und die Seltenen Erdmetalle (1,4 Gew. %) stehen in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Gitterkonstanten (Tab. 18). Diese Untersuchungen in überstöchiometrischem Urancarbid (UC_{1+x}) mit gleichzeitig mehreren Spaltprodukten zeigen übereinstimmend mit den Konstitutionsuntersuchungen in den Teilsystemen U-Zr-C [103], U-Mo-C [133], U-(Ru,Rh,Pd)-C [39, 40, 116] und U-(La,Ce,Nd)-C [35, 117, 118, 119], daß Zr sowie geringe Mengen an Mo und an Seltenen Erdmetallen in UC_{1+x} gelöst vorliegen. Mo scheidet sich, wenn seine Grenzlöslichkeit etwa 1 Gew. % bei 1600 °C überschritten wird, als $UMoC_2$ aus, Ru und Rh treten als ternäres Komplexcarbid $U_2(Ru,Rh)C_2$ in Ausscheidungen auf, Pd bildet mit U und etwas Zr die intermetallische Phase $(U,Zr)Pd_3$ und die Seltenen Erdmetalle treten bevorzugt als Carbide in Ausscheidungen auf. Die von Lorenzelli und Marcon [135] in einem überstöchiometrischen Urancarbid bei etwa 9,6 At. % simuliertem Abbrand beobachteten Phasen $UMoC_2$ und U_2RuC_2 stehen mit diesen Untersuchungen in guter Übereinstimmung. Die von Kleykamp [137] beobachteten Ausscheidungen in einer im thermischen Neutronenfluß bestrahlten UC_{1+x} -Probe mit 4,96 Gew. % C und etwa 0,66 At.% Abbrand, konnten mit Hilfe dieser Untersuchungen als die Phase $U_2(Tc,Ru,Rh)C_2$ gedeutet werden. Die bei den Untersuchungen im siebenkomponentigen System von UC mit Zr, Mo, Ru, Rh und Pd auftretende Lösung von Pd in der Phase $U_2(Ru,Rh,Pd)C_2$ wurde auch an einer Stelle dieser bestrahlten UC_{1+x} -Probe als $U_2(Tc,Ru,Rh,Pd)C_2$ beobachtet.

Die von Bramman et al. [123] beobachtete Phase (U,Pu).(Ru,Rh,Pd)₃ im Zentrum eines mit schnellen Neutronen bis zu einem Abbrand von etwa 4,7 At. % mit einer zentralen Temperatur von etwa

Tabelle 18: Berechnete und gemessene Gitterkonstanten von UC bei Lösung von Zr als ZrC_{1-x} und teilweise Lösung von Mo (0,5 Gew. %) und Seltenen Erdmetallen (1,4 Gew. %) als MoC_{1-x} bzw. S.E.C⁺)

Gitterkonstanten von UC a (Å)					
berechnet			gemessen		
10 At. % Abbrand	20 At. % Abbrand	30 At. % Abbrand	10 At. % Abbrand	20 At. % Abbrand	30 At. % Abbrand
4,951	4,945	4,940	4,953	4,943	4,936

⁺) S.E. = Seltene Erdmetalle

1300 °C bestrahlten Mischcarbid-Brennstabs läßt sich mit diesen Untersuchungen an simulierten Carbidproben nicht leicht vergleichen, da nur sehr wenig über den Bestrahlungsablauf berichtet wird. Vielleicht traten am Bestrahlungsbeginn lokale Überhitzungen (>1500 °C) auf, die zu einer Zersetzung des in diesen Untersuchungen auftretenden ternären Carbids $U_2(Ru,Rh)C_2$ führten.

Auf Grund der Konstitutionsuntersuchungen zum Aufbau von Teilsystemen und dieser Untersuchungen an simulierten Proben können die von Oi [124] beobachteten Spaltprodukteinschlüsse, die in thermisch bestrahltem Urancarbid (2 At. % Abbrand) auftraten und aus Ru, Rh und Pd, nicht aber aus Brennstoffkomponenten bestanden, nicht erklärt werden. Ähnlich wie im unterstöchiometrischen Urancarbid UC_{1-x} , so hat sich auch im überstöchiometrischen Urancarbid UC_{1+x} gezeigt, daß das Reaktionsverhalten der Spaltprodukte vom Abbrand unabhängig ist.

3.4.4 Zu erwartende Phasen in einem überstöchiometrischen Carbidbrennstoff bei hohem Abbrand und ihr Einfluß auf das Abbrandverhalten

Auf Grund der Untersuchungen im überstöchiometrischen Urancarbid UC_{1+x} bei simuliertem Abbrand und der Tatsache, daß Uran und Plutonium sich konstitutionsmäßig ähnlich verhalten, sind in einem überstöchiometrischen Mischcarbid $(U,Pu)C_{1+x}$ bei hohem Abbrand folgende Phasen zu erwarten:

- Zr sowie geringe Konzentrationen an Mo und Seltenen Erdmetallen werden als Monocarbide unter Bildung der Mischphase $(U,Pu,Zr,Mo,Y,La,Ce,Pr,Nd)C$ im Brennstoff gelöst vorliegen, was zu einer Kontraktion der Gitterkonstante der Matrix führen wird,

- Mo wird hauptsächlich als U- bzw. Pu-haltiges Komplexcarbid $(U,Pu)MoC_2$ in Ausscheidungen vorliegen,
- die Platinmetalle Ru, Rh und Pd werden sich verschieden verhalten. Ru und Rh werden sich als Komplexcarbid $(U,Pu)_2(Ru,Rh)C_2$ ausscheiden (evtl. mit etwas Pd gelöst), Pd wird mit U bzw. Pu und etwas Zr als intermetallische Phase $(U,Pu,Zr)Pd_3$ in Ausscheidungen zu finden sein,
- Die Seltenen Erdmetalle werden nur in sehr geringen Konzentrationen als stabilisierte Monocarbid im Brennstoff gelöst sein. Sie werden bevorzugt als Dicarbid (evtl. als Sesquicarbid) in Ausscheidungen auftreten,
- die Erdalkalimetalle Sr, Ba werden als Dicarbid (SrC_2 bzw. BaC_2) in Ausscheidungen auftreten,
- die Alkalimetalle Rb, Cs werden in elementarer metallischer Form oder teils als Jodide (RbJ , CsJ) in Ausscheidungen vorliegen,
- Se wird in metallischer Form oder als Cs-Selenid und Te als Komplexcarbid $(U,Pu)_2TeC_2$ in Ausscheidungen auftreten.

Um den Einfluß dieser Spaltproduktreaktionen auf das Abbrandverhalten des überstöchiometrischen Carbiddrennstoffs zu erfassen, wurde eine Kohlenstoffbilanz bei 10 At. % Abbrand aufgestellt (Tab. 19). Als Brennstoff wurde $(U,Pu)C_{1+x}$ mit U-238 angenommen. Die Seltenen Erdmetalle wurden in der Bilanz als Dicarbid eingesetzt. Der geringe Anteil von Seltenen Erdmetallen (1,4 Gew. %), die als stabilisiertes Monocarbid in der Brennstoffmatrix gelöst vorliegen, wurde dabei nicht berücksichtigt. Wie die Kohlenstoffbilanz zeigt, wird zur Bildung der Spaltproduktphasen mehr Kohlenstoff verbraucht als bei der

Tabelle 19: Zur Verteilung des bei der Spaltung von Pu 239 mit schnellen Neutronen in überstöchiometrischem Monocarbide freiwerdenden Kohlenstoffs auf die entstehenden Spaltprodukte bei 10 At.% Abbrand

Spaltprodukte	Anzahl der entstehenden Spaltproduktatome [60]	Auftretende Phasen ⁺)	C-Bedarf pro Atom bei Bildung von Spaltproduktcarbiden	C-Bedarf pro Ausbeute bei Bildung von Spaltproduktcarbiden
Zr	2,02	ZrC	1	2,02
Mo	2,0	(U,Pu)MoC ₂	1	2,0
Ru,Rh	2,68	(U,Pu) ₂ RuC ₂ , (U,Pu) ₂ RhC ₂	0	0
Pd	1,30	(U,Pu,Zr)Pd ₃	-1/3	-0,433
Y,La,Ce,Pr,Nd,Sm	4,53	MC ₂	2	9,06
Rb,Cs	2,06	Rb, Cs	0	0
Sr,Ba	1,0	SrC ₂ , BaC ₂	2	2,0
Se	0,05	Se	0	0
Te	0,31	(U,Pu) ₂ TeC ₂	0	0
				Summe: 14,647

⁺) M = Y,La,Ce,Pr,Nd,Sm

Spaltung entsteht. Dadurch nimmt das Kohlenstoffpotential in überstöchiometrischem Carbide ab (nachdem das gesamte höhere Carbide reduziert wird). Die berechnete mittlere Endstöchiometrie des Mischcarbids in Abhängigkeit von der Anfangstöchiometrie nach 10 % Abbrand gibt Tab. 20 an. Für die untersuchten Proben $UC_{1,1}$, in denen durch C-Verluste Verhältnisse wie in $UC_{1,06}$ entstanden sind, ergibt sich nach 10 % Abbr. eine mittlere Endstöchiometrie von $UC_{1,015}$.

Tab. 20 Berechnete mittl. Stöchiometrie des $(U,Pu)C_{1+x}$ in Abhängigkeit von der Ausgangstöchiometrie nach 10 % Abbr.

Ausgangstöchiometrie	verfügbar. Kohlenstoff (Atome)	Kohlenstoff-Verbrauch zur Bildung von Spaltprodukt [†] -Carbiden (Atome)	Endstöchiometrie
$(U,Pu)C_{1,06}$	10,6	14,65	$(U,Pu)C_{1,015}$
$(U,Pu)C_{1,07}$	10,7	14,65	$(U,Pu)C_{1,026}$
$(U,Pu)C_{1,1}$	11	14,65	$(U,Pu)C_{1,06}$

†) Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Sr, Ba, Rb, Cs, Se und Te.

Das von Hofmann und Götzmann [138] festgestellte bessere Verträglichkeitsverhalten von Vanadinlegierungen mit überstöchiometrischem Urancarbid (UC_{1+x}) in Gegenwart von simulierten Spaltprodukten gegenüber dem in spaltproduktfreiem überstöchiometrischem Urancarbid ist den Spaltprodukten zuzuschreiben, die durch Carbidgebildung dem Brennstoff Kohlenstoff entziehen.

4. Zusammenfassung

4.1 Nitridbrennstoff

Um Aussagen über das Reaktionsverhalten der wichtigsten festen Spaltprodukte im Nitridbrennstoff zu machen, wurden experimentelle Untersuchungen in den quasibinären Mononitridsystemen UN-ZrN, UN-YN, UN-LaN, UN-CeN, UN-PrN und UN-NdN durchgeführt. Es wurde gezeigt, daß ZrN und die Nitride der Seltenen Erdmetalle bei hohen Temperaturen mit UN vollkommen mischbar sind. Auf Grund dieser Ergebnisse und der thermodynamischen Literaturdaten der in den Teilsystemen Urannitrid-Spaltprodukte auftretenden Phasen sowie der Tatsache, daß sich Uran und Plutonium bezüglich der Konstitution ähnlich verhalten, sind in einem Mischnitrid (U,Pu)N bei hohem Abbrand folgende Reaktionen zu erwarten:

- Zr wird als Mononitrid (ZrN) im Brennstoff gelöst vorliegen,
- Mo wird in elementarer metallischer Form oder mit Ru als intermetallische Phase in Ausscheidungen zu finden sein,
- die Platinmetalle Ru, Rh und Pd werden als U- bzw. Pu-haltige intermetallische Phase $(U,Pu)(Ru,Rh,Pd)_3$ in Ausscheidungen auftreten,
- die Seltenen Erdmetalle werden als Mononitride im Brennstoff gelöst vorliegen,
- die Erdalkalimetalle Sr und Ba werden als Nitride (wahrscheinlich als Sr_3N_2 bzw. Ba_3N_2) in Ausscheidungen auftreten,
- die Alkalimetalle Rb, Cs werden in elementarer metallischer Form oder teils als Verbindungen mit Jod (RbJ, CsJ) in Ausscheidungen auftreten,
- Se und Te werden in Ausscheidungen in elementarer metallischer Form oder als Cs-Selenid bzw. Cs-Tellurid zu finden sein.

4.2 Carbidbrennstoff

Um das Reaktionsverhalten der wichtigsten festen Spaltprodukte im Carbidbrennstoff bei hohem Abbrand zu erfassen, wurden experimentelle Untersuchungen an unter- und überstöchiometrischem Urancarbid mit gleichzeitig mehreren Spaltprodukten Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Sr bei simuliertem hohem Abbrand (10, 20, 30 At.%) durchgeführt.

Bei den Untersuchungen im siebenkomponentigen System $UC_{1-x} + (Zr, Mo, Ru, Rh, Pd)$ enthalten die Proben nach der Glühbehandlung bei allen simulierten Abbränden folgende drei Phasen:

- $(U, Zr, Mo)C$, mit etwa 0,5 Gew. % Mo,
- $UMoC_2$,
- $U_2(Ru, Rh, Pd)C_2$.

Bei den Untersuchungen an unterstöchiometrischem Urancarbid U_{1-x} unter Einbeziehung der Seltenen Erdmetalle und des Erdalkalimetalls Sr treten bei allen simulierten Abbränden folgende fünf Phasen auf:

- $(U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd)C$ mit etwa 0,5 Gew. % Mo und etwa 1,3 Gew. % Seltene Erdmetalle,
 - $UMoC_2$
 - $U_2(Ru, Rh)C_2$ mit etwa 14 Gew.% Ru und 0,5 Gew. % Rh,
 - $(U, La, Ce, Pr, Nd, Sm)_{x_1} (Ru, Rh)_{y_1}$ (mit etwa 0,3 Gew.% C gelöst),
 - $(U, La, Ce, Pr, Nd, Sm)_{x_2} (Ru, Rh, Pd)_{y_2}$ (mit etwa 0,3 Gew.% C gelöst),
- wobei $x_1 > x_2$ und $y_1 < y_2$.

Auf Grund der Tatsache, daß sich Uran und Plutonium konstitutionsmäßig ähnlich verhalten und vor allem der Pu-Anteil in den Uranphasen gelöst werden kann, läßt sich im unterstöchiometrischen Mischcarbid $(U, Pu)C_{1-x}$ bei hohem Abbrand für die Spaltprodukte Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Y, La, Ce, Pr, Nd und Sm dasselbe Reaktionsverhalten, wie in unterstöchiometrischem Urancarbid UC_{1-x} erwarten.

Für die nicht untersuchten Spaltprodukte Sr (konnte bei den Untersuchungen nicht identifiziert werden), Ba, Rb, Cs, Se und Te läßt sich in $(U,Pu)C_{1-x}$ bei hohem Abbrand folgendes Verhalten erwarten:

- Sr und Ba werden als Dicarbide (SrC_2 bzw. BaC_2) in Ausscheidungen vorliegen,
- Rb und Cs werden in elementarer metallischer Form oder teils als Jodide (RbJ , CsJ) in Ausscheidungen auftreten,
- Se wird in elementarer metallischer Form oder als Cs-Selenid und Te als $(U,Pu)_2 TeC_2$ auftreten.

Bei den Untersuchungen an überstöchiometrischem Urancarbid UC_{1+x} mit den Spaltprodukten Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm und Sr treten nach der Glühbehandlung bei allen simulierten Abbränden folgende sechs Phasen auf:

- $(U,Zr,Mo,La,Ce,Pr,Nd)C$ mit etwa 0,5 Gew. % Mo und 1,4 Gew. % Seltene Erdmetalle.
- U_2C_3
- $UMoC_2$
- $U_2(Ru,Rh)C_2$
- $(U,Zr)Pd_3$
- $(La,Ce,Pr,Nd)C_{1,5-2,0}$

Im überstöchiometrischen Mischcarbid $(U,Pu)C_{1+x}$ läßt sich für die Spaltprodukte Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Y, La, Ce, Pr, Nd und Sm dasselbe Reaktionsverhalten, wie in überstöchiometrischem Urancarbid UC_{1+x} erwarten.

Die Spaltprodukte Sr, Ba, Rb, Cs, Se und Te werden im $(U,Pu)C_{1+x}$ bei hohem Abbrand in der selben Form wie im $(U,Pu)C_{1-x}$ auftreten, d.h. Sr, Ba und Te werden in carbidischer Form, während Rb, Cs und Se in metallischer Form auftreten werden.

5. Schlußfolgerungen

5.1 Nitridbrennstoff

Als Folge der Spaltproduktreaktionen im Nitridbrennstoff ergibt sich, daß das Stickstoffpotential mit steigendem Abbrand zunimmt. Der von den Spaltprodukten nicht abgebundene Stickstoff kann mit dem Brennstoff zu höherem Nitrid reagieren oder die Hülle direkt aufnitrieren (z.B. Bildung von Cr_2N).

Das Stickstoffpotential, das zur Bildung von höherem Nitrid notwendig ist, entspricht demjenigen zur Bildung von $2 \text{Cr} + 1/2 \text{N}_2 = \text{Cr}_2\text{N}$ [46]. Da Cr jedoch in der Stahlhülle nicht elementar sondern als Komponente einer festen Lösung vorliegt, ist zu seiner Aufnitrierung ein höheres Stickstoffpotential notwendig als zur Aufnitrierung des elementaren Chroms bzw. Brennstoffs. Daher erscheint es wahrscheinlich, daß sich ein höheres Brennstoffnitrid bildet, bevor die Hülle aufnitriert wird. Das gebildete höhere Nitrid kann seinerseits mit der Hülle reagieren (z.B. Bildung von U_2CrN_3).

5.2 Carbidbrennstoff

Als Folge des Reaktionsverhaltens der Spaltprodukte in unterstöchiometrischem Carbidbrennstoff wird mit steigendem Abbrand das als zweite Phase vorliegende freie Metall (U bzw. Pu) von dem von den Spaltprodukten nicht abgebundenen Kohlenstoff zu UC bzw. PuC aufkarburiert, d.h. der Brennstoff wird stöchiometrisch ($\frac{\text{C}}{\text{U+Pu}} = 1$). Wenn das freie Metall aufkarburiert ist, nimmt das Kohlenstoffpotential zu. Eine Aufkarburierung des Brennstoffs ($\frac{\text{C}}{\text{U+Pu}} > 1$) ist unwahrscheinlich, da die Seltenen Erdmetalle und Erdalkalimetalle mit dem nicht abgebundenen Kohlenstoff zu Carbiden reagieren werden, bevor das höhere Carbid $(\text{U,Pu})_2\text{C}_3$ entsteht (vgl. ΔG -Werte, Abb. 41 und 42). Wie die Kohlenstoff-

bilanz (Tab. 17) zeigt, werden nach der Spaltung immer mehr Seltene Erdmetalle und Erdalkalimetalle vorhanden sein als durch den nicht abgebundenen Kohlenstoff aufkarburisiert werden können: Es bildet sich also kein höheres Brennstoffcarbidgebiet $(U,Pu)_2C_3$. Trotz dieses Vorteils sowie des Vorteils, daß unterstöchiometrischer Carbidgebietbrennstoff zum stöchiometrischen aufkarburisiert wird, scheint unterstöchiometrischer Carbidgebietbrennstoff als Kernbrennstoff mit den üblichen austenitischen Stählen als Hüllmaterial ungeeignet zu sein, da schon zu Beginn des Reaktorbetriebs das freie U- bzw. Pu-Metall mit den Hüllmaterialkomponenten niedrigschmelzende Verbindungen (z.B. UFe_2 , UNi_5) bildet.

Als Folge des Reaktionsverhaltens der Spaltprodukte in überstöchiometrischem Carbidgebietbrennstoff wird das als zweite Phase vorliegende höhere Carbidgebiet $(U,Pu)_2C_3$ zu $(U,Pu)C$ reduziert: Der Brennstoff nähert sich mit steigendem Abbrand der stöchiometrischen Zusammensetzung. Wenn das gesamte höhere Carbidgebiet reduziert ist, nimmt das Kohlenstoffpotential ab. Damit wird die Wahrscheinlichkeit der Aufkarburierung der Hülle mit steigendem Abbrand geringer.

Die isothermen Simulationsuntersuchungen an Brennstoffen bedürfen naturgemäß der Bestätigung an hochabgebranntem Material, da das Reaktionsverhalten der Spaltprodukte unter Reaktorbedingungen durch den Neutronenfluß und steilen Temperaturgradienten beeinflusst werden kann. Bestätigung und - in Einzelfällen - Unterschiede liegen nur in sehr begrenztem Umfang vor und werden erst im Verlauf der technologischen Entwicklung von Schnellbrüter-Carbidgebietbrennstäben in den nächsten Jahren in großem Umfang zu erhalten sein.

Der Vorteil der Simulationsuntersuchungen an Brennstoffproben besteht aber darin, daß sie die Voraussetzung für eine Deutung der Ergebnisse an hochabgebranntem Material bilden und daß sie

darüber hinaus die Zusammenhänge verschiedener Reaktionen erkennen lassen. Es ist grundsätzlich als schwieriger anzusehen, Aussagen über die Reaktionen zwischen Brennstoff und Spaltprodukten in bestrahltem Carbid zu machen als in Oxid. Der Grund dafür ist, daß die Temperatur und der Temperaturgradient in Carbid geringer und daß die auftretenden Phasen zum Teil sehr hochschmelzend sind. Dies bedeutet, daß die Spaltproduktphasen in ziemlich feiner Verteilung vorliegen, da ihre Teilchenwachstumsgeschwindigkeit unter Reaktorbedingungen nur gering ist. Sie sind somit chemisch analytisch schwierig zu erfassen.

6. Literaturverzeichnis

- 1 M. Hansen, Constitution of Binary Alloys
Second Ed., McGraw-Hill, New York (1958)
- 2 R.P.Elliott, Constitution of Binary Alloys
First Suppl., McGraw-Hill, New York (1965)
- 3 F.A.Shunk, Constitution of Binary Alloys
Second Suppl., McGraw-Hill, New York (1969)
- 4 R. Benz, W.B. Hutchinson, J.Nucl. Mat. 36(1970)135
- 5 R. Benz, M.G.Bowman, J. Am.Chem.Soc. 88(1966)264
- 6 M.H.Müller, H.W.Knoll, Acta Cryst.11 (1958)751
- 7 R.M.Dell, M. Allbutt, AERE-R 4253 (1963)
- 8 R.E.Rundle, N.C.Baenziger, A.S.Wilson,
R.A.McDonald, J. Am.Chem.Soc. 70(1948)99
- 9 J.Bugl, A.A.Bauer, BMI-X-10041, 10053 und 10061 (1963)
- 10 P.E.Lapat, R.B.Holden in J.T.Waber, P.Chiotti,
W.N.Miner (Eds.), Compounds of Interest in Nuclear
Reactor Technology, Edws.Bros., Ann Arbor Mich.(1964)S.225
- 11 F.Müller, H. Ragoss, Thermodyn. Nucl. Mat. , Proc.Symp.,
IAEA, Wien, 1967, S. 257
- 12 W. Trzebiatowski, R. Troc, Bull. Acad.Polon. Sci.Ser.Sci.
Chim.12 (1964)681
- 13 W. Trzebiatowski, R. Troc, J. Leciejewicz, Bull.Acad.Polon.
Sci., Ser. Sci. Chim. 10 (1962) 395

- 14 H.Holleck, H. Kleykamp, Verbindungen mit Stickstoff. Nitride. In Gmelins Handb. der anorg. Chemie, Transuranc, Teil C, Die Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim (1972) S. 82
- 15 W.H. Zachariasen, ANL-4552 (1952)
- 16 M.H. Rand, R.S. Street, AERE-M 973 (1962)
- 17 F. Anselin, J. Nucl. Mat. 10 (1963) 301
- 18 E. Rudy, F. Benesovsky, Mh.Chem. 92 (1961) 415
- 19 R.F. Domagala, D.J. McPherson, M. Hansen, J.Metals 8 (1956) 98
- 20 D.A. Evans, K.H. Jack, Acta Cryst. 10 (1957) 833
- 21 P.Ettmayer, Mh.Chem. 101 (1970) 127
- 22 A. Sieverts, W. Krumbhaar, Ber. deut. chem. Ges. 43 (1910) 894
- 23 C.E. Lundin, in F.H. Spedding, A.H. Daane (Eds.), The Rare Earths, John Wiley and Sons, Inc. New York (1961) S. 258
- 24 A. Iandelli, E. Botti, Attireale accad. Lincei, Rend. 25 (1937) 129, 638
- 25 A. Iandelli, Z. anorg. allg. Chem. 288 (1956) 81
- 26 R. Kieffer, P. Ettmayer, Sw. Pajakoff, Mh. Chem. 103 (1972) 1285
- 27 S.M.Ariya, E.A. Prokofyeva, I.I.Matveeva, J.Gen.Chem. USSR 25 (1955) 609

- 28 S.M.Ariya, M.S.Erofeeva, G.P. Mochalov, Zh. Obshch. Khim. 27 (1957) 1740
- 29 S.M.Ariya, E.A.Prokofyeva, J.Gen.Chem. USSR 25 (1955) 813
- 30 H.Hartmann, H.J.Fröhlich, F.Ebert, Z.anorg. Chem. 218 (1934) 181
- 31 P.Günther, J. Porger, P. Rosbaud, Z. physik. Chem. 6 (1929) 459
- 32 A.E.Vol , Constitution and Properties of Binary Metallic Systems, Bd. 1, Gosudarst. Izdatel., Moscow (1959) S. 133
- 33 H. Bärninghausen, T.U. Volkman, J. Jander, Acta Cryst. 15 (1962) 615
- 34 W. Strecker, C. Mahr, Z. anorg. Chem. 221 (1934) 199
- 35 H. Holleck, W. Wagner, Thermodyn. Nucl. Mat., Proc. Symp., IAEA, Wien (1967) SM o8/13 sowie KFK 643 (1969)
- 36 H. Holleck, T.Ishii, KFK 1754 (1973)
- 37 C. Politis, F. Thümmler, H. Wedemeyer, J. Nucl. Mat. 38 (1971) 132
- 38 U. Benedict, M. Coquerelle, C. Ronchi, G. Samsel, P. Werner, Europ. Inst. für Transurane , Progress Report 6 (1969) 80
- 39 H. Holleck, H. Kleykamp, J. Nucl. Mat. 35 (1970) 158
- 40 H. Holleck, H. Kleykamp, J. Nucl. Mat. 45 (1972/73) 47
- 41 G.M.Campbell, L.J. Mullins, J.A. Leary, Thermodyn. Nucl. Mat. Proc. Symp., IAEA, Wien (1967) S. 75

- 42 N. Lorenzelli, J.P.Marcon, J. Nucl. Mat. 44 (1972) 57
- 43 H. Tagawa, Nihon Genshiryoku Gakkaishi 12 (1970) 658
- 44 M. H. Rand, At. Energy Rev. 4 (1966) Sonderh. Nr. 1
- 45 M. H. Rand, O. Kubaschewski, The Thermo-chemical Properties of Uranium Compounds, Oliver and Boyd, Edinburgh (1963)
- 46 O. Kubaschewski, E. Evans, C.B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, Oxford Pergamon Press (1967)
- 47 C.J.Smithells, Metals Ref. Book, London Butterworths (1967)
- 48 M.D. Houston, Battelle Mem. Inst.; Columbus (1968), priv. Mitteil. an W.M. Pardue, A.A. Bauer, D.L. Keller, Proc. Int. Symp. Ceramic Nucl. Fuels, Am. Ceram. Soc., Columbus (1969).
- 49 J. Bugl, A.A. Bauer in J.T. Waber, P. Chiotti, W.N. Miner (Eds.), Compounds of Interest in Nucl. Reactor Techn., Bd. X (1964) S. 215
- 50 W. Hein, H. Schneider, H. Schumann, Z. Anal. Chem. 237 (1968) 330
- 51 F. Anselin, J. Nucl. Mat. 10 (1962) 385
- 52 F. Anselin, Compt. Rend. 256 (1963) 2616
- 53 F. Gaume-Mahn, Bull. Soc. Chim. (France) (1956) 1862
- 54 G.V.Samsonov, High Temperature Compounds of Rare Earth Metals with Nonmetals, Consultants Bureau, New York (1965)

- 55 K.A. Gschneidner, Rare Earth Alloys, Van Nostrand, Princeton (1961)
- 56 L.E. Russell, Powder Met. 10, Nr. 20 (1967) 239
- 57 T.L. Felmlee, L. Eyring, J. Inorg. Chem. 7 (1968) 660
- 58 G. Brauer, H. Baeringhausen, N. Schultz, Z. anorg. Chem. 356 (1967) 46
- 59 R.C. Tucker, E.D. Gibson, O.N. Carlson, Nucl. Metall. 10 (1964) 315
- 60 H. Holleck, H. Kleykamp, KFK 1181 (1970)
- 61 C.A. Anderson, LA-3383 (1965)
- 62 E.K. Storms, The Refractory Carbides, Academic Press, New York (1967)
- 63 L.M. Litz, A.B. Garrett, F.C. Croxton, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 1718
- 64 W.B. Pearson, Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Bd. 2, Pergamon Press, Oxford (1967) S. 1390
- 65 M.W. Mallett, A.F. Gerds, H.R. Nelson, J. Electrochem. Soc. 99(1952) 197
- 66 A.E. Austin, Acta Cryst. 12 (1959) 159
- 67 F. H. Schneider, Jül.-728-RW (1971)
- 68 A.L. Bowman, G.P. Arnold, W.C. Witteman, T.C. Wallace, N.G. Nereson, Acta Cryst. 21 (1966) 670

- 69 J. Henney, D.T. Livey, N.A. Hill, AERE-R 4176 (1963)
- 70 H. Holleck, H. Kleykamp, Verbindungen mit Kohlenstoff. Carbide. In Gmelins Handb. der anorg. Chemie, Transuranc, Teil C, Verlag Chemie, Weinheim (1972)
- 71 O. L. Kruger, J. Am. Ceram. Soc. 46 (1963) 80
- 72 W. H. Zachariasen, Acta Cryst. 5 (1952) 17
- 73 P. Pascard, in F. Benesovsky (Ed.), Plansee Proc. 4th Seminar, Reutte, Tirol 1961 (1962) 387
- 74 S. Rosen, M.V. Nevitt, A.W. Mitchell, J. Nucl. Mat. 10 (1963) 90
- 75 E.A. Harper, H.J. Hedger, J. T. Dalton, Nature 219 (1968) 151
- 76 J. G. Reavis, M.W. Shupe, C.W. Bjorklund, J.A. Leary, Trans. Am. Nucl. Soc. 10 (1967) 111
- 77 F. Benesovsky, E. Rudy, Planseeber. Pulvermet. 8 (1960) 66
- 78 A.E. van Arkel, Physika 4 (1924) 286
- 79 R. W. Sara, J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 243
- 80 J. Farr, LA-2942 (1964)
- 81 J. Henney, J.W.S. Jones, AERE-R 4619 (1964)
- 82 Ö. Inanc., Jül.-516-RW (1968)
- 83 H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer, F. Benesovsky, Mh. Chem. 85 (1954) 255

- 84 E. Rudy, St. Windisch, A.S. Stosick, J.R.Hoffmann
Trans. AIME 239 (1967) 1247
- 85 K. Kuo, G. Hägg, Nature 170 (1952) 245
- 86 R. Kieffer, F. Benesovsky, Hartstoffe, Springer, Wien
(1963) S. 167
- 87 B. Jeantet, A.G. Knapton, Planseeber. Pulvermet. 12
(1964) 12
- 88 E. Raub, G. Falkenburg, Z. Metallk. 55 (1964) 186
- 89 C.P. Kempster, J. Chem. Phys. 41(1964) 1515
- 90 M.R. Nadler, C.P. Kempster, J. Phys. Chem. 64 (1960) 1468
- 91 F.H. Spedding, K. Gschneidner, A.H. Daane,
J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 4499
- 92 M. v. Stackelberg, Z. Electrochem. 37 (1931) 542
- 93 N.H. Krikorian, T.C. Wallace, M.G. Bowman, Properties
Thermodynamiques Physiques et Structurales des Devises Semi-
Metallique, C.N.R.S. Paris (1967) S. 489
- 94 I. J. McColm, T.A. Quigley, N.J. Clark,
I. Inorg. Nucl. Chem. 35 (1973) 1931
- 95 L. Brewer, O. Krikorian, J. Electrochem. Soc. 103 (1956) 38
- 96 E.A.Dancy , L.H.Everett, C.L. McGabe, Trans. Met. Soc.
AIME 224 (1962) 1095
- 97 A. Héroid, Compt. Rend. 232 (1951) 1482; Bull. Soc. Chim.
France (1955) 999

- 98 M.A. Bredig, J. Phys. Chem. 46 (1942) 801
- 99 W. Rüdorff, E. Schulze, Z. anorg. Chem. 277 (1954) 156
- 100 Ref. in W.A. Frad, IS-722 (1963) 54
- 101 N.V. Sidgwick, Chemical Elements and their Compounds,
Bd. 2, Oxford, University Press (1952) S. 980
- 102 J.T. Dalton in L.E. Russell, Carbides in Nuclear Energy,
London (1964) S. 77
- 103 H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky, E. Laube, Mh. Chem.
88 (1957) 336
- 104 E. Rudy, F. Benesovsky, Mh. Chem. 94 (1963) 204
- 105 H. Holleck, priv. Mitteil.
- 106 F. Benesovsky, E. Rudy, Planseeber. Pulvermet. 9 (1961) 65
- 107 H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky, E. Laube,
Mh. Chem. 89 (1958) 692
- 108 D.T. Cromer, A.C. Larson, R.B. Roof,
Acta Cryst. 17 (1964) 272
- 109 W. Chubb, D.L. Keller BMI 1685 (1964)
- 110 R. Boucher, P. Barthelemy, C. Milet, Plutonium 1965 in
A.E. Kay, M.B. Waldron (Eds.), London, Chapman und Hall,
(1967) S. 485
- 111 F. Anselin, P. Barthelemy, Bull. Soc. Fr. Miner. Christ. 89
(1966) 132
- 112 H. Holleck, H. Kleykamp, J. Nucl. Mat. 32 (1969) 1

- 113 H. Holleck, J. Nucl. Mat. 28 (1968) 339
- 114 J.D. Farr, M.G. Bowman, Carbides in Nuclear Energy, Macmillan, London (1964) S. 184
- 115 H. Holleck, KFK 1111 (1969)
- 116 H. Holleck, Mh. Chem. 102 (1971) 1699
- 117 N. Lorenzelli, J.P. Marcon, J. Less-Common Met. 26 (1972) 71
- 118 H. R. Haines, P.E. Potter, AERE R-6512 (1970)
- 119 P. Stecher, A. Neckel, F. Benesovsky, H. Nowotny, Planseeber. Pulvermet. 12 (1964) 181
- 120 E.W. Breeze, N.H. Brett, J. White, J. Nucl. Mat. 39 (1971) 157
- 121 J.B. Burnham, R.E. Skavdahl, T.D. Chikalla, in G. Briggs, S.K. Dutta, J. White, Carbides in Nuclear Energy (Ed. L.E. Russel, London, 1964) 51
- 122 J.T. Dalton, P.E. Potter, J.L. Shaw, Plutonium 1965, Proc. Int. Conf. Plutonium 3, London (1965) 775
- 123 J. I. Bramman, R.M. Sharpe, R. Dixon, J. Nucl. Mat. 38 (1971) 226
- 124 N.Oi, J. Nucl. Mat. 34 (1970) 227
- 125 C.E. Holley, E.K. Storms, Thermodyn. Nucl. Mat., Proc. Symp., Wien (1967) S. 397
- 126 J.S. Anderson, A.N. Bagshaw, International Colloquium on the Rare Earths, Paris (Mai 1969)

- 127 H. Kleykamp, priv. Mitteil.
- 128 J. Cuthbert, R.L. Faircloth, R.H. Flowers,
F.C.W. Pummery, Proc. British Ceram. Soc. 8 (1967) 155
- 129 M.G. Naraine, Diss., Univ. of Strathclyde (1971)
- 130 H. Kleykamp, priv. Mitteil.
- 131 H. Schneider, E. Nold, Z. anal. Chem. 260 (1972) 1
- 132 V.B. Compton, B.T. Matthias, Acta Cryst. 12 (1959) 651
- 133 N. Chubb, J. Nucl. Mat. 23 (1967) 336
- 134 H. Holleck, KFK 1726 (1972)
- 135 N. Lorenzelli, J.P. Marcon, IAEA-Panel: Chemical State
of Fission Products, Wien (Aug. 1972)
- 136 U. Benedict, K. Richter, D. Richard, C. Sari,
Europ. Institut für Transurane , Progress Report 12
(1972) 12
- 137 H. Kleykamp, J. Nucl. Mat. 47 (1973) 271
- 138 H. Hofmann, O. Götzmann, KFK 1718 (1973)