

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

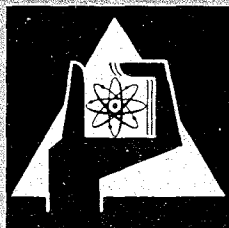
Februar 1968

KFK 753

Institut für Material- und Festkörperforschung

Thermochemische und technologische Untersuchungen im
System Uranmononitrid-Kohlenstoff

G. Ondracek, G. Petzow



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

THERMOCHEMISCHE UND TECHNOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN IM SYSTEM URANMONONITRID-KOHLENSTOFF *

G. ONDRACEK

Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum, Karlsruhe, Deutschland

und

G. PETZOW

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Sondermetalle, Stuttgart, Deutschland

Eingegangen am 20. Juli 1967

Zur Herstellung von Urankarbonitridformkörpern interessieren einmal die Konzentrationen und Temperaturen, bei denen Urankarbonitrid und Kohlenstoff bzw. Urandikarbid im Gleichgewicht stehen, und zum anderen die Temperaturen und zugehörigen Stickstoffpartialdrücke, bei denen eine UC_xN_{1-x} -Phase gegebener Zusammensetzung in ihre Komponenten zerfällt oder weiteren Stickstoff unter Verarmung an Kohlenstoff aufnimmt. Diese Punkte werden in thermochemischen Sinne behandelt. Als Ergebnisse werden die Stabilitätsbereiche des Urankarbonitrids in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration bzw. Stickstoffdruck graphisch dargestellt. Weiterhin wird der Verlauf der Liquidus- und Soliduslinien im UC-UN-System abgeschätzt.

Aufgrund dieser Überlegungen werden die Herstellungsbedingungen für dichte Formkörper ($\approx 90\%$ TD) durch Drucksintern ermittelt: $1700^\circ C$; 10^{-3} - 10^{-4} Torr Stickstoffdruck; $0,42 \text{ Mp/cm}^2$ Pressdruck. Auf diese Weise wurden im Konzentrationsbereich zwischen Kohlenstoff und Uranmononitrid Proben hergestellt und mit Hilfe von Dichtebestimmungen sowie durch röntgenographische und metallographische Methoden untersucht.

In preparing uranium mononitride compacts, it is of interest first to know concentrations and temperature at which uranium carbonitride is in equilibrium with carbon and uranium dicarbide, respectively, and secondly temperatures and corresponding nitrogen partial pressures at which a UC_xN_{1-x} phase of given concentration decomposes in its components or takes up further nitrogen under simultaneous depletion of

carbon. These questions are studied thermochemically. As results, the stability ranges are plotted versus temperature, concentration and nitrogen pressure, respectively. Furthermore, the liquidus and solidus in the system UC-UN are estimated.

Based on these considerations, preparation conditions are determined for dense compacts ($\approx 90\%$ TD) by hot-pressing: $1700^\circ C$; 10^{-3} - 10^{-4} Torr nitrogen pressure; 420 Mp/cm^2 pressure. In this way, samples in the concentration range between carbon and uranium mononitride were prepared and examined by density measurements as well as X-ray and metallographic methods.

En préparant des comprimés de mononitride d'uranium, il est intéressant tout d'abord de connaître les concentrations et la température pour lesquelles le carbonitride d'uranium est en équilibre avec le carbone et le dicarbure d'uranium respectivement et en second lieu les températures et les pressions partielles d'azote correspondantes auxquelles une phase UC_xN_{1-x} de concentration donnée se décompose en ses composants, ou absorbe de l'azote supplémentaire avec appauvrissement simultané en carbone. Ces problèmes sont étudiés d'un point de vue thermo-chimique. Les résultats sont représentés par les domaines de stabilité en fonction de la température, de la concentration et de la pression d'azote respectivement. En outre, ont été estimées les courbes de liquidus et de solidus dans le système UC-UN.

En se basant sur ces considérations, les conditions de préparation sont déterminées pour des compacts

* Vorgetragen auf der Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, Köln, Mai 1967.

denses ($\approx 90\%$ de la densité théorique) par pressage à chaud à 1700°C , sous une pression d'azote de 10^{-3} – 10^{-4} Torr et une pression de 420 Mp/cm^2 . De cette manière, des échantillons dans le domaine de

concentrations comprises entre le monocarbure et le mononitride ont été élaborés et examinés par des mesures de densité aussi bien que par des méthodes de rayons X et d'examen métallographiques.

1. Einleitung

Uranmononitrid ist – insbesondere wegen seiner hohen Urandichte – ein möglicher Reaktorspaltstoff der Zukunft. Seine Darstellung, Verdichtung und Verträglichkeit werden daher seit einiger Zeit untersucht. Dabei tritt die Frage auf, wie sich UN-Pulver z.B. gegen Grafitmatrizen oder -tiegel verhält¹⁾. Andererseits werden in gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren Brennelemente mit keramischem Spaltstoff und Grafit als Spaltstoffträger, Moderator und Umhüllung verwendet²⁾. Die Kombination Uranmononitrid-Kohlenstoff wäre für einen solchen Fall denkbar. Schliesslich aber führt eine allgemeinere Betrachtung über Uranmononitrid als Spaltstoff zu einem Vergleich mit Uranmonokarbid, da dieses ebenfalls eine hohe Urandichte besitzt³⁾. Dabei ergibt sich, dass jeder der beiden Spaltstoffe einige Vorteile dort hat, wo das Verhalten des anderen nachteilig ist: Die Darstellung von einphasigem Uranmononitrid ist relativ einfach¹⁾, diejenige des Uranmonokarbid dagegen ist schwieriger. Uranmononitrid ist an Luft stabil und reagiert kaum mit Wasser (bei 100°C), während Uranmonokarbid mit beiden Medien stärker reagiert. Andererseits wirkt beim Uranmononitrid der Stickstoff neutronenökonomisch nachteilig, da sein thermischer Absorptionsquerschnitt ($1,88\text{ barn}$) relativ hoch ist gegenüber demjenigen des Kohlenstoffs ($4,5\text{ mb}$). Ausserdem kann sich Uranmononitrid bei hohen Temperaturen zersetzen.

Es liegt die Frage nahe, ob U-N-C-Kombinationen einen guten Kompromiss zwischen Uranmononitrid und -monokarbid ergeben könnten³⁾. Eine ganze Reihe von Arbeiten beschäftigt sich daher mit UC-UN-^{3, 5, 6, 7, 9)}, UC-N-⁷⁾ und UN-C-⁸⁾ Kombinationen sowie mit der Darstellung einer $\text{UC}_x\text{N}_{1-x}$ -Phase^{10-12, 34)}.

Alle diese Kombinationen sind Schnitte des

Dreistoffsystems Uran-Kohlenstoff-Stickstoff, welches in der Literatur experimentell und thermochemisch behandelt wird^{7, 13, 14, 15)}. Einige isotherme Schnitte und Phasenübersichten sind in Tabelle 1 zusammengestellt^{7, 13, 14)}. Um die Eigenschaften von UC-UN-Kombinationen untersuchen zu können, braucht man Formkörper definierter Zusammensetzung. Ihre Herstellung und strukturelle Charakterisierung war das Ziel der vorliegenden Untersuchungen.

2. Zur Darstellung von $\text{UC}_x\text{N}_{1-x}$ -Mischkristallen

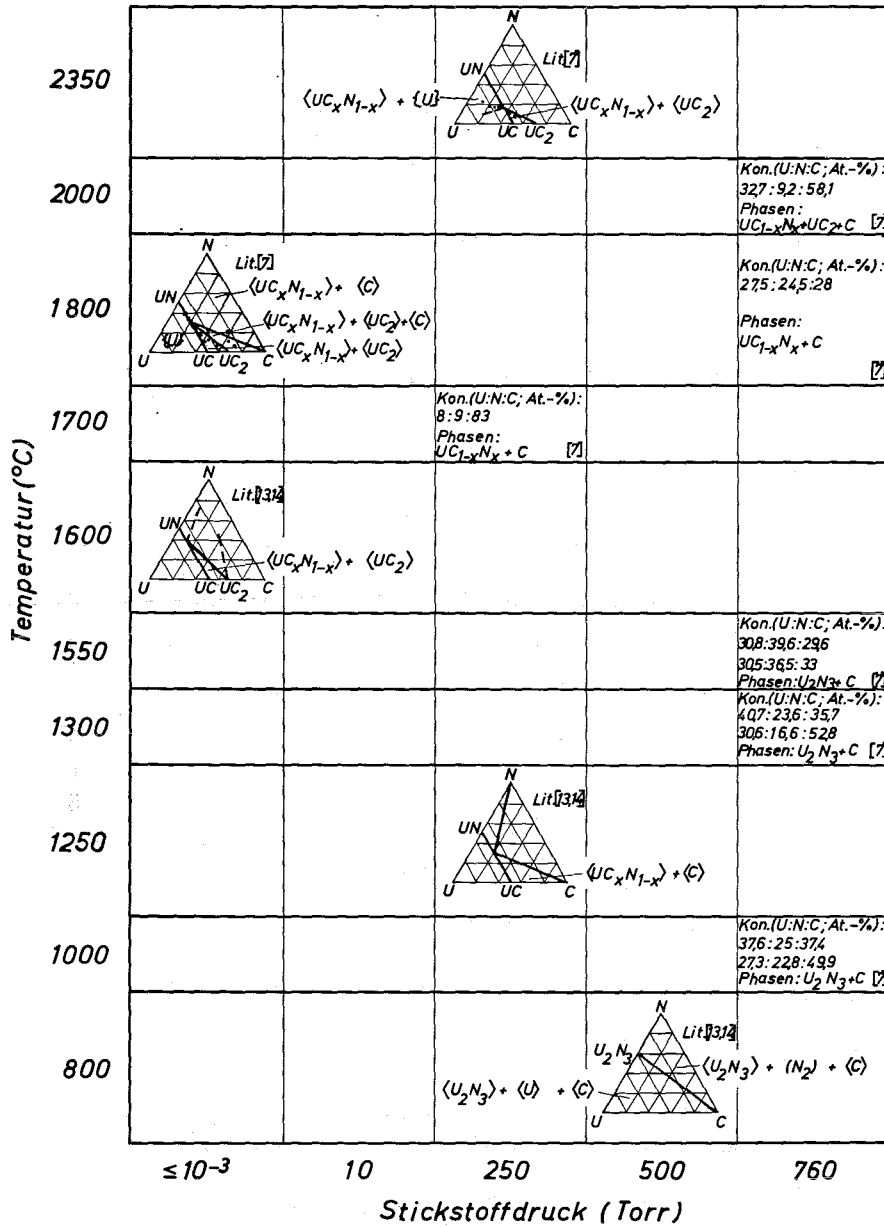
Im Konzentrations-Temperatur-Schnitt Uranmononitrid-Uranmonokarbid des U-C-N-Systems wurden röntgenografische und mikroskopische Gefüge-Untersuchungen durchgeführt^{5, 7, 9, 36)}. Sie ergaben, dass im kristallisierten Zustand über den gesamten Konzentrationsbereich Einphasigkeit herrscht. Nach Literaturangaben und eigenen Messungen befolgen die Gitterparameter die Vegard'sche Regel (Fig. 1). Eine leichte, systematische Abweichung soll bei geringem UN-Gehalt ($<4\text{ Mol } \%$) vorkommen^{35, 36)}. Die Komponenten der $\text{UC}_x\text{N}_{1-x}$ -Mischkristalle Uranmonokarbid und -nitrid unterscheiden sich in einem Substituenten. Bei kondensierten Mischphasen mit ähnlichen Substituenten ist der Versuch gerechtfertigt, sie thermochemisch in erster Näherung als ideale Lösungen zu behandeln [⁴⁾, S. 114; ¹⁷⁾, S. 124, 204, 314].

Zur Darstellung dieser $\text{UC}_x\text{N}_{1-x}$ -„Lösungen“ kann man von UN-UC- oder UN-C-Mischungen ausgehen. Diffusionsversuche sollen für den erstgenannten Fall ergeben haben, dass Uranmonokarbid molekular diffundiert⁶⁾. Geht man von UN-C-Mischungen aus, so ist zu entscheiden, ob sich Urankarbonitrid oder Urandikarbid bildet. Es stellt sich also die Frage, bei welchen Konzentrationen Urankarbonitrid mit Kohlen-

Tabelle 1

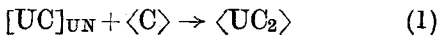
Untersuchungsergebnisse an isothermen Schnitten im U-C-N-System 7, 13, 14)

Results obtained from isothermal sections in the U-C-N-System 7, 13, 14).



stoff bzw. Uranidkarbid im Gleichgewicht ist. Ihre Beantwortung ist mit folgendem Ansatz ³⁾ möglich:

Die Änderung der freien Enthalpie für die Reaktion



$$\Delta G_{\langle UC_2 \rangle} = \mu_{\langle UC_2 \rangle} - \mu_{[UC]_{UN}} - \mu_{\langle C \rangle}, \quad (2)$$

wobei für die Symbole gilt:

ΔG = freie molare Reaktionsenthalpie;
 μ = chem. Potential = partielle molare freie Enthalpie;

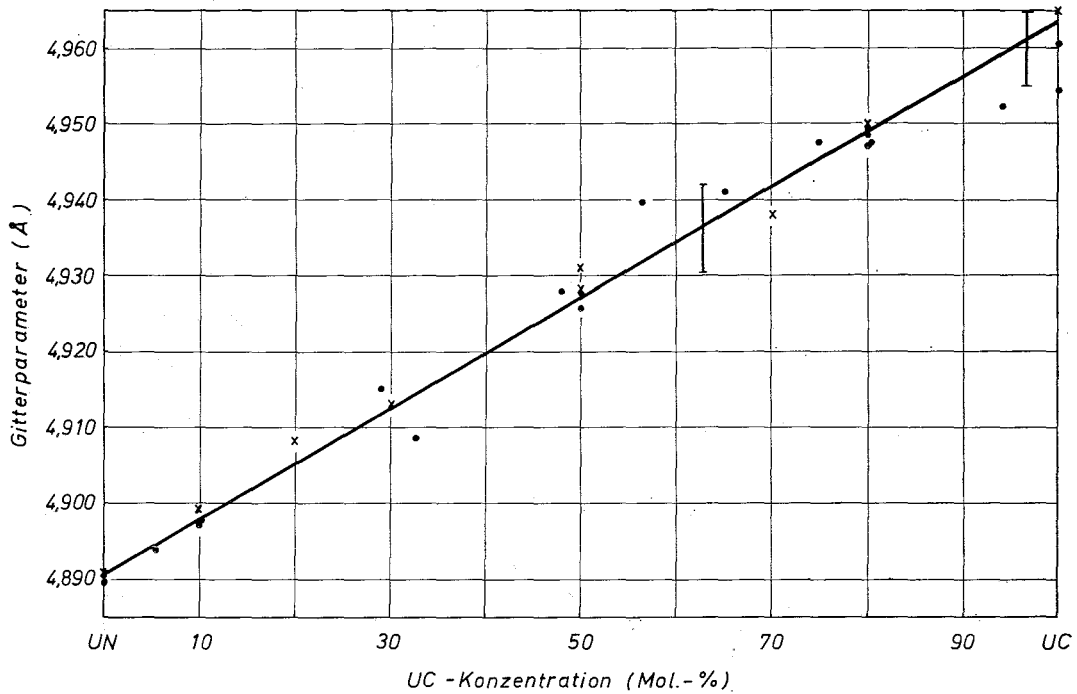


Fig. 1. Änderung des Gitterparameters mit der UC-Konzentration in UC_xN_{1-x} -Mischkristallen.
Change of the lattice parameter of UC_xN_{1-x} -solid-solutions versus UC-concentration.

x = nach Hamme und Stoops⁹⁾.

o = berechnet nach Angaben von Williams und Sambell⁵⁾.

I = eigene Messungen.

< > = fest; { } = flüssig; () = gasförmig;
[] = gelöst; * = Standardbedingungen.

Für die Reaktion unter Standardbedingungen



ergibt sich entsprechend

$$\Delta G_{\langle UC_2 \rangle}^* = \mu_{\langle UC_2 \rangle} - \mu_{\langle UC \rangle} - \mu_{\langle C \rangle}. \quad (4)$$

Dann ist

$$\Delta G_{\langle UC_2 \rangle} - \Delta G_{\langle UC_2 \rangle}^* = \mu_{\langle UC \rangle} - \mu_{[UC]_{UN}}, \quad (5)$$

$$\Delta G_{\langle UC_2 \rangle} = \Delta G_{\langle UC_2 \rangle}^* - \Delta G_{[UC]_{UN}}. \quad (6)$$

Das erste Glied der rechten Seite lässt sich als Temperaturfunktion nach Literaturangaben^{3, 16)} wie folgt ausdrücken:

$$\Delta G_{\langle UC_2 \rangle}^* = -4700 + 2,3 T \text{ [cal/Mol]}. \quad (7)$$

Da das System Uranmononitrid-Uranmonokarbid thermochemisch in erster Näherung mit

den Gleichungen für ideale Lösungen behandelt werden soll, gilt für das 2. Glied der rechten Seite von Gl. (6)¹⁷⁾:

$$\Delta G_{[UC]_{UN}} = RT \ln x_{[UC]_{UN}}, \quad (8)$$

weil $\Delta G_{[UC]_{UN}} = \mu_{[UC]_{UN}} - \mu_{\langle UC \rangle}$ der partiellen molaren freien Lösungsenthalpie des Uranmonokarbides entspricht^[20), S. 308].

Demnach ist die freie Enthalpie für die Bildung von Urandikarbid durch Reaktion der UC_xN_{1-x} -Phase mit Kohlenstoff

$$\Delta G_{\langle UC_2 \rangle} = -4700 + 2,3 T - RT \ln x_{[UC]_{UN}}, \quad (9)$$

[cal/Mol].

Im Gleichgewicht ist $\Delta G_{\langle UC_2 \rangle} = 0$, also

$$x_{[UC]_{UN}} = \exp \{1,2 - (2367/T)\}. \quad (10)$$

Stellt man die letzte Gleichung grafisch dar, so ergibt sich Fig. 2. Die Kurve gibt den

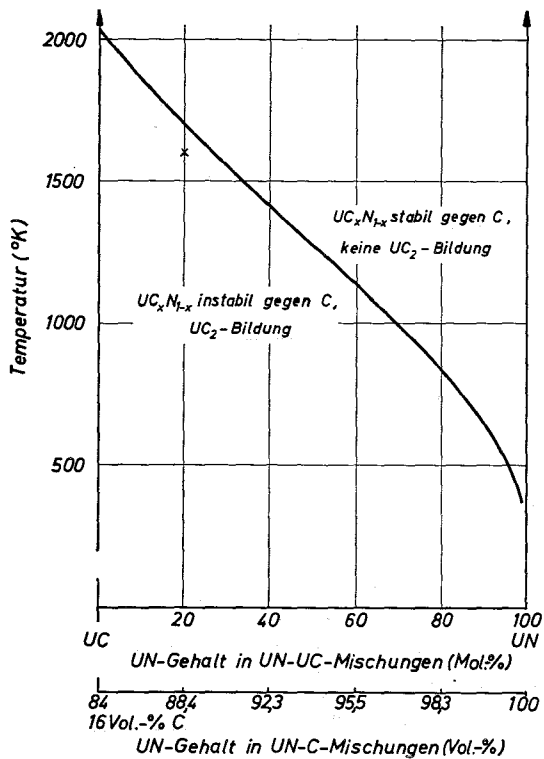


Fig. 2. Temperatur-Konzentrations-Abhängigkeit der Stabilität der UC_xN_{1-x} -Phase gegen Kohlenstoff unter Gleichgewichtsdruck.

× Messpunkt für die doppelt gesättigte Kante ³⁴).

Stability of UC_xN_{1-x} phase in contact with carbon under equilibrium pressure. × experimental result ³⁴).

Konzentrationsverlauf mit der Temperatur für die an Urandikarbid und Kohlenstoff doppelt gesättigte UC_xN_{1-x} -Phase wieder. Sie grenzt damit den Stabilitätsbereich der Karbonitridphase gegen Kohlenstoff im Hinblick auf UC_2 -Bildung ab. Die Kurve beginnt an der peritektischen Geraden $\langle UC \rangle + \langle C \rangle \rightarrow \langle UC_2 \rangle$ (2023 °K) des binären Randsystems Uran-Kohlenstoff.

Verlässt man den Temperatur-Konzentrations-Schnitt mit der doppelt gesättigten Kante, z.B. bei 1700 °C, in Richtung höherer C-Gehalte, so kann man in 3 Bereiche geraten: die Zweiphasengebiete Urankarbonitrid neben Urandikarbid und Urankarbonitrid neben Kohlenstoff sowie das Dreiphasengebiet Urankarbonitrid, Urandikarbid, Kohlenstoff. So wurden beispielsweise UN-C-Mischungen (50 und 80 Vol % UN)

Tabelle 2

Röntgenografische Analyse von UN-C-Proben
(17 Mol % UN; 1700 °C; 1 Std.)

X-ray analysis of UN-C-specimens.

Reflektierende Gitterebene (hkl)	Netzebenenabstand (Å)	Phase
002	3,348	C
100	2,128	C
111	2,838	$UC_{1-x}N_x$
200	2,456	$UC_{1-x}N_x$
220	1,734	$UC_{1-x}N_x$
311	1,479	$UC_{1-x}N_x$
222	1,416	$UC_{1-x}N_x$

druckgesintert (0,42 Mp/cm²; ≈ 1700 °C). Bei beiden Zusammensetzungen herrschte C-Überschuss. Der röntgenografische Befund ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Im Gefügebild liegt Kohlenstoff neben Urankarbonitrid vor (Fig. 3). Urandikarbid wurde nicht gefunden.

3. Drucksinterverdichtung

Versuche, durch Kaltpressen und Sintern hochdichte Urankarbonitridformkörper herzustellen, scheiterten an der mangelnden Formstabilität der Presslinge. Es wurden daher Drucksinterversuche durchgeführt. Um die Ver-

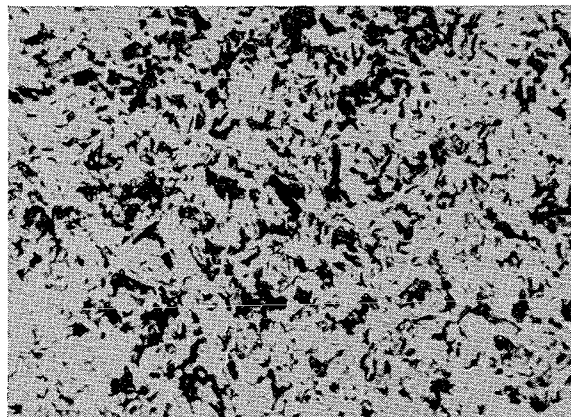
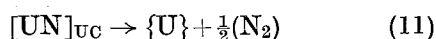


Fig. 3. Gefügebild eines UN-C-Drucksinterlings (80 Vol % UN + 20 Vol % C; 1700 °C; 4 Std.; 0,42 Mp/cm²); ungeätzt, 280 fach; weiße Phase = UC_xN_{1-x} ; dunkle Phase = C.

Microstructure of hot-pressed UN-C-specimen.

suchsbedingungen festzulegen, ist die Frage zu beantworten, bei welchen Temperaturen und Stickstoffpartialdrucken sich eine Urankarbonitridphase gegebener Zusammensetzung unter Stickstoffabgabe oder -aufnahme umsetzt.

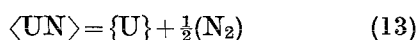
Zur Frage der Stickstoffabgabe ist nach einem Literaturansatz³⁾ folgende thermochemische Abschätzung möglich: Die Änderung der freien Enthalpie für die Reaktion



ist

$$\Delta G_{\{\text{U}\} + \frac{1}{2}(\text{N}_2)} = \mu_{\{\text{U}\}} + \mu_{\frac{1}{2}(\text{N}_2)} - \mu_{[\text{UN}]_{\text{UC}}}. \quad (12)$$

Für die Reaktion



gilt

$$\Delta G_{\langle \text{UN} \rangle}^* = \mu_{\langle \text{UN} \rangle} - \mu_{\{\text{U}\}} - \mu_{\frac{1}{2}\text{N}_2}. \quad (14)$$

Durch Addition der Gl. (12) und (14) ergibt sich

$$\Delta G_{\{\text{U}\} + \frac{1}{2}(\text{N}_2)} + \Delta G_{\langle \text{UN} \rangle}^* = -\mu_{[\text{UN}]_{\text{UC}}} + \mu_{\langle \text{UN} \rangle}. \quad (15)$$

Die rechte Seite der Gleichung lässt sich auch so schreiben:

$$\mu_{\langle \text{UN} \rangle} - \mu_{[\text{UN}]_{\text{UC}}} = -\Delta G_{[\text{UN}]_{\text{UC}}}. \quad (16)$$

Wendet man für UN-UC-Mischkristalle wieder die Gleichungen für ideale Lösungen an, so ist:

$$\Delta G_{[\text{UN}]_{\text{UC}}} = +RT \ln x_{[\text{UN}]_{\text{UC}}}. \quad (17)$$

Mit den Gl. (15), (16) und (17) und der Temperaturfunktion der freien Bildungsenthalpie von Uranmononitrid¹⁶⁾

$$\Delta G_{\langle \text{UN} \rangle}^* = -71200 + 21,5 T \quad [\text{cal/Mol}], \quad (18)$$

erhält man

$$\Delta G_{\{\text{U}\} + \frac{1}{2}(\text{N}_2)} = 71200 - 21,5 T - RT \ln x_{[\text{UN}]_{\text{UC}}} \quad [\text{cal/Mol}]. \quad (19)$$

Da bei dieser Reaktion eine gasförmige Komponente beteiligt ist, ist die Druckabhängigkeit merklich. Für diese gilt allgemein^{[17], S. 185]:}

$$\Delta G_{p_2} = \Delta G_{p_1} + RT \sum n_i \ln (p_2/p_1). \quad (20)$$

Im vorliegenden Fall sind der Stickstoffpartialdruck der UN-Komponente und der Gesamtdruck praktisch identisch. Es ist daher $\sum n_i = \frac{1}{2}$. Setzt man in Gl. (20)

$$\Delta G_{p_1} = \Delta G_{\{\text{U}\} + \frac{1}{2}(\text{N}_2)} \quad (21)$$

so ergibt sich mit Gl. (19) (p in atm):

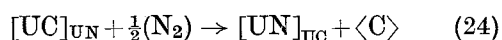
$$\Delta G_{\{\text{U}\} + \frac{1}{2}(\text{N}_2)}(p, T) = 71200 - 21,5 T + 2,285 T \log (p/x_{[\text{UN}]_{\text{UC}}}). \quad (22)$$

Im Gleichgewichtszustand ($\Delta G = 0$) gilt

$$p = \exp (21,7 - 71749/T + 2 \ln x_{[\text{UN}]_{\text{UC}}}). \quad (23)$$

Mit der letzten Gleichung lässt sich die Druck-Temperatur-Kombination berechnen, bei der eine Phase gegebener Zusammensetzung nicht zerfällt.

In analoger Weise lässt sich die Antwort zur Frage der Stickstoffaufnahme thermochemisch abschätzen. Für die Reaktionsgleichung



erhält man die Gleichgewichtsbeziehung³⁾:

$$p = \exp (20,3 - 46512/T + 2 \ln \{x_{[\text{UN}]_{\text{UC}}}/(1 - x_{[\text{UN}]_{\text{UC}}})\}). \quad (25)$$

Mit ihr lassen sich isotherme Druck-Konzentrations-Bereiche berechnen, für die das Urankarbonitrid nicht mit Stickstoff reagiert.

In Fig. 4 sind für drei Temperaturen die Stabilitätsbereiche der $\text{UC}_x\text{N}_{1-x}$ -Phase angegeben. Die unteren Begrenzungen wurden mit Gl. (23), die oberen mit Gl. (25) errechnet. Es wurde dabei vorausgesetzt, dass die Temperaturfunktion der Standardreaktion, wie sie in Gl. (21) eingeht, auch bei den kongruenten Schmelzpunkten von Urankarbonitrid [2375 °C, ²³⁾] und Uranmononitrid [2885 °C, ²³⁾] gültig ist. Diese Annahme ist insofern berechtigt, als gemessene Zersetzungsdrucke²⁴⁻²⁶⁾ für reines Uranmononitrid bei den der Berechnung zugrunde gelegten Temperaturen (1700 °C, 2375 °C, 2885 °C) annähernd mit den errechneten Werten übereinstimmen (siehe Messpunkte über UN in

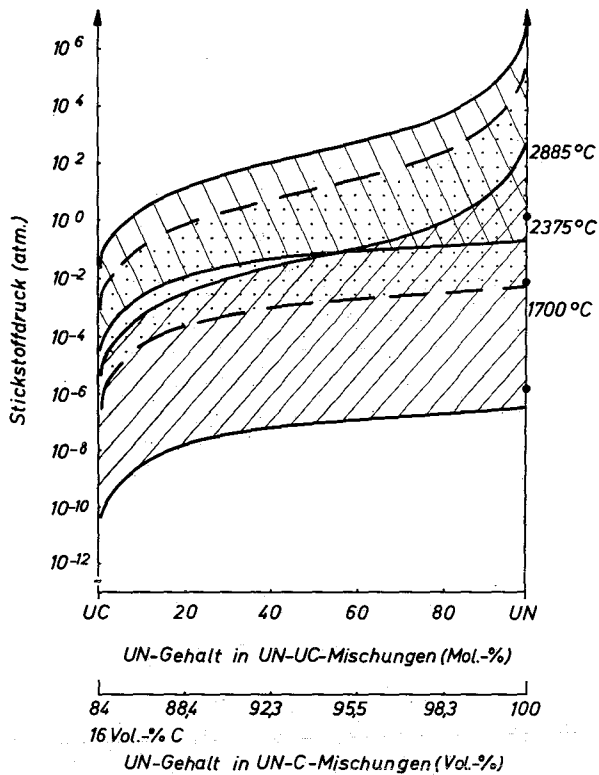


Fig. 4. Berechnete Druck-Konzentrations-Abhängigkeit der Stabilität von Urankarbonitrid bei verschiedenen Temperaturen [● = Literatur-Messpunkte²⁴⁻²⁶].

Stability of uraniumcarbonitride at various temperatures, derived from thermodynamic expressions [● experimental results²⁴⁻²⁶].

Fig. 4). In Fig. 4 bedeutet dabei die Unterschreitung der unteren Bereichsgrenze Zerfall der UC_xN_{1-x} -Phase unter Stickstoffabgabe. Bei Überschreitung der oberen Bereichsgrenze reagiert die Karbonitridphase mit Stickstoff zu einer UC_xN_{1-x} -Phase mit höherem Stickstoffgehalt unter Ausscheidung von Kohlenstoff.

Nach diesen Abschätzungen genügte für die geplanten Drucksinterversuche der Hochvakuumbereich, um Zersetzungen zu unterdrücken. Es wurden Mischungen über den gesamten UN-C-Konzentrationsbereich im Taumelmischer hergestellt und druckgesintert (1700 °C; Vakuum 10^{-3} bis 10^{-4} Torr; 0,42 Mp/cm²). Die Pulvercharakteristik für Uranmononitrid war mit derjenigen identisch, die früher

angegeben worden ist [1], Fig. 2, Kurve 2].

Für Kohlenstoff ist die Häufigkeitsverteilung der Partikeldurchmesser in Fig. 5 dargestellt.

Das Ergebnis der Drucksinterversuche ist in Fig. 6 grafisch aufgetragen. Die Konzentrationsfunktion der Drucksinterlingsdichte zeigt danach einen stufenähnlichen Verlauf. Die "Treppe" fällt nicht zusammen mit der Sättigungsgrenze der Gleichgewichtsphase des Urankarbonitrides.

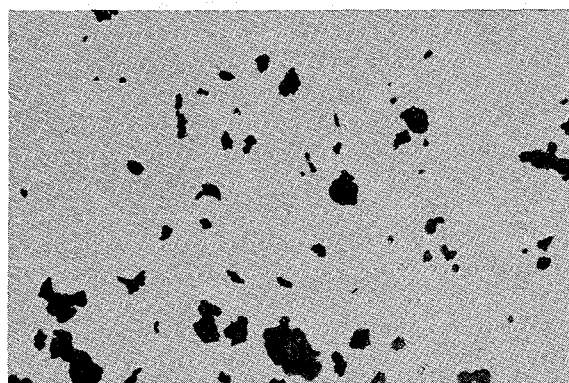
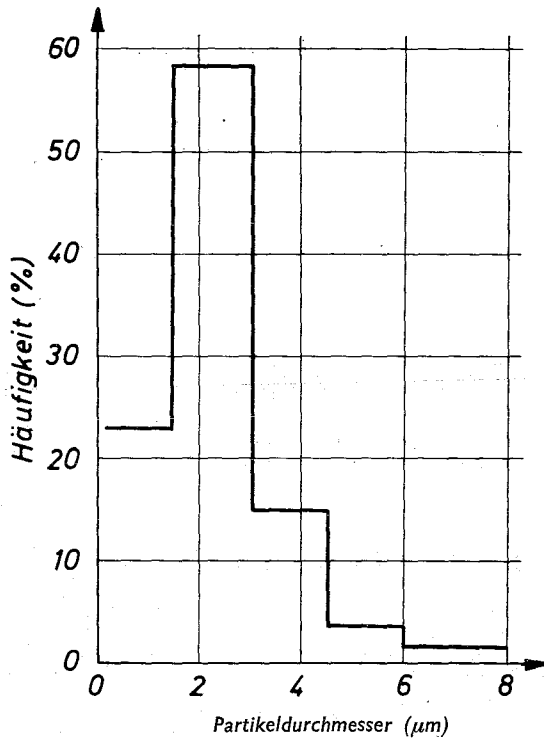


Fig. 5. Häufigkeitsverteilung und Partikelgestalt ($\times 600$) des C-Pulvers.

Particle characteristics of the carbon powder.

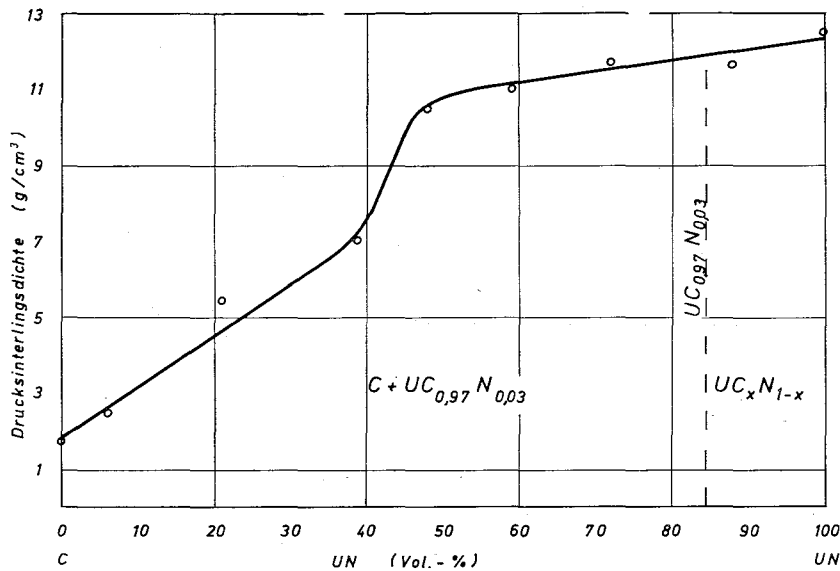
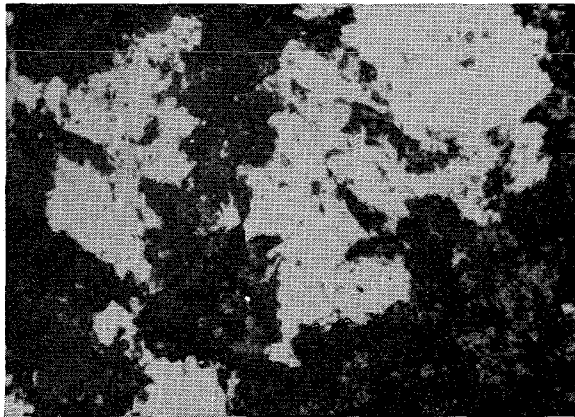
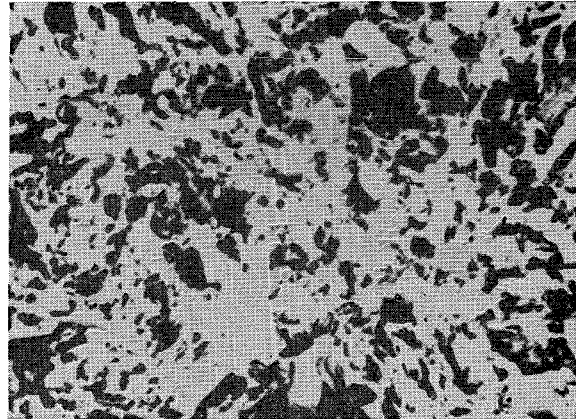


Fig. 6. Konzentrationsfunktion der Drucksinterlingsdichte von UN-C-Formkörpern.
Density of hot pressed UN-C pellets as a function of UN concentration.



a. 50 Vol % UN + 20 Vol % C; ungeätzt; $\times 500$.



b. 80 Vol % UN + 50 Vol % C; ungeätzt; $\times 500$.

Fig. 7. Matrixwechsel in UC_xN_{1-x} -C-Formkörpern.
Matrix change in UC_xN_{1-x} pellets.

Sie findet vielmehr ihre Erklärung im Übergang von der Kohlenstoff- zur Urankarbonitridmatrix mit steigendem UN-Gehalt. Ähnliche Kurven wurden bei Cermets beobachtet²⁷⁾. Gefügebilder mit C- und UC_xN_{1-x} -Matrix sind in Fig. 7 gezeigt.

Will man die erreichten Formkörperdichten ($\approx 90\%$ TD) steigern, so müsste man zu höheren Sintertemperaturen übergehen. In diesem Zusammenhang wäre die Kenntnis der

Solidus- und Liquiduslinie des UN-UC-Systems wünschenswert. Ihre Abschätzung soll im letzten Abschnitt dieser Arbeit versucht werden.

4. Abschätzung der Liquidus- und Soliduslinie im System Uranmononitrid-Urannitrid

Aufgrund der Gitterparametermessungen (Fig. 1) war bereits festgestellt worden, dass Uranmononitrid und -nitrid eine lückenlose

Mischkristallreihe bilden, die als ideale Lösung behandelt werden kann. Man geht aus von den Koexistenzbedingungen für das thermische Gleichgewicht und erhält durch Umformung der Bedingungsgleichungen [20], S. 197, 338, 555; 17), S. 194, 203, 294] für binäre isomorphe Systeme die Beziehungen.

$$x'_{UN} = \exp k_{UN}$$

$$(\exp k_{UC} - 1) / (\exp k_{UC} - \exp k_{UN}), \quad (26)$$

$$x''_{UN} = (\exp k_{UC} - 1) / (\exp k_{UC} - \exp k_{UN}), \quad (27)$$

mit

$$k_{UN} = (\Delta H_{UN}/R) \{ (1/T_{sUN}) - (1/T) \}$$

$$k_{UC} = (\Delta H_{UC}/R) \{ (1/T_{sUC}) - (1/T) \},$$

x' = Molenbruch an der Liquiduskurve;

x'' = Molenbruch an der Soliduskurve;

ΔH = Schmelzwärme unter konstantem Druck bei vernachlässigbarer Temperaturabhängigkeit in kcal/Mol;

T_s = Schmelzpunkt in °K;

R = Universelle Gaskonstante = 0.002 kcal/Grad·Mol.

Die Gl. (26) und (27) wurden abgeleitet unter der Voraussetzung, dass die Änderung der Partialdrucke mit der Konzentration vernachlässigbar klein ist ($dp \approx 0$). Bei metallischen Zweistoffsystemen z.B. ist diese Voraussetzung im allgemeinen gut erfüllt. Für das vorliegende System dagegen gilt sie nicht mehr ohne weiteres über den ganzen Konzentrationsbereich. Uranmononitrid schmilzt (2885 °C) kongruent nur unter Stickstoffdruck einer Größenordnung (10° atm.)^{18,19, 24, 25}), während Uranmonokarbid am Schmelzpunkt (2375 °C) bei diesen N_2 -Drucken bereits Stickstoff aufnimmt. Die berechneten Stabilitätsbereiche bei den Schmelztemperaturen überlappen sich nach Fig. 4 jedoch soweit, dass in erster Näherung mit konstantem Druck (≈ 1 atm.) über den gesamten Konzentrationsbereich gerechnet werden soll. Streng genommen wäre die Druckunabhängigkeit der Phasenzusammensetzung zwischen diesen Schmelzpunkten der reinen Komponenten nach Fig. 4 am grössten bei einem Stickstoffdruck zwischen 10^{-1} und 10^{-2} atm. Sie würde sich dabei über einen Konzentrationsbereich von 10 bis 15 Mol %

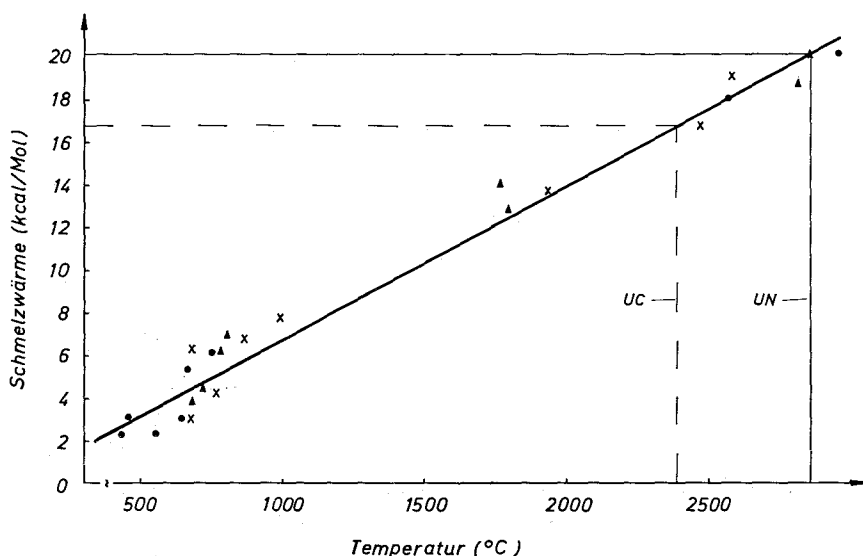


Fig. 8. Beziehung zwischen Schmelzpunkt und Schmelzwärme von Materialien mit NaCl-Typ-Gitter^{26, 29, 30}.

Correlation between melting point and heat of fusion for materials with NaCl-type structure^{26, 29, 30}.

- = < 40 % Ionenbindungsanteil.
- ▲ = 40-60 % Ionenbindungsanteil.
- × = > 60 % Ionenbindungsanteil.

Tabelle 3

 Bindungszustand, Schmelzwärme, Schmelzpunkt und Schmelzentropie von Stoffen mit NaCl-Gitter ^{26, 29-33})

 Lattice bonding, heat of fusion, melting point and entropy of fusion for materials with NaCl-type structure ^{26, 29-33}).

Material	Kovalente Bindung (%)	Ionenbindung (%)	Schmelzwärme (kcal/Mol)	Schmelzpunkt (°C)	Schmelzentropie (cal/Mol Grad)
AgJ		14	2,25 ± 0,5	558	2,7
UC		15		2375	
NaJ	53	24	5,3 ± 0,8	662	5,7
AgBr		26,5	2,2 ± 0,4	430	3,1
RbJ		27	3,0	640	3,3
UN		27		2885	
AgCl		28,5	3,1 ± 0,1	455	4,3
NaBr	40	38	6,1	747	6,0
TiN		39	20	2925	6,2
NaCl	32	41	6,9 ± 0,4	801	6,4
RbBr		41,5	3,7	680	3,9
Fe _{0,95} O		42	7,4 ± 0,2	1371	4,5
MnO		43	13 ± 1,5	1785	6,3
KCl		43,5	6,1 ± 0,3	772	5,8
RbCl		44,5	4,4	715	4,4
TiO		51,5	14 ± 2	1760	6,9
MgO	29	54,5	18,5	2800	6,0
CaO	20	60,5	19	2570	6,7
SrO	18	62	16,7 ± 2	2430	6,2
BaO	16	63	13,8 ± 2	1923	6,3
NaF	5	80	7,8 ± 0,2	992	6,2
LiF		84,5	6,3 ± 0,3	680	6,6
KF		86,5	6,75 ± 0,3	857	6,0
RbF		87,5	4,2	775	4,0
CsF		88,5	3,0 ± 0,8	683	3,1

bis 100 Mol % UN erstrecken. In der Literatur wurde diese Grenze (≈ 20 Mol % UN) im Zusammenhang mit Unregelmässigkeiten bei Gitterparametermessungen und Phasendarstellungen erwähnt ^{7, 34}).

Zur Anwendung der Gl. (26) und (27) muss man ausserdem die Schmelzwärme dieser Verbindungen kennen. Gemessene Daten liegen nicht vor. Auch bei anderen Karbiden und Nitriden sind solche Daten nur sehr selten verfügbar. Es soll hier deshalb eine näherungsweise Bestimmung versucht werden.

In Analogie zu der Regel von Richards ^{17, 28, 29}) für Metalle gilt, dass die Schmelzentropien für Stoffe mit gleichem Gittertyp ähnlich sind ^{21, 29}). Uranmononitrid und -monokarbid haben beide ein Kristallgitter des kubisch-flächenzentrierten

NaCl-Typs. Inwieweit die Schmelzentropien dieses Gittertyps konstant sind, d.h. inwieweit die Beziehung gilt

$$T_s = \text{const. } \Delta H_s, \quad (28)$$

(T_s = Schmelzpunkt; ΔH_s = Schmelzwärme) soll nachfolgend geprüft werden. In Fig. 8 sind die Schmelzwärmen mehrerer Stoffe mit NaCl-Gitter in Abhängigkeit vom Schmelzpunkt aufgetragen ^{26, 29, 30}). Die Stoffe selbst sind in Tabelle 3 genannt. Ihre Schmelzentropien sind voneinander nicht sehr verschieden. Unterschiedliche Anteile der verschiedenen Bindungsarten im Gitter verursachen keine systematischen Abweichungen. Die Abschätzung der Ionenbindungsanteile ist bei diesen Verbindungen vom AB-Typ rechnerisch über die

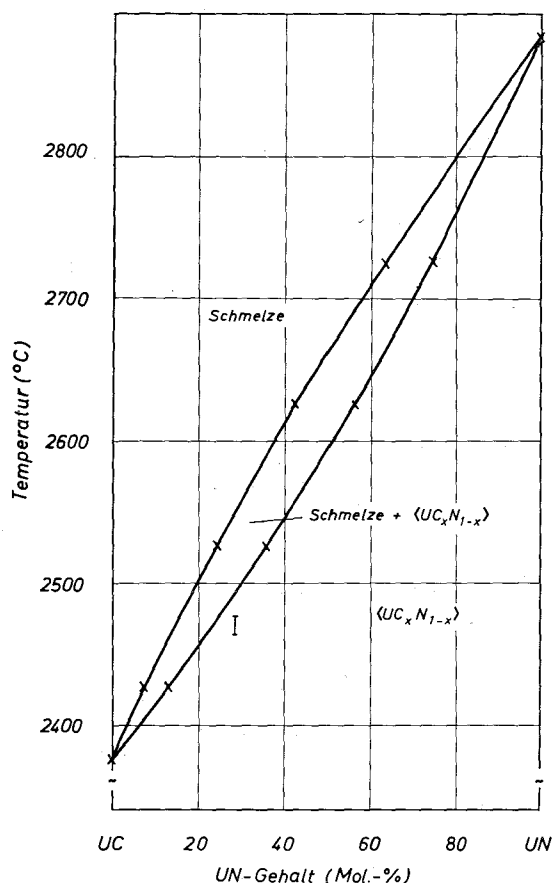


Fig. 9. Pseudobinäres Zustandsdiagramm des UN-UC-Systems im Schmelzbereich (N_2 -Druckbereich = 0,1–1 atm; I=experimenteller Erstarrungspunkt).

Pseudobinary phase diagram for the UN-UC-system in the melting-range.

Elektronegativitäten ihrer Elemente möglich^{22, 31, 32, 33}). Solche Abschätzungen sind nicht sehr genau, wie die Summe von Ionen- und kovalenter Bindung bei einigen Substanzen zeigt (Tab. 3). Bei relativer Betrachtung stellen die beiden Uranverbindungen aber keine offensichtliche Ausnahme dar. Diese Feststellung erlaubt die Abschätzung der Schmelzwärmen (UN = 20,0 kcal/Mol; UC = 16,7 kcal/Mol) mit Hilfe der Schmelzpunkte von Uranmonokarbid (2375 °C) und Uranmononitrid (2885 °C)²³ aus Fig. 8. Mit diesen Werten lassen sich nun nach den Gl. (26) und (27) die Liquidus- und die Soliduslinie berechnen. Ihr Verlauf ist in Fig. 9 grafisch dargestellt.

Ähnliche Abschätzungen im System Uran-dioxid-Plutoniumdioxid sind neuerdings experimentell glänzend bestätigt worden^{21, 23}). Allerdings waren die Näherungsbedingungen insbesondere hinsichtlich des Sauerstoffpartialdruckes in diesem Fall wesentlich günstiger. Dennoch lässt sich die Versuchsanordnung auch für das vorliegende System verwenden. Es wurde eine UC_xN_{1-x} -Probe (30 Mol % UN) in einer Wolframkapsel unter Stickstoffdruck ($\approx 0,1$ atm) erhitzt. Bei diesem Druck ist im Schmelzbereich nach Fig. 4 die Stabilität der UC_xN_{1-x} -Phase gewährleistet. Der Soliduspunkt der Probe wurde wie beim Schmelzkegelverfahren ermittelt. Er liegt etwas unterhalb der berechneten Kurve (Pyrometeranzeige 2485 °C). In Tabelle 4 ist das Ergebnis der röntgenografischen Analyse dieser Probe gezeigt. Sie ist einphasig und entspricht dem Urankarbonitrid. Die Mikrosondenanalyse ergab allerdings eine Wolfram-Verunreinigung (< 5 Gew. %) aus dem Tiegelmaterial. Wenn auch dieser Versuch noch nicht als experimentelle Bestätigung der berechneten Soliduslinie zu werten ist, so weist er doch darauf hin, dass der tatsächliche Verlauf voraussichtlich nicht grundsätzlich vom berechneten abweichen wird.

Tabelle 4

Röntgenografische Analyse einer aus dem Schmelzbereich abgeschreckten UC_xN_{1-x} -Probe

X-ray analysis of UC_xN_{1-x} -specimens, quenched from melting range.

Reflektierende Gitterebene (hkl)	Netzebenenabstand (Å)	Phase
111	2,810	UC_xN_{1-x}
200	2,437	UC_xN_{1-x}
220	1,730	UC_xN_{1-x}
311	1,484	UC_xN_{1-x}
222	1,413	UC_xN_{1-x}
400	1,228	UC_xN_{1-x}

Danksagung

Die Herren A. A. Bauer, E. Patrassi und F. Thümmeler haben wertvolle Ratschläge

erteilt. Herr K. Dalal und Herr C. Politis haben bei den Experimenten mitgewirkt. Die Verfasser bedanken sich für diese Unterstützung.

Literatur

- 1) F. Thümmeler, G. Ondracek und K. Dalal, *Z. Metallk.* **56** (1965) 535
- 2) H. Völker, *Kerntechnik* **6** (1964) 312
- 3) M. H. Rand, AERE-M-1360 (1964)
- 4) E. Rudy, *Z. Metallk.* **54** (1963) 213
- 5) J. Williams und R. A. J. Sambell, *J. Less Common Metals* **1** (1959) 217
- 6) R. S. Street und T. N. Waters, *J. Less Common Metals* **5** (1963) 295
- 7) A. E. Austin und A. F. Gerds, BMI-1272 (1958)
- 8) R. W. Dayton, S. J. Paprocki, W. H. Pfeifer, J. S. Odgen und G. W. Cunningham, BMI-1745/1748 (1965)
- 9) Y. V. Hamme und R. F. Stoops, NCSC-2663-14 (1963)
- 10) R. F. Stoops und Y. V. Hamme, NCSC-2663-9 (1962)
- 11) E. O. Speidel, *Reactor Materials* **8** (1965)
- 12) W. Chubb und D. L. Keller, IMD-Special Rep. Nr. 13 (AIME) (1964) 565
- 13) M. Katsura, S. Imoto und T. Sano, *Techn. Rep. Osaka University*, Nr. 605 (1964)
- 14) M. Katsura, S. Imoto und T. Sano, *J. Nucl. Sci. Techn.* **1** (1964) 22
- 15) M. Katsura und T. Sano, *J. Nucl. Sci. Techn.* **3** (1966)
- 16) M. H. Rand und O. Kubaschewski, *The thermochemical properties of uranium compounds* (Oliver and Boyd, Edinburgh, 1963)
- 17) G. Kortüm, *Einführung in die chemische Thermodynamik* (Verlag Chemie GmbH., 1960)
- 18) J. Bugl und A. A. Bauer, *J. Am. Ceram. Soc.* **47** (1964) und BMI-1692 (1964)
- 19) J. Bugl und A. A. Bauer, *Nucleonics* (1964) 64
- 20) R. Haase, *Thermodynamik der Mischphasen* (Springer, Berlin, 1956)
- 21) L. F. Epstein, *J. Nucl. Mat.* **22** (1967) 340
- 22) L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung* (Verlag Chemie, Weinheim, 1962)
- 23) E. Gebhardt, F. Thümmeler und D. Seghezzi, *Reaktorwerkstoffe 2* (Riederer-Verlag, Stuttgart, im Druck, 1968)
- 24) W. Olsen und R. Mufford, *J. Phys. Chem.* **167** (1963) 952
- 25) D. L. Keller, BMI-X-10061 (1963)
- 26) Y. S. Gerasimov, A. N. Krestovnikov und A. S. Shakkov, *Khimicheskaya termodinamika otsvednoi metallurgii 3* (IPST Jerusalem, 1965) 126
- 27) E. Gebhardt und G. Ondracek, *J. Nucl. Mat.* **13** (1964) 210
- 28) C. Gerthsen, *Physik* (Springer, Berlin, 1963) p. 511
- 29) O. Kubaschewski und E. L. Evans, *Metallurgische Thermochemie* (VEB-Verlag Technik, Berlin, 1959)
- 30) P. Ramdohr und H. Strunz, *Lehrbuch der Mineralogie* (Ferd. Enke-Verlag, Stuttgart, 1967)
- 31) F. A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry* (Interscience, 1962)
- 32) C. A. Coulson, *Valence* (Clarendon Press, Oxford, 1959)
- 33) E. Cartwell und G. W. A. Fowles, *Valency and Molecular Structure* (Butterworths, London, 1956)
- 34) A. Naoumidis, Jül-472-RW (März 1967)
- 35) P. Magnier, J. Trouvé und A. Accary, in *Carbides in Nuclear Energy 1* (McMillan, London, 1964) p. 95
- 36) F. Anselin, G. Dear, R. Lorenzelli und R. Pascard, *ibid.*, p. 113