

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

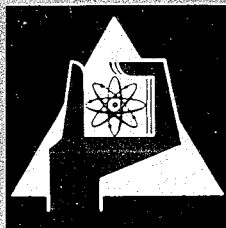
Januar 1968

KFK 721

Institut für Material- und Festkörperforschung

Zur Mischkristallbildung in den quasibinären Systemen von UN
und den Mononitriden der IV A-Gruppe TiN, ZrN und HfN

H. Holleck, E. Smailos, F. Thümmeler



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Januar 1968

KFK 721

Institut für Material- und Festkörperforschung

Zur Mischkristallbildung in den quasibinären Systemen
von UN und den Mononitriden der IV A-Gruppe
TiN, ZrN und HfN

H. Holleck, E. Smailos und F. Thümmeler

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Urannitrid wird als möglicher Kernbrennstoff in den letzten Jahren stärker in Betracht gezogen. Die gute Wärmeleitfähigkeit, die hohe Urandichte und eine in mancher Hinsicht gute Korrosionsbeständigkeit zeichnen UN besonders aus, während als nachteilig die geringe thermische Stabilität empfunden wird. Beim UN fehlen in stärkerem Maße als beim UO_2 und UC noch verschiedene grundlegende Untersuchungen, z.B. über die Wechselwirkung mit anderen Phasen. Während z.B. die Systeme des Uranmonokarbid mit Übergangsmetallen und den entsprechenden Karbiden weitgehend untersucht sind, ist bei den Nitriden, teils auch wegen der größeren experimentellen Schwierigkeiten, kaum etwas bekannt. Informationen über die quasibinären Systeme: UN-Übergangsmetallmononitrid konnten wir in der Literatur bis auf Angaben, daß in UN eine Löslichkeit von etwa 10 Gew.% ZrN auftreten soll und das im System UN-TiN bei etwa 10 Gew.% TiN ein Eutektikum liegt, [1] nicht finden. Ziel unserer Untersuchungen ist es, Kenntnisse über die Konstitution verschiedener urannitridhaltiger Systeme zu erhalten, wobei Spaltprodukt-Nitride (hier ZrN) besondere Berücksichtigung finden.

Titannitrid (TiN, $a = 4,22$ bis $a = 4,24$ Å [2], Zirkonnitrid (ZrN, $a = 4,57560$ Å) [3] und Hafniumnitrid (HfN, $a = 4,524$ bis $4,515$ Å) [4] kristallisieren ebenso wie Urannitrid (UN, $a = 4,889$ Å) [5] kubisch flächenzentriert (NaCl-Typ). Im Gegensatz zu UN werden diese Nitride auch bei tiefen Temperaturen unterstöchiometrisch, d.h. mit Stickstoffdefekt beobachtet. Bei UN soll sich der homogene Bereich oberhalb $1300^\circ C$, sowohl nach der uranreichen als auch nach der stickstoffreichen Seite ausdehnen [6].

Diese Stickstoff- bzw. Urandefektgitter konnten jedoch bisher nicht abgeschreckt werden. Über Untersuchungen im quasibinären System UN-ZrN-CeN berichteten wir neulich im Rahmen einer

Arbeit über die Lösung von Spaltprodukten im Brennstoff [7]. Bei diesen Untersuchungen konnte kein homogener Übergang im System UN-ZrN auf der UN-reichen Seite erreicht werden. Eine vollkommene Mischbarkeit wurde dort allerdings wahrscheinlich gemacht und bei geringem Cer-Zusatz auch erreicht.

In dieser Arbeit wird über weitere Untersuchungen in quasi-binären Mononitrid-Systemen berichtet.

Experimentelles

Als Ausgangsmaterialien dienten die pulverförmigen Mononitride. UN wurde hergestellt durch Nitrieren von Uranspänen zu U_2N_3 bei $850^\circ C$ und Zersetzen zu UN bei $1150^\circ C$ im Hochvakuum (O_2 -Gehalt ~ 300 ppm, $a = 4,889 \text{ \AA}$). ZrN (87,6 % Zr, 12,3 % N, $a = 4,580 \text{ \AA}$) und TiN (77,6 % Ti, 21,2 % N, $a = 4,242 \text{ \AA}$) wurde von der Firma W.C. Stark, Goslar bezogen. HfN wurde hergestellt durch Nitrieren von Hafniumpulver (Hf + Zr : 99,5 %) bei $1600^\circ C$ ($a = 4,527 \text{ \AA}$).

Die auf mechanische Weise gut durchmischten Ansätze wurden mit 14 t/cm^2 kalt gepreßt (erreichte Dichte ~ 70 %) und bei verschiedenen Bedingungen unter Stickstoff (99,99 %) geglüht. Beim Ausschalten des Ofens wurde gleichzeitig der Stickstoff abgepumpt, um die Bildung von höheren Urannitriden zu verhindern. Abbildung 1 zeigt den Stickstoffpartialdruck und die Temperatur in Abhängigkeit von der Abkühlzeit. Unter Zugrundelegung eines p, T-Zustandsdiagrammes des Systems U-N erkennt man, daß die Proben sich immer im Existenzbereich von UN befinden, wobei eine etwaige Unter- bzw. Überstöchiometrie offen bleibt.

Von den Proben wurden Pulveraufnahmen mit CuK_{α} -Strahlung gemacht. Die Gitterkonstanten wurden durch Extrapolation nach der Methode von Nelson und Riley [8] bestimmt.

Tabelle 1 zeigt die Glühbehandlung der untersuchten Probenreihen.

Tabelle I

Probenlage und Glühbedingungen

System	Probenlage Mol % (TiN, ZrN, HfN)	Glühdauer, Temperatur u. Stickstoffdruck
UN-TiN	0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 100 25, 50, 75	I. 90 Std. 1700°C 450 Torr N ₂ II. 13 Std. 2000°C 450 Torr N ₂ III. 16 Std. 2000°C 450 Torr N ₂ ^{+))} IV. 2 Std. 2400°C 450 Torr N ₂
UN-ZrN	0, 4, 10, 14, 20, 26, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100	I. 90 Std. 1700°C 450 Torr N ₂ II. 13 Std. 2000°C 450 Torr N ₂ III. 90 Std. 1700°C 450 Torr N ₂ + 68 Std. 2000°C 450 Torr N ₂ IV. 72 Std. 2000°C 450 Torr N ₂ ^{+))}
UN-HfN	0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100	I. 90 Std. 1700°C 450 Torr N ₂ II. 13 Std. 2000°C 450 Torr N ₂ III. 90 Std. 1700°C 450 Torr N ₂ + 68 Std. 2000°C IV. 16 Std. 2000°C 450 Torr N ₂ ^{+))} V. 72 Std. 2000°C 450 Torr N ₂ ^{+))}

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

Ergebnisse

Bezüglich der Gleichgewichtseinstellung haben wir zwei Fälle unterschieden:

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

Im ersten Fall war es für die Systeme UN-ZrN und UN-HfN auch bei 68-stündiger Glühung bei 2000°C nicht möglich, ein volles Gleichgewicht zu erreichen, während im zweiten Fall 16 Stunden genügten, um vollkommen scharfe Röntgeninterferenzen der Mischphasen zu erhalten.

Proben, welche noch nicht im Gleichgewicht waren (z.B. nach der Glühung bei 1700°C) zeigten unscharfe bis diffuse Reflexe. Die Parameter stimmten auf der ZrN- bzw. HfN-reichen Seite weitgehend mit den Werten des Gleichgewichts überein, lagen aber auf der UN-reichen Seite durchwegs zu hoch. Im System UN-ZrN wurden, wie schon beschrieben [7], in 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 neu gebildetem UN erreichten Gleichgewichte ergaben das Bestehen vollkommener Mischkristallreihen in den quasibinären Systemen UN-ZrN und UN-HfN (Abb. 3). Die Gitterparameterverläufe folgen praktisch der Vegard'schen Geraden. Im System UN-TiN liegt dagegen eine temperaturabhängige, begrenzte Löslichkeit vor. Die Gitterparameter der Grenzmischphase (U, Ti)N ergaben

sich bei 1700°C zu $4,881 \text{ \AA}$, bei 2000°C zu $4,870 \text{ \AA}$ und bei 2400°C zu $4,858 \text{ \AA}$ entsprechend einer Löslichkeit von rund 1 bzw. 3 bzw. 5 Mol % TiN in UN (Abb. 2). Umgekehrt löst TiN höchstens Spuren an UN. Es wurde bei 2000°C ein Parameteranstieg von $4,242 \text{ \AA}$ auf $4,244 \text{ \AA}$ beobachtet.

Diskussion

Die Systeme von UN mit den Nitriden der IV A Übergangsmetalle, Ti, Zr, Hf verhalten sich ganz ähnlich den analogen Systemen mit UC: Geringe Löslichkeit für TiN (TiC) und vollkommene Mischbarkeit mit ZrN (ZrC) und HfN (HfC) (Karbidsysteme vgl. [9]). Die kritischen Entmischungstemperaturen konnten noch nicht ermittelt werden. Mischphasen mit 50 Mol % ZrN bzw. HfN, welche 48 Stunden bei 1050°C gegläht wurden, zeigten keine Entmischungerscheinungen. Bezüglich der beschleunigten Gleichgewichtseinstellung über U_2N_3 -Bildung bieten sich zwei Erklärungen an:

1. Diffusionshindernde UO_2 -Häute werden während der intermediären U_2N_3 -Bildung zerstört, wobei die Volumenänderungen während der Reaktion die Ursache sein können. Es ist bekannt, daß Sintervorgänge beim UN durch solche Schichten stark behindert werden [10].
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.

Literatur

- [1] N. Endebrock, E. Forster, D. Keller: BMI-1690 (1964).
- [2] M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York (1958).
-
- [3] M. Straumanis, C. Faunee, W. James: J. of Inorg. Chem. 5 (1966) 2027.
- [4] E. Rudy, F. Benesovsky: Mh. Chem. 92, 415 (1961).
- [5] vgl. z.B. Dell, M. Allbutt: AERE-R 4253 (1963).
- [6] R. Benz, M. G. Bowman: J. Am. Chem. Soc. 88, 2 (1966) 264.
- [7] H. Holleck, W. Wagner: IAEA Symp. Therm. of Nucl. Mat., Vienna (1967) SM 98/13 Symp., sowie KFK-643 (1967).
- [8] Nelson, D. Riley: Proc. Phys. Soc. 57, 160 (1945).
- [9] vgl. R. Kieffer, F. Benesovsky: Hartstoffe, Springer-Verlag Wien 1963.
- [10] L. E. Russell: Powder Met. 10 Nr. 20 (1967) 239.

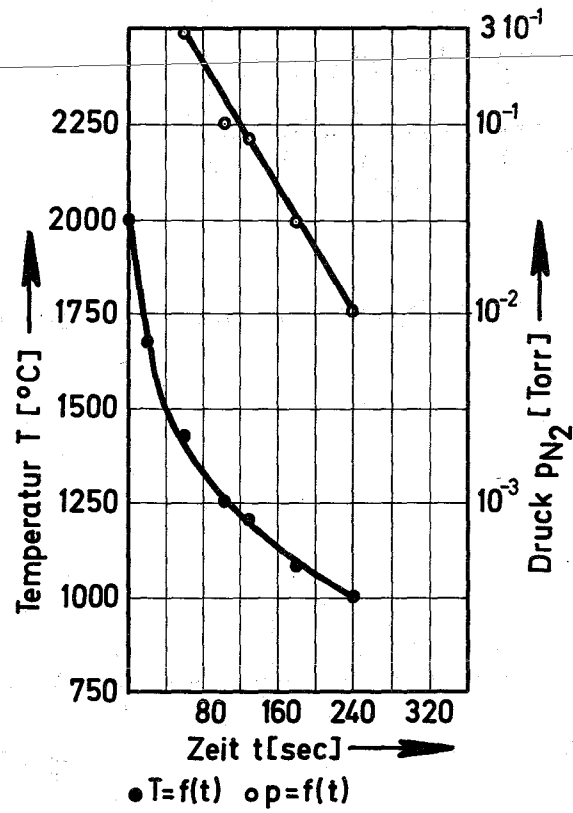


Abb. 1: Temperatur- und Druckverlauf bei Abkühlung von 2000°C

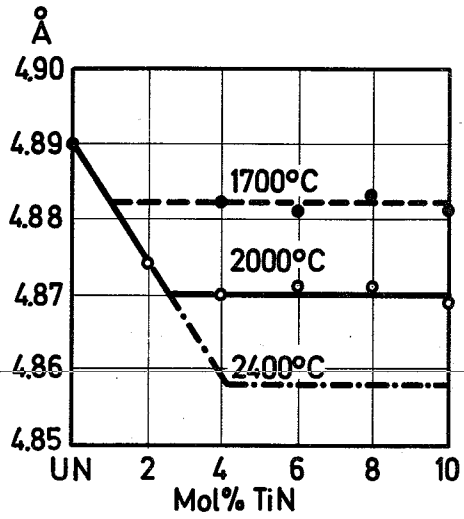


Abb. 2: Gitterparameterverlauf im System UN-TiN

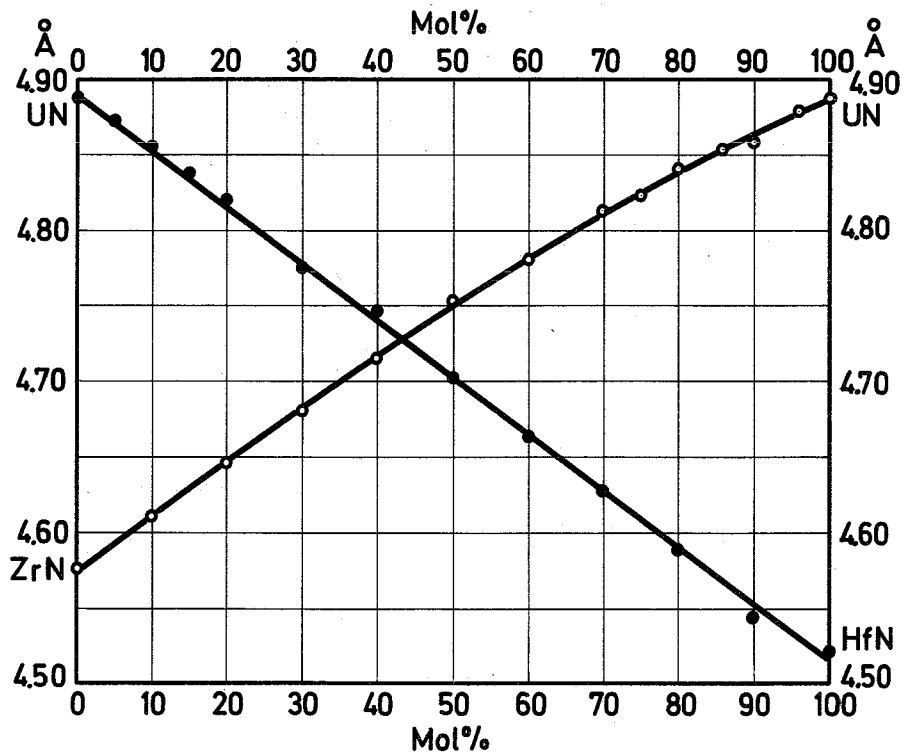


Abb. 3: Gitterparameterverlauf in den Systemen UN-ZrN und UN-HfN