

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

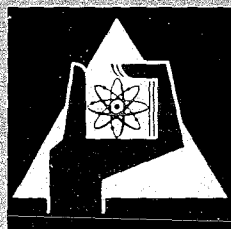
Juli 1967

KFK 642

Institut für Material- und Festkörperforschung

Untersuchungen über die Bildung von nichtmetallstabilisierten
zirkonreichen Übergangsmetallphasen

H. Holleck, F. Thümmeler



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE



UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE BILDUNG VON NICHTMETALLSTABILISIERTEN ZIRKONREICHEN ÜBERGANGSMETALLPHASEN

H. HOLLECK und F. THÜMMER

Institut für Material- und Festkörperforschung des Kernforschungszentrums, Karlsruhe, Germany

Eingegangen am 25. März 1967

Bei Untersuchungen in Systemen von Zirkonium mit anderen Übergangsmetallen wurden bei Anwesenheit der Nichtmetallatome: C, N, O folgende metalloide-stabilisierte Phasen gefunden:

Komplexoxide: $Zr_4Co_2O_x$, $Zr_4Re_2O_x$.
Komplexnitride: $Zr_{3.5}V_{2.5}N_x$, $Zr_4Co_2N_x$, $Zr_4Ni_2N_x$,
 $Zr_4Ru_2N_x$, $Zr_4Rh_2N_x$, $Zr_4Re_2N_x$, $Zr_4Os_2N_x$,
 $Zr_4Ir_2N_x$, $Zr_4Pt_2N_x$. $0 < x < 1.5$.

Alle aufgeführten Verbindungen kristallisieren im teilweise aufgefüllten Ti_2Ni -Typ. Im Gegensatz zu Sauerstoff und Stickstoff zeigt Kohlenstoff eine sehr geringe Tendenz solche Phasen zu stabilisieren.

Zur Klärung der Frage, ob einige dieser oder ähnlicher Phasen in bestrahltem Kernbrennstoff vorkommen, bedarf es Untersuchungen an hochabgebranntem Material.

The following metalloid-stabilized phases have been found in Zr-systems with other transition metals, when nonmetallic atoms (C, N, O) are present:

Complex oxides: $Zr_4Co_2O_x$, $Zr_4Re_2O_x$.
Complex nitrides: $Zr_{3.5}V_{2.5}N_x$, $Zr_4Co_2N_x$, $Zr_4Ni_2N_x$,
 $Zr_4Ru_2N_x$, $Zr_4Rh_2N_x$, $Zr_4Re_2N_x$, $Zr_4Os_2N_x$,
 $Zr_4Ir_2N_x$, $Zr_4Pt_2N_x$. $0 < x < 1.5$.

1. Einführung

Dem Reaktionsverhalten in Systemen von Übergangsmetallen und Nichtmetallen (C, N, O) kommt eine besondere Bedeutung zu, da sowohl Karbide als auch Nitride und Oxide der Übergangsmetalle in allen Gebieten der Technik ein weites Anwendungsgebiet gefunden haben und dort oft mit anderen Werkstoffen bei den verschiedensten Bedingungen in Berührung kommen. Besonders in der Kerntechnik, wo als keramische Brennstoffe UO_2 , UC, UN zur Verfügung stehen, ist das Problem der Ver-

All the above compounds crystallize in partly filled Ti_2Ni -type structure. Carbon shows in contrast to nitrogen and oxygen a very small tendency to stabilize such phases.

Only investigations on fuels with a high burnup can show if such or similar phases also occur in irradiated fuels.

i

Dans les systèmes de zirconium avec d'autres métaux de transition en présence des métalloïdes: C, N, O des phases "metalloïde-stabilisée" sont trouvées:

Oxides complexes: $Zr_4Co_2O_x$, $Zr_4Re_2O_x$.
Nitrides complexes: $Zr_{3.5}V_{2.5}N_x$, $Zr_4Co_2N_x$, $Zr_4Ni_2N_x$,
 $Zr_4Ru_2N_x$, $Zr_4Rh_2N_x$, $Zr_4Re_2N_x$, $Zr_4Os_2N_x$,
 $Zr_4Ir_2N_x$, $Zr_4Pt_2N_x$. $0 < x < 1.5$.

Tous les composés sont cristallisés en type de Ti_2Ni , partiellement remplis. En contraire de l'oxygène et du nitrogène le carbone a une petite tendance de stabiliser telles phases.

On a besoin de recherches dans une matière de haute consommation pour décider si quelques de cettés ou d'analogues phases se forment dans des combustibles irradiés.

träglichkeit sowie das Verhalten eines Brennelementes nach hohem Abbrand eng mit dem Reaktionsverhalten in den betreffenden Vielstoffsystemen gekoppelt. Z.B. wird die Kenntnis des Verhaltens der Spaltprodukte in Kernbrennstoffen durch die in der heutigen Reaktorentwicklung angestrebten hohen Abbrände von etwa 10 % der spaltbaren Atome in Brutreaktoren und etwa 50 % in Höchstflussreaktoren wesentlich. Die Konzentration der häufigsten Spaltprodukte (Tabelle 1) wird hierbei bedeutend. Ihre wahrscheinlichen Reaktio-

TABELLE I

Häufigkeiten der bei der Kernspaltung von ^{235}U mit thermischen Neutronen auftretenden Spaltprodukte (Atome pro 100 Spaltungen nach 100 Tagen Zerfallszeit)†

	Element	At/100 Sp.
1.	Zr	30,9
2.	Mo	24,8
3.	Xe	22,0
4.	Cs	18,9
5.	Ce	16,3
6.	Nd	15,9
7.	Ru	11,2
8.	Sr	9,4
9.	La	6,4
10.	Tc	6,3
11.	Ba	5,8
12.	Pr	5,8
13.	Y	4,8
14.	Rb	3,8
15.	Kr	3,6
16.	Rh	3,0
17.	Pm	2,6
18.	Te	2,5
19.	Sm	2,1
20.	Pd	1,5
21.	J	1,3

† Berechnet aus der Nuklidkarte des KFZ (1965).

nen in einem oxidischen, karbidischen oder nitridischen Brennstoff können etwa wie folgt gekennzeichnet werden:

1. Die Metalle mit starker Affinität zu O, N oder C bilden Oxide, Nitride oder Karbide und lösen sich bis zu einer bestimmten Konzentration im Brennstoff.
2. Der Kernbrennstoff selbst kann sich durch die nach der Spaltung freigewordenen Nichtmetallatome O, N oder C in seiner Zusammensetzung ändern.
3. Es können sich neue binäre, ternäre und mehrkomponentige oder auch metallische Phasen bilden.

Solche möglichen Phasen lassen sich aufteilen in Valenzverbindungen, d.h. die Komplexionenverbindungen auf der nichtmetallreichen Seite der Vielstoffsysteme – über deren Auftreten besonders bei den Oxiden viele

Untersuchungen vorliegen ¹⁾ – und in die Einlagerungsverbindungen auf der metallreichen Seite der Vielstoffsysteme über welche in diesem Zusammenhang sehr wenig bekannt ist.

Nach hohem Abbrand eines keramischen Brennstoffes liegt ein metallreiches Vielstoffsystem vor, d.h. die freiwerdenden Metall-oxidatome reichen nicht aus, um alle metallischen Spaltprodukte in die stabilen Valenzverbindungen, z.B. stabile Oxide überzuführen. Damit ist von der Zusammensetzung des Systems her eine Voraussetzung für das Auftreten von nichtmetallstabilisierten Verbindungen gegeben. Auch bei geringer Stabilität der Valenzverbindungen, d.h. der binären oder ternären Oxide, Karbide oder Nitride, könnten die beschriebenen Phasen leicht entstehen. In Fig. 1 ist schematisch das Auftreten der am häufigsten beobachteten Typen von übergangsmetallreichen Phasen wiedergegeben. Bei all diesen Verbindungen ist die Oktaederbaugruppe das bestimmende Bauelement, durch sie erhalten diese Phasen offensichtlich ihre teilweise beachtliche Stabilität.

Die Baugruppe tritt teils als reguläres Oktaeder, wie beim NaCl-Typ (ZrC), teils als oktaederartige Baugruppe, wie bei den Subkarbiden und -nitriden (Nb_2N , Nb_2C) auf. Mengenmässig fallen bei den Spaltprodukten besonders die Übergangsmetalle ins Gewicht. Das bedeutet, dass z.B. in Systemen keramischer Brennstoff-Spaltprodukte, vor allem Ti_2Ni -Phasen (Bezeichnung nach Strukturbericht: E9₃-Typ) und β -Mn-Phasen auftreten können. Beide kristallisieren in kubischen Gittern, wobei die Nichtmetallatome die Oktaederlücken meist nur teilweise besetzen. Wie verbreitet das Auftreten dieser Phasen ist, zeigt die Tatsache, dass zu den bisher rund 50 bekannten Verbindungen mit Ti_2Ni -Struktur bei unseren Untersuchungen von Zr-, V-, Nb- und Ta-Phasen fast 40 weitere Verbindungen dieses Typs gefunden wurden ²⁾. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen liegt zwischen $\text{T}_4\text{M}_2\text{X}$ und $\text{T}_3\text{M}_3\text{X}$. Nachstehend werden Ergebnisse über die Verbindungsbildung in Systemen Zirkonium-Übergangsmetall-O, N, C mitgeteilt.

ÜBERGANGSMETALLE								B-ELEMENTE					
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Al	Si	P	S
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Ga	Ge	As	Se
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	In	Sn	Sb	Te
Ac													
T				M				B					
<u>E9₃-Typ</u> :	T ₄ T ₂ X - T ₄ M ₂ X				M ₃ BX								
	T ₃ T ₃ X - T ₃ M ₃ X				T ₃ BX				<u>Perowskit-Typ</u>				
<u>β-Mn-Typ</u> :			T ₃ M ₂ X				T ₃ B ₂ X						
<u>hex. d. P.</u> :	(T, T) X		(T, M) X										
					T ₂ BX				T ₅ B ₃ X				
					<u>H-Phasen</u>				<u>D8₈-Phasen</u>				
					(Cr ₂ AIC-Struktur)								

X=C, N, O

Fig. 1. Nichtmetall-stabilisierte Phasen in Systemen von Übergangsmetallen und B-Metallen.

2. Bisherige Arbeiten

Nevitt³⁾ untersuchte Zirkoniumphasen mit Ti₂Ni-Struktur, welche durch Sauerstoff stabilisiert wurden und berichtete zusammenfassend über weitere Arbeiten auf diesem Gebiet. Neben den Phasen Zr₆Fe₃O, Zr_{4,2}Rh_{1,8}O, Zr₄Pd₂O, Zr_{4,2}Ir_{1,8}O und Zr_{4,4}Pt_{1,6}O, die bezüglich Existenzbereich und Gitterparameter genau charakterisiert sind, werden auch die Phasen Zr₃V₃O, Zr₃Cr₃O und Zr₃Mn₃O angegeben, allerdings ohne Einzelheiten. Ein Komplexnitrid mit Ti₂Ni-Struktur war bisher nur im System Zr-Zn-N bekannt⁴⁾.

Mit der Bildung von η-Karbidien befasste sich Kuo⁵⁾. Er fand nur eine kohlenstoffstabilisierte Zirkoniumphase: Zr₃V₃C, und deutet dies mit der Stabilität der Zr-C-Bindung. Auch in weiteren Untersuchungen von Karbidensystemen wurden keine zusätzlichen Zr-Komplexkarbide gefunden⁶⁻⁸⁾.

3. Probenherstellung

Die Probenherstellung erfolgte durch Kaltpressen von Pulvergemischen der reinen Metalle

(Zr-Pulver O₂ < 1 %) und der Übergangsmetall-oxide, -nitride bzw. -karbide und anschließender Glühung im Hochvakuum < 10⁻⁵ Torr. So war eine Aussage möglich, durch welches Nichtmetall die Phasen stabilisiert sind. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass einige Lückenplätze in jedem Fall durch den im Zr-Pulver enthaltene Sauerstoff besetzt sind. Diese Herstellungsmethode bewirkte, dass die Gleichgewichtseinstellung sehr langsam vor sich ging und manche Proben auch nach 30-stündiger Glühdauer nicht vollständig im Gleichgewicht waren. Die Glühtemperaturen lagen für Mn-, Fe-, Co-, und Ni-haltige Proben bei 1100° C für alle übrigen zwischen 1400 und 1600° C. Die Glühdauer lag zwischen 20 und 75 Stunden. Manganhaltige Proben wurden in Quarzampullen hergestellt. In Systemen, wo auf diese Weise keine Ti₂Ni-Phase gefunden werden konnte, wurden auch Schmelzproben hergestellt.

4. Ergebnisse

Fig. 2 bis 4 zeigen die aufgefundenen ternären Phasen, beim Fehlen einer solchen den Röntgen-

befund bezüglich der vorliegenden binären Phasen. Das genaue Verhältnis der Übergangsmetallatome in der Verbindung, sowie der Auffüllungsgrad der Lückenpositionen durch O, N oder C wurde im einzelnen nicht geprüft. Die ermittelten Gitterparameter stehen jedoch mit schon bekannten isotypen Verbindungen⁹⁾, sowie mit den Atomradien der M-Metalle in Einklang, so dass grössere Abweichungen von der Stöchiometrie unwahrscheinlich sind. Vollständige Auffüllung der Lückenpositionen würde $x=1,5$ entsprechen. Meistens wird aber nur eine Auffüllung bis höchstens $x=1$ beobachtet.

5. Diskussion der Ergebnisse

Es zeigte sich, dass in Systemen Zirkonium-

Übergangsmetall-O, N, C das Reaktionsverhalten auf der Zr-reichen Seite in vielen Fällen durch Bildung einer ternären Phase gekennzeichnet ist. Diese ternäre Phase kristallisiert bevorzugt im Ti_2Ni -Typ mit teilweise aufgefüllten Oktaederlücken. Es ist auffallend, dass Kohlenstoff im Gegensatz zu Stickstoff und Sauerstoff offensichtlich nur in sehr geringem Masse befähigt ist, solche Phasen zu stabilisieren.

Man kann das Auftreten der Ti_2Ni -Phasen sowohl im Zusammenhang mit sterischen als auch mit elektronischen Gesichtspunkten betrachten. Fig. 5 zeigt das Auftreten der Zr-Phasen in Abhängigkeit vom Radienverhältnis der Metallatome. Dieses darf offensichtlich

+	V	+	Cr	+	Mn		Fe		Co		Ni
	Zr_3V_3O		Zr_3Cr_3O		Zr_3Mn_3O		Zr_3Fe_3O $a=12.19 \text{ \AA}$		$Zr_4Co_2O_x$ $a=12.18 \text{ \AA}$		$ZrO_2 +$ $Zr_2Ni + X$
	Nb		Mo		Tc		$ZrO_2 + Zr$ $+ ZrRu$		$Zr_{4.2}Rh_{1.8}O$ $a=12.41 \text{ \AA}$		Zr_4Pd_2O $a=12.46 \text{ \AA}$
	Ta		W		Re		$ZrO_2 +$ $ZrOs + X$		$Zr_{4.2}Ir_{1.8}O$ $a=12.42 \text{ \AA}$		$Zr_{4.4}Pt_{1.6}O$ $a=12.48 \text{ \AA}$

$0 < x < 1.5$.

+ Ti_2Ni -Phasen nach Nevitt ohne Gitterparameterangaben

Ansätze: Zr_4M_2X .

Fig. 2. Ternäre Phasen mit teilweise aufgefüllter Ti_2Ni -Struktur in Systemen Zr-Übergangsmetall-O.

	V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni
	$Zr_{3.5}V_{2.5}N_x$ $a=12.15 \text{ \AA}$		hex. d. P.		$ZrN + ZrMn_2$ $+ Zr$		$Zr_4Fe_2N_x$ $a=12.20 \text{ \AA}$		$Zr_4Co_2N_x$ $a=12.16 \text{ \AA}$		$Zr_4Ni_2N_x$ $a=12.17 \text{ \AA}$
	Nb		Mo		Tc		$Zr_4Ru_2N_x$ $a=12.30 \text{ \AA}$		$Zr_4Rh_2N_x$ $a=12.34 \text{ \AA}$		$Zr_4Pd_2N_x$ $a=12.40 \text{ \AA}$
	Ta		W		Re		$Zr_4Os_2N_x$ $a=12.37 \text{ \AA}$		$Zr_4Ir_2N_x$ $a=12.35 \text{ \AA}$		$Zr_4Pt_2N_x$ $a=12.43 \text{ \AA}$

$0 < x \leq 1.5$.

Ansätze: Zr_3M_3X bei $M=V, Cr, Mn$.

Ansätze: Zr_4M_2X bei $M=Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt$.

Fig. 3. Ternäre Phasen mit teilweise aufgefüllter Ti_2Ni -Struktur in Systemen Zr-Übergangsmetall-N.

V Zr ₃ V ₃ C $\alpha = 12.12 \text{ \AA}$	Cr ZrC + Zr + ZrCr ₂	Mn ZrC + Zr + ZrMn ₂	Fe Zr ₄ Fe ₂ C _x + ZrC + ZrFe ₂	Co Zr ₂ Co + ZrC + ZrCo	Ni Zr ₂ Ni + ZrC + X
Nb Zr(Nb)C + Zr(Nb)MK	Mo ZrC + Zr + ZrMo ₂	Te	Ru ZrC + ZrRu + Zr	Rh ZrC + Y	Pd ZrC + Y
Ta	W	Re ZrC + Y	Os ZrC + ZrOs + η $\alpha = 12.41 \text{ \AA}$	Ir ZrC + Y	Pt ZrC + Y

$$0 < x \leq 0.7.$$

Y = Komplexes Linienmuster.

Ansätze: Zr₃M₃X bei M = V, Cr, Mn, Nb, Mo.

Ansätze: Zr₄M₂X bei M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt.

Ansätze: Zr₃M₃X bei M = Fe, Co, Ni → keine Ti₂Ni-Phase, Röntgenbefund in der Abbildung nicht aufgenommen.

Fig. 4. Röntgenbefund und Phasen mit teilweise aufgefüllter Ti₂Ni-Struktur in Systemen Zr-Übergangsmetall-C.

einen bestimmten Wert nicht unterschreiten, um Ti₂Ni-Phasen noch stabil werden zu lassen. Deutlich wird dies auch im Zusammenhang mit Niob- und Tantal-Phasen, welche nur in Kombination mit den kleinen Übergangsmetallen der 4. Periode auftreten²⁾. Der zulässige Bereich liegt jedoch weiter als gelegentlich angenommen wurde.

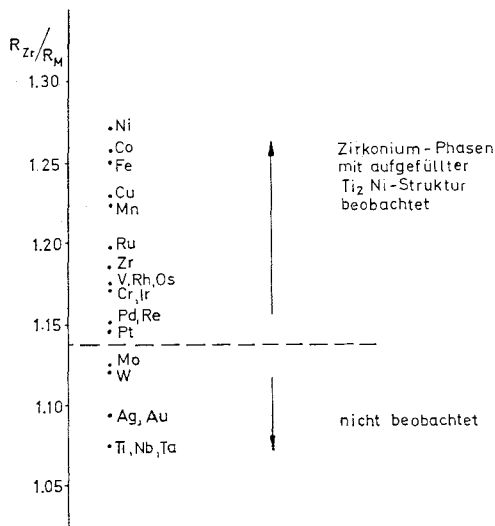


Fig. 5. Auftreten von Phasen mit teilweise aufgefüllter Ti₂Ni-Struktur in Abhängigkeit vom Radienverhältnis der Übergangsmetallatome.

Das Fehlen der meisten ternären kohlenstoffhaltigen Phasen hängt möglicherweise mit dem grossen Homogenitätsbereich von ZrC zusammen der bewirkt, dass die ZrC-Bildung auch mit starkem C-Unterschuss noch energetisch begünstigt ist.

Die Angaben über den Homogenitätsbereich von ZrN sind in der Literatur nicht eindeutig. Eigene Untersuchungen zeigten jedoch, dass dieser bei Temperaturen um 1000° C äusserst gering ist¹⁰⁾. Eine Diskussion über allgemeiner gültige Zusammenhänge bezüglich des Auftretens von Ti₂Ni-Phasen wird z.Zt. sehr erschwert durch die Tatsache, dass in manchen Systemen das Auftreten offensichtlich sehr von den Herstellungsbedingungen oder Spurenverunreinigungen abhängt. So wurden z.B. im System Zr-Fe-C bei der Zusammensetzung Zr₃Fe₃C bei einer Langzeitglühung eine Ti₂Ni-ähnliche Phase mit $\alpha = 11,80 \text{ \AA}$ gefunden, welche mit ZrFe₂ im Gleichgewicht steht. Bei einer vollständigen Untersuchung des Dreistoffsystems wurde diese Phase allerdings noch nicht wieder gefunden. Es soll in diesem Zusammenhang auch geprüft werden, inwieweit vor allem bei den Karbidsystemen die Kinetik eine Rolle spielt.

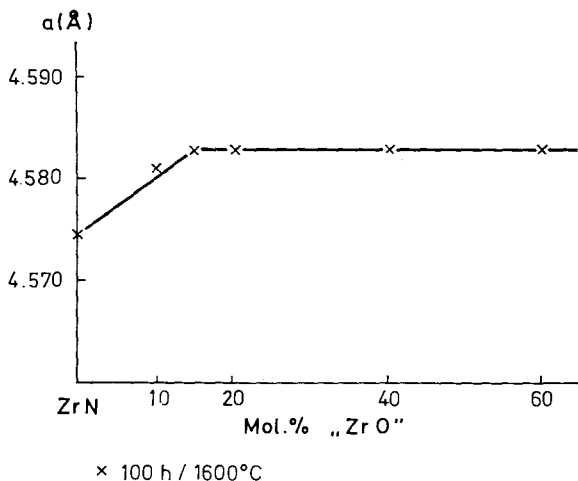


Fig. 6. Gitterparameterverlauf im System ZrN-„ZrO“.

Bei den kohlenstoffhaltigen Systemen war die Komplexkarbidbildung wie schon erwähnt, meist zu Gunsten einer ZrC-Bildung verhindert. Neben einer Phase im System Zr-Fe-C wurde allerdings auch eine solche im System Zr-Os-C beobachtet, deren Gitterparameter mit $a = 12,41 \text{ \AA}$ merklich grösser als derjenige des isotypen Nitrids ist, was mit Beobachtung bei anderen Komplexphasen in Einklang steht. Diese Phase konnte jedoch auch nicht rein erhalten werden.

Die Gitterparameter der Zr-Komplexnitride sind durchwegs kleiner als die der isotypen Oxide. In der Struktur der Ti_2Ni -Phasen liegen die Nichtmetallatome in den von Zr-Atomen gebildeten Oktaederlücken.

Um einen Vergleich mit den reinen Baugruppen Zr_6O bzw. Zr_6N zu haben, wurde die Mischreihe ZrN-„ZrO“ bei 1600° C untersucht. Es zeigte sich, dass der Gitterparameter der kubisch flächenzentrierten $Zr(N, O)$ -Phase bei Ersatz von N durch O ansteigt, d.h. dass in einem Zirkoniummonoxid (dessen Existenz nicht erklärt ist) in Übereinstimmung mit den ernären Phasen der Abstand Zr-O wahrscheinlich grösser wäre als Zr-N im Zirkoniummononitrid. (Bei den weniger elektropositiven Metallen Ti und V liegt der umgekehrte Fall vor: .B. $VO < VN$). Eine Extrapolation der Gitter-

parameter auf ein reines ZrO würde einen Wert von $a = 4,62$ ergeben, was in guter Übereinstimmung mit dem Parameter von $4,628 \text{ \AA}$ für ein gefundenes ZrO steht ¹¹⁾.

Die bei Nevitt zitierten Ti_2Ni -Phasen Zr_3V_3O , Zr_3Cr_3O und Zr_3Mn_3O wurden nicht näher untersucht, sie konnten auch bei den durchgeführten Ansätzen nicht homogen erhalten werden. Die von Nevitt gefundene Phase Zr_6Fe_3O ($a = 12,19 \text{ \AA}$) entwickelt sich, wie eine genauere Untersuchung des Systems Zr-Fe-O ¹⁰⁾ gezeigt hat offensichtlich aus der binären Phase Zr_2Fe durch Sauerstoffeinbau in Lückenpositionen. Ob allerdings zur Stabilisierung der Phase Zr_2Fe ($a = 12,14 \text{ \AA}$) im Randsystem auch Spuren an O_2 benötigt werden, kann nach diesen Untersuchungen nicht beantwortet werden.

Das Auftreten typischer Einlagerungsphasen, wie es die nichtmetallstabilisierten Verbindungen sind, nimmt ab, je mehr der elektro-

TABELLE 2

Nichtmetallstabilisierte Phasen in Übergangsmetallsystemen mit Mo [nach ^{3, 9)}].

β Mn-Typ	Ti_2Ni -Typ
Mo-Fe-N	Mo-Mn-C
Mo-Mn-N	Mo-Mn-O
Mo-Co-N	Mo-Fe-O
Mo-Ni-N	Mo-Co-O
Mo-Ni-O	Mo-Co-C
	Mo-Ni-C
	Mo-Ni-O

TABELLE 3

Nichtmetallstabilisierte Phasen in Übergangsmetallsystemen mit Nb [nach ^{2, 9)}].

β Mn-Typ	Ti_2Ni -Typ
Nb-Au-N	Nb-Cr-N
	Nb-Mn-N
	Nb-Fe-N
	Nb-Co-N
	Nb-Ni-N
	Nb-Co-C
	Nb-Ni-C
	Nb-Fe-O
	Nb-Ni-O
	Nb-Co-O

positive Charakter des Metalles zunimmt. Ganz auffällig ist dieser Sprung von der 4. zur 3. Gruppe. Während Ti, Zr und Hf noch eine grosse Zahl solcher Komplexphasen zu bilden vermögen, ist die Zahl bei den Seltenen Erden und Aktiniden, wie bisherige Untersuchungen ergeben haben, sehr beschränkt. Der valenzmässige Charakter der Verbindungen steigt und die Zahl der valenzmässig aufgebauten Komplexverbindungen nimmt zu.

Im Hinblick auf Spaltproduktreaktionen wird in Fortsetzung der hier beschriebenen Untersuchungen z.Zt. das Reaktionsverhalten von den Seltenen Erden, Zr, Nb, Mo, Ru und Rh untereinander bei Anwesenheit von Nichtmetallatomen verfolgt. Bisher lässt sich übersehen, dass die Hauptmenge der entstehenden Atome von Seltenen Erden und Zr als Oxide, Nitride oder Karbide im Gitter des Brennstoffs aufgenommen wird. Die meisten anderen Atome reagieren, infolge der hohen Stabilität der Verbindung des Brennstoffes, nicht mit ihm, sondern häufen sich in Ausscheidungen an¹²⁾. In welcher Form sie dort vorliegen ist ungewiss. Tabelle 2 und 3 zeigten die bisher bekannten nichtmetallstabilisierten Übergangsmetallphasen von Nb und Mo, bei denen jedoch noch reine Phasen dabei sind, deren beide metallische Komponenten Spaltprodukte sind. Ob einige der Zr-haltigen Phasen, z.B. mit Ru oder Rh, im hochabgebrannten Kernbrennstoff tat-

sächlich auftreten, kann nur durch Untersuchungen an solchem Material festgestellt werden.

Allgemein lässt sich sagen, dass die Zahl der verschiedenen möglichen Komplexverbindungen (Einlagerungs- und Valenzverbindungen) bei den oxidischen Kernbrennstoffen grösser als bei den nitridischen und hier wieder grösser als bei den karbidischen ist.

Wir danken Fräulein I. Unglaub für die Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

Literatur

- 1) Vgl. z.B. C. Keller, KFK-225 (1964)
- 2) H. Holleck und F. Thümmeler, *Mh. Chem.* **98** (1967) 133
- 3) M. V. Nevitt: in P. A. Beck, *Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Trans. Elem.* (Wiley, New York, 1963)
- 4) W. Jeitschko, H. Holleck, H. Nowotny und F. Benesovsky, *Mh. Chem.* **95** (1964) 1004
- 5) K. Kuo, *Acta Met.* **1** (1953) 301
- 6) T. F. Fedorov, Y. B. Kuzma, R. V. Skolozdra und N. V. Popova, *Poroshk. Met.* **12** (36) (1965) 63
- 7) T. F. Fedorov und Y. B. Kuzma, *Poroshk. Met.* **3** (27) (1965) 75
- 8) T. F. Fedorov, Y. B. Kuzma und L. V. Gorshkova, *Poroshk. Met.* **3** (27) (1965) 69
- 9) H. Nowotny, *Berg- u. Hüttenm. Mh.* **110** (1965) 171
- 10) H. Holleck und E. Smailos, demnächst
- 11) R. P. Elliott, *Constitution of binary alloys*, First Suppl. (McGraw-Hill, New York, 1965)
- 12) Vgl. z.B. B. M. Jeffery, *J. Nucl. Mat.* **22** (1967) 35