

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

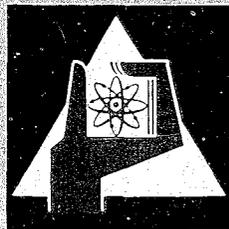
Mai 1968

KFK 771

Institut für Material- und Festkörperforschung

Das Reaktionsverhalten von Uranmononitrid mit Metalloxiden

H. Kleykamp, P. Korogiannakis, C. Politis,
F. Thümmeler, H. Wedemeyer



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Mai 1968

KFK 771

Institut für Material- und Festkörperforschung

Das Reaktionsverhalten von Uranmononitrid
mit Metalloxiden
von

H. Kleykamp, P. Korogiannakis⁺), C. Politis,
F. Thümmler und H. Wedemeyer

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

+) Delegierter des Internationalen Seminars der Universität
Karlsruhe (TH), wiss. Oberassistent am Institut für
Physikalische Chemie der Universität Athen.

Zusammenfassung

Es wurden die in der Tabelle 3 zusammengestellten Proben mit 30 Vol % UN und 70 Vol % feinkörnigem Metalloxid 10 bzw. 25 Stunden bei 600°C und 1100°C im Hochvakuum (ca. 10^{-5} Torr) geglüht. Mit wenigen Ausnahmen traten bei den Glühungen Reaktionen auf, die zur Oxydation des UN zu UO_2 und zur Reduktion der Metalloxide führten. Als Reduktionsprodukte konnten freie Metalle, Metallnitride und verschiedentlich Metalloxide mit geringerem Sauerstoffgehalt identifiziert werden. Als Nebenprodukt trat bei Umsatz mit MgO und $\gamma-Al_2O_3$ U_2N_3 auf. Während die Reaktionen bei 600°C schwach verliefen, konnten bei den Glühungen bei 1100°C meist starke Umsätze beobachtet werden.

Die einzelnen Reaktionsprodukte wurden röntgenographisch an Hand von Goniometeraufnahmen nachgewiesen. Bei den Leichtmetallen (Mg, Al) ließen sich zum Teil die freien Metalle wegen ihres hohen Dampfdruckes als Destillate an den kälteren Teilen des Reaktionsrohres auffinden. Das kubisch kristallisierende Silicium konnte röntgenographisch nicht nachgewiesen werden, da es fast die gleiche Gitterkonstante wie das UO_2 hat. In den entsprechenden Gefügebildungen ist jedoch eine dem Si zuzuordnende Phase erkennbar. Die zu erwartenden Nitride, wie Be_3N_2 , Mg_2N_3 und Si_3N_4 , konnten aus den bei den Einzelsystemen erörterten Gründen nicht identifiziert werden.

Es wurde versucht, für die beobachteten Reaktionen mit Hilfe der bekannten thermodynamischen Daten Reaktionsgleichungen aufzustellen. Dabei ergab sich, daß bei der Reaktion mit BeO, MgO und Al_2O_3 die aufgrund der beobachteten Reaktionsprodukte zu formulierenden Bruttoumsätze thermodynamisch nicht zulässig sind. Mit der Annahme, daß neben UO_2 eine $U(N,O)$ -Phase mit z.B. 0,05 Atomen Sauerstoff gebildet wird und mit den abgeschätzten $\Delta G[U(N,O)]$ -Werten ist es aber möglich, Reaktionsgleichungen zu formulieren, die den Beobachtungen entsprechen

und thermodynamisch zulässig sind. Es sei bemerkt, daß diese Reaktionen auch dann prinzipiell möglich erscheinen, wenn bei den Reaktionsprodukten mit merklicher Phasenbreite oder größerer Sauerstoff- bzw. Stickstofflöslichkeit hohe Werte der partiellen freien Bildungsenthalpie auftreten. Untersuchungen oder Rechnungen hierzu wurden nicht durchgeführt.

Eine hinreichende Erklärung des Reaktionsverhaltens aufgrund einfacher Reaktionsgleichungen kann bei den Reaktionen mit SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 und CeO_2 gegeben werden, eine Beteiligung von Mischphasen ist jedoch auch hier nicht auszuschließen. ThO_2 reagiert unter den gewählten Bedingungen nicht.

Die mehr auf die Praxis bezogenen Untersuchungen über die Verträglichkeit von UN-Pulvern mit grobkörnigen Metalloxiden ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , ThO_2) und massiven Tiegelmaterialeien (BeO , MgO , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , ZrO_2) haben für die Verwendbarkeit oxidkeramischer Tiegel zum Glühen von UN unter Vakuumbedingungen nur beschränkte Möglichkeiten ergeben. Mit Ausnahme des ThO_2 liegen die Verträglichkeitsgrenzen aller untersuchter Materialeien unter 1250°C . Insbesondere ist z.B. das Sintern und Glühen von UN in den konventionellen oxidkeramischen Tiegeln mit Ausnahme von ThO_2 -Tiegeln nicht möglich.

Die anisotherme und isotherme Kinetik der Pulverreaktion $\text{UN} + \text{ZrO}_2 = \text{UO}_2 + \text{ZrN}$, $\Delta G_{298}^\circ = -13,6 \text{ kcal/Mol}$, wird nach einer röntgenographischen Methode untersucht. Die Reaktion wird mit UN und ZrO_2 gleicher Teilchengröße sowie mit demselben UN und sehr feinkörnigem ZrO_2 durchgeführt. Die effektive Aktivierungsenthalpie wird nach dem Gleichwertverfahren berechnet, das Geschwindigkeitsgesetz aus der Diffusionsgleichung hergeleitet.

Aufgrund der Phasenfolge $\text{UN} - \text{UO}_2 - \text{ZrN} - \text{ZrO}_2$ der Festkörperreaktion zwischen zwei aufeinandergepreßten UN- und ZrO_2 -

Tabletten wird der Diffusionsmechanismus als mehrphasiger Schichtmechanismus mit entgegengesetzter Anionendiffusion gedeutet. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt liegt wahrscheinlich in der Sauerstoffdiffusion durch das ZrN-Gitter.

Danksagung

Wir danken Herrn K. Wehner für die Durchführung der Untersuchungen an der Cameca-Mikrosonde sowie Frau U. Förster und Herrn P. Hofmann für die experimentelle Hilfe bei der Durchführung der Untersuchungen an Feinstpulvern.

Abstract

The specimens listed in Table 3 were annealed in high vacuum (at about 10^{-5} torr) at 600°C and 1.100°C for 10 and 25 hours respectively together with 30 vol.% of UN and 70 vol.% of metal oxide. With few exceptions, the annealing processes were accompanied by reactions resulting in an oxidation of UN to form UO_2 and by a reduction of the metal oxides. The reduction products which could be identified, were free metals, metal nitrides and in some cases metal oxides with less oxygen content. U_2N_3 was formed as a by-product in the conversion with MgO and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Whilst the reactions were low at 600°C , considerable conversions could in most cases be observed for annealings at 1.100°C .

The individual reaction products were determined by X-rays with goniometer pictures. Because of their high vapor pressures the free metals of the light metals (Mg, Al) could partly be found as distillates in the cooler regions of the reaction tube. Cubic crystals forming silicium could not be determined by X-rays, since it has almost the same lattice constant as UO_2 . However, in the relevant pictures on the crystal structure a phase can be detected which is attributable to Si. The expected nitrides, e.g. Be_3N_2 , Mg_3N_2 and Si_3N_4 , could not be identified for the reasons discussed with respect to the single systems.

The attempt has been made to establish reaction equations for the observed reactions by using the known thermodynamic data. It appeared that in the case of a reaction with BeO, MgO and Al_2O_3 the gross conversions following from the observed reaction products are not admissible from the thermodynamic point of view. Assuming that apart from UO_2 a U(N,O)-phase is formed with e.g. 0.05 atoms of oxygen and using the estimated ΔG U(N,O) values, it becomes, however, possible to set up reaction equations which are in conformity with the observations

and admissible from the point of view of thermodynamics. It must be noted that these reactions also seem possible in principle, when for the reaction products with considerable phase widths or greater solubility of oxygen or nitrogen the values of the free formation enthalpy are strongly dependent on the composition. Studies or calculations on this subject have not been carried out.

An adequate explanation for the reaction behavior by simple reaction equations can be given for reactions involving SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 and CeO_2 , but even in these examples the occurrence of mixed phases cannot be excluded. ThO_2 shows no reaction under the chosen conditions.

The more practically oriented studies on the compatibility of UN powders with coarse-grain metal oxides ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , ThO_2) and solid crucible materials (BeO , MgO , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , ZrO_2) have resulted in only restricted possibilities of adaptability of oxide-ceramic crucibles for UN annealing under vacuum conditions. Except for ThO_2 , the limits of compatibility of all examined materials are below 1.250°C . This applies, in particular, to the sintering and annealing processes of UN which are not possible in the conventional crucibles, with the exception of ThO_2 crucibles.

The anisothermal and isothermal kinetics of the powder reaction $\text{UN} + \text{ZrO}_2 = \text{UO}_2 + \text{ZrN}$, $\Delta G_{298}^\circ = -13.6$ kcal/mole is examined by an X-ray method. The reaction is carried out with UN and ZrO_2 of identical grain size as well as with the same UN and very fine-grain ZrO_2 . The effective activation enthalpy is calculated by the method of equal values, whilst the speed law is derived from the diffusion equation.

Following the phase sequence $\text{UN-UO}_2\text{-ZrN-ZrO}_2$ of the solid reaction which takes place between two UN- and ZrO_2 pellets pressed on each other, the diffusion mechanism is explained as a multi-phase layer mechanism characterized by an opposed anion diffusion. The speed-determining step is probably the oxygen diffusion through the ZrN lattice.

Résumé

Les échantillons énumérés dans le tableau No. 3 ont été recuits à 600° et à 1.100°C avec 30 vol.% UN et 70 vol.% oxyde métallique sous vide élevé (10^{-5} torr env.) pendant 10 et 25 heures respectivement. Sauf quelques rares exceptions, ces traitements de recuit ont été accompagnés par des réactions qui aboutissaient à une oxydation d'UN en UO_2 et à une réduction des oxydes métalliques. Les produits de réduction identifiés étaient des métaux libres, des nitrides métalliques et dans quelques cas également des oxydes métalliques d'une tenue minimale en oxygène. L' U_2N_3 intervenait comme produit secondaire dans la conversion avec MgO et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Tandis que des réactions faibles se sont produites à 600°C , des conversions importantes pouvaient être observées dans la plupart des cas pour des recuits faits à 1.100°C .

Les produits individuels de réaction ont été déterminés par la radiographie à l'aide de vues prises par goniomètre. A cause de leur pression élevée de vapeur les métaux libres des métaux légers (Mg, Al) se trouvaient en partie sous forme de distillats sur les zones refroidis de la tube de réaction. Le silicium qui forme des cristaux cubiques ne pouvait être détecté à l'aide des rayons X puisque sa constante réticulaire est presque égale à celle de l' UO_2 . Cependant, les vues correspondantes des structures indiquent l'existence d'une phase qui peut être attribuée au silicium. Les nitrides expectées, p.ex. le Be_3N_2 , le Mg_3N_2 et le Si_3N_4 ne pouvaient être identifiées pour des raisons discutées pour les systèmes individuels.

On a essayé d'établir des équations de réaction pour les réactions observées à l'aide des dates thermodynamiques connues. Il en résulta que pour la réaction avec BeO , MgO et Al_2O_3 les conversions brutes valables par suite de la formation des produits de réaction observés ne sont pas admissibles du point de vue thermodynamique. Admettant qu'une phase $\text{U}(\text{N},\text{O})$ avec p.ex. 0,05 atomes d'oxygène est formée outre UO_2 et utilisant

les valeurs estimées $\Delta G_{U(N,O)}$, on peut pourtant formuler des équations de réaction correspondant aux observations et admissibles du point de vue thermodynamique. A noter que ces réactions semblent être possible en principemême pour les produits de réaction d'une largeur importante de phase ou d'une plus grande solubilité d'oxygène ou de nitrogène et dont les valeurs de la libre énergie de formation sont fortement dépendantes de la composition. Des études ou des calculs à ce sujet n'ont pas été effectués.

Une explication suffisante du comportement de réaction à l'aide d'équations simples de réaction peut être donnée pour les réactions avec SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 et CeO_2 ; cependant, l'intervention de phases mixtes ne s'exclut pas non plus dans ce cas. ThO_2 ne réagit pas sous les conditions choisies.

Les études aux fins plus pratiques et se rapportant à la compatibilité de poudres UN avec des oxydes métalliques à gros grains ($\alpha-Al_2O_3$, ZrO_2 , ThO_2) et avec des matériaux massifs de creusets (BeO , MgO , $\alpha-Al_2O_3$, SiO_2 , ZrO_2) n'ont que résulté dans des possibilités restreintes d'utilisation de creusets oxydo-céramiques pour le recuit de l'UN sous des conditions de vide. A l'exception de ThO_2 , les limites de compatibilité de l'ensemble des matériaux se situent sous $1.250^\circ C$. En particulier, le frittage et le recuit de p.ex. UN dans les creusets conventionnels en oxyde-céramique ne sont pas possible, à l'exception de creusets en ThO_2 .

La cinétique anisotherme et isotherme de la réaction de poudre $UN + ZrO_2 = UO_2 + ZrN$ $\Delta G_{298}^\circ = - 13,6$ kcal/mole est examinée d'après une méthode radiographique. La réaction est effectuée avec de l'UN et de ZrO_2 d'une même grosseur de grains aussi bien qu'avec le même UN et le ZrO_2 aux grains très fins. L'enthalpie effective d'activation est calculée d'après le procédé des valeurs égaux, tandis que la loi de la vitesse résulte l'équation de diffusion.

A cause de la séquence des phases $UN-UO_2-ZrN-ZrO_2$ de la réaction des solides intervenant entre deux tablettes en UN et ZrO_2 pressées l'une sur l'autre, le mécanisme de diffusion est interprété comme mécanisme multiphase de couches à diffusion d'anions opposée. L'étape qui détermine la vitesse est probablement la diffusion d'oxygène à travers le réseau.

- Teil 1 : Allgemeines
- Teil 2 : Umsetzungen mit Feinstpulvern
(F. Thümmler, H. Wedemeyer)
- Teil 3 : Umsetzungen mit Grobpulvern und massiven Oxiden
(H. Wedemeyer, C. Politis, P. Korogiannakis)
- Teil 4 : Kinetik der Pulverreaktion $UN+ZrO_2 = UO_2+ZrN$
(H. Kleykamp, P. Korogiannakis, F. Thümmler,
H. Wedemeyer)

Inhaltsverzeichnis

1. Allgemeines
2. Umsetzungen mit Feinstpulvern
 - 2.1 Experimentelles
 - 2.2 Ergebnisse
 - 2.2.1 Vergleich der unter Luft und unter Argon gepreßten Proben
 - 2.2.2 Ergebnisse der einzelnen Proben
 - 2.2.2.1 UN + BeO
 - 2.2.2.2 UN + MgO
 - 2.2.2.3 UN + α - bzw. γ - Al_2O_3
 - 2.2.2.4 UN + SiO_2
 - 2.2.2.5 UN + TiO_2
 - 2.2.2.6 UN + ZrO_2
 - 2.2.2.7 CeO_2
 - 2.2.2.8 UN + ThO_2
3. Umsetzungen mit Grobpulvern und massiven Oxiden
 - 3.1 Experimentelles
 - 3.1.1 Umsetzungen mit Grobpulvern
 - 3.1.2 Umsetzungen mit massiven Tiegelmaterialien
 - 3.2 Ergebnisse
 - 3.2.1 Umsetzungen mit Grobpulvern
 - 3.2.2 Umsetzungen mit massiven Tiegelmaterialien

3.2.2.1 UN + BeO-Tiegel

3.2.2.2 UN + MgO-Tiegel

3.2.2.3 UN + α -Al₂O₃-Tiegel

3.2.2.4 UN + SiO₂-Tiegel

3.2.2.5 UN + ZrO₂-Tiegel

4. Kinetik der Pulverreaktion $\text{UN} + \text{ZrO}_2 = \text{UO}_2 + \text{ZrN}$

4.1 Experimentelles

4.2 Auswertung und Ergebnisse

4.3 Diskussion

Literaturverzeichnis

Das Reaktionsverhalten von Uranmononitrid mit Metalloxiden

1. Allgemeines

Untersuchungen der Wechselwirkung von UN mit Metalloxiden sind neben der Erweiterung der Kenntnisse über die Eigenschaften des UN- zur Ermittlung geeigneter Tiegelmaterialeien zur technologischen Darstellung und zum Sintern von UN von Interesse. Bisher sind aus der Literatur noch keine genauen Angaben über das Reaktionsverhalten gegenüber Metalloxiden zu entnehmen. Nur aus gelegentlichen Angaben lassen sich Rückschlüsse über eventuelle Reaktionen ziehen [1].

Es wurden daher mit einer Reihe von Metalloxiden (BeO, MgO, α - und γ -Al₂O₃, SiO₂, SiO₂·xH₂O, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, ThO₂) und UN Glühversuche durchgeführt, die über das Reaktionsverhalten Aufschluß geben sollten. Da einerseits die freie Bildungsenthalpie des UN mit $\Delta G = - 49,5$ kcal/mol (T = 1000°K) gering und andererseits die des UO₂ mit $\Delta G = - 218$ kcal/mol (T = 1000°K) in vielen Fällen größer ist als bei den als Reaktionspartner verwendeten Metalloxiden, sind bei den meisten der oben genannten Systeme Reaktionen zu erwarten, die zu einer Oxydation des UN und zur Bildung von Metallen oder Metallnitriden führen können. Zur Veranschaulichung sind in den Abbildungen 1 und 2 der Temperaturverlauf der freien Bildungsenthalpie einiger Metalloxide und Metallnitride wiedergegeben; [2, 3, 4].

Im Teil I dieser Untersuchung sollen zunächst Angaben über das Verhalten von UN gegenüber oxidkeramischen Feinstöulvern bei Temperaturen von 600 und 1100°C und Glühzeiten von 10 und 25 Stunden unter Vakuumbedingungen erhalten werden. In weiteren Teilen der Arbeit wird UN auch mit massivem bzw. grobteiligem

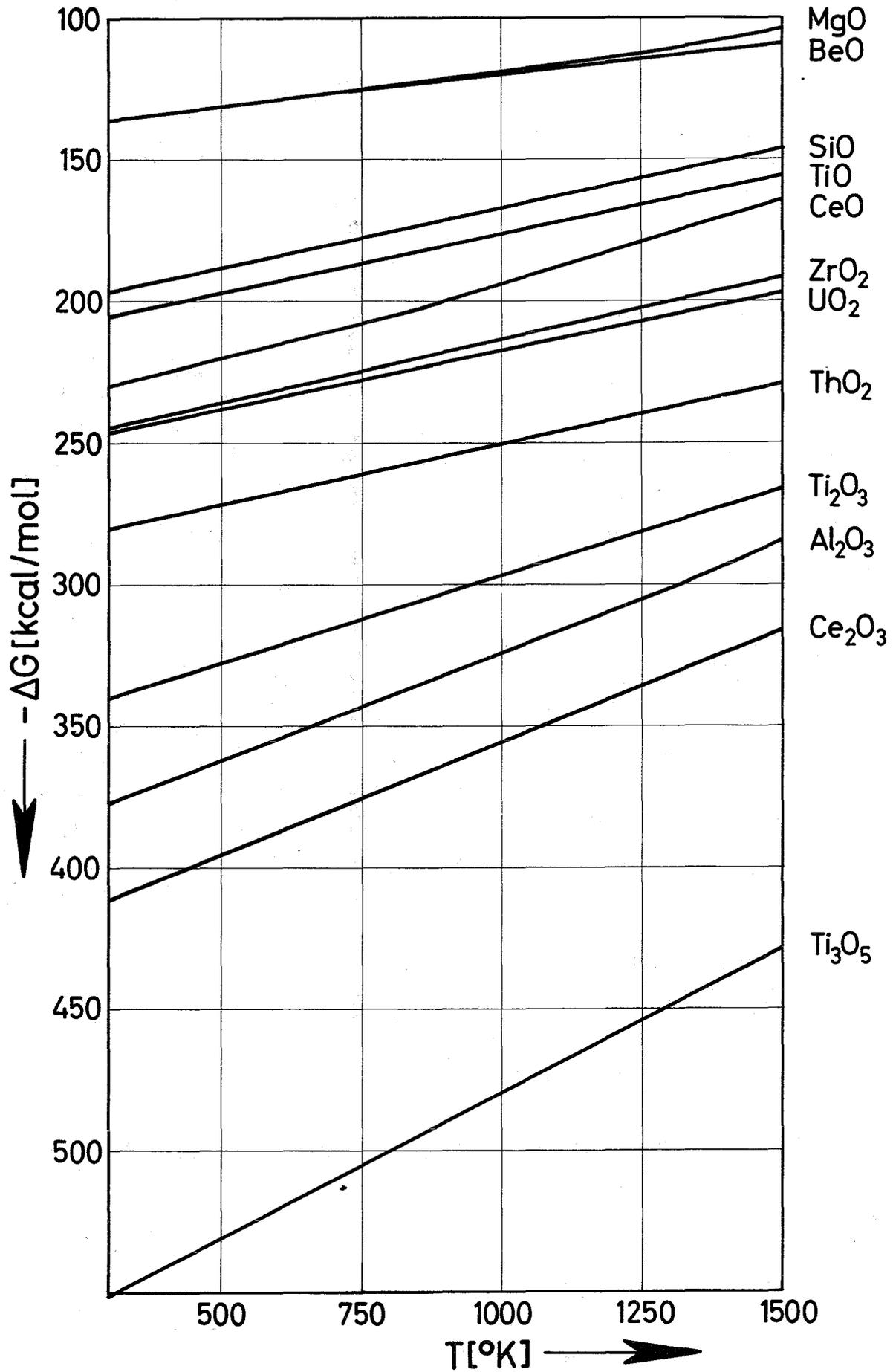


Abb. 1 Freie Bildungsenthalpien einiger Metalloxide nach [2,3,4]

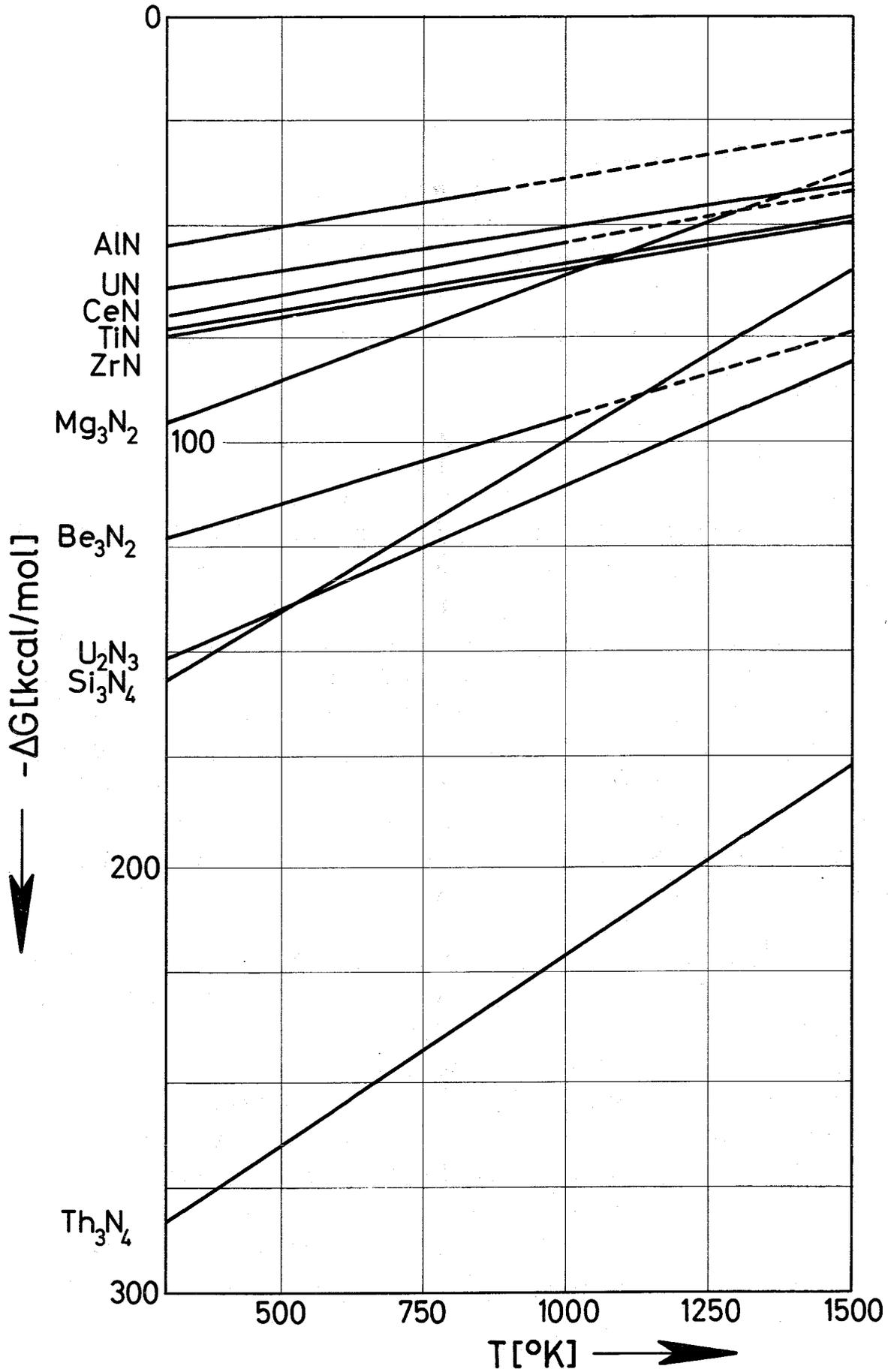


Abb. 2 Freie Bildungsenthalpien einiger Metallnitride nach [2,3,4]

Oxid bei wesentlich längeren Temperaturen umgesetzt und praktische Grenzen der Verträglichkeit angegeben (Teil II) sowie am Beispiel $\text{UN} + \text{ZrO}_2$ die Kinetik der Reaktion untersucht (Teil III).

2. Umsetzungen mit Feinstpulvern

2.1 Experimentelles

Es wurden jeweils 30 Vol % UN mit 70 Vol % Metalloxid gemischt und zu Pellets von ca. 10 mm Durchmesser und 10 mm Höhe gepreßt. Diese wurden in Sinterkorund-Schiffchen im einseitig geschlossenen Quarzrohr unter Vakuum (ca. 10^{-5} Torr) bei laufender Pumpe 10 bzw. 25 Stunden lang bei 600°C und 1100°C geglüht. Das Pressen geschah zum Teil unter Luft, zum Teil in einer Box unter Argonatmosphäre, um den Einfluß von adsorbiertem Sauerstoff oder Feuchtigkeit an den Pulverteilchen und Oxidhydrat- bzw. Hydroxid-Schichten vor allem beim Al_2O_3 bestimmen zu können. Vor dem Pressen unter Argon wurden die Pulvermischungen fünfmal mit reinstem Argon gespült, wobei man dazwischen jeweils auf 10^{-5} bis 10^{-6} Torr abpumpte. Vor der Glühung wurden die Pellets ebenfalls mehrmals mit Argon gespült und auf ca. 10^{-5} Torr abgepumpt.

Für die röntgenographische Auswertung der reagierten Proben wurde von je einem der Pellets mit einem Zählrohrgoniometer ein Röntgendiagramm angefertigt. Zum Vergleich wurden auch Röntgendiagramme der Einzelsubstanzen sowie der nicht geglühten Probenmischungen aufgenommen. Zur Auswertung der Röntgendiagramme wurden teilweise die aus den bekannten Strukturdaten errechneten Beugensmaxima herangezogen und mit den beobachteten Werten verglichen [5,6,7,8,9]. In anderen Fällen wurde die ASTM-Kartei benutzt. Als maximale Abweichung in der Lage der Interferenzen ließ man einen Wert von $\Delta\theta = 10'$ zu.

Von anderen Pellets wurden Schliffbilder angefertigt, wofür eine Vakuumtränkung in Araldit und anschließende Einbettung in Plexigum erforderlich war. Die Proben wurden unter Wasser auf einem Rotor bei 280 U/min geschliffen (Papierkörnungsfolge: 240, 320, 400, 600) und auf einer Pellonscheibe mit Tonerdeemulsion vibrationspoliert. Auch hier erfolgte ein Vergleich mit nicht geglähten Proben.

Die Versuche wurden ausschließlich mit chemisch reinen Substanzen durchgeführt. Das wasserfreie SiO_2 wurde aus dem $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ durch 10-stündiges Glühen im Hochvakuum dargestellt. Das UN erhielten wir durch Nitrieren von metallischem Uran; die Analysenwerte sind:

N = 5,44 %, O = 0,11 %, C = 0,041 %, H = 30 ppm.

Zur Charakterisierung der oxidkeramischen Pulver seien die jeweiligen BET-Oberflächen angegeben (Tabelle 1)

Tabelle 1

BET-Oberflächen der verwendeten Oxidpulver und des UN

BeO	: 15,31	m ² /g	TiO ₂	: 8,26	m ² /g
MgO	: 55,43	m ² /g	ZrO ₂	: 2,26	m ² /g
α-Al ₂ O ₃	: 2,35	m ² /g	CeO ₂	: 10,50	m ² /g
γ-Al ₂ O ₃	: 64,16	m ² /g	ThO ₂	: 4,03	m ² /g
SiO ₂ ·xH ₂ O	: 49,23	m ² /g			
SiO ₂	: 10,26	m ² /g	UN	: 0,03	m ² /g

In den Probekörpern war sonst das grobteilige UN in dem feinstteiligem Oxid eingebettet, was auch aus den nachfolgenden Gefügebildern hervorgeht.

2.2. Ergebnisse

Uran-mononitrid und die genannten Metalloxide ergaben meist schon nach einer Glühung bei 600°C deutliche Anzeichen von Reaktionen. Dagegen ergaben sich keine Anzeichen für eine etwaige Reaktion zwischen UN und UO_2 , die zusammen ebenfalls 10 Stunden lang bis zu 1100°C geglüht worden sind.

2.2.1 Vergleich der unter Luft und unter Argon gepreßten Proben

Der Einfluß der Gasatmosphäre beim Pressen und die ggf. verfälschende Wirkung etwa an den Feinstpulvern adsorbierter Wasserdampf- oder Sauerstoffanteile wurden an MgO- und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Proben untersucht. Der Einfluß größerer Mengen gebundenen Wassers wurde am Beispiel des $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in Luft gepreßt) und des SiO_2 (in Argon gepreßt) verfolgt. In der Tabelle 2 sind die verwendeten Temperaturen, Glühzeiten und Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 2 : Temperaturen und Glühzeiten der verwendeten Vergleichsproben

UN +	in Luft gepreßt					in Argon gepreßt				
	Glühz. [Std.]	Temp. [°C]	I	Temp. [°C]	I	Glühz. [Std.]	Temp. [°C]	I	Temp. [°C]	I
MgO	10	600	s	1100	s	25	600	sw	1100	s
γ -Al ₂ O ₃	10	600	sw	1100	s	25	600	sw	1100	s
SiO ₂ .xH ₂ O	10	600	s	1100	s					
SiO ₂						25	600	o	1100	s

I = Intensität der Reaktion:
sw = schwach, s = stark, o = keine Reaktion

Hiernach ist bei den MgO- und γ -Al₂O₃-Proben keine größere Wirkung der Argonbehandlung festzustellen, nur bei den Glühungen bei 600°C wird eine stärkere Intensität der UO₂-Interferenzen bei den in Luft gepreßten Mischungen beobachtet. Enthalten die Proben jedoch größere Mengen chemisch gebundenen oder adsorbierten Wassers wie beim SiO₂.xH₂O, so ist die Oxydation des UN bei 600°C auf eine Reaktion mit den H₂O-Molekülen zurückzuführen, da das wasserfreie SiO₂ bei dieser Temperatur noch nicht mit dem UN reagiert. Bei 1100°C ist auch hier kein wesentlicher Unterschied mehr zu beobachten.

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß ein störender Einfluß etwa vorhandener Adsorbate nicht feststellbar ist. Auch die fehlenden Umsetzungen bei den UN-ThO₂-Mischungen (s.u.) stützen dieses Ergebnis.

2.2.2 Ergebnisse der einzelnen Proben

In der nachfolgenden Tabelle 3 sind die beobachteten Reaktionsprodukte der einzelnen Proben zusammengestellt. Die in Klammern angegebenen Verbindungen sind entweder röntgenographisch nicht nachweisbar (wie (TiO) und (Si)) oder konnten nur als metallischer Niederschlag (wie (Al) und (Mg)) an den kälteren Teilen des Reaktionsrohres beobachtet werden. Die Bildung von CeN wird vermutet.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Auswertung sind in den Tabellen 4 - 11 (siehe Anhang) wiedergegeben. Gefügaufnahmen, die in besonderem Maße einen optischen Eindruck vom Reaktionsverhalten zeigen, sind in den nachfolgenden Abschnitten dargestellt.

Tabelle 3 : Beobachtete Reaktionsprodukte der einzelnen Proben

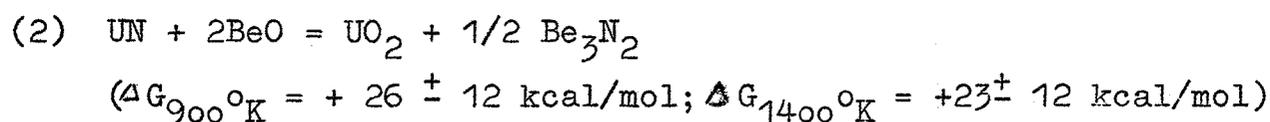
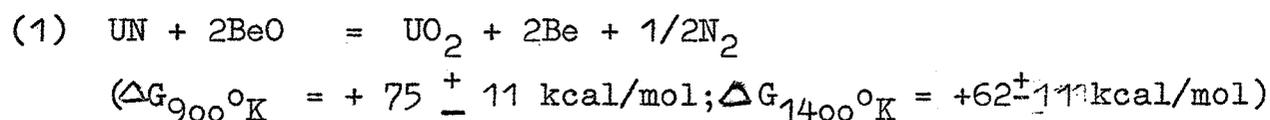
UN + ...	Glühzeit [Std.]	Press- atm.	I	Reaktionsprodukte	
				600°C	I 1100°C
BeO	25	Argon	o	keine	sw UO ₂
MgO	25	Argon	sw	UO ₂ , U ₂ N ₃	s UO ₂ , (Mg)
α-Al ₂ O ₃	25	Argon	sw	UO ₂ , (Al), AlN	s UO ₂ , Al, AlN
γ-Al ₂ O ₃	25	Argon	sw	UO ₂ , U ₂ N ₃ , (Al)	s UO ₂ , Al, AlN, α-Al ₂ O ₃
SiO ₂	25	Argon	o	keine	s UO ₂ , (Si)
TiO ₂	10	Luft	sw	UO ₂ , U ₂ N ₃	s UO ₂ , TiN, Ti ₂ O ₃ , Ti ₃ O ₅
ZrO ₂	10	Luft		keine	sw UO ₂ , ZrN
CeO ₂	10	Luft		(CeN)	s UO ₂ , Ce ₂ O ₃
ThO ₂	25	Argon	o	keine	o keine

I = Intensität der Reaktion:
sw= schwach, s = stark, o = keine Reaktion

2.2.2.1 UN + BeO

Bei 600°C war zwischen UN und BeO nach einer Glühzeit von 25 Stunden keine Reaktion festzustellen, während nach der Glühung bei 1100°C als Reaktionsprodukt UO₂ auftrat. Freies Beryllium oder Be₃N₂ konnten nicht identifiziert werden (s. Tabelle 4).

Formal lassen sich die folgenden Reaktionsgleichungen aufstellen:



Aufgrund der thermodynamischen Daten ist jedoch eine einfache Umsetzung entsprechend Gleichung (1) oder (2) nicht möglich; vielmehr müssen andere Vorgänge den Reaktionsablauf bestimmen. Ein erster Schritt könnte die Bildung einer U(N,O)-Phase sein. Nach [10] und [13] ist die Bildung von U(N,O) mit einem Sauerstoffgehalt bis zu $O = 0,05$ möglich⁺). Die ΔG [U(N,O)]-Werte sollten hierbei zwischen den Werten von ΔG [UN] und ΔG [UO] liegen. Aus den bei [3] und [4] angegebenen Werten erhält man für $\Delta G_{1400}^{\circ\text{K}}$ [UO] etwa - 164 kcal/mol und für $\Delta G_{900}^{\circ\text{K}}$ [UO] etwa - 174 kcal/mol. Aus der linearen Interpolation zwischen ΔG [UN] ergibt sich für ΔG [U(N,O)] mit einem Sauerstoffgehalt von 0,05 Atomen für den Fall einer idealen Mischung

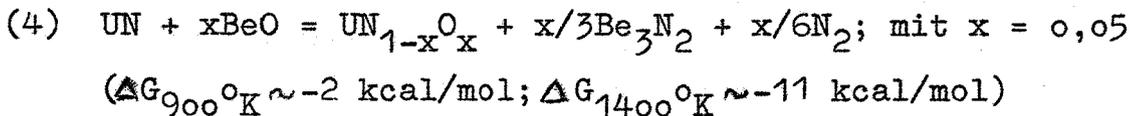
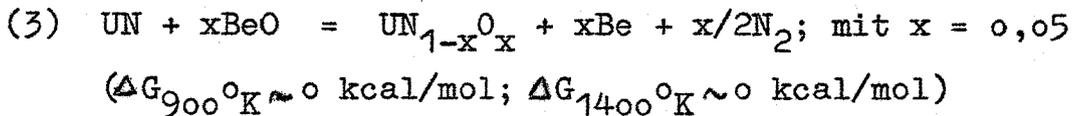
$$\Delta G_{900}^{\circ\text{K}} = - 47 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{1400}^{\circ\text{K}} = - 58 \text{ kcal/mol}$$

Die in [4] angegebenen Daten für das UO stammen aus thermodynamischen Abschätzungen, so daß die hier berechneten ΔG -Werte ebenfalls als ungefähre Werte zu betrachten sind.

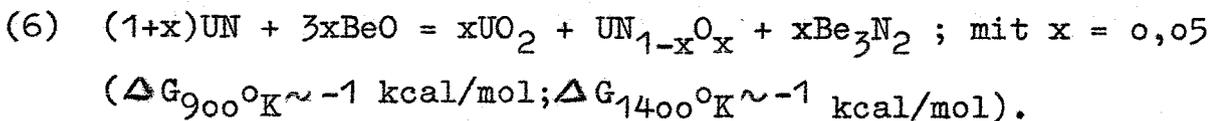
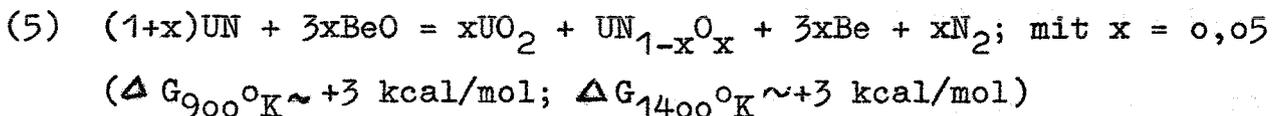
⁺) Auch das Verschwinden von UO₂-Einschlüssen in massivem UN nach Hochtemperaturglühung [13a] weist auf die Bildung von UO-UN-Mischkristallen hin.

Unter Berücksichtigung dieser U(N,O)-Phase sind folgende Umsetzungen denkbar:



Diese Gleichung ist gegenüber (3) die wahrscheinlichere.

Die Entstehung von U(N,O) neben UO_2 wäre wie folgt denkbar:



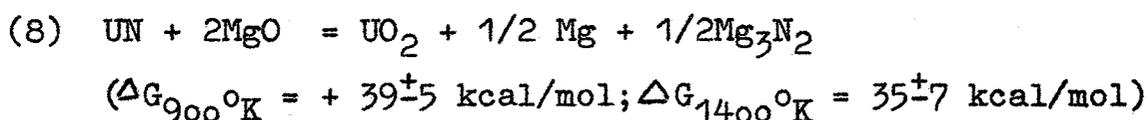
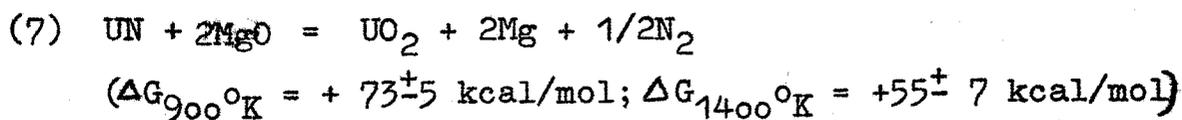
Eine Reaktion nach Gleichung (6) wäre u.U. möglich, es wurde jedoch weder ein U(N,O) noch Be_3N_2 röntgenographisch beobachtet. Nach [11] reagieren Beryllium und Stickstoff in nennenswertem Umfang erst oberhalb 850°C miteinander, was jedoch eine Be_3N_2 -Bildung in unserem Falle a priori nicht ausschließt. Daß das Be_3N_2 nicht beobachtet wurde, mag daran liegen, daß es amorph angefallen war, und die Temperatur von 1100°C zur Kristallisation nicht ausreichte.

Das U(N,O) mit ca. 0,05 Atomen Sauerstoff konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. Sein Gitterparameter dürfte kaum von dem des UN abweichen, wie auch in [10] und [13] wahrscheinlich gemacht wird. Man muß einräumen, daß auch auf Grund der Bildung anderer Mischphasen, die u.U. röntgenographisch nicht erfaßt werden konnten, eine solche Reaktion ermöglicht wird, wenn die Werte der partiellen freien Bildungs- bzw. Lösungsenthalpie genügend hoch liegen. In einigen der untersuchten Systeme ist dies zu erwarten (z.B. UN-TiO₂).

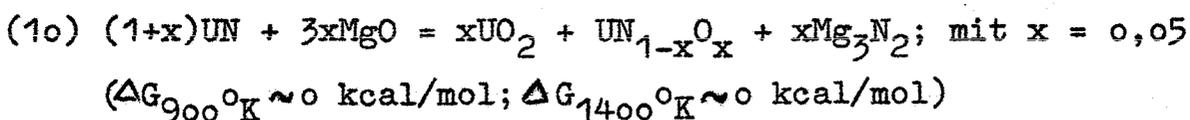
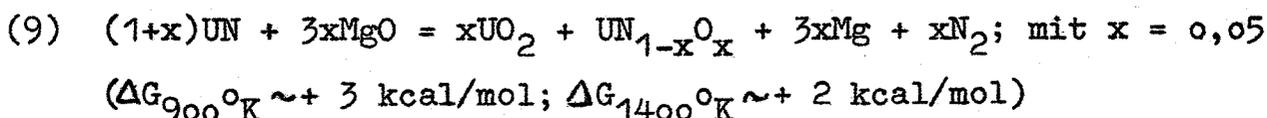
2.2.2.2 UN + MgO

Im Gegensatz zu den BeO-Proben wurde bei den MgO-Proben schon bei 600°C nach einer Glühzeit von 25 Stunden eine schwache Reaktion beobachtet. Als Reaktionsprodukte konnten UO_2 und U_2N_3 röntgenographisch nachgewiesen werden. Bei 1100°C trat eine starke Reaktion ein, ähnlich wie beim UN+BeO konnte hier nur UO_2 nachgewiesen werden (s. Tabelle 5). Gleich nach Reaktionsbeginn entstand an den kälteren Teilen des Reaktionsrohres ein metallischer Niederschlag von Magnesium.

Analog dem vorhergehenden Beispiel sind auch hier die formalen Reaktionsgleichungen



aus thermodynamischen Gründen nicht möglich. Hingegen scheint eine Reaktion unter UO_2 - und $[U(N,O)]$ -Bildung gerade stattfinden zu können:



Auch hier konnte das Mg_3N_2 röntgenographisch nicht nachgewiesen werden, da es amorph anfällt und bei 700°C absublimiert.

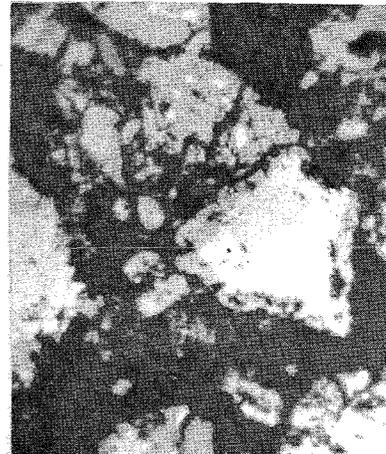
Das Auftreten von Magnesium bei der Glühung bei 1100°C macht es wahrscheinlich, daß hierbei neben der Gleichung (10) auch die Gleichung (9) befolgt wird. Das Magnesium destillierte zu den kälteren Teilen des Reaktionsrohres. Eine Reaktion zwischen dem entstandenen Stickstoff und UN ist bei 1100°C unter den Versuchsbedingungen nicht möglich.

In den Abbildungen 3 und 4 sind die Gefügebildungen einer ungeglühten Probe und einer Probe nach 10-stündiger Glühung bei 1100°C wiedergegeben. Zu erkennen sind die großen, hellen UN-Partikel, eingebettet in der Grundmasse aus Araldit und MgO , das wegen seiner geringen Teilchengröße nicht in Erscheinung tritt. Bei der Abbildung 4 sind an den UN-Partikeln große, graue Reaktionszonen zu erkennen.



20°C

V = 800 x



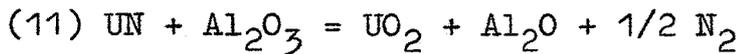
1100°C

V = 800 x

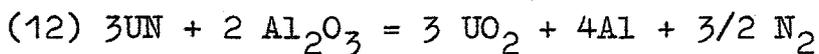
Abbildung 3, 4: Schliffbilder einer ungeglühten und einer bei 1100°C geglühten UN+MgO-Probe

2.2.2.3 UN + α - bzw. γ -Al₂O₃

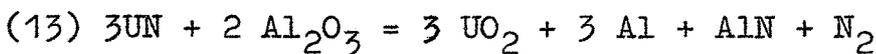
Von der Vielzahl der formal möglichen Reaktionsgleichungen seien hier nur fünf wiedergegeben:



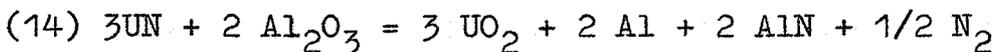
$$(\Delta G_{900}^{\circ\text{K}} = + 105 \text{ kcal/mol}; \Delta G_{1400}^{\circ\text{K}} = + 93 \text{ kcal/mol})$$



$$(\Delta G_{900}^{\circ\text{K}} = + 154^{\pm} 14 \text{ kcal/mol}; \Delta G_{1400}^{\circ\text{K}} = + 104^{\pm} 15 \text{ kcal/mol})$$



$$(\Delta G_{900}^{\circ\text{K}} = + 113^{\pm} 16 \text{ kcal/mol}; \Delta G_{1400}^{\circ\text{K}} = + 75^{\pm} 17 \text{ kcal/mol})$$

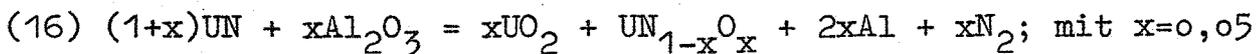


$$(\Delta G_{900}^{\circ\text{K}} = + 73^{\pm} 21 \text{ kcal/mol}; \Delta G_{1400}^{\circ\text{K}} = + 46^{\pm} 22 \text{ kcal/mol})$$

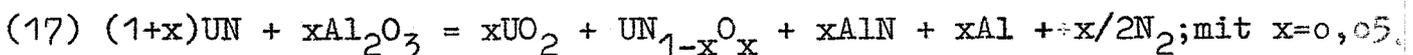


$$(\Delta G_{900}^{\circ\text{K}} = + 32^{\pm} 28 \text{ kcal/mol}; \Delta G_{1400}^{\circ\text{K}} = + 16^{\pm} 28 \text{ kcal/mol}).$$

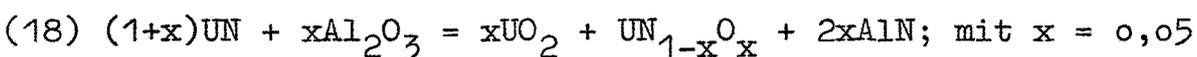
Alle Reaktionen, bei denen nur UO₂ als Oxidationsprodukt des UN auftritt, sind aus thermodynamischen Gründen nicht zulässig. Wird wiederum die Bildung von U(N,O) mit O = 0,05 neben UO₂ angenommen, so ergeben sich die folgenden Möglichkeiten:



$$(\Delta G_{900}^{\circ\text{K}} \sim + 2 \text{ kcal/mol}; \Delta G_{1400}^{\circ\text{K}} \sim + 1 \text{ kcal/mol})$$



$$(\Delta G_{900}^{\circ\text{K}} \sim -0 \text{ kcal/mol}; \Delta G_{1400}^{\circ\text{K}} \sim -1 \text{ kcal/mol})$$



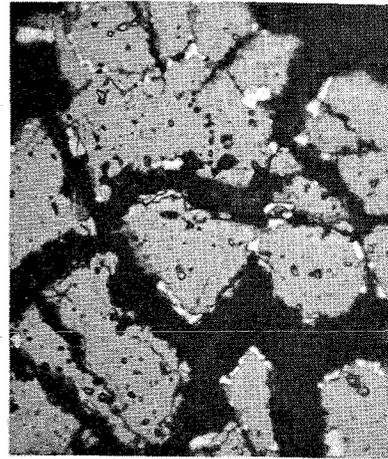
$$(\Delta G_{900}^{\circ\text{K}} \sim -2 \text{ kcal/mol}; \Delta G_{1400}^{\circ\text{K}} \sim -2 \text{ kcal/mol}).$$

Eine Reaktion zwischen UN und Al_2O_3 bei 900°K wäre entsprechend Gleichung (17) und (18) gerade möglich. Da sowohl bei den Proben mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ wie bei denen mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ freies Aluminium auftrat, scheint der Umsatz nach Gleichung (17) bevorzugt. Hierfür spricht auch das Auftreten geringer Mengen U_2N_3 (aus $\text{UN} + \text{N}_2$) bei der Glühung von UN mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Bei den $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Proben konnte kein U_2N_3 , jedoch AlN nachgewiesen werden, so daß in diesem Falle vermutlich ein Umsatz nach Gleichung (18) erfolgt. Bei den Glühungen bei 1100°C sind alle möglich, da neben UO_2 stets Aluminium und AlN röntgenographisch nachgewiesen werden konnten.

2.2.2.4 UN + SiO₂

Bei den Glühungen von UN mit wasserfreiem SiO_2 konnten bei 600°C keine Reaktionen festgestellt werden. Bei 1100°C ließ sich nach 25 stündiger Glühzeit röntgenographisch UO_2 nachweisen. Im Röntgendiagramm treten außerdem einige weitere Interferenzmaxima auf, die wahrscheinlich als ein Gemisch von kristallinem α -Quarz, β -Quarz und β -Tridymit (α -Quarz $\xrightarrow{575^\circ\text{C}}$ β -Quarz $\xrightarrow{870^\circ\text{C}}$ β -Tridymit) zu interpretieren sind (s. Tab. 7). Si_3N_4 konnte röntgenographisch nicht festgestellt werden, da es unter diesen Bedingungen amorph anfällt und erst bei wesentlich höheren Temperaturen zu kristallisieren beginnt. Ebenso konnte kein freies Silicium nachgewiesen werden. Da die Gitterkonstante des kubisch kristallisierenden Siliciums ($a=5,43 \text{ \AA}$ nach [8]) sich von der des UO_2 ($a = 5,46 \text{ \AA}$) nur wenig unterscheidet, fallen die stärksten Interferenzmaxima des Siliciums ((111) und (220)) mit denen des UO_2 zusammen. Wegen der zu kleinen Mengen entstandenen Siliciums, konnten die Maxima geringerer Intensität bei den höheren θ -Werten nicht beobachtet werden.

In den Abbildungen 5 - 6 sind die Gefügeaufnahmen einer ungeglühten und einer bei 1100°C 25 Stunden lang geglühten Probe wiedergegeben. In der Abbildung 5 sind nur die UN-Partikel zu erkennen, während das SiO_2 zusammen mit dem Einbettungsmaterial (Araldit) den Untergrund bilden. In der Abbildung 6 sind an den Rändern der UN-Partikel Reaktionszonen zu erkennen, die aus einer grauen Phase (UO_2) und einer weißen Phase bestehen. Die metallähnliche (weiße) Phase wird aus Silicium bestehen, da freies Uran neben SiO_2 bei höheren Temperaturen nicht beständig ist ($\text{U} + \text{SiO}_2 = \text{UO}_2 + \text{Si}; \Delta G_{1400^{\circ}\text{K}} = -51 \pm 4 \text{ kcal/mol}$).



20°C

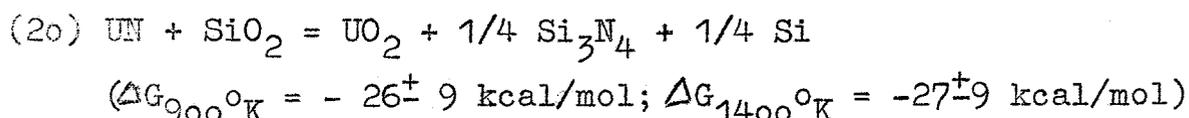
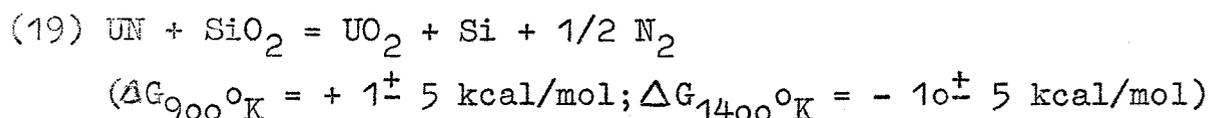
V = 800 x

1100°C

V = 800 x

Abbildungen 5, 6: Schliffbilder einer ungeglühten und einer bei 1100°C geglühten UN+SiO₂-Probe

Anders als bei den vorhergehenden Beispielen (Abschnitt 3.2.1 - 3.2.3) läßt sich das Reaktionsverhalten von UN mit SiO_2 durch einfache Reaktionsgleichungen erläutern:

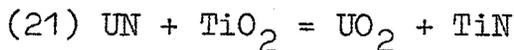


Hiernach ist bei 600°C eine Reaktion nach Gleichung (19) unsicher. Eine Reaktion nach Gleichung (20) erscheint leicht möglich, wenn auch nach [12] die Bildung von kristallinem Si_3N_4 aus den Elementen erst bei etwa 1400°C auftritt. Es muß offenbleiben, ob die tatsächlichen Reaktionen nicht auch hier über eine $\text{U}(\text{NO})$ -Stufe erfolgen, aus Analogiegründen darf dies als wahrscheinlich angesehen werden. Auf eine Formulierung wird verzichtet.

2.2.2.5 UN + TiO_2

Wegen der im monoklinen Kristallsystem auftretenden Vielzahl von Interferenzmöglichkeiten war ein röntgenographischer Nachweis des Ti_3O_5 nicht zweifelsfrei durchführbar (s.Tab.8); sein Auftreten ist aber sehr wahrscheinlich. Ob das Reaktionsgemisch auch TiO enthielt, bleibt unsicher, da nach [8] TiO und TiN die gleiche Kristallstruktur mit der gleichen Gitterkonstanten ($a = 4,24 \text{ \AA}$) aufweisen. Freies Titan wurde nicht gefunden.

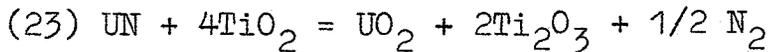
Es lassen sich folgende Bruttoreaktionen formulieren:



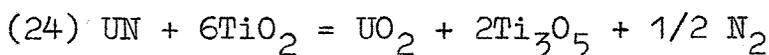
$$(\Delta G_{900}^{\circ\text{K}} = -50^{\pm 6} \text{ kcal/mol}; \Delta G_{1400}^{\circ\text{K}} = -50^{\pm 6} \text{ kcal/mol})$$



$$(\Delta G_{900}^{\circ\text{K}} = -15^{\pm 9} \text{ kcal/mol}; \Delta G_{1400}^{\circ\text{K}} = -26^{\pm 9} \text{ kcal/mol})$$

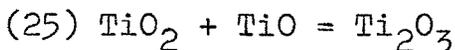


$$(\Delta G_{900}^{\circ\text{K}} = -54^{\pm 10} \text{ kcal/mol}; \Delta G_{1400}^{\circ\text{K}} = -66^{\pm 10} \text{ kcal/mol})$$

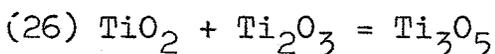


$$(\Delta G_{900}^{\circ\text{K}} = -66^{\pm 9} \text{ kcal/mol}; \Delta G_{1400}^{\circ\text{K}} = -79^{\pm 9} \text{ kcal/mol}).$$

Nach dem Röntgenbefund müssen die Reaktionen (21)-(24) nebeneinander ablaufen, wobei offenbleibt, ob (21) und (22) oder (21) oder (22) stattfindet. Wie bei den Beispielen des vorhergehenden Abschnittes ist auch hier die Reaktion über eine U(N,O)-Phase möglich, thermodynamisch aber nicht erforderlich. Die großen Phasenbreiten des TiO und des TiN und die damit ins Spiel kommenden partiellen Größen machen das System sehr kompliziert. Auch sind Reaktionen zwischen TiO₂ und TiO bzw. Ti₂O₃ denkbar, die ebenfalls zur Bildung von Ti₂O₃ bzw. Ti₃O₅ führen können:

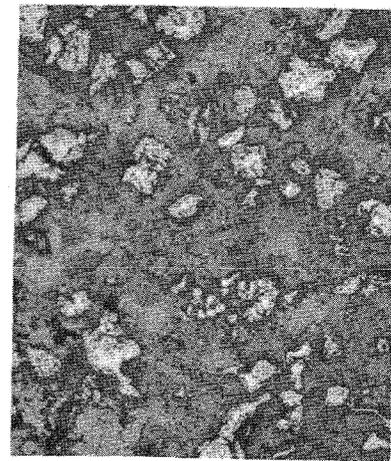
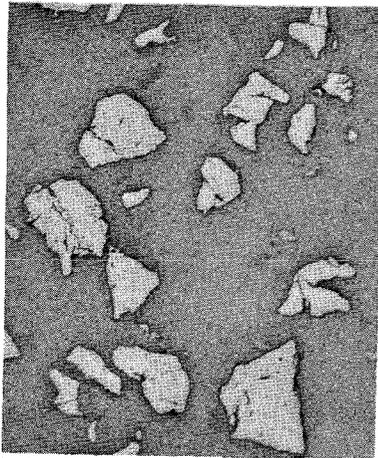


$$(\Delta G_{900}^{\circ\text{K}} = -19^{\pm 6} \text{ kcal/mol}; \Delta G_{1400}^{\circ\text{K}} = -20^{\pm 6} \text{ kcal/mol})$$



$$(\Delta G_{900}^{\circ\text{K}} = -6^{\pm 5} \text{ kcal/mol}; \Delta G_{1400}^{\circ\text{K}} = -7^{\pm 5} \text{ kcal/mol}).$$

In den Abbildungen 7 - 8 sind die Gefügebildungen einer 10 Stunden bei 600°C und bei 1100°C geglühten Probe wiedergegeben. Die Grundmasse besteht wiederum aus TiO₂ und Araldit, so daß nur die UN-Partikel deutlich zu erkennen sind. Während auf der Abbildung 7 kaum Anzeichen einer Reaktion zu bemerken sind, treten auf der Abbildung 8 an den Rändern der UN-Partikel Reaktionszonen und im Untergrund Reaktionsgebiete hervor. Dabei werden die Reaktionszonen wieder aus UO₂ bestehen, während die dunkler gefärbten Gebiete ein Gemisch der übrigen Reaktionsprodukte wie TiN, (TiO), Ti₂O₃ und Ti₃O₅ darstellen.



600°C

V = 250 x

1100°C

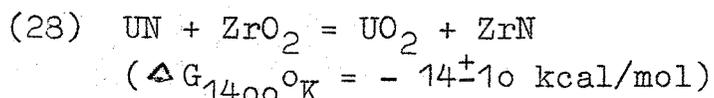
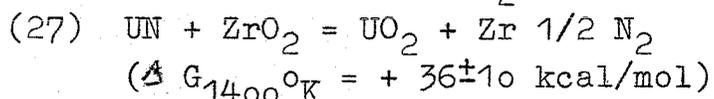
V = 250 x

Abbildungen 7 , 8: Gefügebildungen einer bei 600°C und einer bei 1100°C geglähten Probe.

2.2.2.6 UN + ZrO₂

Die 10-stündigen Glühungen der UN+ZrO₂-Proben ergaben bei 1100°C eine schwache Reaktion. Röntgenographisch ließen sich nur UO₂ und ZrN nachweisen. Freies Zirkon konnte nicht identifiziert werden. Wegen des linienreichen ZrO₂-Diagramms sind in der Tabelle 9 außer den Interferenzmaxima der Reaktionsprodukte nur diejenigen des ZrO₂ und UN wiedergegeben, die eine hinreichend große Intensität aufweisen.

Die hier zu formulierenden Reaktionsgleichungen lauten ähnlich wie beim Beispiel des SiO₂.

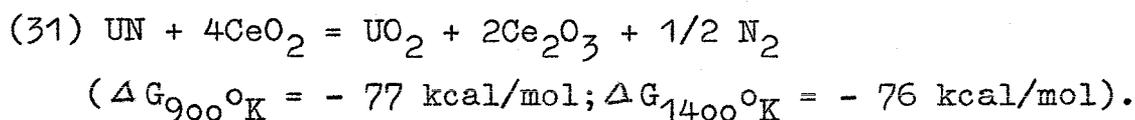
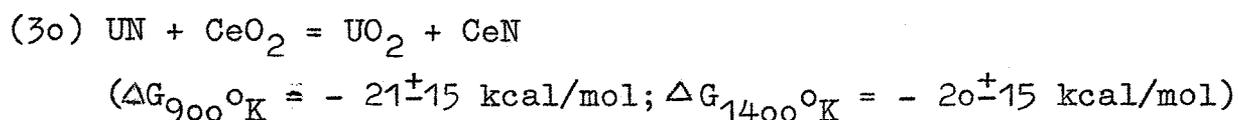
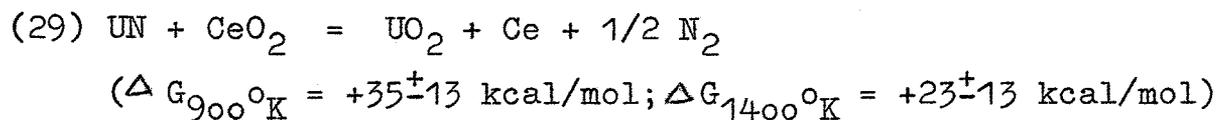


Nach Gleichung (28) kann also eine Reaktion unter Bildung von ZrN stattfinden. Während bei den UN + SiO₂-Proben die Bildung von Si₃N₄ als Folge-Reaktion der Si-Bildung zu verstehen ist, muß beim ZrO₂ die Bildung von ZrN direkt erfolgen, da die Gleichung (27) thermodynamisch nicht erlaubt ist. Das Reaktionsverhalten des ZrO₂ ähnelt daher dem des TiO₂, ohne daß eine stufenweise Reduktion möglich ist. Daß es bei dem Reaktionsablauf auch hier zur Bildung einer U(N,O)-Phase kommt, ist nicht auszuschließen; außerdem können die mit dem Homogenitätsbereich des ZrN auftretenden partiellen Bildungsenthalpien Gleichung (28) verändern.

2.2.2.7 UN + CeO₂

Während bei der Glühung bei 600°C ein pyrophores Gemisch entstand, das nach dem Entfernen aus dem Reaktionsrohr abbrannte und nicht weiter untersucht worden ist, konnten nach der Glühung bei 1100°C UO₂ und Ce₂O₃ röntgenographisch nachgewiesen werden (s. Tabelle 10).

Ähnlich wie bei den Beispielen der UN+TiO₂-Proben ist die Bildung von freiem Cer aufgrund der formalen Reaktionsgleichungen thermodynamisch nicht möglich, dagegen die Bildung von CeN und Ce₂O₃ sowohl bei 900°K wie bei 1400°K erlaubt.

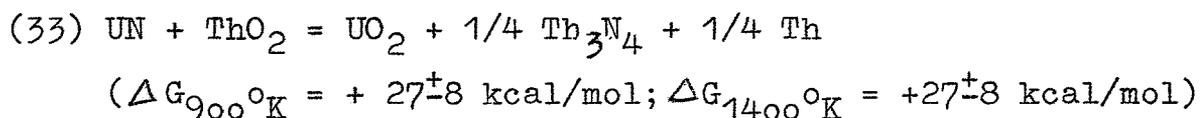
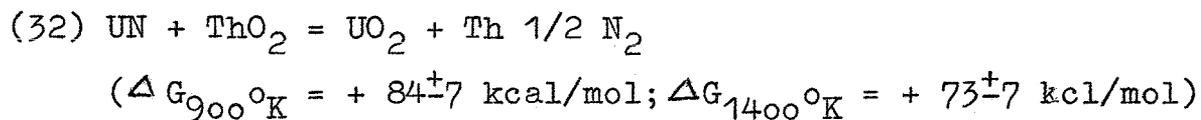


Vermutlich ist bei der Glühung bei 600°C die Reaktion nach Gleichung (30) bevorzugt, da die Entstehung des pyrophoren Gemisches auf die Bildung von CeN hindeutet, während bei 1400°C die Reaktion nach Gleichung (31) abzulaufen scheint.

Auch hier könnte die Reaktion unter Bildung einer U(N,O)-Phase ablaufen, auf eine Formulierung wird wiederum verzichtet.

2.2.2.8 UN + ThO₂

Die röntgenographischen Umsetzungen an den bei 600°C und 1100°C 25 Stunden geglühten UN+ThO₂-Proben ließen keine Reaktionen erkennen (s. Anhang). Etwaige Umsetzungen wären zu formulieren:



Beide können nicht stattfinden.

Tabelle 4 : UN + BeO

600°C			1100°C			UN + BeO	UO ₂
Ø	I/I ₀		Ø	I/I ₀		20°C	
14° 20'	13		14° 14'	11		14° 20'	14° 17'
			15 11	2			?
15 53	100		15 54	100		15 53	
16 29	5		16 30	3		16 32	16 24
18 26	85		18 27	86		18 27	
19 20	76		19 20	35		19 20	
20 41	52		20 40	24		20 41	
22 2	89		22 1	44		22 2	
23 46	8		23 40	7		23 47	23 38
			24 59	1			(25 4)
26 33	83		26 33	78		26 34	
			27 56	8			28 1
28 10	8		28 12	4		28 16	
28 54	18		28 55	9		28 56	
31 37	92		31 35	85		31 38	
33 11	34		33 10	29		33 11	
			34 20	1			34 22
34 56	36		34 56	17		34 57	
			37 58	2			37 58
38 35	25		38 35	14		38 36	
39 10	20		39 10	18		39 11	39 2
39 35	3					39 36	
41 20	4		41 20	2		41 23	
42 15	19		42 14	9		42 16	
43 29	48		43 29	41		43 30	
44 53	52		44 55	43		44 56	
			47 8	2			47 7
47 46	3		47 45	2		47 45	
48 29	3		48 28	1		48 28	
50 38	43		50 39	36		50 40	
55 4	48		55 4	9		55 5	
			56 29	1			56 33
57 44	9		57 44	6		57 44	57 48
58 43	3		58 41	2		58 45	
60 48	4		60 48	2		60 49	
63 5	26		63 6	20		63 7	63 0
64 20	3		64 14	1		64 18	
68 50	94		68 50	72		68 52	
70 7	13		70 5	9		70 8	
71 2	75		71 1	57		71 2	

Tabelle 5 : UN + MgO

600°C			1100°C			UN + MgO 20°C	UO ₂	U ₂ N ₃
D	I/I ₀		D	I/I ₀				
14° 13'	43		12° 48'	5		14° 18'	(12° 42')	
			14 11	99		14 17		
			14 45	1		14 42		
15 53	21		15 52	3		15 54		
16 26	19		16 26	47		16 32	16 24	16° 26'
16 47	6							16 52
18 27	22		18 31	6		18 26		
19 22	4		19 22	4		19 16		
			21 10	4			(21 13)	
21 32	100		21 32	63		21 32		
23 34	27		23 34	94			23 38	23 34
24 9	9							24 13
			25 2	4			(25 4)	
26 32	17		26 35	3		26 33		26 32
27 57	27		27 56	100			28 1	27 58
28 40	10							28 44
29 18	6		29 17	24			29 22	29 21
30 6	3							30 9
			30 40	1			(30 38)	
31 15	56		31 15	39		31 14		
			31 33	4		31 33		
33 10	6					33 10		
			33 47	2			(33 48)	
34 23	5		34 24	19			34 22	
37 26	7		37 28	6		37 22		
37 56	9		37 59	47			37 58	38 0
			38 39	2			(38 35)	
39 16	22		39 10	37		39 11		39 10
			41 29	2			(41 25)	
43 29	14					43 29		
			43 44	40			43 42	
44 54	12					44 54		
47 8	12		47 10	43		47 5	47 7	47 8
			48 52	1			(48 51)	
50 38	9		50 36	1		50 38		50 36
52 55	3		52 56	16			52 56	52 59
			53 40	1			(53 32)	
55 0	24		55 0	12		55 4		
56 36	4		56 33	45			56 33	56 36
			57 46	24			57 48	
63 8	8		63 3	29		63 7	63 0	
63 40	14		63 43	13		63 40		
			64 0	6				
			65 25	1			(65 21)	
			67 30	23			67 24	
68 50	23					68 49		
			69 9	24			69 13	
71 2	16					71 2		

Tabelle 6a : UN + α -Al₂O₃

600°C		1100°C		UN + α - Al ₂ O ₃ 20°C	UO ₂	Al	AlN
ϑ	I/I ₀	ϑ	I/I ₀				
12°50'	48	12°51'	48	12°52'	(12°42')		
14 15	9	14 14	9	14 22	14 17		
15 53	72	15 55	71	15 54			
		16 28	4		16 24		
16 39	4			16 38			16°42'
		17 4	1	17 1			
17 39	81	17 40	84	17 40			
18 26	53	18 27	51	18 28			
18 58	39	18 58	40	19 0			
19 34	4	19 34	4	19 34			
20 9	1	20 10	1	20 7		(20°10')	
		20 58	2				?
21 45	100	21 48	100	21 48			
22 20	2	22 23	1			22 28	
23 10	1	23 10	1	23 10			
23 36	5				23 38		
23 44	5	23 45	8	23 45			
25 52	4	25 51	4	25 52			
26 29	73	26 28	72	26 31			
27 51	3	27 55	5		28 1		
28 15	3	28 13	3	28 17			
28 51	86	28 52	86	28 53			
		29 18	1		29 22		
29 56	3	29 56	2	29 56			29 54
30 44	9	30 44	10	30 44			
31 36	55	31 37	53	31 38			
33 18	41	33 22	41	33 18			33 15
34 14	54	34 13	55	34 14	34 22		
35 16	1	35 19	1				35 10
37 16	1	37 18	2	37 15			
		38 0	1		37 58		
38 35	19	38 38	18	38 35			
39 11	11	39 12	11	39 11		39 15	
39 36	1	39 36	1	39 37			

Tabelle 6a : UN + α -Al₂O₃

(Fortsetzung)

600°C		1100°C		UN + α - Al ₂ O ₃ 20°C	UO ₂	Al	AlN
η	I/I ₀	η	I/I ₀				
40°29'	6	40°28'	6	40°28'			
42 20	4	42 19	4	42 19			
43 29	32	43 29	30	43 31			
44 55	32	44 56	30	44 56			
45 43	8	45 43	8	45 43			
		47 10	1		47° 7'		
47 46	17	47 45	17	47 46			
49 19	1	49 20	1	49 20			
50 40	36	50 41	35	50 40			50°43'
51 46	1	51 46	2	51 46			
55 4	29	55 7	29	55 6			
55 34	4	55 33	4	55 36			
57 9	2	57 8	2	57 9			
57 25	2	57 25	3	57 28			
58 13	9	58 10	10	58 13			
		58 21	9			58°24'	
59 2	5	59 3	6	59 1			
61 6	3	61 5	4	61 8			
62 23	1	62 26	1				
63 6	14	63 6	14	63 6	63 °		?
63 57	10	63 56	11	63 57			
65 2	4	65 3	5	65 4			
65 38	4	65 38	5	65 40			
		65 57	2				65 51
68 8	17	68 8	20	68 8			
68 50	55	68 50	57	68 50		68 51	
71 2	42	71 1	45	71 3			

Tabelle 6b : UN + γ -Al₂O₃

600°C		1100°C		UN + γ - Al ₂ O ₃ 20°C	UO ₂	U ₂ N ₃	Al	AlN	α -Al ₂ O ₃
η	I/I ₀	η	I/I ₀						
12° 52'	2	12° 50'	24	12° 49'					12° 52'
13 9	2					13° 9'			
14 14	44	14 12	57	14 15	14° 17'				
14 28	35					14 33			
		14 44	3						?
15 52	100	15 53	93	15 55					
16 26	31	16 26	38	16 31	16 24	16 26	(16° 21')		
17 36	2	17 38	50	17 38					17 40
18 27	81	18 26	83	18 25					19 0
		18 56	25						19 34
		19 31	7				19 21		
19 46	5			19 47		19 53			
		20 0	4						20 7
21 46	8	21 45	67	21 44		21 44			21 48
		22 29	14				22 28		
22 51	26			22 51					
23 32	38	23 34	51		23 38	23 34			
24 7	19				(25 4)	24 13			
		25 3	3					25° 6'	
		25 26	3	25 24					
		25 48	3						25 52
26 34	68	26 32	80	26 33		26 32			
27 57	21	27 56	45		28 1	27 58			
28 44	19	28 50	65	28 49		28 44			28 53
		29 17	12		29 22				
30 6	15	30 0	9	30 7		30 9		29 54	29 56
		30 41	11		(30 38)				30 44
31 35	84	31 36	87	31 35					
		32 4	8						
33 13	56	33 14	55	33 11				32 0	
33 42	60	33 45	35	33 41	(33 48)			33 15	33 18
		34 13	46		34 22				34 14
		34 48	3				(34 50)		
		35 17	1					35 10	
		35 52	1					35 56	
37 58	8	37 58	17		37 58	38 0			
		38 34	16						38 35
39 10	22	39 9	29	39 10	39 2	39 10	39 15		
		39 34	3	39 33					

Tabelle 6b : UN + γ -Al₂O₃

(Fortsetzung)

600°C		1100°C		UN + γ - Al ₂ O ₃ 206°C	UO ₂	U ₂ N ₃	Al	AlN	α -Al ₂ O ₃
ρ	I/I ₀	ρ	I/I ₀						
40°18'	4	40°26'	4			40°23'			40°28'
		42 19	3						42 19
43 28	41	43 29	51	43°29'					
		44 17	3	44 18					
44 53	42	44 56	51	44 56					
		45 41	6						45 43
47 12	4	47 8	14		47° 7'	47 8			
47 46	2	47 45	13	47 46				47°42'	47 46
50 38	40	50 39	53	50 40		50 36		50 43	
		51 45	2						51 46
		52 53	5		52 56				
55 3	41	55 4	47	55 4		54 58		54 58	
		56 33	16		56 33				
		57 46	9		57 48				
		58 8	10						58 13
		59 0	3						59 1
		61 12	3						61 8
63 8	21	63 5	33	63 6	63 0				
		63 55	9						63 57
		64 16	7	64 17					
		65 2	4						65 4
		65 37	4						65 40
		67 36	7		67 24				
		68 6	17						68 8
68 50	76	68 50	100	68 50			68° 51'		
71 1	68	71 2	75	71 2					

Tabelle 7 : UN + SiO₂

600°C			1100°C			UN + SiO ₂ 20°C	UO ₂ +(Si)	α- Quarz	β- Quarz	β-Tri- dymit
J	I/I ₀		J	I/I ₀						
14°20'	9		13° 2'	5		14°16'	14°17'			?
			14 11	90		15 14				
			15 6	9		15 53				
15 54	100		15 53	99		16 29	16 24			
16 32	3		16 24	45						
			17 24	29				17°24'		17°18'
18 28	81		18 26	67		18 26				
			20 4	4					20° 1'	
			21 8	4			(21 13)	21 14		21 2
			23 3	8				23 5		
			23 33	78			23 38			
23 49	5					23 46				
			25 2	4			(25 4)		25 6	
			25 58	10					26 4	
26 34	82		26 33	73		26 33				
			27 55	83		27 56	28 1			
28 14	4					28 13				
			29 17	18			29 22			
31 38	90		31 36	83		31 35				
33 12	32		33 10	30		33 10				
			33 39	4			(33 48)			
			34 23	14			34 22			
			36 2	3						
			36 40	6						
			37 58	35				36 45		36 5
							37 58			36 44
38 25	2					38 25				
39 11	18		39 8	48		39 9	39 2			
39 39	3		39 36	3		39 33				
43 31	46		43 31	51		43 29				
44 19	2					44 16				
44 56	50		44 54	52		44 55				
			47 8	30			47 7			
47 48	2					47 47				
50 40	43		50 38	44		50 40				
			52 56	10			52 56			
55 6	45		55 6	47		55 4				
			56 31	42			56 33			
57 26	3					57 27				
			57 45	19			57 48			
58 44	2		58 42	4		58 45				
63 7	22		63 6	42		63 4	63 0			
64 18	2		64 20	5		64 17				
			67 33	23			67 24			
68 50	89		68 51	100		68 52				
71 2	74		71 2	74		71 2				

Tabelle 8 : UN + TiO₂

600°C		1100°C		UN + TiO ₂ 20°C	UO ₂	U ₂ N ₃	TiN (TiO)	Ti ₂ O ₃
g	I/I ₀	g	I/I ₀					
12°45'	100	12°39'	27	12°43'	(12°42')			
13 36	2	13 38	6					Ti ₃ O ₅
14 14	10	14 10	100	14 13	14 17			
15 14	2	15 12	7			15° 9'		Ti ₃ O ₅
15 55	41	15 51	22	15 53				
16 27	3	16 30	70	16 31	16 24	16 26	(16°31')	
		17 27	31					17°31'
18 31	41	18 24	18	18 27			18 22	
19 0	37			18 57				
19 24	13	19 24	3	19 19				
		20 10	21					20 16
		20 33	5					
		21 23	9				21 21	Ti ₃ O ₅
21 40	2			21 37		21 44		
		22 44	2					Ti ₃ O ₅
23 39	6	23 31	75		23 38	23 34		
24 9	60	24 4	19	24 5		24 13		
		24 26	18					24 34
24 46	1			24 43				
25 8	1	25 1	7		(25 4)	25 1		
26 36	30	26 31	13	26 32		26 32		
27 5	37	26 58	51	27 1				
27 41	37			27 36				
28 0	6	27 57	85		28 1	27 58		
28 44	3					28 44		
					29 22			
		29 16	18					
		30 44	16					30 53
		31 18	22					31 25
31 33	50	31 31	16	31 30				
		32 31	3					
33 11	11	33 9	4	33 9				Ti ₃ O ₅
		34 22	16		34 22			
34 32	13			34 28				
35 17	13			35 14				
		36 16	8					
		36 50	4					37 0
37 40	21			37 37				Ti ₃ O ₅
		37 59	37		37 58			
38 8	7			38 7				
39 12	8	39 8	31	39 10		39 10	39 4	

Tabelle 8 : UN + TiO₂ (Fortsetzung)

600°C		1100°C		UN + TiO ₂ 20°C	UO ₂	U ₂ N ₃	TiN (TiO)	Ti ₂ O ₃
g	I/I ₀	g	I/I ₀					
40°29'	1			40°29'		40°23'		
41 31	11	41°34'	9	41 27				
		42 46	1					Ti ₃ O ₅
43 31	17			43 29				
		43 41	35		43°42'			
44 56	19	44 55	6	44 54				
		46 46	9	46 46			46°40'	
		47 8	30	47 12	47 7			
		47 50	3	47 43				
		50 39	5	50 39				
		51 54	3					Ti ₃ O ₅
		52 28	3				52 28	
		52 55	10		52 56			52°58'
		55 3	5	55 4				
		56 32	35		56 33			
		57 45	20		57 48			
		58 38	6	58 46				
		59 31	10					Ti ₃ O ₅
		63 6	25	63 5	63 0			
		67 31	17		67 24			
		69 9	23		69 13			
		70 20	7					Ti ₃ O ₅
		71 4	10	71 2				

Tabelle 9 : UN + ZrO₂

1100°C			UN + ZrO ₂ 20°C	UO ₂	ZrN
<i>g</i>	I/I ₀				
12° 8'	13		12° 9'		
12 47	3		12 45	(12° 42')	
14 9	100		14 10	14 17	
15 49	86		15 51		
16 24	8			16 24	
17 6	24		17 10		17° 0'
17 41	14		17 42		17 44
18 25	27		18 25		
19 21	8		19 21		
19 44	5				19 44
20 28	20		20 29		
22 27	10		22 30		
22 48	9		22 48		
23 32	17		23 38	23 38	
24 42	28		24 43		
25 10	41		25 9		
26 32	31		26 32		
27 3	17		27 5		
27 51	37		27 49		
28 38	13		28 38		28 29
29 10	13		29 7		
30 1	22		30 2		
30 42	8		30 48		
30 59	9		31 0		
31 33	44		31 34		
32 10	6		32 12		
32 53	15		32 53		
33 5	17		33 6		
34 29	5		34 36	34 22	
35 38	9		35 41		35 45
36 13	3		36 12		
37 52	9			37 58	
39 9	13		39 9	39 2	
39 34	5		39 33		
40 49	3		40 56		
41 36	5		41 40		
42 6	5		42 2		
43 30	20		43 28		
44 10	9		44 14		
44 56	23		44 55		
47 6	8		47 3	47 7	
48 24	8		48 24		
50 39	21		50 39		
55 4	20		55 4		

Tabelle 10 : UN + CeO₂

1100°C		UN + CeO ₂ 20°C	UO ₂	Ce ₂ O ₃
<i>d</i>	I/I ₀			
12°56'	4	12°55'		
13 17	9			13°16'
14 17	100	14 21	14°17'	
14 44	18			14 44
15 15	50			15 13
15 55	15	15 54		
16 29	37		16 24	
18 28	13	18 26		
20 6	20			20 2
21 9	4		(21 13)	
23 32	80		23 38	23 25
25 7	2		(25 4)	
25 22	2	25 18		
26 31	33	26 33		26 27
27 23	4			27 19
28 2	65		28 1	28 9
29 20	15		29 22	
30 36	3		(30 38)	30 35
31 37	18	31 34		31 39
33 5	5	33 10		
33 57	3			33 56
34 24	11		34 22	
34 51	5	34 49		
36 39	8			36 39
37 25	3			37 22
38 0	26		37 58	
38 23	20	38 28		38 20
39 11	22	39 10		
39 39	7	39 40		
40 12	8			40 13
41 9	4			41 10
42 34	5			
43 43	21		43 42	?
44 22	8	44 21		44 25
44 57	8	44 55		
45 47	9			45 49
47 11	24		47 7	47 12
47 50	6	47 51		
50 39	6	50 40		
51 37	4			?
52 56	8		52 56	
53 47	2	53 47		
55 5	6	55 6		
56 36	30		56 33	56 34
57 47	17		57 48	
58 46	8	58 46		58 52
61 23	6			?
63 6	17	63 6	63 0	
64 22	4	64 18		
65 28	5		(65 21)	
67 33	12		67 24	
69 11	21	69 8	69 13	
71 1	12	71 0		

Tabelle 11 : UN + ThO₂

600°C			1100°C			UN + ThO ₂ 20°C
g	I/I ₀		g	I/I ₀		
12°30'	5		12°30'	5		12°29'
13 52	100		13 54	100		13 52
14 24	3		14 25	4		14 26
16 1	56		16 1	64		16 1
17 29	1		17 32	1		?
18 24	4		18 25	11		18 27
18 58	1		19 0	1		?
20 40	4		20 40	4		20 40
23 1	99		23 2	92		23 2
24 25	4		24 25	4		24 26
26 32	5		26 33	10		26 34
27 17	97		27 16	92		27 17
			27 53	1		?
28 34	26		28 36	23		28 35
			29 22	1		?
29 55	1		29 54	1		29 54
31 34	4		31 37	10		31 37
32 56	2					32 56
			33 12	4		33 9
33 29	20		33 31	18		33 31
			33 50	1		33 54
35 6	1		35 8	1		?
36 59	46		37 1	43		36 59
			37 38	1		37 39
38 8	35		38 6	33		38 5
39 9	1		39 10	2		39 8
40 20	1		40 20	1		40 20
42 31	39		42 32	37		42 32
43 27	2		43 29	5		43 30
44 53	3		44 55	6		44 55
45 47	36		45 48	35		45 46
47 26	1		47 26	1		47 29
48 20	1		48 20	1		48 21
50 37	2		50 38	4		50 40
51 16	13		51 16	13		51 14
			51 58	1		51 56
54 38	39		54 40	39		54 38
55 46	21		55 47	21		55 47
60 36	22		60 37	22		60 38
62 44	1		62 44	1		62 45
			63 6	3		63 6
64 35	18		64 34	21		64 36
66 0	16		66 0	18		66 1
68 49	5		68 48	10		68 49
71 2	3		71 2	7		71 2

3. Umsetzungen mit Grobpulvern und massiven Oxiden

Während im ersten Teil dieser Untersuchungen an Hand von Umsetzungen mit Feinstpulvermischungen das Reaktionsverhalten von Uranmononitrid mit Metalloxiden untersucht worden ist, wird in diesem Teil der Arbeit das Verhalten gegenüber einigen ausgewählten grobpulvrigen Metalloxiden (α - Al_2O_3 , ZrO_2 , ThO_2) und massiven oxidkeramischen Tiegelmaterialien (BeO , MgO , α - Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2) getestet. Als Ziel dieser mehr auf die Praxis bezogenen Untersuchungen sollen Verträglichkeitsaussagen unter Vakuumbedingungen festgelegt werden.

3.1 Experimentelles

3.1.1 Umsetzungen mit Grobpulvern

Analog zu den Untersuchungen an Feinstpulvern wurden Pulvermischungen von 30 Vol % UN und 70 Vol % Metalloxid unter Argon gepreßt und bei verschiedenen Temperaturen 25 bzw. 100 Stunden im Vakuum (ca. 10^{-5} Torr) bei laufender Pumpe geglüht. Zur Entfernung oberflächlich adsorbierter Sauerstoff- oder Wassermoleküle wurden vor jeder Glühung die Preßlinge mehrfach mit reinem Argon gespült und auf ca. 10^{-5} Torr abgepumpt. Für die röntgenographische Auswertung der reagierten Proben wurden Zählrohrgoniometer-Diagramme angefertigt.

Die Versuche wurden mit chemisch reinen Substanzen durchgeführt. Das UN erhielten wir durch Nitrieren von metallischem Uran.

Die Analysenwerte für das stabilisierte ZrO_2 und UN sind:

ZrO_2 (stab.) : $\text{ZrO}_2 = 91,7 \%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,2 - 0,3 \%$;

$\text{SiO}_2 = 1 - 1,7 \%$; $\text{TiO}_2 = 0,1 - 0,3 \%$;

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0 - 1 \%$; $\text{CaO} = 4 - 5 \%$.

UN : N = 5,44 % ; O = 0,11 % ; C = 0,041 % ;

H = 30 ppm

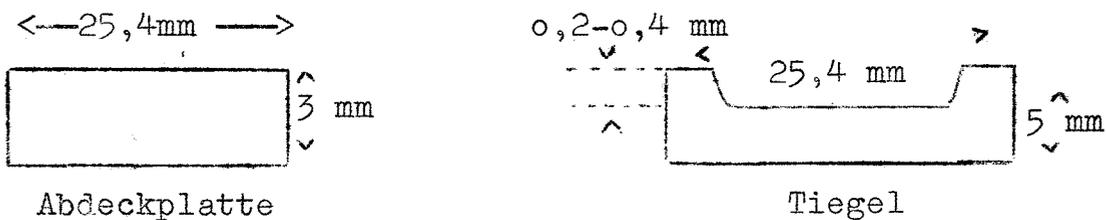
Für die Probenherstellung wurden ausschließlich die Siebfractionen $56 \mu < x < 100 \mu$ verwendet. Zur Charakterisierung der Pulver sind in der Tabelle 12 die jeweiligen BET-Oberflächen zusammengestellt.

Tabelle 12 BET-Oberflächen der verwendeten Pulver

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:	0,06 m ² /g
ZrO ₂ (stab.)	:	0,05 m ² /g
ThO ₂	:	0,04 m ² /g
UN	:	0,05 m ² /g

3.1.2 Umsetzungen mit massiven Tiegelmaterialein

Die verwendeten hochreinen oxidkeramischen Tiegelmaterialein wurden aus der Industrie bezogen. Die typischen Analysenwerte dieser Materialein sind in der Tabelle 13 zusammengestellt. Die flachen Tiegel und Abdeckplatten wurden vor jedem Versuch geschliffen, poliert und bei mindestens 200°C oberhalb der Versuchstemperatur in Luft oder im Vakuum geblüht.



Zur Durchführung der Glühungen wurden die flachen Metall-oxid-Tiegel mit UN-Pulver gefüllt mit Molybdändraht zusammengehalten und zur Isolierung von der Umgebung mit einer Tantalfolie umwickelt. Diese Proben wurden im Ofen vor

der Glühung mehrere Stunden im Vakuum von ca. 10^{-5} Torr gehalten, um vorhandene Luftreste aus der Anordnung zu entfernen. Die ausgeglühte Tantalfolie sollte die Probe während der Glühung von eindringendem Sauerstoff, bedingt durch die Leckrate des Vakuum-Ofens schützen. Alle Proben wurden 24 Stunden im Vakuum von ca. 10^{-5} Torr geglüht. Um eine Zersetzung des UN zu vermeiden, wurden die Glühungen oberhalb 1500°C unter 500 Torr Stickstoff durchgeführt.

Zur röntgenographischen Untersuchung wurden Goniometer-Aufnahmen von dem UN-Pulver und von der Oberfläche der Tiegelmaterialien angefertigt. Das erste Auftreten von UO_2 -Linien oder sonstiger Fremdlinien in den Röntgen-diagrammen wurde als praktischer Reaktionsbeginn definiert. Dieser wurde auf $\pm 50^{\circ}\text{C}$ bestimmt.

Tabelle 13 : Typische Analysenwerte der verwendeten Tiegelmaterialien

Probe	Analysenwerte	Hersteller	Bezeichnung
BeO	BeO: > 99,5 % Si : 75 ppm, Mn : 1 ppm Al : 40 ppm, B : 0,3 ppm Ca : 30 ppm, Cd : 0,3 ppm Fe : 20 ppm, SE : 0,05 ppm Mg : 5 ppm	Compagnie Generale D'Electro Ceramique	BERYCER
MgO	MgO : 98,5 % SiO ₂ : 0,5 %, Fe ₂ O ₃ :0,15 % CaO : 0,5 %, Al ₂ O ₃ :0,15 %	Zirconium Corporation of America	---
α-Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ : > 99,5 % MgO : 0,2 % Na ₂ O : 0,1 % SiO ₂ : 0,05-0,1 % CaO : 0,05 % Fe ₂ O ₃ : 0,02-0,05 %	Degussa	DEGUSSIT AL 23
SiO ₂	rein, durchsichtig	Heraeus	HERALUX
ZrO ₂ (stab)	Ca : 10-12 % Si : 280-600 ppm, Cu:<20 ppm Al : 100-300 ppm, Pb:<20 ppm Mg : 100-500 ppm, Sn: 10 ppm Fe : 85-400 ppm, V : 10 ppm Hf : 50-150 ppm, Cd:<10 ppm Cr : 10- 30 ppm, Co:<10 ppm B : 0,5- 2 ppm, Mn:<10 ppm SO ₄ : 100-500 ppm, Ti:<10 ppm Cl : 10- 20 ppm, Mo:<10 ppm	Zirconium Corporation of America	ZIRCOA NUCLEAR GRADE

3.2 Ergebnisse

3.2.1 Umsetzungen mit Grobpulvern

Tabelle 14 : Ergebnisse der Umsetzungen mit Grobpulvern

Probe UN + ..	Temperatur [°C]	Glühzeit [Std]	Reaktionsprodukte
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	bis 550	25	keine $\text{UO}_2, (\text{U}_2\text{N}_3), \text{Al}, \text{AlN}$
	ab 600	25	
ZrO_2 (stab)	700 - 850	100	keine UO_2, ZrN
	ab 900	100	
ThO_2	700 - 1100	100	keine keine
	1450	25	

Aufgrund der röntgenographischen Untersuchungen reagieren UN und ThO_2 bis 1450°C nicht miteinander, während beim ZrO_2 (stab) ab 900°C und beim $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ schon ab 600°C erste Reaktionen zu beobachten waren. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 14 zusammengestellt. Auf eine Erörterung kann hier verzichtet werden, da diese Untersuchungen als eine Ergänzung zu den Umsetzungen mit Feinstpulvern zu verstehen sind.

3.2.2 Umsetzungen mit massiven Tiegelmaterialien

Die aus der röntgenographischen Untersuchung sich ergebenden Reaktionsprodukte sind in der Tabelle 15 zusammengestellt. Hierbei sind Erscheinungen wie Verfärbungen und sonstige Veränderungen der Tiegelmateriale nicht mit aufgeführt; sie werden nachfolgend im einzelnen erörtert.

Tabelle 15 : Ergebnisse der Umsetzungen von UN
mit massiven Tiegelmaterialeien

Probe UN + ..	Glühbedingungen		Röntgenographische Untersuchung	
	T [°C]	t [h] Atmosph.	am UN-Pulver	am Tiegelmaterial
BeO	1000	24 vac.	keine Reaktion nachweisbar	geringer UO ₂ -Anteil
	1150-1600	24 vac.	keine Reaktion nachweisbar	zunehmend starker UO ₂ -Anteil
	1750	72 300 Torr N ₂	geringer UO ₂ -Anteil	starker UO ₂ -Anteil, deutlicher UBe ₁₃ - Anteil
	2100	24 300 Torr N ₂	starker UO ₂ -Anteil	starker UO ₂ -Anteil, starker UBe ₁₃ - Anteil
MgO	1000	24 vac.	keine Reaktion nachweisbar	geringer UO ₂ -Anteil
	1250	24 vac.	deutlicher UO ₂ - Anteil	starker UO ₂ -Anteil
	1350	24 vac.	starker UO ₂ -Anteil	starker UO ₂ -Anteil, deutlicher Anteil eines nicht identi- fizierbaren Prod.
	1500	24 vac.	UN vollständig zu UO ₂ oxidiert	sehr starker UO ₂ - Anteil, im Schliff- bild auch Mg
α-Al ₂ O ₃	bis 1200	24 vac.	keine Reaktion nachweisbar	keine Reaktion nachweisbar
	1250	24 vac.	geringer UO ₂ -Anteil	
	1300	24 vac.	starker UO ₂ -Anteil	keine Reaktion nachweisbar
	1350	24 vac.	starker UO ₂ -Anteil	geringer UO ₂ -Anteil
	1650	24 vac.		starker Al-Anteil, starker Anteil von vermutlich UAl ₂ .

Fortsetzung von Tabelle 15

Probe UN + ..	Glühbedingungen		Röntgenographische Untersuchung	
	T [°C]	t [h] Atmosph.	am UN-Pulver	am Tiegelmaterial
SiO ₂	bis 1150	24 vac.	keine Reaktion nachweisbar	keine Reaktion nachweisbar
	1200	24 vac.	starker UO ₂ -Anteil	starker UO ₂ -Anteil
	ab 1250	24 vac.	starker UO ₂ -Anteil, starker Anteil von krist. Quarz	starker UO ₂ -Anteil
ZrO ₂ (Ca-stab)	bis 900	24 vac.	keine Reaktion nachweisbar	keine Reaktion nachweisbar
	(Y-stab)	1000	24 vac.	geringer UO ₂ -Anteil
	1250	24 vac.	starker UO ₂ -Anteil	keine Reaktion nachweisbar
	1350	24 vac.	bis auf geringen Anteil vollständig zu UO ₂ oxidiert	keine Reaktion nachweisbar

3.2.2.1 UN + BeO-Tiegel

An der Grenzfläche zwischen UN-Pulver und BeO-Tiegel läßt sich schon bei Glühungen ab 1000°C nach 24 h im Vakuum eine Reaktion röntgenographisch nachweisen. Das hierbei entstandene UO_2 und die anderen Reaktionsprodukte haften fest auf dem Tiegelmateriale, so daß das UN-Pulver bei Glühungen bis zu 1600°C nach 24 h im Vakuum röntgenographisch keine Veränderungen erkennen läßt. Erst bei Temperaturen von 1750 bzw. 2100°C ist nach Glühungen von 72 bzw. 24 h unter 300 Torr Stickstoff auch das isoliert untersuchte UN-Pulver mit UO_2 verunreinigt. Am nahezu vollständig durchreagierten Tiegelboden lassen sich UO_2 und UBe_{13} als Reaktionsprodukte nachweisen. Abbildung 9 zeigt im Schliffbild einen Ausschnitt aus einem senkrecht zur Achse angeschliffenen Tiegelboden mit UO_2 - UBe_{13} -Eutektikum.

Weder die am BeO-Tiegel gemessene Verträglichkeitsgrenze (1000°C / 24 h / vac.) noch die am UN-Pulver bestimmte, sind (oberhalb 1600°C / 24 h / vac.) für die Praxis als repräsentativ anzusehen.

Um einem unnötig hohen Verschleiß an Tiegelmateriale vorzubeugen, sollten Glühungen von UN-Pulvern in BeO-Tiegeln nicht oberhalb 1200°C / 24 h / vac. und Langzeitglühungen von mehr als 24 h nicht oberhalb 1100°C durchgeführt werden.

Verträglichkeitsgrenze : ca. $1100 - 1200^{\circ}\text{C}$.

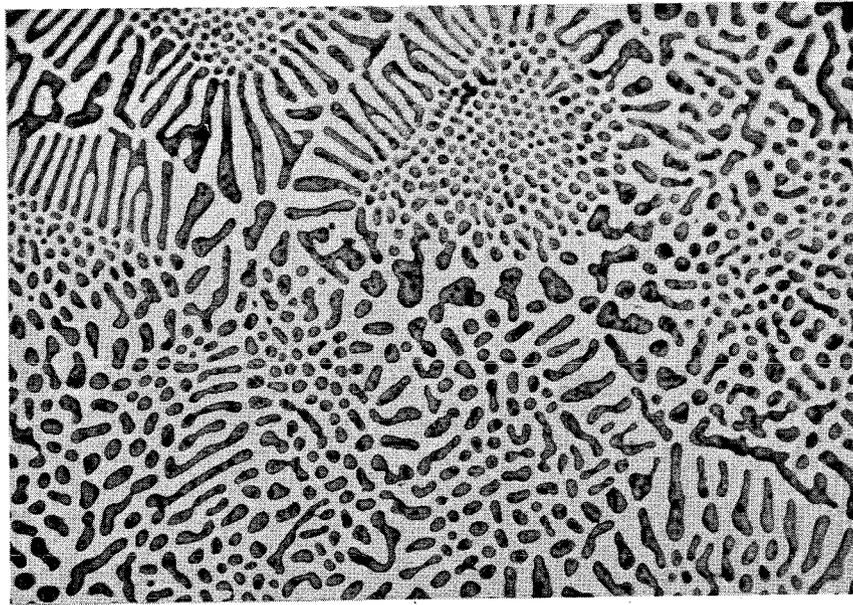
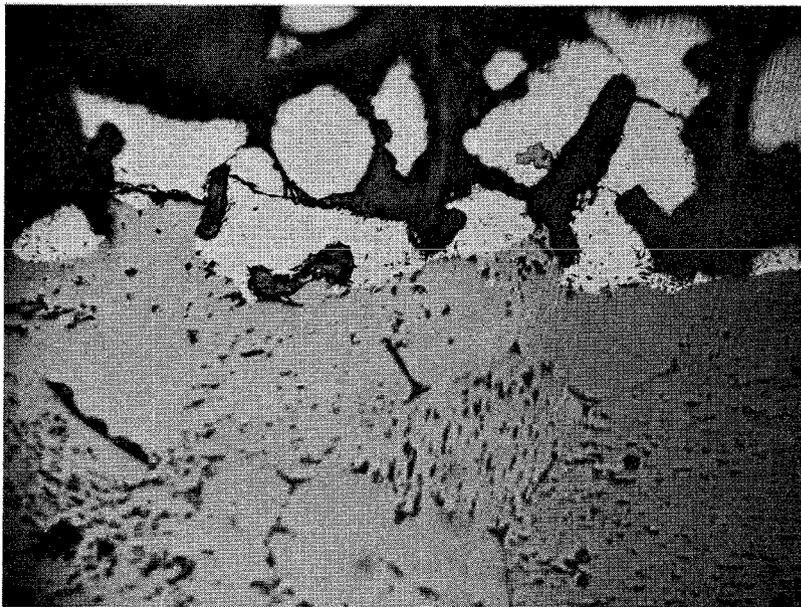


Abbildung 9: Ausschnitt aus einem senkrecht zur Achse
angeschliffenen Tiegelboden
Probe: UN+BeO-Tiegel, 1750°C, 72 h, 300 Torr N₂
UO₂ - UBe₁₃ - Eutektikum
vibrations - ätzpoliert, V = 500 x

3.2.2.2 UN + MgO-Tiegel

Ähnlich wie beim BeO wird auch bei Verwendung von MgO-Tiegeln zur Glühung von UN-Pulvern ein festhaften des Reaktionsproduktes (UO_2) am Tiegelmateriale beobachtet. Jedoch wird hier nach $1250^\circ C$ und 24 h unter Vakuum am isolierten UN-Pulver ein deutlicher UO_2 -Anteil röntgenographisch nachgewiesen. Nach der Glühung bei $1500^\circ C$ ist nach 24 h unter Vakuum das UN-Pulver vollständig zu UO_2 oxidiert. Im Schliffbild (Bild 10) eines senkrecht zur Achse angeschliffenen Tiegelbodens tritt als weiteres Reaktionsprodukt auch metallisches Magnesium hervor.

Verträglichkeitsgrenze : ca. $1000 - 1100^\circ C$.



← $\text{UO}_2 + \text{Mg}$
(Reaktions-
produkt)

← MgO-Tiegel

Abbildung 10: Senkrecht zur Achse angeschliffener
Tiegelboden

Probe: UN+MgO-Tiegel, 1500°C / 24 h / vac.
geätzt mit 10:1 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{COOH}$, $V = 250 \times$

3.2.2.3 UN + α -Al₂O₃-Tiegel

Bei den Glühungen von UN-Pulver in α -Al₂O₃-Tiegeln sind bis 1200°C nach 24 h unter Vakuum keine Reaktionen beobachtet worden. Das Tiegelmateriale zeigt auch keine äußerlichen Veränderungen. Nach Glühungen bei 1250°C / 24 h / vac. sind am isolierten UN-Pulver geringe UO₂-Anteile röntgenographisch nachweisbar, am Tiegelmateriale jedoch erst ab 1350°C / 24 h / vac., wobei die Tiegelböden ab 1250°C sich zunehmend verfärben und aufrauen. Die röntgenographische Auswertung des Tiegelbodens einer Glühung bei 1650°C / 24 h / vac. zeigt neben einem starken Anteil von metallischem Aluminium als weiteres Reaktionsprodukt vermutlich UAl₂.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen an BeO- und MgO-Tiegeln haftet das bei der Reaktion entstandene UO₂ nicht am Tiegelmateriale, so daß hier noch vor einer stärkeren Beeinträchtigung des α -Al₂O₃-Tiegels das UN-Pulver bereits verunreinigt wird. Daher können α -Al₂O₃-Tiegel zur Glühung von UN-Pulvern nur bis zu Temperaturen von 1200°C verwendet werden.

Verträglichkeitsgrenze : 1250°C.

3.2.2.4 UN + SiO₂-Tiegel

Die verwendeten rein-durchsichtigen Quarz-Tiegel zeigen bei Glühungen bis zu 1150°C nach 24 h unter Vakuum keinerlei Reaktionen oder Beeinträchtigungen. Bei Glühungen ab 1200°C / 24 h / vac. ist sowohl am UN-Pulver wie am Tiegelmateriale röntgenographisch ein starker UO₂-Anteil nachweisbar. Die vordem rein-durchsichtigen Tiegel verfärben sich in zunehmendem Maße grün, was auf eine Lösung von U⁴⁺-Ionen im Quarzglas schließen läßt. Nach einer Glühung bei 1250°C / 24 h / vac.

ist am isolierten UN-Pulver auch ein starker Anteil von kristallinem Quarz vorhanden.

Eine Verwendung von SiO_2 -Tiegeln zur Glühung von UN-Pulvern ist demnach begrenzt durch die bei ca. 1200°C beginnende Reaktion von UN mit dem Tiegelmateriale und durch die ebenfalls bei dieser Temperatur in verstärktem Umfang beginnende Rekristallisation des Quarzes.

Verträglichkeitsgrenze : 1150°C .

3.2.2.5 UN + ZrO_2 -Tiegel

Für die Untersuchungen sind Tiegel aus mit CaO und Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 verwendet worden. Bezüglich der verschiedenen Stabilisierungen haben sich keine nennenswerten Unterschiede ergeben. Bei Glühungen bis zu 900°C / 24 h / vac. sind sowohl am UN-Pulver wie am Tiegelmateriale röntgenographisch keine Reaktionen nachweisbar. Die vordem weißen (CaO -stabilisiert) oder gelbbraunen (Y_2O_3 -stabilisiert) ZrO_2 -Tiegel sind nach der Glühung jedoch vollständig schwarz geworden. Nach der Glühung bei 1000°C / 24 h / vac. tritt am UN-Pulver ein geringer Anteil von UO_2 auf, der sich bei zunehmender Glüh-temperatur unter sonst gleichen Bedingungen stark erhöht. Bei der Glühung bei 1350°C / 24 h / vac. ist das UN nahezu vollständig zu UO_2 aufoxidiert worden. Am Tiegelmateriale sind auch bei dieser Glühung noch keine Reaktionsprodukte nachzuweisen gewesen. Der vorher polierte ZrO_2 -Tiegel ist jedoch nach der Glühung völlig aufgeraut. Der senkrecht zur Achse angeschliffene Tiegelboden zeigt im Schliffbild keine Veränderungen gegenüber dem Ausgangsmateriale.

Die Verwendbarkeit von ZrO_2 als Tiegelmateriale für Glühungen von UN-Pulvern ist demnach durch die beginnende Reaktion des UN-Pulvers mit dem ZrO_2 begrenzt.

Verträglichkeitsgrenze : 1000°C .

4. Kinetik der Pulverreaktion $\text{UN} + \text{ZrO}_2 = \text{UO}_2 + \text{ZrN}$

4.1 Experimentelles

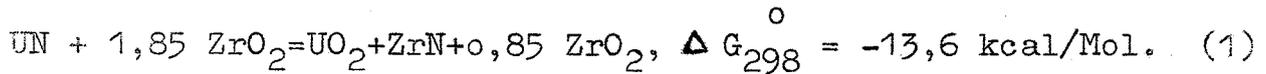
Vom UN wurde der Anteil $d > 100 \mu\text{m}$ und $d < 56 \mu\text{m}$ ausgesiebt. Die Halbwertsteilchengröße des Rückstandes betrug ungefähr $d_z = 65 \mu\text{m}$. Der zweite Reaktionspartner war CaO-stabilisiertes ZrO_2 , das kubische Struktur besitzt und wegen des im Gegensatz zum monoklinen ZrO_2 stetigen linearen Ausdehnungskoeffizienten als Tiegelmaterial verwendet wird.

Reinheit: $\text{ZrO}_2 = 91,7\%$, $\text{CaO} = 4,0-5,0\%$, $\text{SiO}_2 = 1,0-1,7\%$, $\text{TiO}_2 = 0,1-0,3\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0-1\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,2-0,3\%$. Reines ZrO_2 ist monoklin und wandelt sich bei $T = 1205^\circ\text{C}$ in die tetragonale Modifikation um.

Die Reaktion wurde mit ZrO_2 verschiedener Teilchengröße durchgeführt (im folgenden mit $\text{ZrO}_2^{(1)}$ und $\text{ZrO}_2^{(2)}$ benannt). Das unbehandelte Pulver besaß eine Normalverteilung [14], mittlere Teilchengröße $d_h^{(1)} = 126 \mu\text{m}$, Standardabweichung $\sigma = d_a - d_h = d_h - d_b = 18 \mu\text{m}$; d_a und d_b sind die Teilchengrößen bei $R_a = 0,16$ und $R_b = 0,84$ der Rückstandssumme R ($\text{ZrO}_2^{(1)}$). Der durch Siebung gebildete Feinkornanteil wurde in einer Kugelmühle gemahlen. Eine Teilchengrößenanalyse durch Sedimentation ergab eine logarithmische Verteilung [14], Halbwertsteilchengröße $d_z^{(2)} = 21 \mu\text{m}$, Standardabweichung $\sigma = \frac{1}{2} \log \frac{d_a}{d_b} = 0,089$ ($\text{ZrO}_2^{(2)}$). BET-Messungen an den Reaktionspartnern führten zu folgenden spezifischen Oberflächen: $F_{\text{UN}} = 0,05 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$, $F_{\text{ZrO}_2^{(1)}} = 0,05 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$, $F_{\text{ZrO}_2^{(2)}} = 1,45 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$.

Die Ausgangssubstanzen wurden in einem Mischungsverhältnis von 30 Vol.-% UN und 70 Vol.-% ZrO_2 in einem Taumelmischer hergestellt (Mischungszeit 25 Minuten) und in einer Argonatmosphäre zu Tabletten verpreßt (Preßdruck 5000 at, Preßzeit 10 s, Durchmesser 10 mm, Höhe ca. 10 mm). Die Pulverreaktion wurde im Hochvakuum ($p = 10^{-5}$ Torr) im Temperaturbereich von 1100°C bis 1400°C durchgeführt, die Reaktionszeit betrug bis zu 100 h.

Eine Einwaage von 30 Vol.-% UN und 70 Vol.-% ZrO_2 entspricht einem Gewichtsverhältnis $m_{UN}/m_{ZrO_2} = 1,104$ und einem Mol-
verhältnis $n_{UN}/n_{ZrO_2} = \frac{1}{1,85}$, so daß ZrO_2 im Überschuß vor-
liegt:



Der Umsatz wurde nach der Reaktion mit einem Zählrohrgeonio-
meter bestimmt (Cu-K α -Strahlung). Als Maß diente das inte-
grale Intensitätsverhältnis zweier Reflexe der Komponenten
 UO_2 und UN. Für die Intensität $I_x^{(A)}$ einer Linie einer im
Gemisch vorliegenden Kristallart A gilt die Beziehung [15]:

$$I_x^{(A)} = x_A \frac{\mu_A^*}{\mu^*} I_1^{(A)}, \quad (2)$$

x_A = Massenanteil der Kristallart A im Pulver, $\mu_A^* = \frac{\mu_A}{\rho_A} =$

Massenschwächungskoeffizient von A, μ^* = Massenschwächungs-
koeffizient der Mischung, $I_1^{(A)}$ = Intensität der reinen
Kristallart A ($x_A = 1$). Aus Gleichung (2) folgt für das
Massenverhältnis zweier Kristallarten A und B:

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{\mu_B^* \cdot I_1^{(B)} \cdot I_x^{(A)}}{\mu_A^* \cdot I_1^{(A)} \cdot I_x^{(B)}} = \text{const.} \cdot \frac{I_x^{(A)}}{I_x^{(B)}} \quad (3)$$

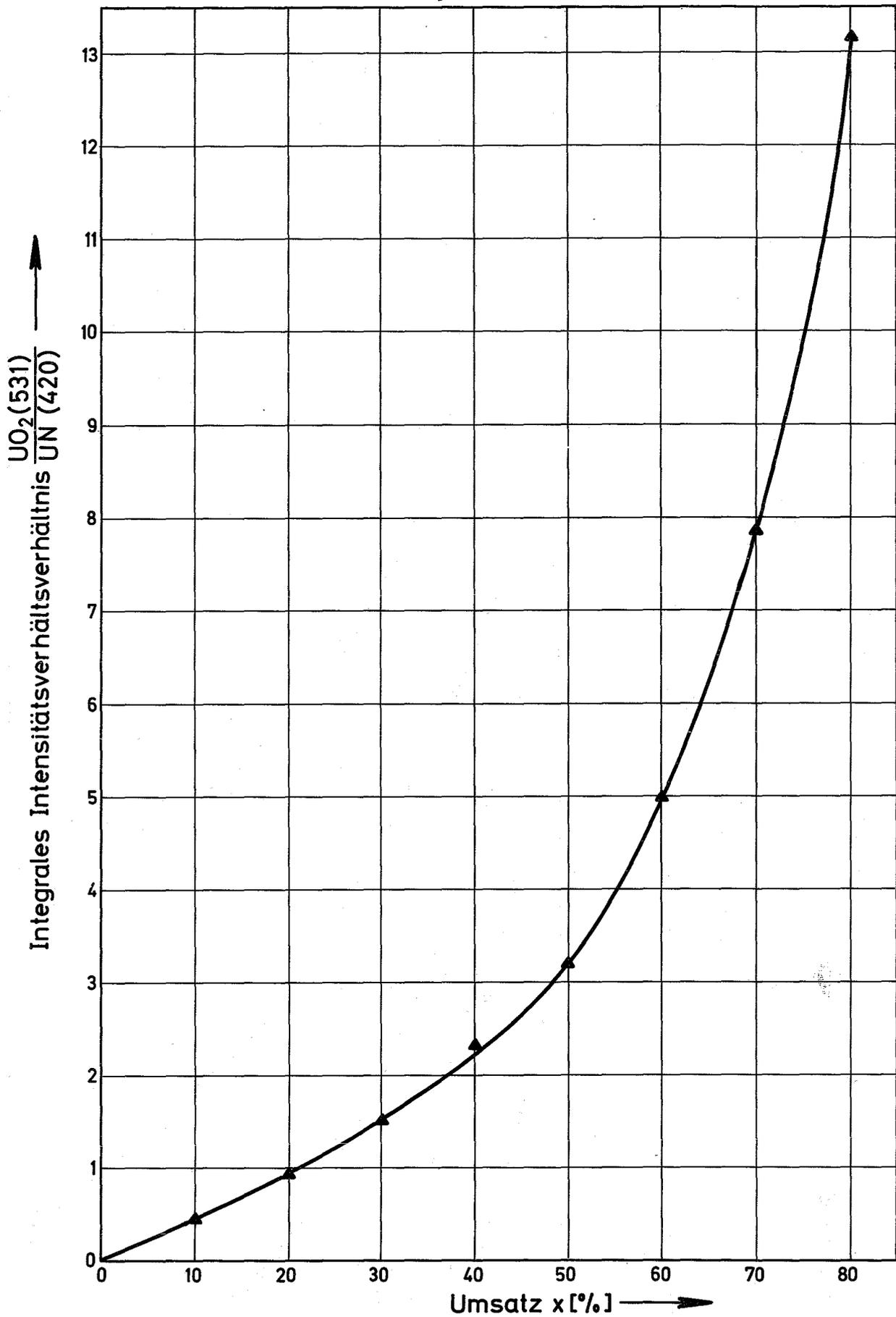


Abb. 11: Eichkurve für die Reaktion $UN + 1,85 ZrO_2 = UO_2 + ZrN + 0,85 ZrO_2$.
Das integrale Intensitätsverhältnis der Linien $UO_2(531)/UN(420)$ ist gegen den Reaktionsumsatz x aufgetragen, der sich auf das gebildete UO_2 bezieht.

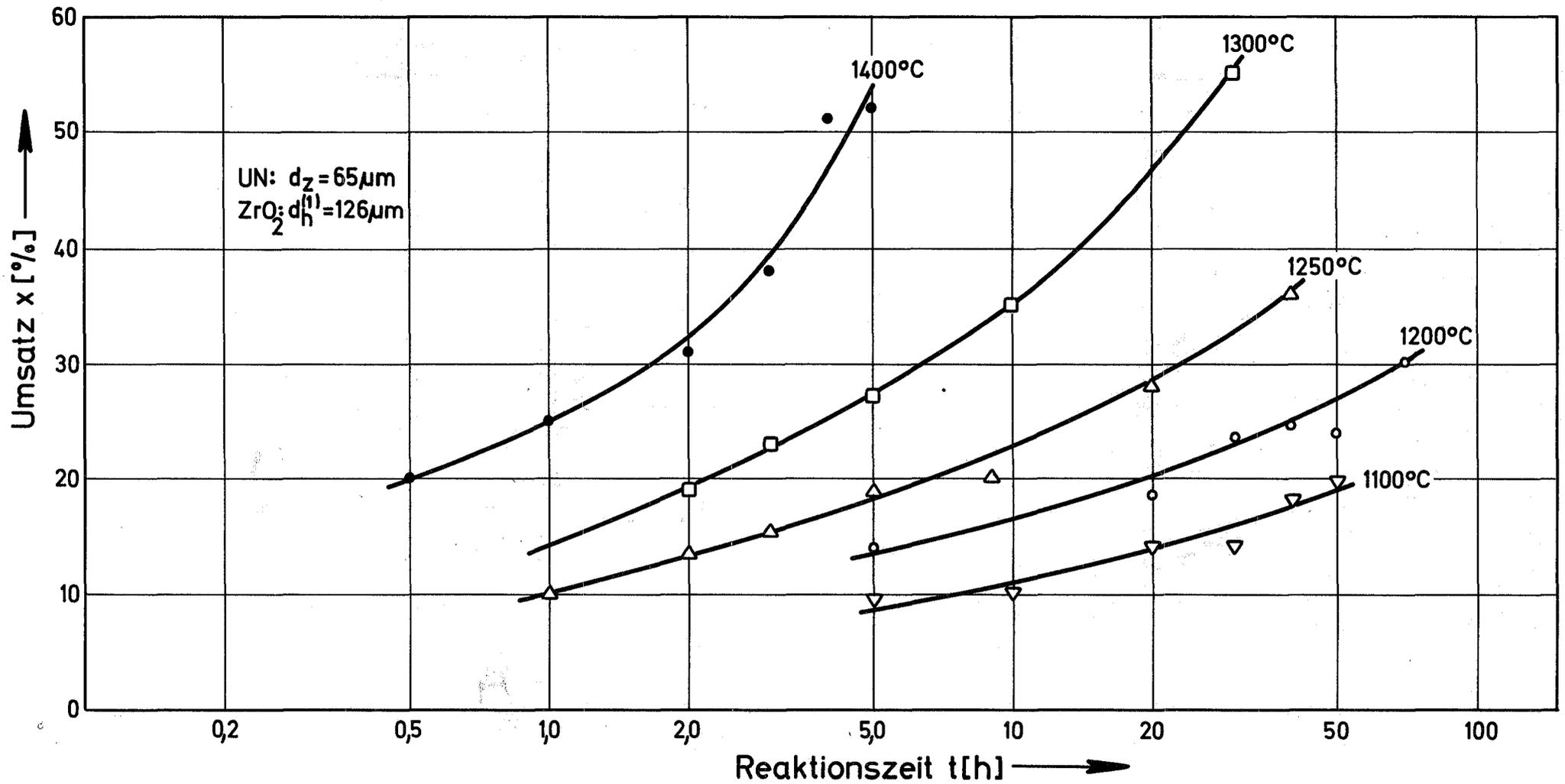


Abb. 12 : Isothermen der Reaktion Urannitrid ($d_z = 65 \mu\text{m}$) mit grobkörnigem ($d_h^{(1)} = 126 \mu\text{m}$) Zirkondioxid. Die Zeit ist logarithmisch aufgetragen. Der Umsatz bezieht sich auf das gebildete UO_2 .

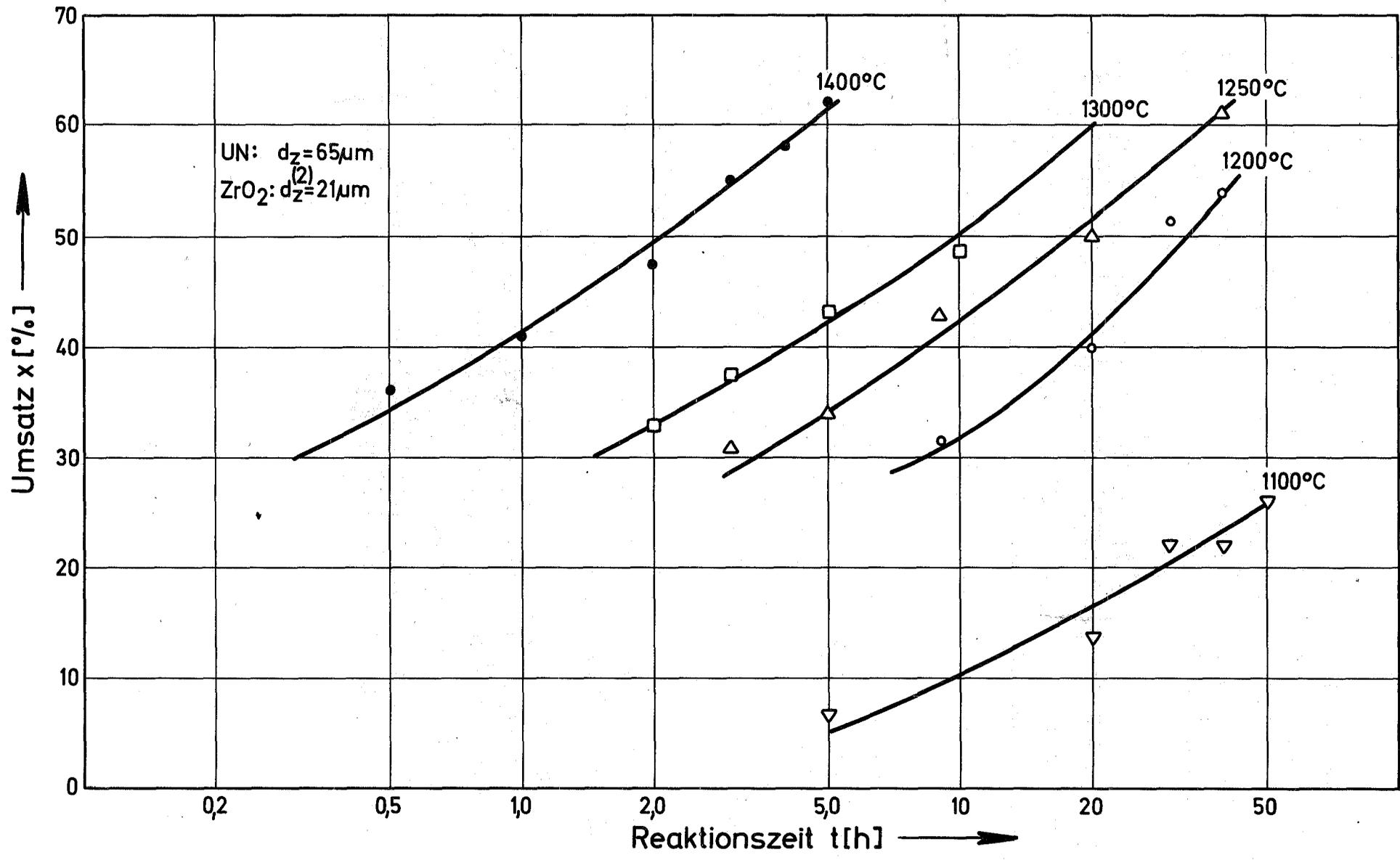


Abb. 13: Isothermen der Reaktion Urannitrid ($d_z = 65 \mu\text{m}$) mit feinkörnigem ($d_z^{(2)} = 21 \mu\text{m}$) Zirkonoxid. Die Zeit ist logarithmisch aufgetragen. Der Umsatz bezieht sich auf das gebildete UO₂.

Das Intensitätsverhältnis der Reaktionspartner UO_2 und UN ist also nach Gleichung (3) ihrem Massenverhältnis proportional:

$$\frac{I_{\text{UO}_2}}{I_{\text{UN}}} = K \cdot \frac{x_{\text{UO}_2}}{x_{\text{UN}}} \quad (4)$$

Wenn die Schwächungskoeffizienten μ der Kristallarten voneinander wesentlich verschieden und die Kristallite so groß sind ($d > 2 \mu\text{m}$ für $\mu = 1000 \text{ cm}^{-1}$), daß die Röntgenstrahlung eine merkliche Schwächung im Einzelteilchen erfährt, tritt Mikroabsorption auf und Gleichung (4) gilt nicht mehr streng.

Deshalb wurde aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis $I_{\text{UO}_2}/I_{\text{UN}}$ eingewogener Mischungen aus UN, ZrO_2 , UO_2 und ZrN, die definierten prozentualen Umsätzen entsprechen, eine Eichkurve bestimmt.

In Abb. 11 ist das Intensitätsverhältnis der (531)-Ebene des UO_2 und der (420)-Ebene des UN gegen den Reaktionsumsatz x , der sich auf das gebildete UO_2 bezieht, aufgetragen. Die gewählten Reflexe koinzidieren nicht mit denen des ZrO_2 und ZrN. Die integralen Intensitäten wurden ausplanimetriert.

4.2. Auswertung und Ergebnisse

Es wurden je fünf Isothermen der Reaktion zwischen UN mit grobkörnigem und feinkörnigem ZrO_2 im Temperaturbereich von 1100°C bis 1400°C gemessen. Sie sind in Abb. 12 und 13 mit logarithmischer Zeitachse dargestellt.

Aus dem Temperatur-Zeit-Verhalten des Umsatzes läßt sich die Aktivierungsenthalpie q nach dem Gleichwortsverfahren berechnen. Die Kenntnis des Geschwindigkeitsgesetzes ist nicht notwendig. Es lautet in der allgemeinsten Form für eine einseitig ablaufende Reaktion mit einer definierten Aktivierungsenthalpie:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot f(x) = k_0 \cdot f(x) \cdot \exp\left(-\frac{q}{RT}\right) \quad (5)$$

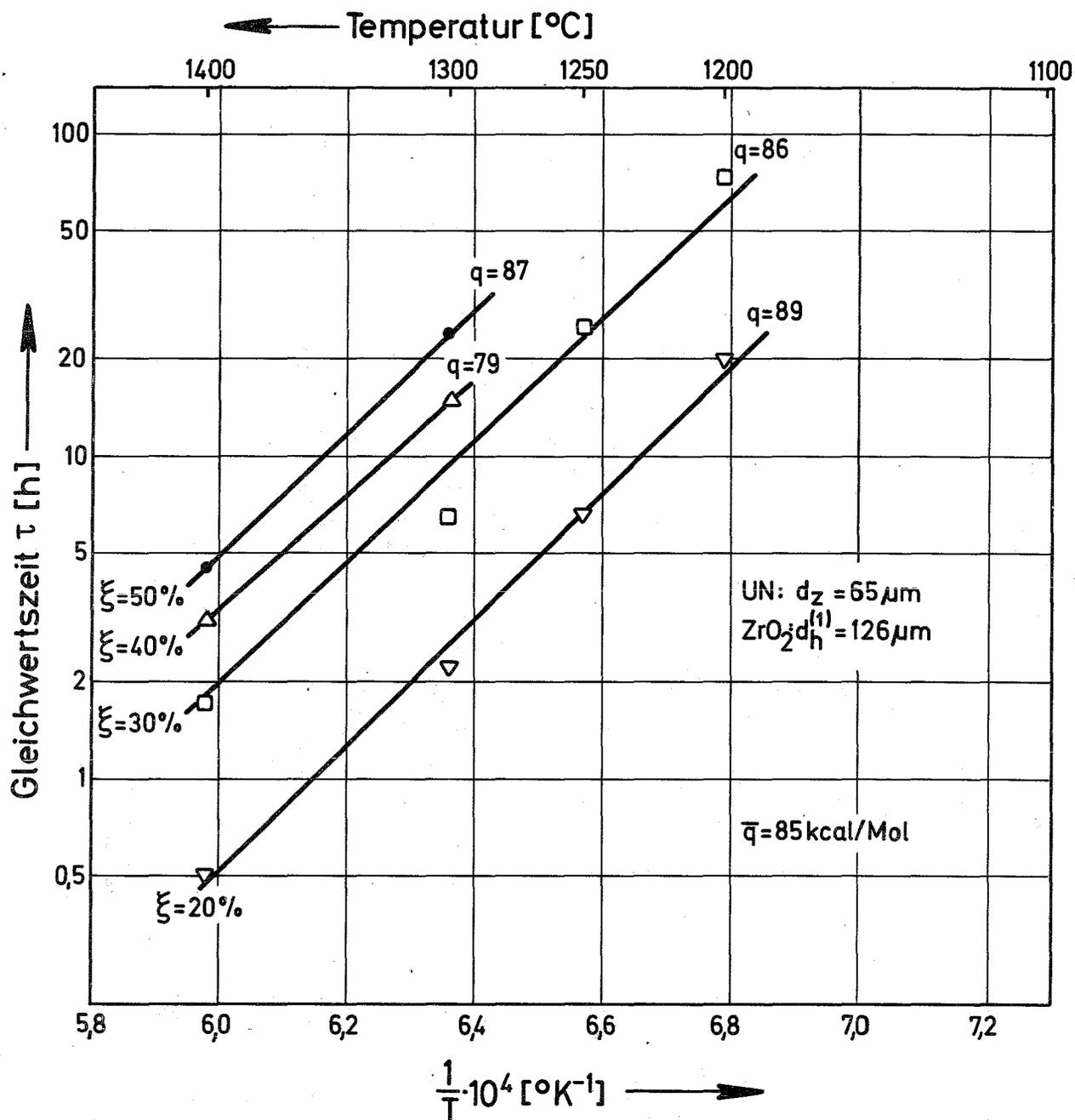


Abb. 14: Arrhenius-Diagramme der Gleichwertszeiten τ_n , die aus den Isothermen der Abb. 12 gewonnen wurden. Als Parameter ist der Gleichwertumsatz ξ aufgetragen. Aus den Geradenneigungen ergibt sich die mittlere effektive Aktivierungsenthalpie \bar{q}_1 .

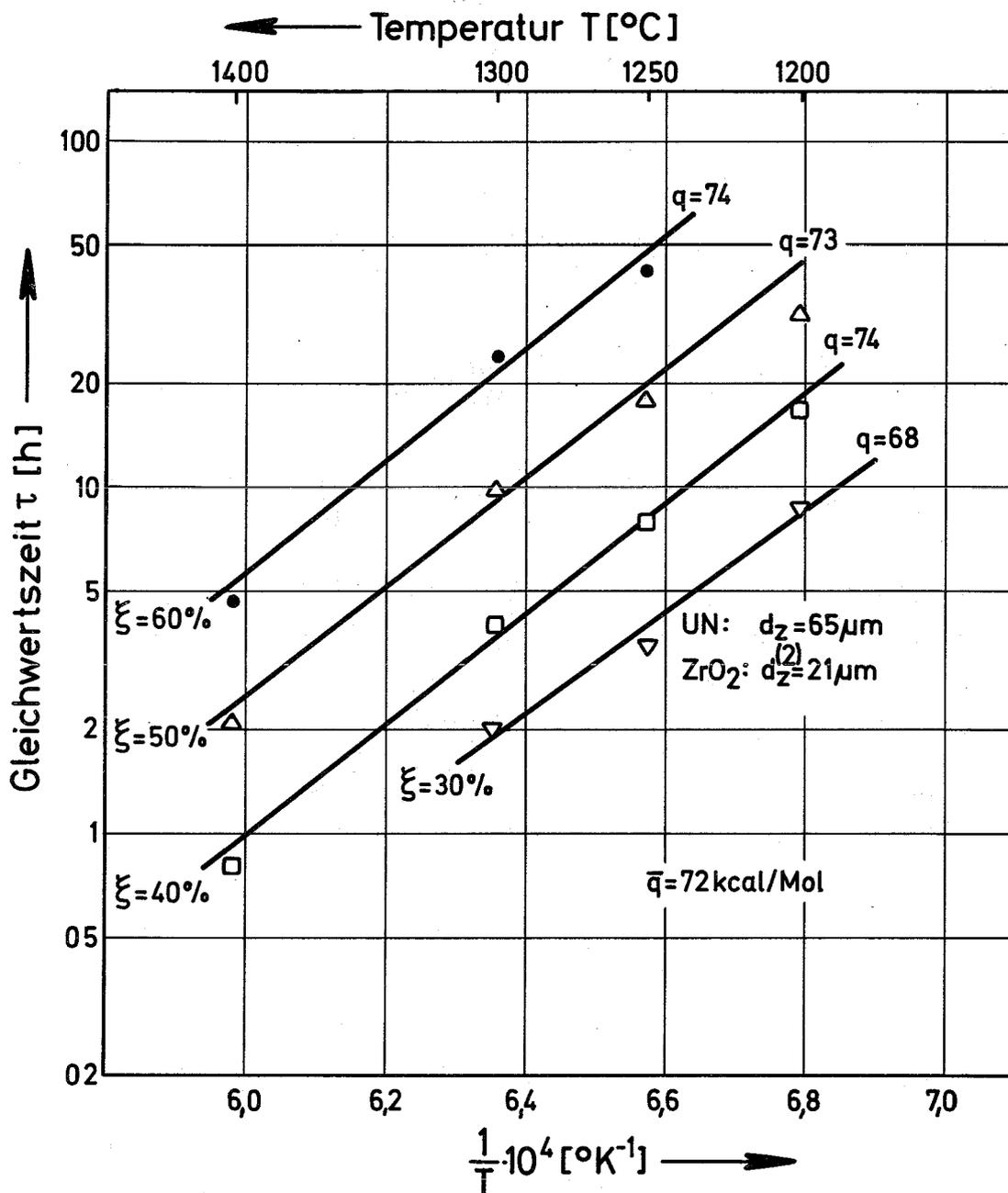


Abb. 15: Arrhenius-Diagramme der Gleichwertszeiten τ_n , die aus den Isothermen der Abb. 13 gewonnen wurden. Als Parameter ist der Gleichwertsumsatz ξ aufgetragen. Aus den Geradenneigungen ergibt sich die mittlere effektive Aktivierungsenthalpie \bar{q}_2 .

Durch Integration erhält man

$$kt = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = F(x) \quad (6)$$

$F(x)$ ist eine beliebige monotone Funktion des Umsatzes. Einem vorgegebenen festen Wert $x = \xi$ in Abb. 2 und 3 und somit $F(\xi)$ entsprechen Reaktionszeiten τ_n für die Temperaturen T_n . Aus Gleichung (6) ergibt sich dann

$$F(\xi) = k_1 \tau_1 = k_2 \tau_2 = \dots = k_n \tau_n. \quad (7)$$

Für die Aktivierungsenthalpie q folgt z.B. aus τ_1 und τ_2

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{k_1}{k_2} = \exp\left(-\frac{q}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}\right) \quad (8)$$

Trägt man die Logarithmen der Gleichwertszeiten τ_n gegen die reziproken absoluten Temperaturen T_n für verschiedene Gleichwertsätze ξ auf, so erhält man aus der Steigung der Geraden eine über den Umsatzbereich 0 bis ξ gemittelte effektive Aktivierungsenthalpie \bar{q} (Abb. 14 und 15).

Für den zeitbestimmenden Teilschritt der Reaktion zwischen UN und grobkörnigem ZrO_2 ergibt sich im ausgewerteten Umsatzbereich $\bar{q}_1 = (85 \pm 5)$ kcal/Mol, für UN mit feinkörnigem ZrO_2 der Wert $\bar{q}_2 = (72 \pm 5)$ kcal/Mol.

Die als kugelförmig angenommenen ZrO_2 -Teilchen mit dem mittleren Radius r_0 seien gleichmäßig in der zweiten Phase UN verteilt. Liegt der zeitbestimmende Schritt in der Diffusion einer der beweglichen Komponenten Sauerstoff und Stickstoff, so läßt sich das Geschwindigkeitsgesetz aus der ersten Fickschen Gleichung

$$j = -D \text{ grad } c \quad (9)$$

herleiten. Für die kugelsymmetrische Anordnung gilt:

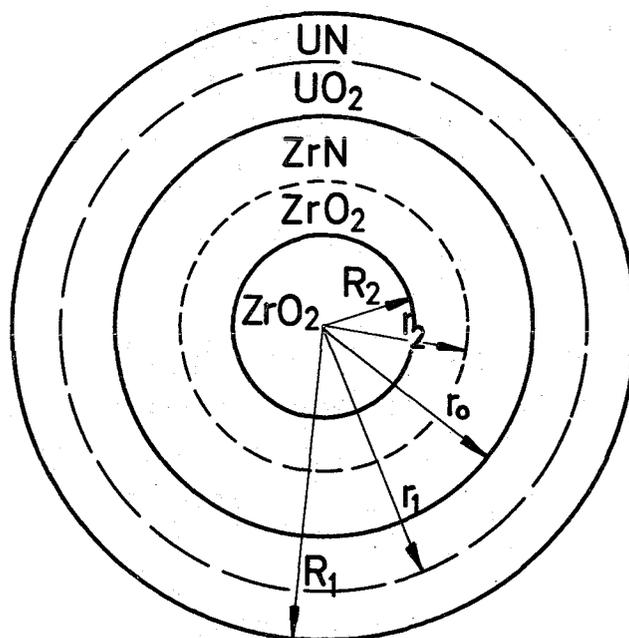


Abb. 16: Zur isothermen Kinetik. Die Reaktionsprodukte UO_2 und ZrN bilden sich als Kugelschale mit den Radien r_1 und r_2 um das Zentralteilchen ZrO_2 (Anfangsradius r_0). R_1 und R_2 sind die Radien der Produktphasen nach vollständiger Reaktion.

$$\frac{dx}{4 \pi r^2 dt} = - D \frac{dc}{dr} \quad (10)$$

(x=Reaktionsumsatz, c=Konzentration auf einer Fläche mit dem Radius r). Die Reaktionsprodukte bilden sich als Kugelschalen auf beiden Seiten der ursprünglichen Phasengrenze (Abb.16). Mit den Randbedingungen $c(r=r_2)=c_0$ und $c(r=r_1)=0$ für die Sauerstoffkonzentration erhält man aus Gleichung (10) durch Integration

$$\frac{dx}{dt} = \frac{4 \pi D c_0 r_0}{\frac{r_0}{r_2} - \frac{r_0}{r_1}} \quad (11)$$

Der Umsatz x bezieht sich auf die Produktphase UO_2 , die sich als Kugelschale mit den Radien r_1 und r_0 um das Zentralteilchen ZrO_2 bildet:

$$x = \frac{r_1^3 - r_0^3}{R_1^3 - r_0^3} \quad (12)$$

Diesem Umsatz entspricht die Bildung einer äquivalenten Menge ZrN als Kugelschale mit den Radien r_0 und r_2 :

$$x = \frac{r_0^3 - r_2^3}{r_0^3 - R_2^3} \quad (13)$$

Die Reaktion ist abgeschlossen, wenn das im Unterschluß vorliegende UN verbraucht ist. In diesem Fall bleibt das ZrO_2 -Teilchen mit dem Radius R_2 übrig. Mit dem Einwaageverhältnis

$$\frac{R_1^3 - r_0^3}{r_0^3} = \frac{30}{70} = \alpha_1 \quad (14)$$

der Beziehung

$$\frac{r_0^3 - R_2^3}{r_0^3} = \frac{V_{ZrN}}{V_{ZrO_2}} = \frac{n_{ZrN} M_{ZrN} \xi_{ZrO_2}}{\xi_{ZrN} M_{ZrO_2} n_{ZrO_2}} \approx 0,39 \approx \alpha_2 \quad (15)$$

und den Gleichungen (11) bis (13) folgt mit $\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} = \alpha \approx 0,4$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{3 D k'}{r_0^2} \frac{1}{\left(\frac{1}{1-\alpha x}\right)^{1/3} - \left(\frac{1}{1+\alpha x}\right)^{1/3}} \quad (16)$$

dabei ist $c_0 = \frac{3k'}{4 \pi r_0^3}$ mit $k' = \text{const.}$

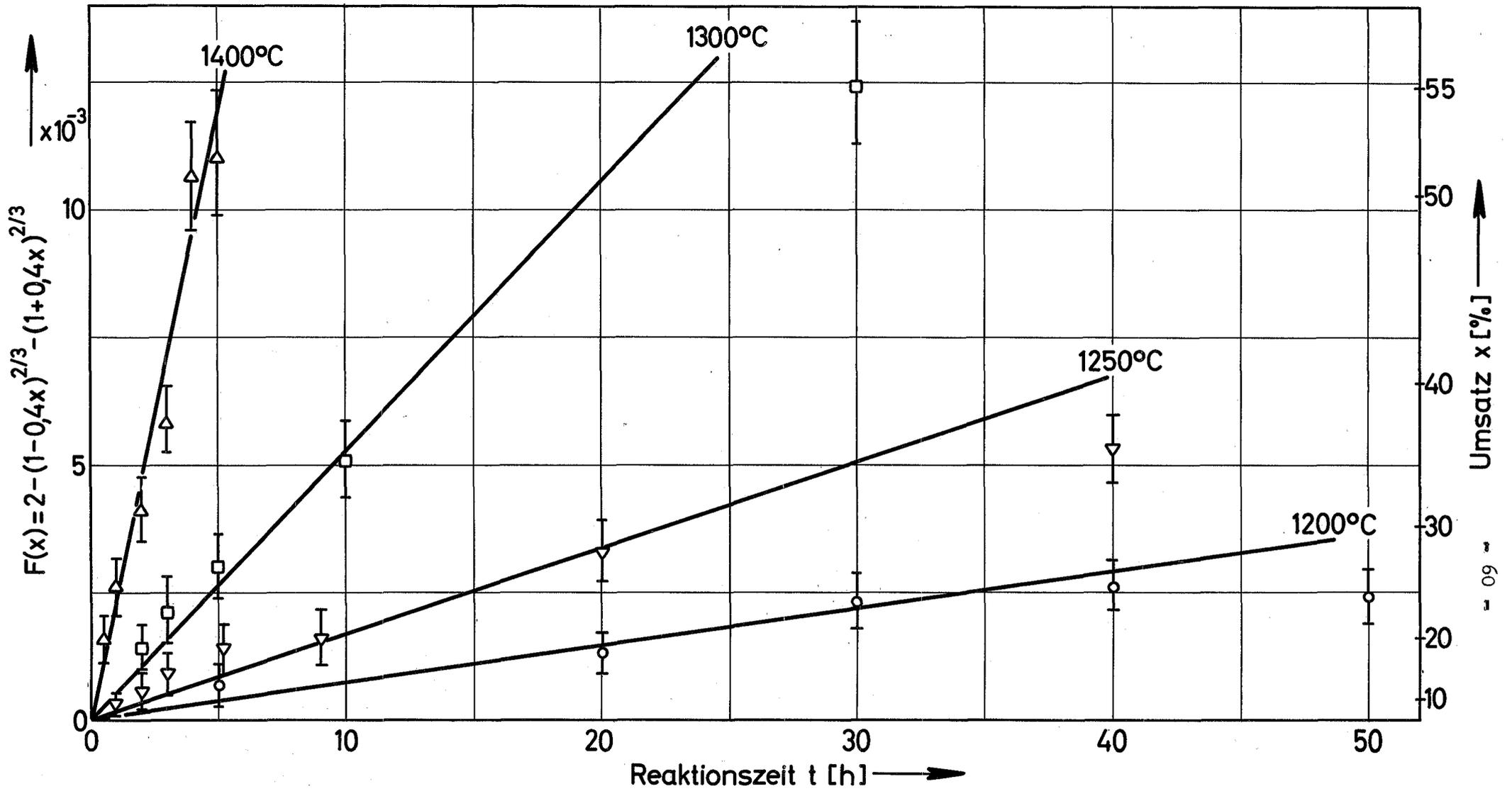


Abb. 17: Prüfung des Geschwindigkeitsgesetzes $kt = 2 - (1 - \alpha x)^{2/3} - (1 + \alpha x)^{2/3}$, $\alpha = 0,4$, an der Reaktion UN mit grobkörnigem ZrO_2 . Fehlerbreite $\Delta x = \pm 3\%$.

Mit der Anfangsbedingung $x(t=0) = 0$ ergibt sich durch eine zweite Integration:

$$\frac{2Dk'\alpha}{r_0^2} t = kt = 2 - (1-\alpha x)^{2/3} - (1+\alpha x)^{2/3} = F(x) \quad (17)$$

In Abbildung 17 ist $F(x)$ gegen die Zeit für die Reaktion zwischen UN und grobkörnigem ZrO_2 dargestellt. Gleichung (17) ist für nicht zu großen Umsatz näherungsweise erfüllt.

4.3 Diskussion

Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung des ZrO_2 sowie das Mischungsverhältnis haben entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf. 70% des Raumes werden vom ZrO_2 ausgefüllt. Bei gleichmäßiger Verteilung und isodiametrischen Teilchen berühren sich die Oberflächen zu Beginn der Reaktion nicht. Der Abstand beträgt aufgrund einer geometrischen Überlegung $2\alpha = 0,04 \cdot r_0$. Nach 6%igem Umsatz reagieren die Partikeln nicht mehr unabhängig voneinander, weil sich die kugelschalenförmigen Reaktionszonen UO_2 außerhalb der ursprünglichen Phasengrenzen zu berühren beginnen. Der zweite Reaktionspartner UN der Ausgangssubstanz befindet sich nur noch in den Zwickeln außerhalb der Kugelschalen. Dadurch verlängern sich die Diffusionswege, die Reaktion von UN mit grobkörnigem ZrO_2 verläuft für größere Umsätze langsamer als nach der Modellvorstellung, Gleichung (17), zu erwarten ist (Abb. 17). Da für kleine Umsätze das \sqrt{t} -Gesetz gilt, ist die Diffusion der zeitbestimmende Schritt der Reaktion.

Das Geschwindigkeitsgesetz gilt nur für Teilchen mit konstantem Durchmesser. Liegt eine Verteilung vor, so reagieren die kleinsten

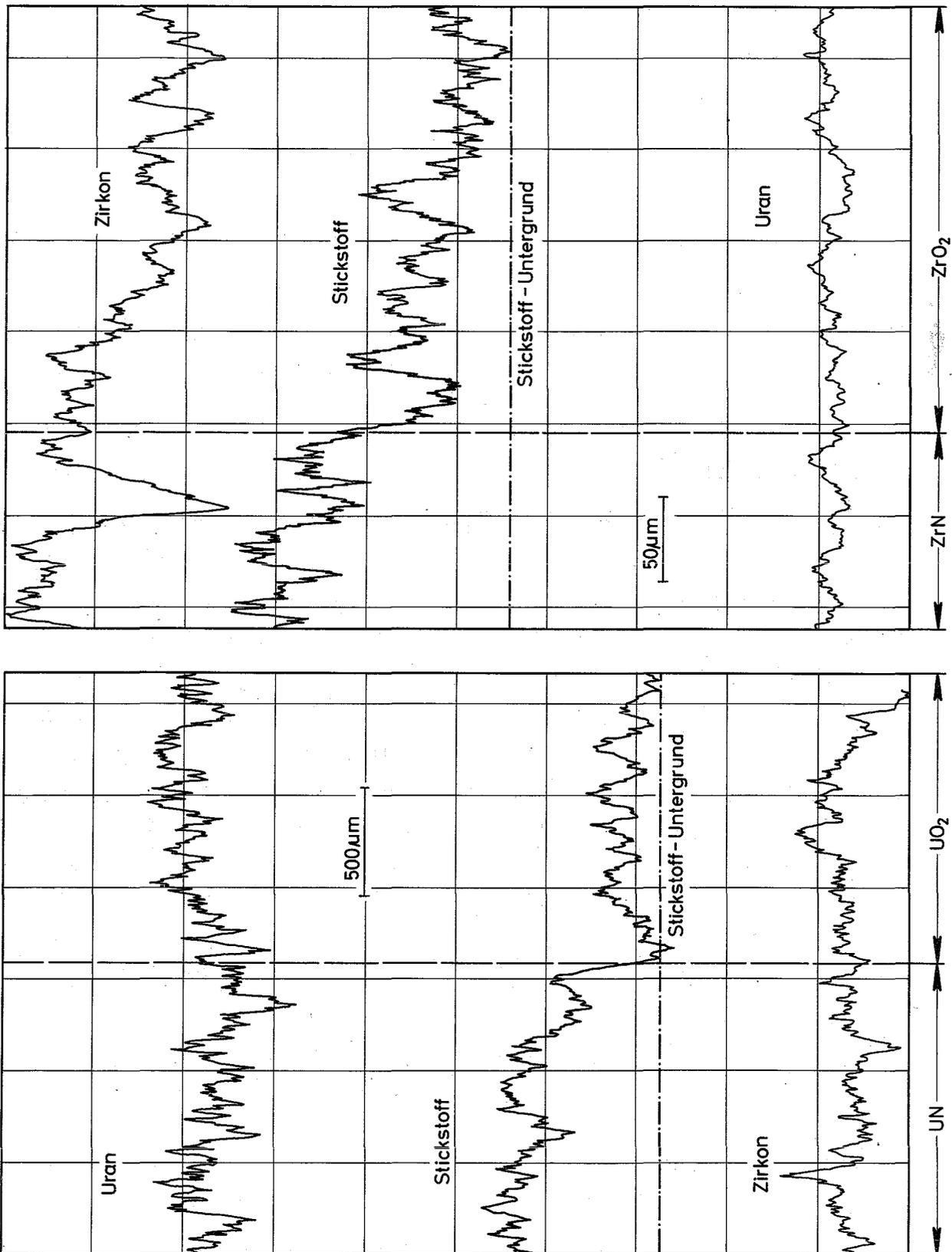


Abb. 18: Elektronenstrahl-Mikroanalyse eines Querschliffs der Festkörperreaktion $UN + ZrO_2$ in der Form von zwei aufeinandergepreßten Tabletten ($T = 1550^\circ C$, $t = 2d$, $p = 20$ Torr N_2). Aus den Konzentrationsprofilen des Urans, Zirkons und Stickstoffs senkrecht zu den Phasengrenzen ergibt sich die Schichtenfolge $UN - UO_2 - ZrN - ZrO_2$. Die Reaktionsprodukte UO_2 und ZrN bilden sich durch Diffusion der beweglichen Komponenten Stickstoff und Sauerstoff zwischen den Ausgangsphasen UN und ZrO_2 .

Partikeln zuerst, nur die größeren sind für den Fortgang der Reaktion verantwortlich. Da die Teilchengröße des feinkörnigen ZrO_2 wesentlich kleiner als die des UN ist, ist nicht jede ZrO_2 -Partikel von UN umgeben. Deshalb kann der Verlauf der Reaktion zwischen UN und feinkörnigem ZrO_2 durch Gleichung (17) nicht dargestellt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist wegen der kleineren Teilchengröße des ZrO_2 höher, die in Gleichung (17) definierte Geschwindigkeitskonstante sinkt aber stark mit zunehmendem Umsatz. Der geringere Wert der Aktivierungsenthalpie weist darauf hin, daß der Diffusion des Sauerstoffs durch das Reaktionsprodukt Prozesse, wie Oberflächen- und Korngrenzendiffusion, vorgelagert sind, die für den Umsatz zu Beginn der Reaktion verantwortlich sind.

Die Reaktion $UN + ZrO_2 = UO_2 + ZrN$ kann nur dann ablaufen, wenn mindestens zwei der vier Ionen einen Platzwechsel ausführen. Zur Untersuchung des Diffusionsmechanismus wurden zwei gesinterte und geschliffene Tabletten UN und ZrO_2 aufeinandergepreßt und zwei Tage in einer Stickstoffatmosphäre ($p = 20$ Torr) bis $1550^\circ C$ zur Reaktion gebracht. Die Tabletten ließen sich nach der Reaktion leicht trennen. Das Konzentrationsprofil von Uran, Zirkon und Stickstoff wurde durch eine Elektronenstrahl-Mikroanalyse bestimmt. Das Reaktionsprodukt UO_2 und ZrN bildet sich in Form von zwei getrennten Phasen zwischen den Ausgangskomponenten (Modell von Jost[16]). Aus der Schichtenfolge UN- UO_2 - ZrN - ZrO_2 in Abb.18 ergibt sich eine entgegengesetzte Anionendiffusion der beweglichen Komponenten Stickstoff und Sauerstoff.

Da UN kein reiner Ionenleiter ist und die Überführungszahl der Elektronen nicht vernachlässigt werden darf, kann der Transport des Stickstoffs teilweise über die Gasphase erfolgen [17]. ZrO_2 ist ein Anionenleiter, die Sauerstoffionen diffundieren über Leerstellen des Sauerstoffteilgitters [18,19]. Die Diffusion des Sauerstoffs durch das Reaktionsprodukt ZrN ist möglich, weil eine $Zr(N,O)$ -Phase existiert. Sauerstoff ist in ZrN bei $1600^\circ C$ bis zu 15% löslich [20].

Die Pulverreaktion wurde bei $1300^\circ C$ auch mit nicht-stabilisiertem ZrO_2 (spez. Oberfläche $F = 2,25 \frac{m^2}{g}$) durchgeführt. Der Diffusionskoeffizient, der aus Geschwindigkeitskonstante und Teilchengröße berechnet werden kann, ist bei der Versuchstemperatur um den Faktor 25 kleiner als derjenige mit CaO-stabilisiertem ZrO_2 . Durch eine Dotierung mit CaO werden im ZrO_2 Anionenleerstellen erzeugt und vermutlich die Fehlordnung im ZrN verändert. Da die Reaktionsgeschwindigkeit offenbar vom Fehlordnungsgleichgewicht im ZrN abhängt, ist zu erwarten, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Diffusion des Sauerstoffs durch das gebildete ZrN liegt. Zur weiteren Klärung des Mechanismus wären die Untersuchung des Systems Zr-Ca-N und Messungen des Komponenten - Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in der Mischphase $Zr(N,O)$ und seine Abhängigkeit vom Sauerstoff- und Stickstoffpartialdruck notwendig.

Literaturverzeichnis

- [1] N.H. Katz, E.L. Reed: NAA-SR-Memo-8528 (1963)
- [2] O. Kubaschewski, E.L. Evans: Metallurgische Thermochemie
VEB Verlag Technik, Berlin, 1959
- [3] M.H. Rand, O Kubaschewski: The Thermochemical Properties
of Uranium Compounds
Oliver and Boyd Ltd., Edingburgh and London, 1963
- [4] ---: Handbook of Chemistry and Physics 45th Ed.
The Chemical Rubber Co., Cleveland (Ohio), 1964
- [5] M. Hansen: Constitution of Binary Alloys
McGraw-Hill Book Company, Inc., 1958
- [6] R.P. Elliott: Constitution of Binary Alloys, First
Supplement
McGraw-Hill Book Company, Inc., 1965
- [7] W.B. Pearson: Metal Physics and Physical Metallurgy
Pergamon Press, 1958
- [8] K. Sagel: Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse
Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1958
- [9] S. Steeb: Z. Metallkunde 55 (1964) 445
- [10] S. Imoto, H.J. Stöcker: STI-PUB-109 Vol.2, S. 533
- [11] D.W. White, J.E. Burke: The Metal Beryllium
The American Society for Metals, Cleveland (Ohio), 1955
- [12] H. Remy: Lehrbuch der Anorganischen Chemie
Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1965
- [13] F. Anselin, G. Dean, R. Lorenzelli, R. Pascard: On the
System (UPu)(CNO) as Applied to Sintered Carbides
Carbonitrides and Oxycarbides.
Carbides in Nuclear Energy, Vol.1, Seite 113-161
(Proceedings of a Symposium held at Harwell, Nov. 1963)
McMillan and Co., Ltd., London 1964.
- [13a] W.M. Pardue, F.A. Rough, R.A. Smith: Uranium-Plutonium
Nitrides; Fabrication and Properties 1967 Nuclear Metal-
lurgy Symposium; Plutoniums Fuels Technology.
Camelback Inn, Phoenix, Arizona
- [14] W. Batel, Einf. in die Korngrößenmeßtechnik, Berlin 1964,
S. 14 ff.
- [15] W. v.Engelhardt, Z. Krist. 106 (1955) 430

- [16] W. Jost, Diffusion und chemische Reaktionen in festen Stoffen, Dresden 1937, S. 180 ff.
- [17] H. Schmalzried, Naturw. 50 (1963) 62
- [18] K. Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen, Berlin 1966, S. 169 ff.
- [19] H. Schmalzried, Z. Phys. Chemie NF 38 (1963) 87.
- [20] H. Holleck F. Thümmler, J. Nucl. Mat. 23 (1967) 88.