

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

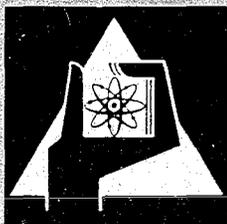
Dezember 1968

KFK 885

Institut für Material- und Festkörperforschung

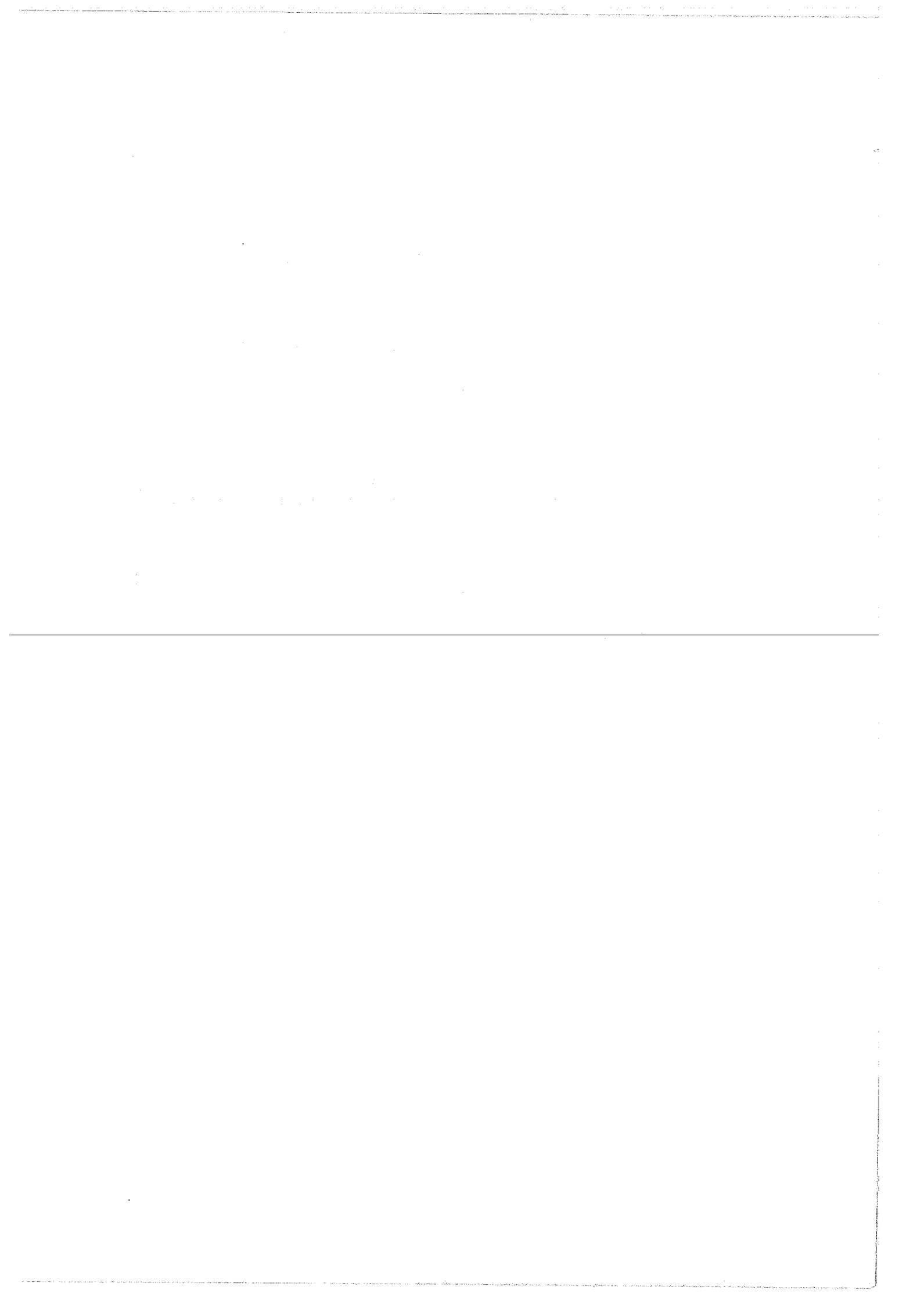
Untersuchungen über die Verträglichkeit von Uranmononitrid
mit Molybdän, Wolfram und Thoriumoxid bei hohen Temperaturen

C. Politis, F. Thümmeler, H. Wedemeyer



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



K E R N F O R S C H U N G S Z E N T R U M

K A R L S R U H E

Dezember 1968

KFK 885

Institut für Material- und Festkörperforschung

Untersuchungen über die Verträglichkeit von
Uranmononitrid mit Molybdän, Wolfram und
Thoriumoxid bei hohen Temperaturen

von

C. Politis, F. Thümmeler, H. Wedemeyer

Zusammenfassung

Nach Glühungen von Uranmononitrid bzw. UN-Mo-Mischungen auf Molybdänunterlagen oberhalb 2000°C im Vakuum von $10^{-2} - 10^{-5}$ Torr wird eine Vergrößerung des UN-Gitterparameters bei Raumtemperatur beobachtet. Es wird angenommen, daß diese Gitteränderung infolge Löslichkeit des Molybdäns (0,23 Gew.%) im UN, unter den Bedingungen der beginnenden Zersetzung des Nitrids unter Vakuum, hervorgerufen wird. Das Auftreten eines unterstöchiometrischen Uranmononitrids ist zwar grundsätzlich möglich, jedoch dürfte die Abkühlgeschwindigkeit nicht ausreichen, um diesen Zustand einzufrieren. Die bei den hohen Temperaturen im Vakuum beginnende Zersetzung des UN führt zu einer metallographisch und röntgenographisch nachweisbaren γ -U-Mo-Phase, in der durch Mikrosondenanalyse ca. 21-22 Gew.-% Mo und 78 Gew.-% U nachgewiesen wurden. Die mikroanalytischen Untersuchungen ergaben außerdem nennenswerte Anteile von Stickstoff (ca. 1 Gew.-%). Auf den Molybdän-Blechunterlagen lassen sich nach Glühungen bei 2400°C in [111]-Richtung orientierte UO_2 -Kristalle und röntgenographisch auch eine UN_{2-x} -Phase mit einer Gitterkonstanten von $a_0 = 5,344 \text{ \AA}$ nachweisen.

Die röntgenographischen Untersuchungen an geglühten UN-Wolfram-Proben ergeben keine Hinweise auf Reaktionen oder Löslichkeiten. Es wurden keine Änderungen der Gitterparameter beobachtet.

Nach den Glühungen von UN- ThO_2 -Mischungen auf Wolframblech- und ThO_2 -Unterlagen wird bis zu Temperaturen von 2400°C unter 500 Torr Stickstoff keine nennenswerte Änderung des UN-Gitterparameters beobachtet; auf Glühunterlagen aus Molybdän wird nach den Glühungen bei 1750°C und 2000°C im Vakuum eine geringfügige Änderung von $\Delta a_0 = 0,005 \text{ \AA}$ gemessen. Die UO_2 Verunreinigungen im UN und die aus den

übrigen Sauerstoff-Verunreinigungen entstandenen UO_2 -Mengen bilden aber mit dem Thoriumoxid einen Mischkristall, der durch Gitterkonstantenänderungen zu verfolgen ist.

Die Temperaturgrenze guter Verträglichkeit ist stark abhängig von der Glühatmosfera. Sie liegt bei UN-Mo- für 10^{-5} Torr N_2 bei 1550°C und steigt bei 300 Torr N_2 auf ca. 2300°C an. Für UN-W gelten etwas höhere Temperaturen.

Danksagung

Wir danken den Herren Dr. B. Kegel und K. Wehner für die Durchführung der Untersuchungen an der CAMECA-Mikrosonde, Fräulein U. Ludwig für die Anfertigung der mikroskopischen Aufnahmen, sowie Frau G. Jesse für die Messungen der Mikro-
härte.

Abstract

On the annealing of uranium mononitride and UN-Mo-mixtures respectively carried out on molybdenum supports above 2000°C under a vacuum of 10^{-2} - 10^{-5} torr an increase of the UN lattice parameter can be observed at room temperature. It is assumed that this change in the lattice is caused by the solubility of molybdenum (0.23 wt%) in UN, under the conditions of the starting decomposition of the nitride under vacuum. Though the appearance of a substoichiometric uranium-mononitride is, on principle, ^{possible,} the cooling rate may not be sufficient to freeze in this condition. The decomposition of UN initiated at high temperatures under vacuum results in a γ -U-Mo-phase which can be detected by metallographic and x-ray methods; by microprobe analysis about 21-22 wt.% of Mo and 78 wt.% of U were detected. Moreover, the micro-analytical studies yielded considerable fractions of nitrogen (about 1 wt.%). On the molybdenum-sheet supports UO_2 -crystals oriented in [111] direction can be detected subsequent to annealings at 2400°C and by x-ray even a UN_{2-x} phase with a lattice constant $a_0 = 5344 \text{ \AA}$ is observed.

The x-ray studies with annealed UN-tungsten specimens do not give indications on possible reactions or solubilities. Changes in the lattice parameters could not be observed.

On the annealing of UN- ThO_2 -mixtures carried out on tungsten-sheet- and ThO_2 supports no remarkable change in the UN lattice parameter is detected up to 2400°C under 500 torr of nitrogen. On annealing supports of molybdenum a slight change of $\Delta a_0 = 0.005 \text{ \AA}$ is measured following annealings at 1750°C and 2000°C under vacuum. However, the UO_2 impurities form a mixed crystal together with thorium oxide, which can be observed by the variation of the lattice constants.

The temperature limit of satisfying compatibility strongly depends on the annealing atmosphere. In the case of UN-Mo under 10^{-5} torr. of N_2 it is at $1550^{\circ}C$ and rises to about $2300^{\circ}C$ under 300 torr of N_2 . Slightly higher temperatures are applicable to UN-W.

Résumé

Comme suite aux recuissons du mononitride de l'uranium et des mélanges UN-Mo respectivement qui sont effectuées sur des supports en molybdène au-dessus de 2000°C sous un vide de 10^{-2} - 10^{-5} torr, on observe à la température ambiante un agrandissement du paramètre cristallin dans l'UN. On suppose que ce changement réticulaire est causé par la solubilité du molybdène (0,23% en poids) en UN dans les conditions du commencement de la désintégration du nitride sous vide. Bien que l'apparition d'un mononitride sous-stoechiométrique de l'uranium soit possible en principe, la vitesse de refroidissement devrait s'avérer insuffisante pour solidifier cet état. La désintégration d'UN amorcée sous vide à ces hautes températures résulte en une phase γ -U-Mo détectable par des procédés métallographique et radiographique où quelque 21 - 22 % en poids Mo et 78 % en poids U furent détectés par l'analyse à la microsonde. En outre, les examens microanalytiques révélaient d'importantes fractions de nitrogène (env. 1% en poids). Après des recuissons à 2400°C effectuées sur des supports en molybdène des cristaux UO_2 orientés dans la direction [111] peuvent être détectés et des méthodes radiographiques permettent même de détecter une phase UN_{2-x} avec une constante réticulaire de $a_0 = 5344\text{\AA}$.

Les examens radiographiques faits sur des spécimens recuits d'UN-tungstène ne fournissent pas d'indications à l'égard de réactions ou de solubilités. Nul changement du paramètre cristallin pouvait être observé.

Après les recuissons de mélanges UN- ThO_2 effectuées sur des supports en tôle de tungstène et en ThO_2 aucun changement remarquable du paramètre cristallin d'UN n'est observé jusqu'aux températures de 2400°C sous 500 torr de nitrogène. Pour des recuissons effectuées sous vide à 1750°C et à 2000°C sur des supports en molybdène un changement minimal de $a=0,005\text{\AA}$ est mesuré. Cependant, les impuretés d' UO_2 en UN et les quantités en UO_2 produites par le reste des impuretés d'oxygène forment avec l'oxyde du thorium un cristal mixte dont la constante réticulaire varie selon la loi de Vegard.

La limite de température valable à la bonne compatibilité dépend fortement de l'atmosphère de recuisson. Elle se situe à 1500°C pour UN-Mo sous 10^{-5} torr N_2 et augmente à environ 2300°C sous 300 torr N_2 . Des températures un peu plus élevées sont valables dans le cas d'UN-W.

1. Einleitung

Bei Sinterversuchen an UN-Pellets haben sich bei Temperaturen um 2000°C unter einigen Torr Stickstoff Beeinträchtigungen der Proben durch die Molybdän- bzw. Wolfram-Blechunterlagen ergeben. Hierbei sind Schmelzerscheinungen und ein Ankleben der Proben auf den Unterlagen beobachtet worden. Bei der Verwendung von Thoriumoxid sind keine Schäden an den UN-Proben bemerkt worden, wohl aber Veränderungen an den ThO_2 -Tiegeln. Zur Erklärung der Beobachtungen erfolgten röntgenographische und metallographische Untersuchungen an UN-Proben, die mit diesen Materialien gegläht wurden. Bei der röntgenographischen Untersuchung wurden insbesondere Änderungen der Gitterparameter und das Auftreten neuer Phasen verfolgt.

2. Experimentelles

Für die Untersuchungen sind UN-Pulver in einem geschliffenen und polierten Molybdän-Tiegel und UN-Pellets auf Molybdän- und Wolfram-Blechunterlagen gegläht worden. Ebenso sind Glühungen an gepreßten UN-Mo-, UN-W- und UN- ThO_2 -Pulvermischungen im Molybdän- und ThO_2 -Tiegel und auf Molybdän- und Wolfram-Blechen durchgeführt worden. (siehe Tabelle 1,). Die Glühungen erfolgten im Vakuum und/oder unter 500 Torr Stickstoff (in einem Fall auch 500 Torr Wasserstoff) bei Temperaturen von 1750°C , 2000°C und 2400°C bei Glühzeiten von 0,25 - 16 Stunden.

Für die verwendeten Ausgangssubstanzen werden folgende Analysenwerte angegeben:

Molybdän: O = 400 ppm, C = 40 ppm, SiO_2 = 20 ppm,
 Na_2O = 20 ppm, Fe = 40 ppm

Wolfram: O = 1800 ppm, SiO₂ = 40 ppm, CaO = 50 ppm,
Na₂O = 20 ppm, Fe = 100 ppm

ThO₂ : purissimum (FLUKA AG)

N₂ (99,99 %) : H₂O = 15 ppm, O₂ = 5 ppm, H₂ = 5 ppm

H₂ (99,995 %) : H₂O = 10 ppm, O₂ = 5 ppm

Das UN wurde durch nitrieren von Uranmetall dargestellt und enthielt:

5,50 Gew.-% N; 1100 ppm O, 410 ppm C, 30 ppm H

Die röntgenographische Bestimmung der Gitterparameter geschah mit Hilfe von Goniometeraufnahmen. Zur Eichung der Röntgendiagramme dienten Silber ($a_0 = 4,0861 \text{ \AA}$ bei 25°C, nach [1]-[2]) und NaCl ($a_0 = 5,6392 \text{ \AA}$ bei 21°C, nach [3]). Die aus den Diagrammen bestimmten Gitterparameter wurden nach $\cos^2 \vartheta$ auf $\vartheta = 90^\circ$ extrapoliert, wobei nur Interferenzmaxima $\vartheta \geq 55^\circ$ berücksichtigt worden sind.

3. Ergebnisse

3.1 Untersuchungen an UN-Molybdän

Die Proben (siehe Tabelle 1, Nr. 6-7), die bis zu einer Stunde lang im Vakuum von $10^{-2} - 10^{-3}$ Torr bei 2000°C im Molybdäntiegel geglüht worden sind, ergaben eine geringfügige Änderung der Gitterkonstante des UN ($\Delta a_0 = 0,009 \text{ \AA}$); praktisch keine Änderung wird beobachtet nach Glühungen von UN-Pellets (Tabelle 1, Nr. 8) auf Molybdän-Blechunterlagen nach 16 Stunden bei 1750°C im Vakuum von 10^{-4} bis 10^{-5} Torr und von UN-Mo-Pellets (Tabelle 1, Nr. 9)

Tabelle 1: Gitterparameter der untersuchten Proben

Nr.	Probe [Gew.-%]	Unterlage	Temp. [°C]	Zeit [h]	Glü-Atm. [Torr]	Gitterparameter a_0 [Å]			
						UN	Δa_0 $\cdot 10^{-3}$	Mo/W/ThO ₂	Δa_0 $\cdot 10^{-3}$
1	UN	-	21	-	-	4,8892 \pm 0,0005	-	-	-
2	Mo	-	21	-	-	-	-	3,147 \pm 0,001	-
3	W	-	21	-	-	-	-	3,1657 \pm 0,0005	-
4	ThO ₂	-	21	-	-	-	-	5,599 \pm 0,001	-
5	UN-Pulver	Mo-Tiegel	2000	0,5	10 ⁰³ -10 ⁻⁵	4,910 \pm 0,002	21	3,1500 \pm 0,0005	3
6	UN-Pulver	Mo-Tiegel	2000	0,75	10 ⁻² -10 ⁻³	4,898 \pm 0,001	9	-	-
7	UN/Mo;50/50	Mo-Tiegel	2000	1	10 ⁻² -10 ⁻³	4,898 \pm 0,001	9	3,1555 \pm 0,0005	8
8	UN-Pellets	Mo-Blech	1750	16	10 ⁻⁴ -10 ⁻⁵	4,891 \pm 0,001	2	-	-
9	UN/Mo;50/50	Mo-Blech	2000	1	H ₂ ; 500	4,889 \pm 0,002	0	-	-
10	UN-Pellets	W-Blech	2400	2	N ₂ ; 500	4,8890 \pm 0,0005	0	-	-
11	UN/W;50/50	W-Blech	2400	2	N ₂ ; 500	4,8894 \pm 0,0005	0	3,1675 \pm 0,0005	2
12	UN/ThO ₂ ;66,7/33,3	ThO ₂ -Tiegel	2000	1	10 ⁻² -10 ⁻³	4,892 \pm 0,002	3	5,556 \pm 0,003	43
13	UN/ThO ₂ ;50/50	Mo-Blech	1750	16	10 ⁻⁴ -10 ⁻⁵	4,894 \pm 0,001	5	5,594 \pm 0,002	5
14	UN/ThO ₂ ;50/50	Mo-Tiegel	2000	0,25	10 ⁻² -10 ⁻³	4,894 \pm 0,002	5	5,588 \pm 0,002	11
15	UN/ThO ₂ ;50/50	W-Blech	2400	2	N ₂ ; 500	4,889 \pm 0,001	0	5,564 \pm 0,002	35
16	ThO ₂	W-Blech	2400	2	N ₂ ; 500	-	-	5,5999 \pm 0,0005	0
17	W	W-Blech	2400	2	N ₂ ; 500	-	-	3,1684 \pm 0,0005	3

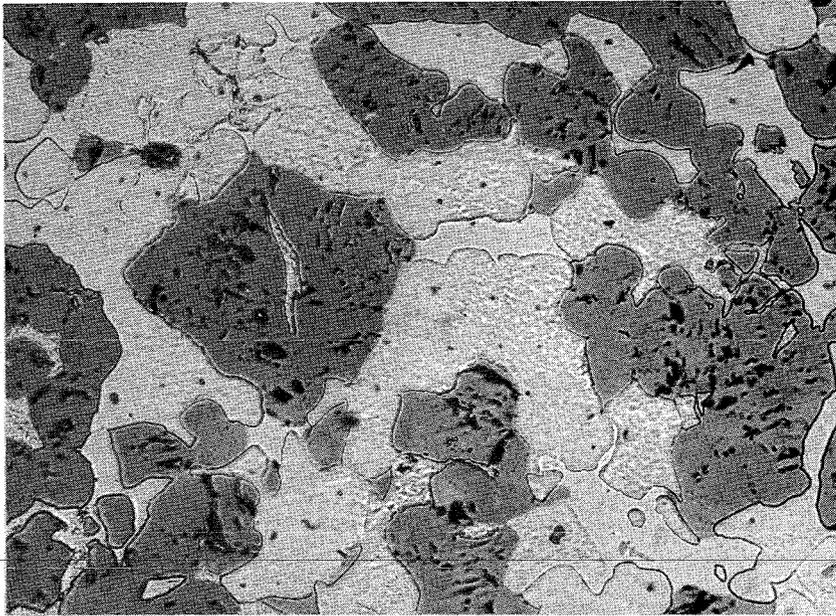


Abb. 1: UN-Pulver im Mo-Tiegel
nach 0,5 h bei 2000°C im Vakuum
geätzt mit 1:5 H₂O₂/CH₃OH bei 70°C, 0,5 min
(500 x).

nach einer Stunde bei 2000°C unter 500 Torr Wasserstoff. Im Gegensatz hierzu wird eine stärkere Gitteränderung ($\Delta a_0 = 0,021 \text{ \AA}$) bei der Glühung von UN-Pulver im Molybdäntiegel (Tabelle 1, Nr. 5) nach 0,5 Stunden bei 2000°C im Vakuum von $10^{-3} - 10^{-5}$ Torr beobachtet.

Die metallographische Untersuchung des Molybdäntiegels (siehe Abb. 1) zeigt neben den dunklen UN-Teilchen und der grauen Mo-Grundmasse eine dritte, helle Phase, die von den UN-Körnern ausgeht. Hierbei handelt es sich um eine Uran-Molybdän-Phase, die noch Stickstoff enthält. Auf den Röntgendiagrammen waren die Linien des reinen γ -, β -, oder α -Urans nicht nachzuweisen (siehe Abb. 2a). Untersuchungen mit der Mikrosonde haben für diese Phase etwa 21 bis 22 Gew.-% Molybdän, 78 Gew.-% Uran und um 1 Gew.-% Stickstoff ergeben. Die Untersuchung der dunklen UN-Phase ergab neben UN einen Anteil von 0,23 Gew.-% Molybdän. Dieser Wert dürfte etwa der Löslichkeit des Molybdäns bei 2000°C in dem in teilweiser Zersetzung befindlichen UN entsprechen. In der Mo-Grundmasse sind 1,07 Gew.-% Uran bestimmt worden.

Mikrohärtemessungen an den einzelnen Phasen haben bei einer Belastung von 30 p als Mittel aus je 15 Messungen die folgenden Werte ergeben:

290 kp/mm^2 : Mo-Grundmasse mit 1,07 Gew.-% Uran

730 kp/mm^2 : U-Mo-N-Phase mit ca. 78 Gew.-% U, 21-22 Gew.-% Mo und 1 % N

730 kp/mm^2 : UN-Phase mit 0,23 Gew.-% Molybdän

und nach einer weiteren Glühbehandlung derselben Probe bei 2200°C nach 6 Stunden unter 300 Torr N_2 :

270 kp/mm^2 : Mo-Grundmasse

850 kp/mm^2 / UN-Phase

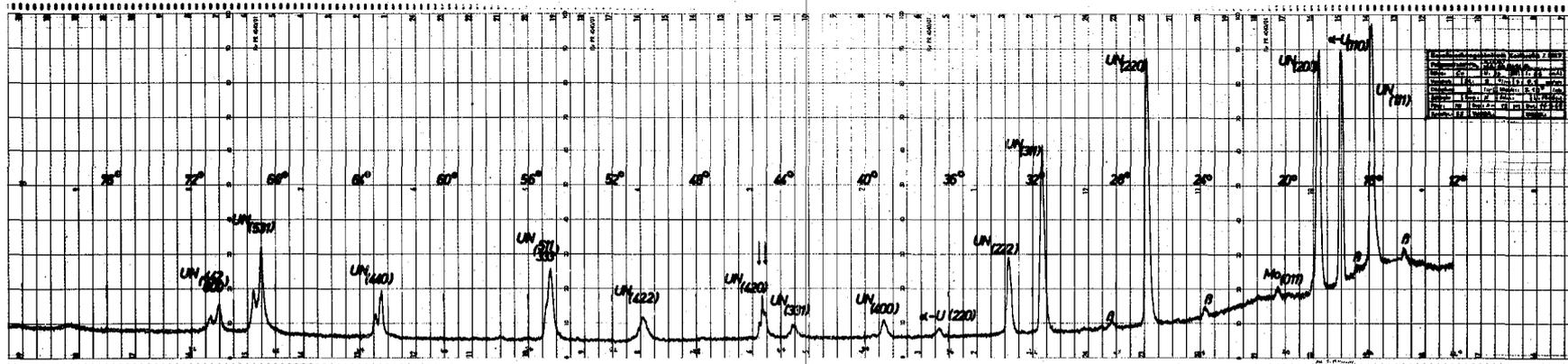


Abb. 3: Goniometerdiagramm von UN-Pulver im Mo-Tiegel nach 6 h bei 2200°C unter 300 Torr N₂ (zweite Glühbehandlung)

Die Mikrohärtigkeit des UN ohne Mo beträgt nach 2^h 2300°C , 200 Torr N_2 600 kp/mm^2 . Die Mikrohärtigkeit der UN-Phase mit 0,23 Gew.-% Molybdän liegt somit deutlich höher als die der UN-Vergleichsprobe. Während die Härte der Mo-Grundmasse bei der weiteren Glühbehandlung etwa konstant bleibt, steigt die der UN-Phase deutlich an, wobei hervorzuheben ist, daß gleichzeitig der Gitterparameter des UN von anfänglich $4,910 \text{ \AA}$ auf $4,899 \text{ \AA}$ nach der zweiten Glühbehandlung absinkt, (siehe Abb. 2 und 3). Weiter ist zu bemerken, daß die auf den Goniometerdiagrammen anfänglich (besonders bei den höheren Auslenkungen) breiten Interferenzmaxima nach dieser Glühbehandlung schärfer ausgebildet sind, was auf eine bessere Gleichgewichtseinstellung hindeutet. Zusätzlich treten im Diagramm (siehe Abb. 3) zwei Interferenzmaxima auf, die als in $[110]$ und $[220]$ -Richtung orientiertes α -Uran identifiziert werden konnten. In den Abbildungen 4 und 5 sind die zugehörigen metallographischen Schliffbilder wiedergegeben. Hierbei entspricht die Aufnahme der Abbildung 4 derjenigen der Abbildung 1 nur die Ätzbedingungen sind andere. Man erkennt deutlich drei Phasen (Mo-Grundmasse, UN und U-Mo-N), wobei an den Rändern der Nitrid-Kristallite nicht näher identifizierte Konzentrationszonen auftreten. Diese können von der Molybdändiffusion herrühren, möglicherweise aber auch durch partielle Zersetzung des UN bedingt sein. In Bild 5 erscheinen - nach höherer Temperatur und längerer Glühzeit - die UN-Körner stärker abgerundet und die unregelmäßig ausgebildeten Gefügebestandteile sind wiederum der ternären U-Mo-Phase und dem α -Uran zuzuordnen.

Zur Erklärung des großen Gitterparameters des UN der Probe Nr. 5 (siehe Tabelle 1 und Abb. 2a) müssen die folgenden Möglichkeiten in Betracht gezogen werden:

1. Sauerstoffgehalt des UN.

Die Untersuchungen mit der Mikrosonde haben keine erhöhte Konzentration an Sauerstoff (und auch Kohlenstoff) ergeben; es ist jedoch zu bemerken, daß die Sauerstoffanalyse sehr schwierig ist. Nach [4] ist Sauerstoff bis zu maximal 5 At% in UN löslich, wobei jedoch nur eine sehr geringe Erhöhung des UN-Gitterparameters beobachtet worden ist ($a_0 = 4,8898 \text{ \AA} \rightarrow a = 4,8925 \text{ \AA}$). Die Untersuchung der Stickstoffkonzentration hat ebenfalls kein Abweichen vom vorgegebenen UN-Standard ergeben. Der beobachtete große Gitterparameter des UN ist demnach nicht auf eine Einlagerung von C-Atomen im UN-Gitter zurückzuführen.

2. Löslichkeit von Molybdän in UN

Durch die Mikrosondenanalyse sind im UN 0,23 Gew.-% Molybdän bestimmt worden. Von T.G. Godfrey et al, [5]-[6], wird eine maximale Löslichkeit von 0,1 % Molybdän bei 2350°C in UN angegeben. Im Gegensatz zu unseren Messungen wird von den Verfassern jedoch keine nennenswerte Änderung des UN-Gitterparameters beobachtet. Die von uns beobachteten 0,23 Gew.-% Molybdän dürften jedoch bei Glühtemperaturen im UN-Gitter gelöst vorliegen. Ob auch nach Abkühlen noch eine, ggf. übersättigte Lösung besteht, kann nicht eindeutig entschieden werden; (siehe auch [5]), Molybdänausscheidungen wurden jedenfalls nicht beobachtet. Möglicherweise wird bei hohen Temperaturen durch eine beginnende Zersetzung des UN die Löslichkeit von Molybdän begünstigt und bei der Existenz eines Homogenitätsbereiches des UN wird die Löslichkeit vom Stickstoffgehalt abhängig. Als Ergänzung

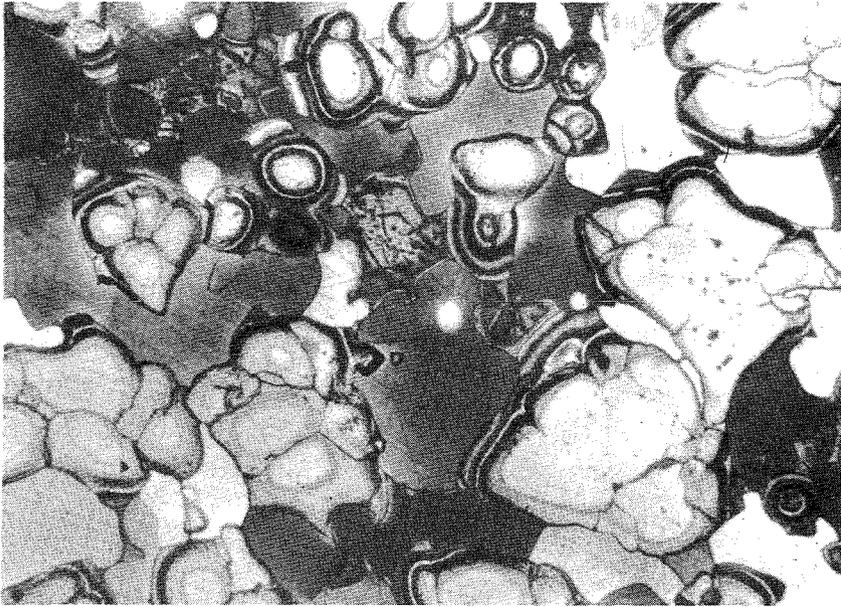


Abb. 4: UN-Pulver im Mo-Tiegel (1.Glühbehandlung)
nach 0,5 h bei 2000°C im Vakuum
geätzt mit 1:1:1 HNO₃/CH₃COOH/H₂O bei 25-30°C, 5 sec.

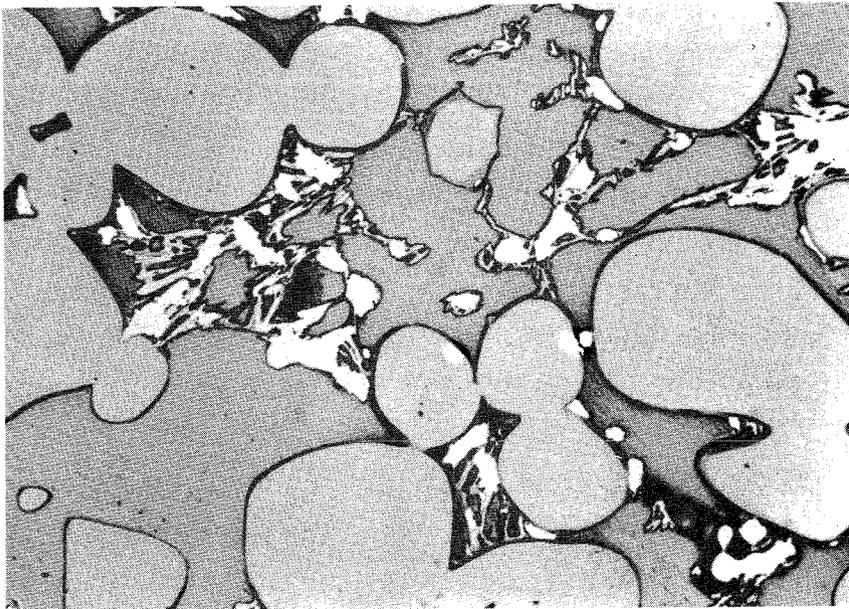


Abb. 5: UN-Pulver im Mo-Tiegel (2.Glühbehandlung)
nach 6 h bei 2200°C unter 300 Torr N₂
geätzt mit 1:1:1 HNO₃/CH₃OH/H₂O bei 25-30°C, 5 sec.
(500 x).

zu diesen Untersuchungen sind Gitterparametermessungen an UN-Proben durchgeführt worden, die in einem Überdruck-Lichtbogenofen unter Drucken > 10 atm N_2 mit einer Wolframelektrode aus Uranmetall erschmolzen worden sind. Diese UN-Proben enthalten neben geringen Mengen freien Uranmetalls auch geringe Anteile von Wolfram aus der Elektrode. Auch die Gitterparameter dieser Proben liegen über dem Wert für das reine UN, nämlich um ca. $0,01 \text{ \AA}$. Weiter ist ein Ansteigen des UN-Gitterparameters bisher bei der Lösung von Bor (max. $10,5 \text{ At\%}$) und Silizium (max. 28 At\%) in UN bekannt geworden [7]. Aufgrund der vorliegenden Untersuchungen kann daher angenommen werden, daß die Erhöhung des UN-Gitterparameters auf die Löslichkeit von Molybdän unter der beginnenden Zersetzung des UN (2000°C , $10^{-3} - 10^{-5}$ Torr) zurückzuführen ist:

3. Vorliegen von nicht-stöchiometrischem UN.

Obwohl bei Temperaturen oberhalb 1100°C für das UN ein größerer Phasenbereich zu existieren scheint (siehe [8]), ist über die Existenz von unter- oder überstöchiometrischem UN bisher kaum etwas berichtet worden. Insbesondere werden die von R. Didchenko und F.P. Gortsema, [9], beschriebenen einphasigen Verbindungen von $UN_{1,04}$, $UN_{1,22}$ und $UN_{1,33}$ mit NaCl-Struktur von N. Segal und F. Sebba, [10], als "äußerst zweifelhaft" bezeichnet. Von [9] wird für das $UN_{1,04}$ ein Gitterparameter von $a_0 = 4,875 \text{ \AA}$ angegeben. Obwohl die von uns untersuchte UN-Probe mit der hohen Gitterkonstanten von $a_0 = 4,910 \text{ \AA}$ grundsätzlich auch als ein nichtstöchiometrisches UN gedeutet werden könnte, erscheint es doch sehr fraglich, ob die Abkühlungsgeschwindigkeiten ausreichen, um eine solche Hochtemperaturphase einzufrieren. Voraussetzung für eine eingehendere Untersuchung eventuell nicht-stöchiometrischer Zustände beim UN wären Gitterparameterbestimmungen mit Hilfe eines

Hochtemperatur-Diffraktometers, die z.Zt. vorbereitet werden.

Verschiedene Molybdänbleche, die als Glühunterlagen verwendet worden sind, lassen nach der Glühung bei 2400°C unter 300-500 Torr Stickstoff einen aus der Dampfphase entstandenen oxid-nitrid-haltigen Überzug von zum großen Teil orientierten Niederschlägen erkennen. Auf dem Röntgendiagramm (siehe Abb. 2b) treten die Interferenzmaxima der Ebenen (111), (222), ... verstärkt hervor, was auf eine Orientierung in [111]-Richtung, der Spalt- und Wachstumsrichtung des UO_2 schließen läßt. Auf den Schlibbildern (siehe Abb. 6 und 7) sind deutlich die orientierten UO_2 -Kristalle zu erkennen.

Neben dem nicht orientierten UN erscheint im Röntgendiagramm noch eine weitere Phase, UN_{2-x} mit $a_0 = 5,344 \text{ \AA}$. Nach [11] besteht zwischen den Phasen U_2N_3 und UN_2 mit zunehmendem Stickstoffgehalt die Tendenz zur Bildung eines CaF_2 -Gitters. Möglicherweise liegt ein Teil des vorhandenen UO_2 mit dem UN_{2-x} als Mischkristall vor, da die Gitterkonstanten nur wenig voneinander verschieden sind ($a_0(\text{UO}_2) = 5,468 \text{ \AA}$, $a_0(\text{UN}_2) = 5,31 \text{ \AA}$). Die gemessene Gitterkonstante spricht nicht dagegen, jedoch konnte Sauerstoff durch Elektronenstrahl-Mikroanalyse nicht nachgewiesen werden. Auf die Schwierigkeit einer solchen Bestimmung wurde bereits hingewiesen.

Nach langzeitigem Glühen konnte auf solchen Proben nur noch UO_2 nachgewiesen werden, offenbar infolge Oxydation unter den Bedingungen des Vakuums.

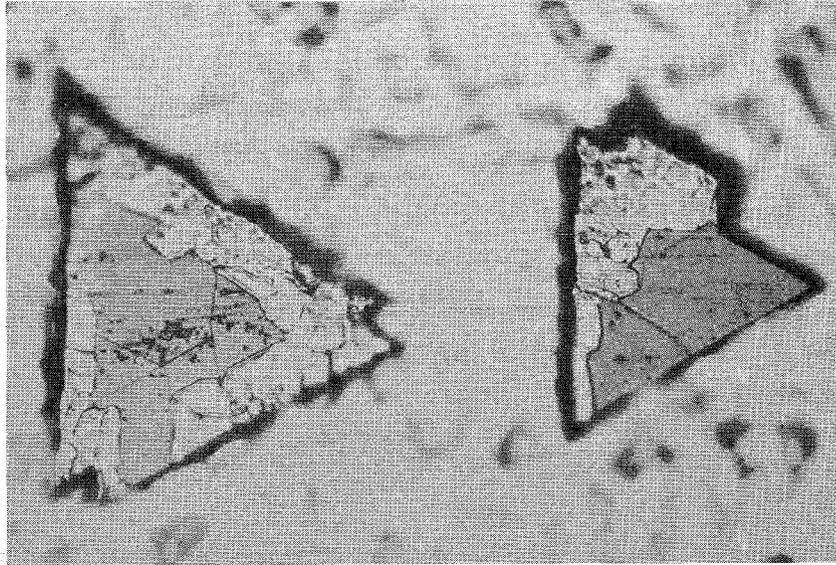


Abb. 6: UO₂-Kristalle mit UN auf Molybdän
ungeschliffen, ungeätzt; (200 x)

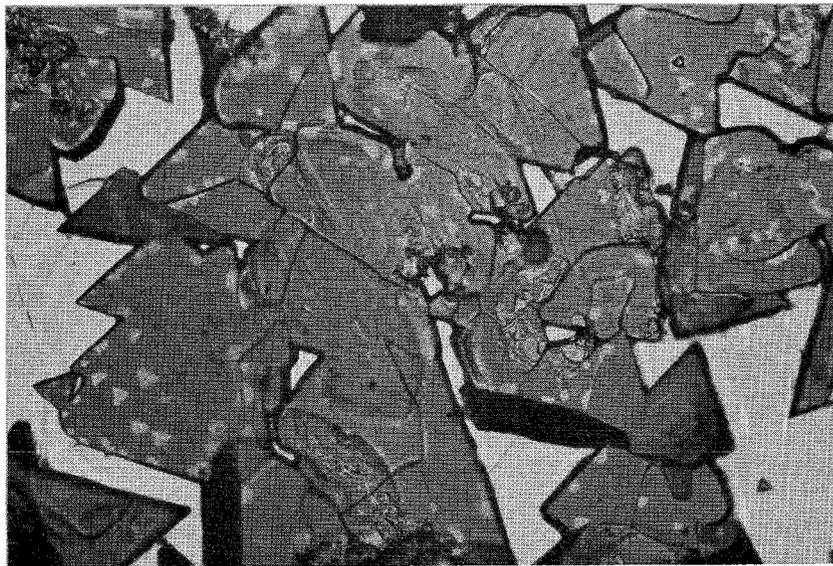


Abb. 7: UO₂-Kristalle auf Molybdän
ungeschliffen, ungeätzt; (200 x)

3.2 Untersuchungen an UN-Wolfram

Im Gegensatz zu den Untersuchungen an UN-Molybdän ist bei den Glühungen von UN-Pellets und UN-W-Presslingen auf Wolfram-Blechunterlagen (siehe Tabelle 1, Nr. 10-11) nach 2 Stunden bei 2400°C unter 500 Torr Stickstoff keine Änderung der Gitterparameter festzustellen. Die Röntgen-diagramme sind in der Abbildung 8 wiedergegeben. Auch neue Phasen wurden nicht gefunden.

3.3 Untersuchungen an UN-Thoriumoxid

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse ist in der Tabelle 1, Nr. 12-15 wiedergegeben. Bei den durchgeführten Glühungen ist keine nennenswerte Änderung der Gitterkonstante des UN festzustellen, wohl aber eine solche beim Thoriumoxid.

Die Untersuchungen der UN-ThO₂-Proben (siehe Tabelle 1, Nr. 12 und 15) zeigen nach den Glühungen bei 2000°C im Vakuum von 10⁻² - 10⁻³ Torr und 2400°C unter 500 Torr Stickstoff (siehe Abb. 9) starke Abweichungen von der Gitterkonstante des ThO₂ ($\Delta a_0 = 0,043 \text{ \AA}$, bzw. $\Delta a_0 = 0,035 \text{ \AA}$). Der auffallend kleine Gitterparameter ist mit der vollständigen Mischbarkeit im System UO₂-ThO₂ zu erklären, [12]. Man darf annehmen, daß der Sauerstoffanteil sowohl des UN als auch der über die Gasatmosphäre eingebrachte als UO₂ mit dem ThO₂ Mischkristalle bildet. Entsprechend der vollständigen Mischbarkeit des Systems ist auch weder röntgenographisch noch metallographisch UO₂ nachzuweisen gewesen. (siehe Abb. 9 und 10).

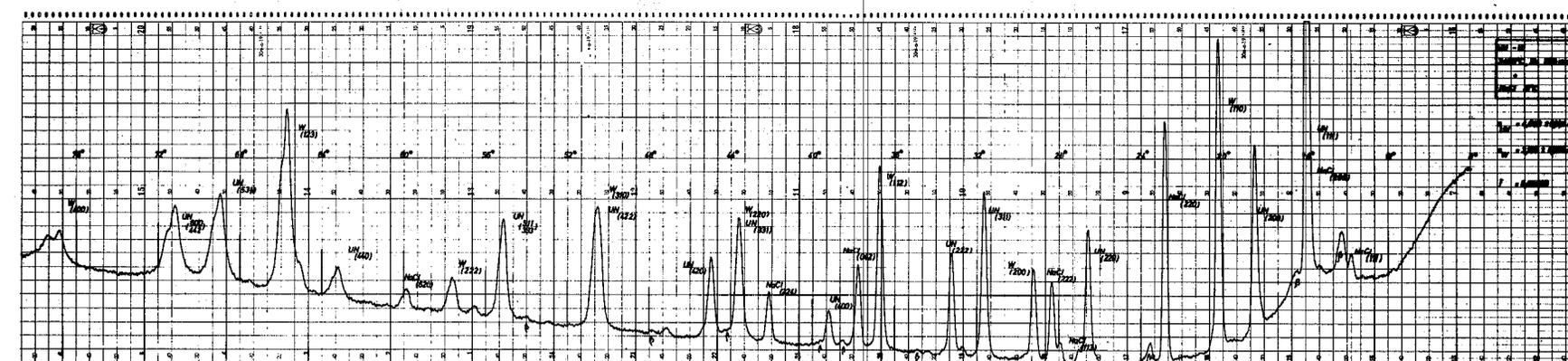
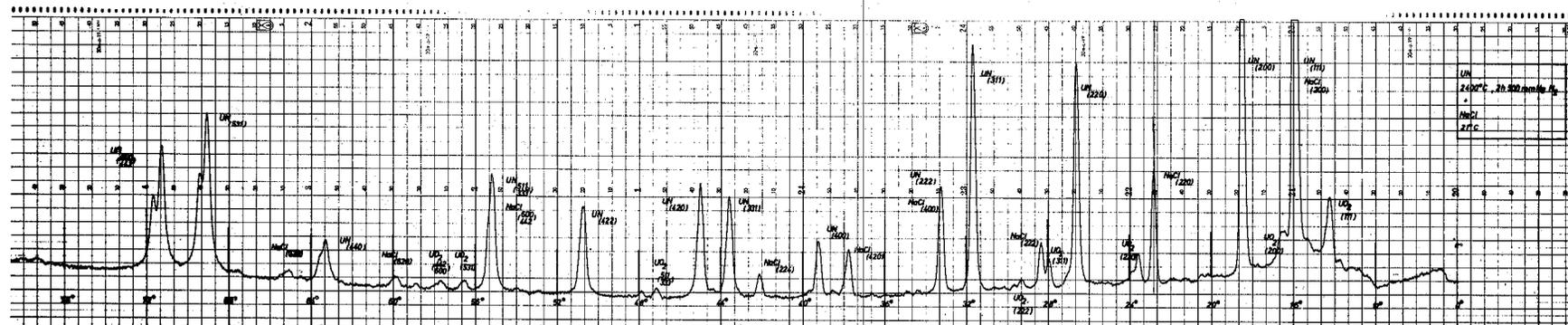
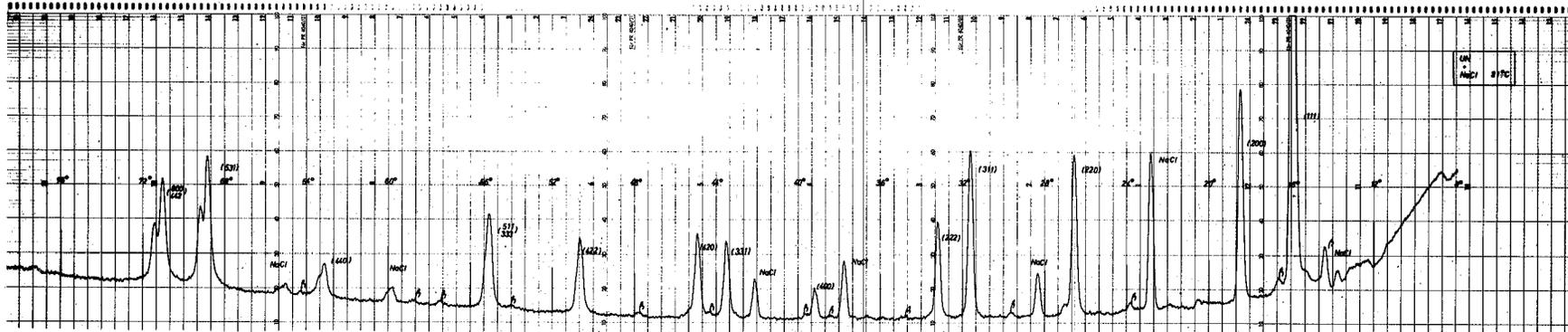


Abb. 8: Goniometerdiagramme von Pellets

a) UN bei 21°C
unter 500 Torr N₂

b) UN nach 2 h bei 2400°C
c) UN-W nach 2 h bei 2400°C

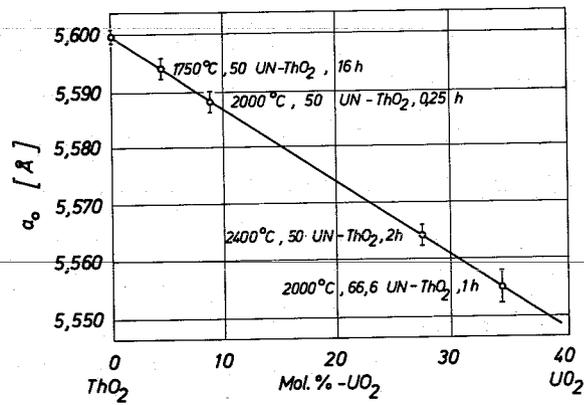


Abb. 11: Gitterparameter der UO_2 - ThO_2 -Mischkristalle

In der Abbildung 11 sind, unter der Annahme daß die Vegard'sche Regel gilt, die gemessenen Gitterparameter des $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ aufgetragen. Hiernach beträgt z.B. der UO_2 -Anteil des aus Probe Nr. 12 (siehe Tabelle 1) entstandenen Mischkristalles mehr als 30 mol%. Hieraus ergibt sich eventuell eine Möglichkeit der Bestimmung des UO_2 -Anteils im UN, vorausgesetzt, allerdings, daß der Sauerstoff-Anteil der Glühatmosfera, z.B. durch Getterstoffe über der Probe völlig ausgeschlossen werden kann.

4. Temperaturgrenzen der Verträglichkeit

Aus dem Vorhergehenden wird bereits ersichtlich, daß der Umfang der Reaktionen und damit das Verträglichkeitsverhalten des Urannitrides stark von der Glühtemperatur abhängt. Aus diesen und weiteren Versuchen, die nicht alle im einzelnen beschrieben werden sollen, gehen die in Tabelle 2 zusammengestellten, ungefähren Grenztemperaturen guter Verträglichkeit für Glühzeiten von einer bis zu 10 Stunden hervor. Sie gelten für grobteiliges UN-Pulver in Kontakt mit dem massiven Metall bzw. ThO_2 und sind als ungefähre Richtwerte zu betrachten. Bei anderem Dispersitätsgrad sowie bei Glühzeiten im Hundert- oder Tausendstundenbereich werden ggf. andere Grenztemperaturen erhalten. Die Daten zeigen die Beständigkeit der Systeme bis zu recht hohen Temperaturen.

Tabelle 2: Ungefähre Verträglichkeitsgrenzen von Mo, W. und ThO₂ gegenüber UN.

Material	Glüh-Atm.	gut verträglich bis
Mo	$\leq 10^{-5}$ Torr	$\leq 1550^{\circ}\text{C}$
	$10^{-2} - 10^{-3}$ Torr	$\leq 1750^{\circ}\text{C}$
	$10^{-1} - 10^{-2}$ Torr	$\leq 2000^{\circ}\text{C}$
	500 Torr H ₂	$\gg 2000^{\circ}\text{C}$
	300 Torr N ₂	2300 - 2350 ^o C
	500 Torr N ₂	$\leq 2400^{\circ}\text{C}$
W	Vakuum	etwas höher als bei Mo
	500 Torr N ₂	$\gg 2400^{\circ}\text{C}$
ThO ₂	$10^{-4} - 10^{-5}$ Torr	$\ll 1750^{\circ}\text{C}$
	500 Torr N ₂	2000 ^o C - 2200 ^o C

Literatur

- [1] E. R. Jette, F. Foote: J. chem. Physics, 3(1935) 605
- [2] M. Straumanis: J. appl. Physics, 20 (1949) 726
- [3] K. Sagel: "Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse"
Springer Verlag, 1958
- [4] F. Anselin, G. Dean, R. Lorenzelli, R. Pascard:
"Carbides in Nuclear Energy", Vol.1, Seite 113-161
(Proceedings of a Symposium held at Harwell, Nov.1963)
McMillan u. Co, Ltd.; London 1964
- [5] T. G. Godfrey, J. M. Leitnaker, R. A. Potter:
ORNL - 3970 (1966)
- [6] T. G. Godfrey, J. M. Leitnaker, R. A. Potter:
ORNL - 4170 (1967)
- [7] S, Imoto, K. Niihara, H.-H. Stöcker: "Thermodynamics
of Nuclear Materials", (1967) 371-383 IAEA, Wien 1968
-
- [8] R. Benz, M.G. Bowman: J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 264
- [9] R. Didchenko, F.P. Gortsema: Inorganic Chemistry, 2
(1963) 1079
- [10] N. Segal, F. Sebba: Atomic Energy Board, PEL - 165
Belindaba/Pretoria, 1967
- [11] F. H. Spedding: CC - 1524 (1944); AECD - 3827
- [12] J. A. Christensen: HW - 76559 (1963)