

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

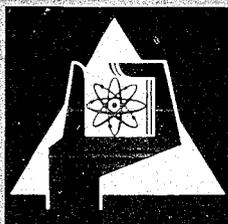
Oktober 1968

KFK 921

Institut für Material- und Festkörperforschung

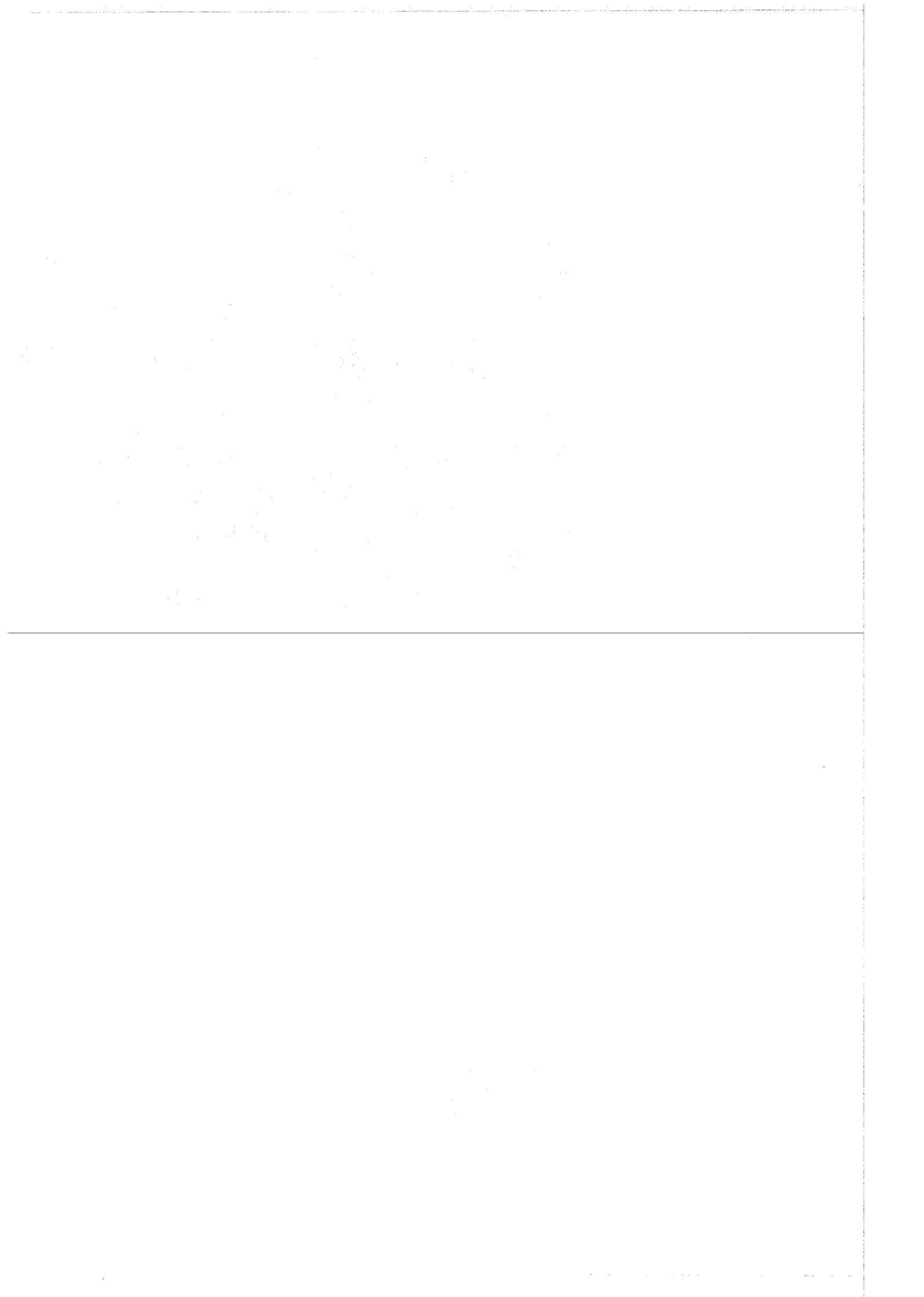
Zur Mischkristallbildung von UN mit den Nitriden der
Seltene Erden CeN und NdN

H. Holleck, E. Smailos, F. Thümmel



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



ZUR MISCHKRYSTALLBILDUNG VON UN MIT DEN NITRIDEN DER SELTENEN ERDEN CeN UND NdN

H. HOLLECK, E. SMAILOS und F. THÜMLER

Institut für Material- und Festkörperforschung des Kernforschungszentrums Karlsruhe

Eingegangen am 15. Mai 1968

Durch Langzeitglühen von Presslingen der vor- gebildeten Nitride zwischen 1800 und 1900 °C unter N₂ wurden die Mischphasen (U, Ce)N und (U, Nd)N hergestellt. Die einphasigen Proben sowie die Gitter- parameterverläufe lassen sowohl im System UN-CeN als auch im System UN-NdN auf vollkommene Mischbarkeit schliessen. Die Schwierigkeiten, die bei diesen Nitridsystemen ggf. die Erzielung des Gleich- gewichtszustandes behindern, werden geschildert.

(U, Ce)N and (U, Nd)N solid solutions were prepared by annealing pellets of the constituent nitrides between 1800 and 1900 °C for a long time. From X-

ray investigations it can be concluded that the system UN-CeN and UN-NdN are completely miscible. The difficulties in attaining the equilibrium with these nitride systems are described.

Des solutions solides (U, Ce)N et (U, Nd)N sont préparées par frittage des échantillons des nitrures constituants entre 1800 et 1900 °C dans l'azote. On peut conclure des études radiographiques que les systèmes UN-CeN et UN-NdN sont complètement miscibles. Les difficultés concernant l'établissement de l'équilibre dans ces systèmes de nitrure sont décrites.

1. Einführung

Urannitrid beansprucht in letzter Zeit als möglicher Kernbrennstoff erhöhtes Interesse. Im Rahmen der Untersuchungen an simulierten Systemen Brennstoff-Spaltprodukte¹⁻³), kommt den Systemen mit den Seltenen Erden eine besondere Bedeutung zu, da die Seltenen Erden als Gesamtheit betrachtet, die grösste Häufigkeit unter den Spaltprodukten aufweisen. Unter den Seltenen Erden wiederum sind Cer und Neodym mit je etwa 16 Atomen pro 100 Spaltungen die häufigsten Vertreter.

2. Bisherige Untersuchungen

UN, CeN und NdN sind strukturell und bezüglich ihrer Herstellung gut charakterisiert. Während für UN fast durchweg ein Gitter- parameter von $a = 4,889 \text{ \AA}$ gefunden wird, variieren die Werte für die S.E.-Nitride etwas

CeN: 5,021⁴), 5,026⁵),

NdN: 5,151⁴), 5,126-5,129⁵).

Im Rahmen einer Untersuchung über ternäre U-Ce-Zr Oxide, Nitride und Karbide berichteten

wir kürzlich über Untersuchungen im quasi- ternären System UN-CeN-ZrN²). Bezüglich des Systems UN-CeN werden die Untersuchungen hier weitergeführt. Ansonsten ist über diese Systeme nichts bekannt.

3. Experimentelles

UN wurde hergestellt durch Nitrieren von Uranspänen zu U₂N₃ bei 850 °C und Zersetzen zu UN bei 1150 °C im Hochvakuum (O₂-Gehalt $\approx 300 \text{ ppm}$, $a = 4,889 \text{ \AA}$).

CeN wurde durch Nitrieren (N₂ 99,99%) von metallischem Cer (Ce > 99,5) bei 850 °C hergestellt. Unterhalb dieser Temperatur wurde keine wesentliche Stickstoffaufnahme beobachtet. Bei etwa 850 °C setzte die Nitridbildung plötzlich unter grosser Wärmeentwicklung ein. Das Nitrid wurde anschliessend einige Stunden bei höheren Temperaturen ($\approx 1100 \text{ °C}$) geglüht, um es besser handhaben zu können. Die Gitter- konstante des so gewonnenen Nitrids lag bei $a = 5,022 \text{ \AA}$. Analysen ergaben einen Stickstoff- gehalt von etwa 8,50% entsprechend einer Zusammensetzung von CeN_{0,93}. Dieser Wert

entspricht möglicherweise nicht ganz der Ursprungszusammensetzung, da sich CeN in Kontakt mit Luft oder Feuchtigkeit sehr schnell unter Oxidbildung zersetzt.

NdN wurde durch Nitrierung von festem Neodym ($\text{Nd} > 99,9$) bei 1500–1900 °C hergestellt. Eine Nitrierung bei tiefen Temperaturen ging ausgesprochen langsam vor sich. Die Gitterparameter der gewonnenen Produkte lagen zwischen $a = 5,126 \text{ \AA}$ und $a = 5,128 \text{ \AA}$.

Um sauerstoffarme Proben zu erhalten, war es notwendig, alle Arbeiten in einer mit Argon gefüllten Box durchzuführen. Die gut durchmischten Ansätze auf den Schnitten UN-CeN und UN-NdN, im Abstand von je 10 Mol % gelegen, wurden dort mit 8 t/cm² kalt gepresst und anschliessend unter verschiedenen Bedingungen unter Stickstoff (99,99%) geglüht. Es erwies sich als notwendig, das hergestellte CeN bzw. NdN sofort zu verarbeiten, zu glühen und zu untersuchen. Jede Verlängerung der Lagerungszeit führte auch bei grössten Vorsichtsmassnahmen zu sauerstoffhaltigen Produkten. Zur Vermeidung der Bildung höherer Urannitride wurde der Stickstoff während des Abkühlens abgepumpt [vgl. ³].

Die Untersuchung der Proben erfolgte röntgenografisch und metallografisch. Die CeN- bzw. NdN-reichen Proben wurden in Kapillaren, welche in einer Schutzgasbox mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt wurden, röntgenografiert. Die Errechnung der Gitterkonstanten erfolgte durch Extrapolation nach der Methode von Nelson und Riley.

4. Ergebnisse

UN-CeN

Um ein Gleichgewicht zu erhalten, mussten bei beiden Systemen hohe Temperaturen und lange Glühzeiten angewandt werden. Untersuchungen im System UN-CeN zeigten schon früher ²), dass Glühungen bei 1500 °C und 20 h bei 1800 °C nicht zu einem Gleichgewicht führten, dass hingegen bei 2000 °C CeN-Verluste auftraten. Der Parameterverlauf wich relativ stark von der Vegardschen Geraden ab.

Weitere Untersuchungen wurden deshalb bei 1700 °C und 1900 °C durchgeführt. Bei 1700 °C (63 h) wurde wiederum kein Gleichgewicht erreicht. In all diesen Fällen fällt auf, dass die Gleichgewichtseinstellung auf der CeN-reichen Seite schneller vor sich geht als auf der UN-reichen Seite [vgl. auch UN-ZrN ³]. Bei 1900 °C wurden für alle Zusammensetzungen einphasige Proben gefunden. Der Parameterverlauf wich wieder relativ stark von der Vegardschen Geraden im negativen Sinne ab. Die Untersuchung verschiedener Stellen derselben Probe ergab Unterschiede in der Gitterkonstanten und Röntgendiagramme mancher Probenstellen waren zweiphasig mit sehr ähnlichen Gitterkonstanten. Analysen auf Cer und Uran zeigten, dass in dieser Probenreihe mehr oder weniger grosse CeN-Verluste auftraten, so dass eine Inhomogenität der Proben von der Mitte zur Oberfläche zu beobachten war. Es wurde daher die Homogenisierungstemperatur auf 1800 °C erniedrigt, gleichzeitig die Glühzeit erhöht (66 h). Die Proben wurden vor und nach der Glühung gewogen, wobei kein Gewichtsverlust mehr festgestellt werden konnte. Alle Proben dieser Reihe waren einphasig und lassen mit dem Gitterparameterverlauf (Fig. 1) auf vollkommene Mischbarkeit von UN und CeN schliessen. Eine Abweichung von der Vegard Geraden im Parameterverlauf blieb auch hier erhalten.

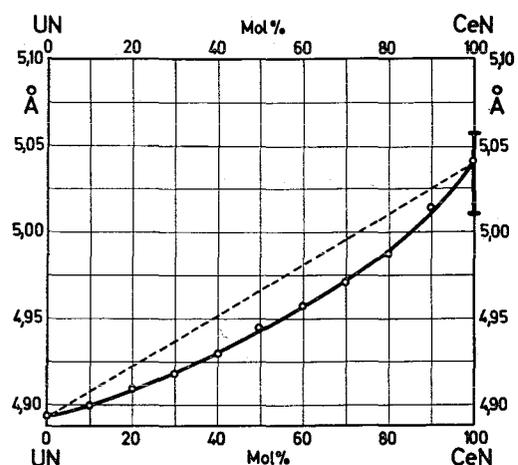


Fig. 1. Gitterparameterverlauf im System UN-CeN (66 h, 1800 °C, 300 Torr N₂).

TABELLE 1
Röntgenbefund der Cer- bzw. Neodymnitride

	Behandlung			Gitterparameter a (Å)
	$P(N_2)$ (Torr)	t (h)	T (°C)	
CeN Nitrieren von Ce	300	1	1100	5.022
	300	1	1700	5.024
Glühung von CeN-Presslingen	250	45	1900	5.057
	300	66	1800	5.048
NdN Nitrieren von Nd	250	2	1550	5.126
	400	2	1600	5.126
	300	1	1700	5.126
	400	1	1800	5.127
	300	2	1900	5.128
	300	15	1900	5.128
	300	15	1900	5.128
Glühung von NdN-Presslingen	250	42	1800	5.101
	250	43	1900	5.096
	250	63	1800	5.101

Die Gitterparameter von reinem CeN lagen nach dieser Langzeitglühung durchwegs höher als nach der Herstellung (Tabelle 1). Dies führen wir teils auf eine Lösung von Sauerstoff, teils auf eine leichte Unterstöchiometrie im Vergleich zu der Ausgangszusammensetzung zurück. Die in Fig. 1 für die CeN angedeutete Gitterkonstantenvariation bezieht sich demnach nicht auf das rein binäre System Ce-N, sondern gibt die Streuung der beobachteten Parameter wieder (vgl. hierzu Diskussion).

UN-NdN

Alle Proben, welche 43 h bei 1900 °C gegläht wurden, waren einphasig. Der Parameterverlauf (Fig. 2) lässt auch hier auf vollkommene Mischbarkeit schliessen. Der Parameterverlauf weicht geringfügig von der Vegardschen Geraden ab, wobei berücksichtigt werden muss, dass offensichtlich durch Sauerstofflösung diesmal ein Parameterabfall auf der NdN-reichen Seite resultiert (Tabelle 1 und Diskussion).

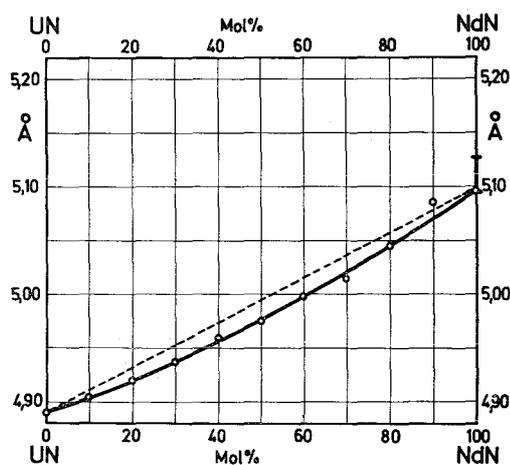


Fig. 2. Gitterparameterverlauf im System UN-NdN (43 h, 1900 °C, 250 Torr N_2).

5. Diskussion

Physikalische Messungen gemeinsam mit strukturellen Überlegungen führen oft zu einem Verständnis des Aufbaus bestimmter Phasen. So wird die an magnetischen Messungen ⁶⁾ ge-

bildete Vorstellung des Aufbaus von CeN aus Ce^{4+} und Ce^{3+} -Ionen (überwiegend Ce^{4+} -Ionen) und N^{3-} -Ionen durch sterische Überlegungen gut bestätigt. Trägt man nämlich die Gitterkonstanten der S.E.-Nitride in Abhängigkeit von der Ordnungszahl auf (Fig. 3) so fällt die relativ kleine Gitterkonstante des CeN aus dem Verlauf heraus. NdN und die übrigen Nitride der S.E. liegen in ihren Abmessungen der Elementarzelle so, dass sie sich aus S.E. $^{3+}$ -Ionen und N^{3-} -Ionen aufgebaut denken lassen.

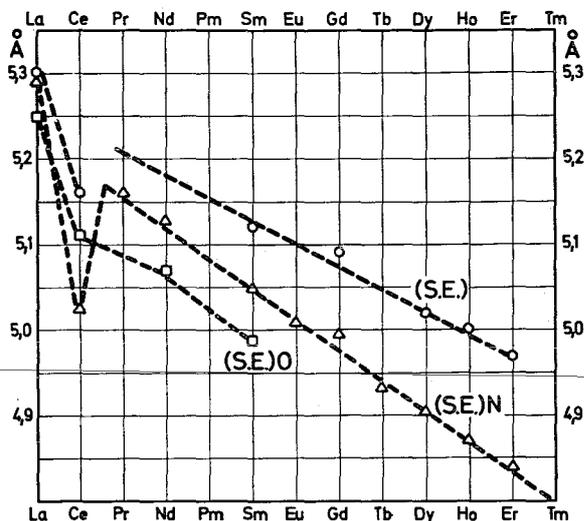


Fig. 3. Abhängigkeit des Gitterparameters der S.E.-Metalle, -Nitride und -Oxide von der Ordnungszahl des S.E. Metalls. \circ Gitterparameter der kfz S.E. Metalle; \triangle Gitterparameter der S.E. Nitride; \square Gitterparameter der S.E. Oxide.

Kennt man nun den Grad der Mischkristallbildung dieser Verbindungen mit anderen Phasen, deren Aufbau noch nicht befriedigend verstanden ist, so kann man auch über diese Phasen zu Aussagen gelangen. Unter Zugrundelegung des ionogenen Aufbaus der S.E.-Nitride bedeutet die vollständige Mischkristallbildung mit UN eine Stärkung der Vorstellung eines ionogenen Aufbaus von UN (U^{5+} — bzw. U^{6+} -Ionen). Diese Frage wird in einer späteren Arbeit eingehender behandelt werden.

Bei den Untersuchungen an diesen Nitriden liegen Verhältnisse vor, die einerseits die Gleichgewichtseinstellung, zum anderen die Erzielung

bzw. die Beibehaltung einer hohen Reinheit, d.h. Sauerstofffreiheit, erschweren. Sie liegen in folgendem begründet:

1. Man ist meist auf pulvermetallurgische Methoden angewiesen und hat es zudem mit reaktiven Stoffen zu tun.
2. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind besonders bei UN-haltigen Systemen sehr klein (vgl. auch ³) sowie Schwierigkeiten beim Sintern von reinem UN ⁶), was hohe Temperaturen und Glühzeiten erfordert. Bei hohen Temperaturen haben UN und die S.E.-Nitride andererseits einen erheblichen Dampf-(CeN) bzw. Zersetzungsdruck.
3. Die Gleichgewichtsbedingungen (wegen des Zersetzungsdrucks der Nitride Glühung unter N_2) müssen während des Abkühlens geändert werden, da sich bei tiefen Temperaturen unter Stickstoff UN zu U_2N_3 aufnitriert.

Das Auftreten zweiphasiger Röntgenogramme im System UN-CeN mit sehr benachbarten Gitterkonstanten bei 1900° und 2000 °C, welche wir früher mit dem Vorliegen einer kleinen Mischungslücke deuteten ²), können wir jetzt mit dem unterschiedlichen CeN-Verlust in einer Probe erklären. Bei Temperatursenkung auf 1800 °C waren alle Proben einphasig, während bei 1700 °C noch kein Gleichgewicht erreicht wurde. Berücksichtigt werden muss auch eine Änderung der Stöchiometrie während des Abkühlens. Bei reinen CeN oder NdN-Proben machte sich dies gelegentlich in einer Unschärfe der Interferenzen mit grossen Winkeln bemerkbar.

Um diese einzelnen Einflüsse abschätzen zu können, wurden die Systeme mehrfach hergestellt und verschiedene Teile der Proben untersucht. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, lagen die Gitterparameter der reinen Nitride nach der Herstellung reproduzierbar bei $a = 5,022$ Å für CeN und bei $a = 5,126$ Å für NdN (Der Parameter von 5,515 ⁴), erhalten durch Nitrierung mit NH_3 , wurde nie beobachtet; möglicherweise war dies ein unterstöchiometrisches Präparat). Nach der Langzeitglühung stieg die Gitterkonstante für CeN teilweise bis $a = 5,057$ an, während jene

für NdN bis auf 5,096 abfiel. Eine Erklärung hierfür liefert ebenfalls Fig. 3 wie folgt:

Der Parameter für das Monoxid CeO^\dagger , liegt über jenem von CeN, während NdO^\dagger , eine kleinere Gitterkonstante als NdN besitzt. Der bei der Probenherstellung trotz grosser Vorsichtsmassnahmen eingeschleppte Sauerstoff wird während der Glühung offensichtlich in der Nitridmischphase gelöst und verschiebt die Zellabmessungen in gegensätzlicher Weise. Auf der UN-reichen Seite konnte eine solche Sauerstofflösung – zumindest anhand der Gitterparameter – nicht beobachtet werden. Auch zeigten Schliffbilder hier Oxide immer in Ausscheidungen. Aus Fig. 3 ist darüberhinaus zu entnehmen, dass für abnehmenden Stickstoffgehalt in den Nitriden der S.E., sofern dieser nicht durch Sauerstoff ersetzt

ist und somit N-Leerstellen vorliegen, ansteigende Gitterparameter erwartet werden können.

Frau Dr. Schneider sei für Analysen und Fräulein J. Unglaub für die Röntgenaufnahmen gedankt.

Literatur

- 1) H. Holleck und F. Thümmeler, *J. Nucl. Mat.* **23** (1967) 88
- 2) H. Holleck und W. Wagner, *IAEA Symp. Therm. of Nucl. Mat.* (Vienna 1967) SM 98/13, sowie KFK-Bericht 643
- 3) H. Holleck, E. Smailos und F. Thümmeler, *Mh. Chem.* **51** (1968) 985, sowie KFK-Bericht 721
- 4) Ref. in: K. A. Gschneider, *Rare earth alloys* (Van Nostrand, Princeton, 1961)
- 5) F. Anselin, *Compt. Rend* **256** (1963) 2616
- 6) U. v. Essen und W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **317** (25) 1962

†) Existenz nicht eindeutig geklärt.