

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

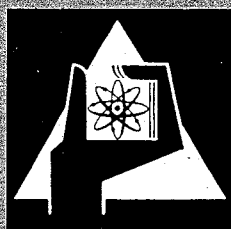
September 1970

KFK 1260

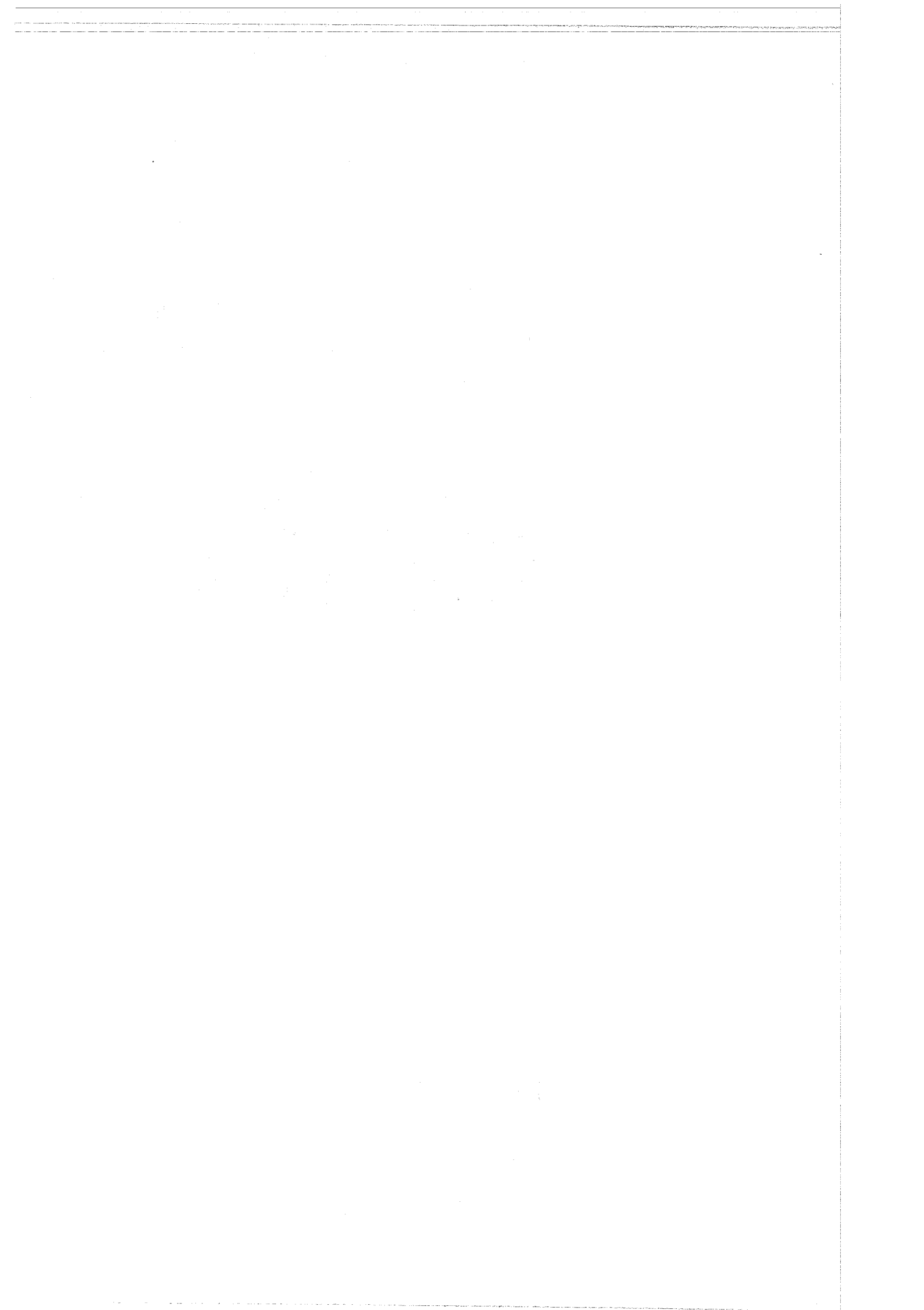
Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Schneller Brüter

Zum Verhalten der Spaltprodukte Mo, Tc, Ru, Rh und Pd in einem  
karbidischen Brennelement und Aufbau des Systems Mo-Ru-C

H. Holleck



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

September 1970

KFK 1260

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Schneller Brüter

Zum Verhalten der Spaltprodukte Mo, Tc, Ru, Rh  
und Pd in einem karbidischen Brennelement und  
Aufbau des Systems Mo-Ru-C

von

H. Holleck

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

# Mathematical Induction

Let  $P(n)$  be a statement involving the natural number  $n$ .

1.  $P(1)$  is true (base case).

2.  $P(k) \Rightarrow P(k+1)$  (inductive step).

Then  $P(n)$  is true for all natural numbers  $n$ .

(This is the principle of mathematical induction.)

Example:  $1 + 2 + \dots + n = \frac{n(n+1)}{2}$ .

1.

2.

3.  $1 + 2 + \dots + n = \frac{n(n+1)}{2}$ .

## Zusammenfassung

Aus der Reihe der Spaltprodukte Mo, Tc, Ru, Rh und Pd werden als typische und am häufigsten auftretende Elemente Molybdän und Ruthenium ausgewählt und das Verhalten der Legierungen dieser Elemente gegen Kohlenstoff untersucht. Temperaturschnitte des Phasendiagramms Mo-Ru-C werden für 2000°C, 1500°C und 1100°C angegeben. Es tritt eine kubisch flächenzentrierte Hochtemperaturphase  $(\text{Mo}_y\text{Ru}_{1-y})\text{C}_{1-x}$  (mit  $y \sim 0.5$ ,  $x \sim 0.5$  bei 1500°C) auf. Der homogene Bereich dieser Phase vergrößert sich mit steigender Temperatur in Richtung auf  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  hin. Das Auftreten bestimmter Typen binärer und ternärer Phasen in Systemen der Komponenten Mo, Tc, Ru, Rh, Pd und C wird diskutiert. Die Stabilität auftretender Phasen wird aus dem Phasendiagramm abgeschätzt bzw. unter der Voraussetzung idealer Lösung berechnet. Die auftretenden Phasen sind zu instabil, um eine Reaktion der Spaltprodukte Mo und Ru mit dem Brennstoff UC zu verhindern.

## Abstract

From the fission product elements Mo, Tc, Ru, Rh and Pd the metals Mo and Ru have been taken as typical and most frequent examples to investigate the behaviour of alloys of the above elements with carbon. Temperature-sections of the phase diagram Mo-Ru-C are given for 2000°C, 1500°C and 1100°C. There exists a cubic face centered high temperature phase  $(\text{Mo}_y\text{Ru}_{1-y})\text{C}_{1-x}$  (with  $y \sim 0.5$ ,  $x \sim 0.5$  at 1500°C). The homogeneous region of this phase becomes larger in the direction of  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  with increasing temperature. The existence of certain types of binary or ternary phases in systems with the components Mo, Tc, Ru, Rh, Pd and C is discussed. The stability of phases occurring in the Mo-Ru-C system has been estimated i.e. calculated assuming ideal solution. The occurring phases are too unstable to prevent a reaction of the fission products Mo and Ru with UC.

## 1. Einleitung

Die Elemente Molybdän, Technetium, Ruthenium, Rhodium und Palladium treten mit ihren stabilen oder langlebigen Isotopen in großen Konzentrationen bei der Plutonium-Spaltung auf. In oxidischen Brennelementen werden diese Spaltprodukte gemeinsam in metallischen Ausscheidungen der Stengelkristallzone gefunden. Das Verhältnis Molybdän zu Platinmetall in den Einschlüssen ändert sich dabei in Richtung des Temperaturgradienten. Die Ausgangsstöchiometrie des Oxidbrennstoffes spielt bei der Zusammensetzung dieser Einschlüsse offensichtlich eine wesentliche Rolle. Thermodynamische Abschätzungen [1] zeigen, daß die Platinmetalle in einem abgebrannten oxidischen Brennstoff in metallischer Form vorliegen, während beim Molybdän und Technetium die Frage, ob diese Spaltprodukte in oxidischer oder metallischer Form vorliegen, von der Ausgangsstöchiometrie des Brennstoffes abhängt. Mit dem Brennstoff bilden diese Spaltprodukte, soweit bisher bekannt ist, keine stabilen Verbindungen. Es ist deshalb verständlich, daß diese in metallischer Form verbleibenden Spaltprodukte untereinander eine Verbindung eingehen. In einer bestrahlten (U,Pu)O<sub>2</sub>-Probe wurde diese Verbindung als hexagonale Phase mit den Gitterparametern  $a = 2.756 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.426 \text{ \AA}$  [2] (bzw. ein molybdänarmer Einschluß mit  $a = 2.735 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.355 \text{ \AA}$  [17]) identifiziert. Das Auftreten einer hexagonal dichten Packung in den binären Systemen Molybdän - Technetium, Molybdän-Ruthenium, Molybdän-Rhodium, Molybdän-Palladium und Technetium-Ruthenium wird in Abb. 1 dargestellt. Diese Phasen ergeben sich zum Teil durch Lösung von Molybdän in den hexagonal dichten Packungen der Metalle (Technetium, Ruthenium), oder als intermetallische Phasen ( $\epsilon$ -Phasen) mit z.T. weitem Homogenitätsbereich (Rhodium, Palladium). Abb. 2 zeigt die Gitterparameter der hexagonalen Phasen und,

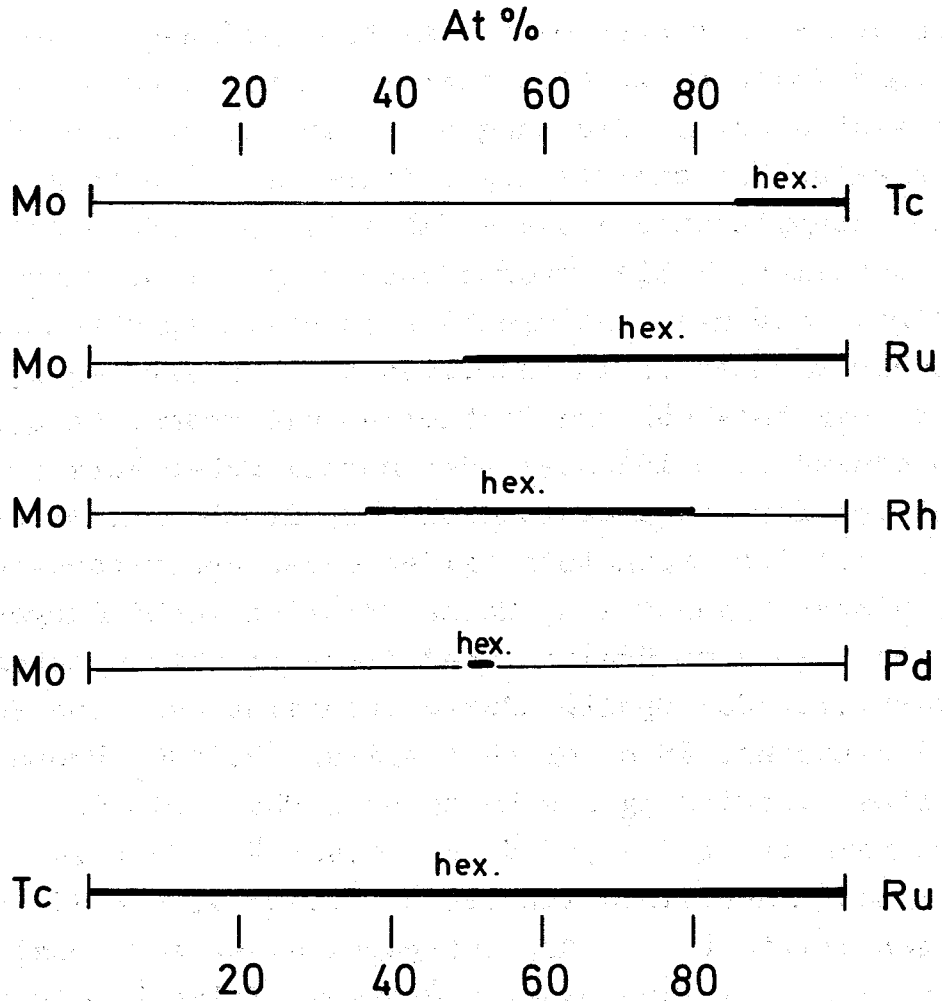


Abb. 1. Zusammensetzung der hexagonal dicht gepackten Phasen in den Systemen Mo-Tc, Mo-Ru, Mo-Rh, Mo-Pd und Tc-Ru



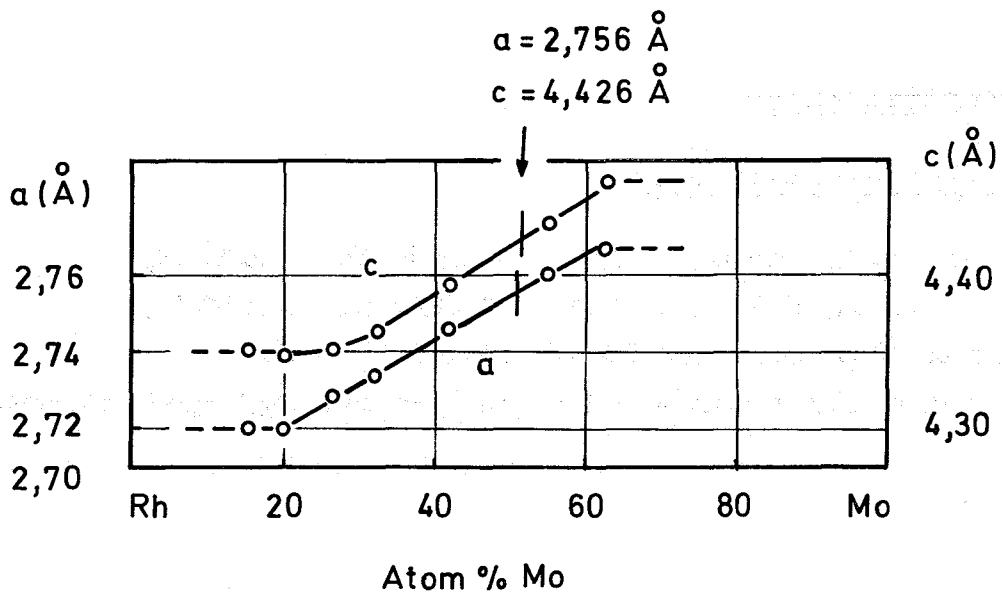
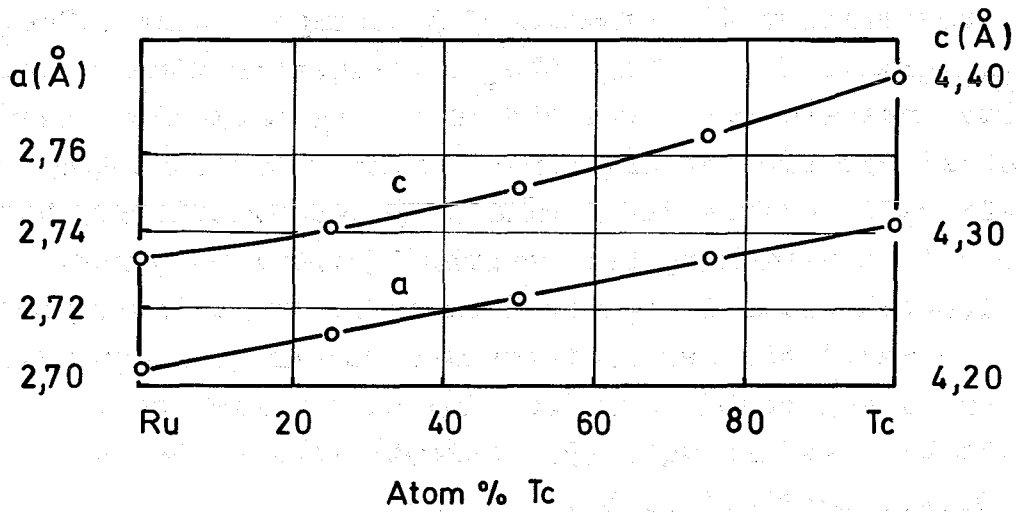
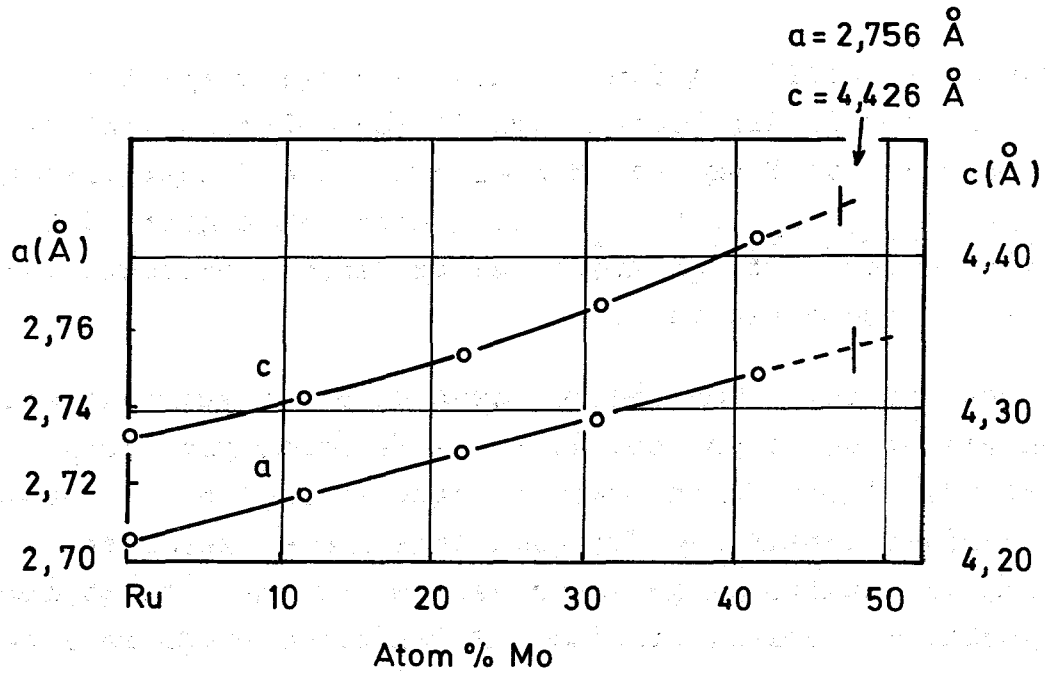


Abb. 2 Gitterparameter der hexagonalen Mischphasen (Ru,Mo), (Ru,Tc) und (Rh,Mo) (nach [16])

durch einen Pfeil angedeutet, die Parameterwerte des Einschlusses in der bestrahlten (U,Pu)O<sub>2</sub>-Probe. Legt man der hexagonalen Phase des Einschlusses die Zusammensetzung Mo<sub>0.42</sub> Tc<sub>0.33</sub> Rh<sub>0.07</sub> Pd<sub>0.03</sub> zu Grunde, so ergibt sich hinsichtlich der Gitterparameter weitgehende Übereinstimmung mit dem berechneten Wert.

In einem karbidischen Brennelement sind die Verhältnisse schwieriger zu übersehen, weil die Verbindungsbildung nicht mehr durch Valenzbetrachtungen erklärt werden kann und darüber hinaus die Energieunterschiede einzelner möglicher Reaktionen geringer werden. Für die Spaltprodukte Molybdän, Ruthenium, Rhodium und Palladium wurde gezeigt, daß sie mit UC unter Reaktorbedingungen reagieren können, was zu verhältnismäßig stabilen Verbindungen führt (UMoC<sub>2</sub>, U<sub>2</sub>RuC<sub>2</sub>, U<sub>2</sub>RhC<sub>2</sub>, URu<sub>3</sub>, URh<sub>3</sub>, UPd<sub>3</sub>). Reaktionen dieser Spaltprodukte untereinander, wie sie beim Oxid beobachtet werden, erscheinen deshalb für das Karbid nicht wahrscheinlich. Ob sich die Verhältnisse durch eine Komplexkarbidbildung ändern, sollte die Untersuchung des Dreistoffsystems Molybdän-Ruthenium-Kohlenstoff ergeben. Darüber hinaus sollten Angaben über die Stabilität der auftretenden Phasen erhalten werden. Arbeiten liegen bisher nur über die Randsysteme vor: Molybdän-Kohlenstoff vgl. [3], Molybdän-Ruthenium [4], Ruthenium-Kohlenstoff [5,6].

## 2. Experimentelles

### 2.1 Ausgangssubstanzen:

Molybdän (H.C. Stark, Goslar) 99.85% Mo, 0.04% O;  
Mo<sub>2</sub>C (H.C. Stark, Goslar) 5.85% C, 0.05% O;  
Ruthenium (Fa. Schuchardt, München) 99.95%;  
Kohlenstoff (Ringsdorf-Werke, Bad Godesberg) spektralrein.

## 2.2 Probenherstellung

Pulverpreßlinge der verschiedenen Zusammensetzungen (Probenlage in Abb. 3) wurden zum Teil zwischen  $1100^{\circ}\text{C}$  und  $1500^{\circ}\text{C}$  bis zu 100 Stunden im Hochvakuum gesintert, zum Teil im Lichtbogen geschmolzen und anschließend 300 Stunden ( $1100^{\circ}\text{C}$ ) bzw. 100 Stunden ( $1500^{\circ}\text{C}$ ) im Hochvakuum zur Homogenisierung gegläht.

## 2.3 Probenuntersuchung

Die Proben wurden röntgenographisch und metallographisch untersucht. In einer Probe wurde die Zusammensetzung mikroanalytisch festgelegt. Die Gitterparameter wurden aus Guinier-Aufnahmen unter Bezug auf NaCl als Eichsubstanz bestimmt.

## 3. Ergebnisse

### 3.1 Randsysteme

Das Randsystem Molybdän-Kohlenstoff (Abb. 4) basiert auf Untersuchungen von E. Rudy et al. [3]. Bei den eigenen Untersuchungen wurden keine Proben in dieses Zweistoffsystem gelegt. Die Ergebnisse an den untersuchten ternären Proben bestätigen jedoch wesentliche Aussagen des binären Phasendiagramms.

Im System Molybdän-Ruthenium tritt neben den Randlöslichkeiten (Molybdän ist bis zu 50 At.% in Ruthenium löslich) eine  $\zeta$ -Phase auf, welche unterhalb etwa  $1250^{\circ}\text{C}$  zerfällt [7]. Abb. 5 zeigt das binäre Phasendiagramm [4]. Im System Ruthenium-Kohlenstoff konnten, wie schon früher, keine Anzeichen für die Existenz eines Karbides gefunden werden. Die Existenz eines Rutheniumkarbids bei Temperaturen um  $2600^{\circ}\text{C}$  wurde jedoch von C. Kempter beobachtet [6].

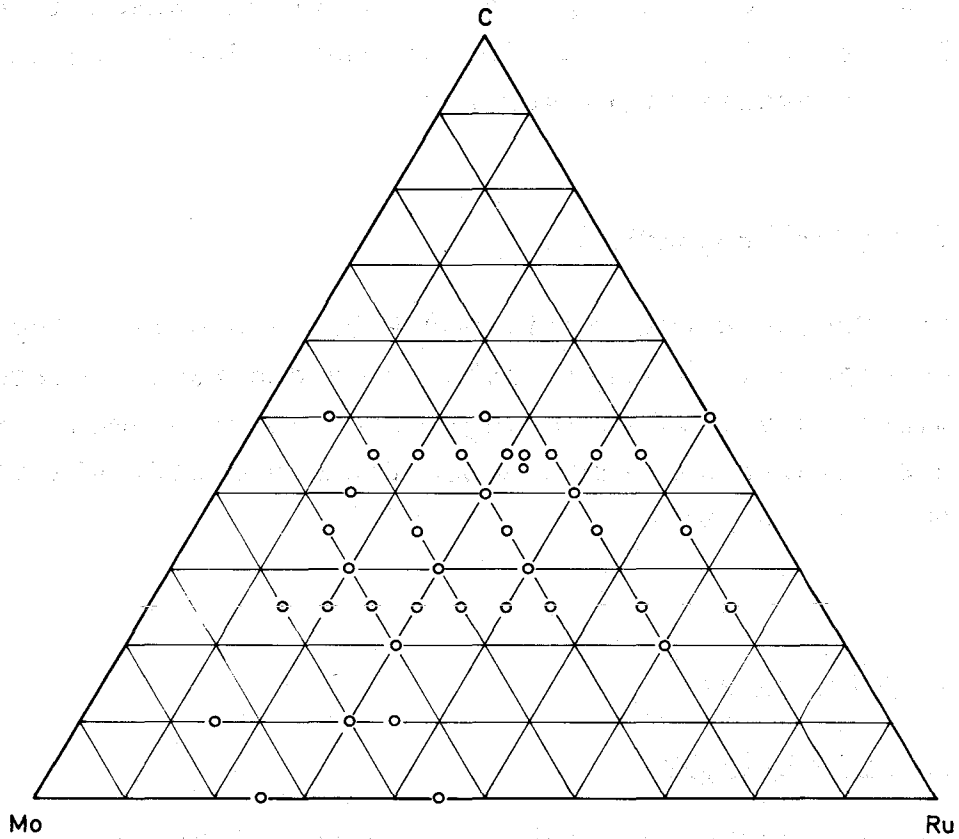


Abb. 3 Probenlage im System Mo-Ru-C

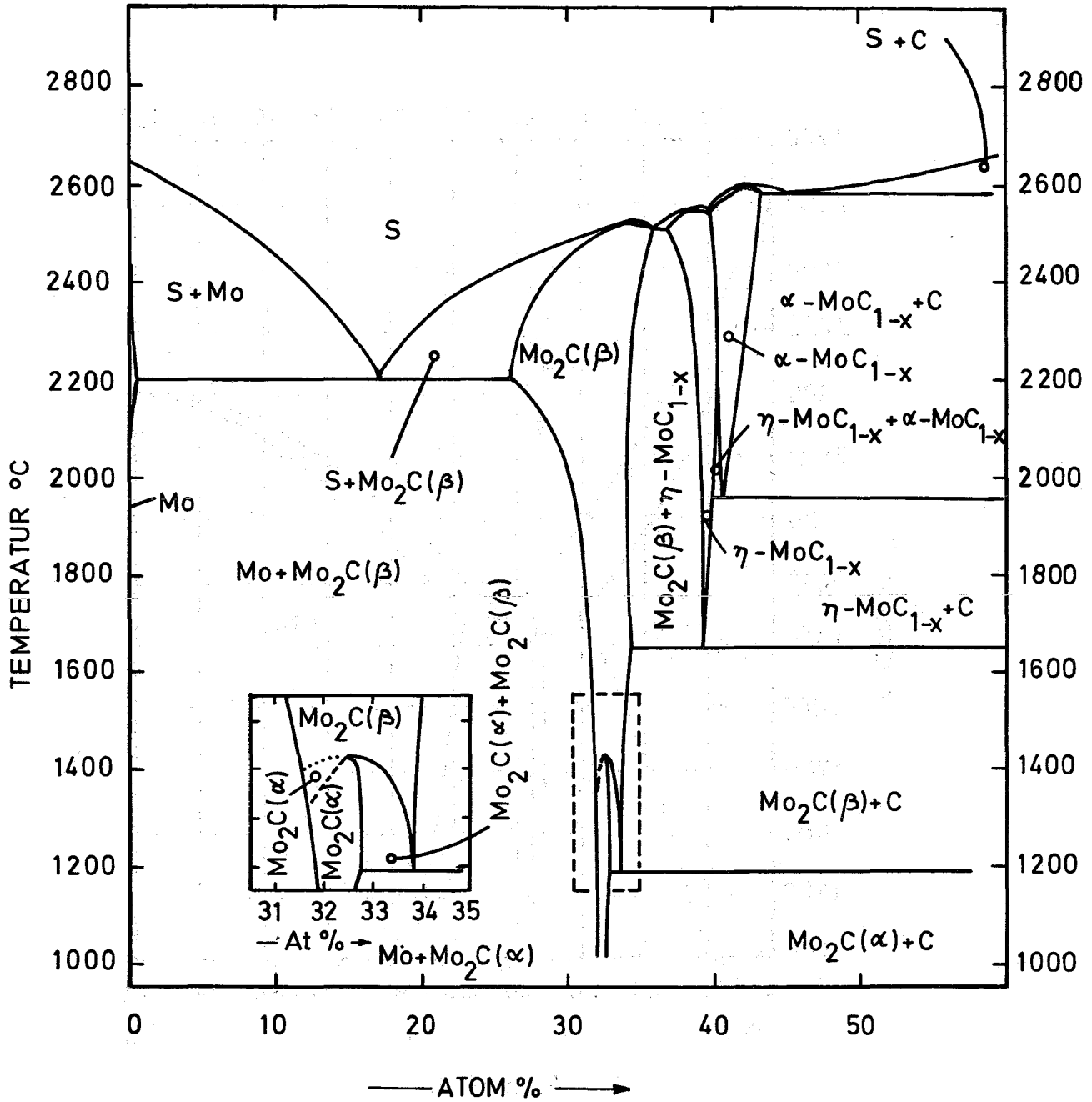


Abb. 4 Phasendiagramm des Systems Molybdän-Kohlenstoff (nach [3])

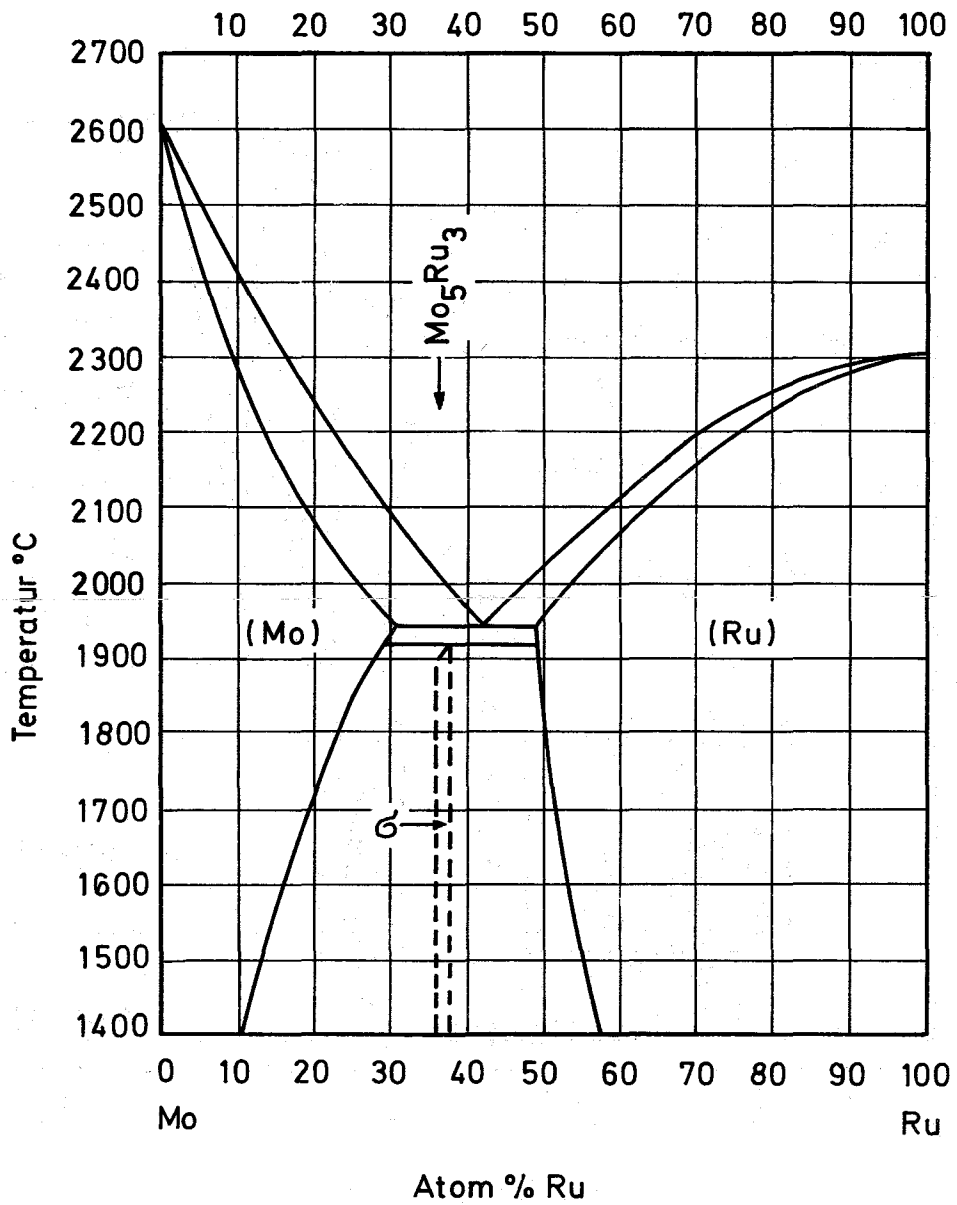


Abb. 5 Phasendiagramm des Systems Molybdän-Ruthenium (nach [4])

### 3.2 Mo-Ru-C, Schnitt aus Befunden an Schmelzproben, (Abb.6)

Der Befund an den im Lichtbogen erschmolzenen Proben soll Aussagen über Gleichgewichte bei Temperaturen oberhalb der Zerfallstemperaturen der Karbide  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  und  $\eta\text{-MoC}_{1-x}$  liefern. Der Zerfall dieser beiden Karbide verläuft bei  $1960^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$  bzw.  $1655^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$  so schnell, daß auch die hohe Abkühlgeschwindigkeit der Schmelzproben in der wassergekühlten Kupferkokille nicht ausreichte, um diese Phasen einzufrieren. Durch Rutheniumeinbau in das kubisch flächenzentrierte Gitter von  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  wird der Zerfallspunkt zu tieferen Temperaturen verschoben. Im ternären System wurde die kubisch flächenzentrierte Mischphase mit variierendem Gitterparameter in einem weiten Konzentrationsbereich beobachtet ( Abb. 7 Schliffbild einer Schmelzprobe). In Proben, welche weniger als 25 At% Ruthenium enthielten, war die kubisch flächenzentrierte Phase auch in Schmelzproben zumindest teilweise in  $\eta\text{-MoC}_{1-x}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$  und C zerfallen. Eine Extrapolation der Gitterparameter der kubisch flächenzentrierten Karbidmischphase im ternären System auf reines  $\text{MoC}_{1-x}$  liefert mit  $a=4.27 \text{ \AA}$  ziemlich genau den bekannten Wert für reines  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  ( $a=4.266$  bis  $4.281 \text{ \AA}$ ). Ein weiter homogener Mischkristallbereich ausgehend von  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  ist deshalb bei Temperaturen  $T > 1960^{\circ}\text{C}$  anzunehmen. Als Temperaturschnitt bei  $2000^{\circ}\text{C}$  wird die in Abb. 6 wiedergegebene Phasenfeldaufteilung vorgeschlagen. Die rutheniumreichste Zusammensetzung der Mischphase  $(\text{Mo,Ru})\text{C}_{1-x}$  hat einen Gitterparameter von  $3.92 \text{ \AA}$  und entspricht etwa der Zusammensetzung  $\text{MoRu}_3\text{C}$ . Auch das hexagonale  $\text{Mo}_2\text{C}$  nimmt etwas Ruthenium auf unter Verkleinerung der a-Achse von  $a = 3.00$  auf  $a = 2.98 \text{ \AA}$ .

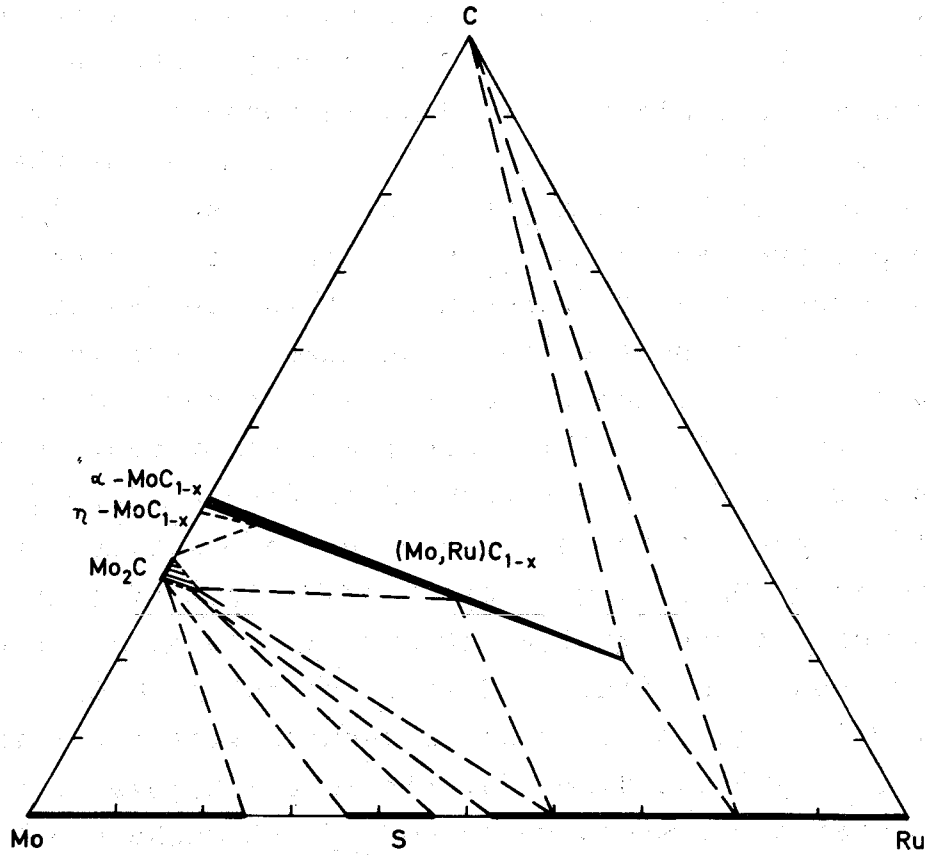
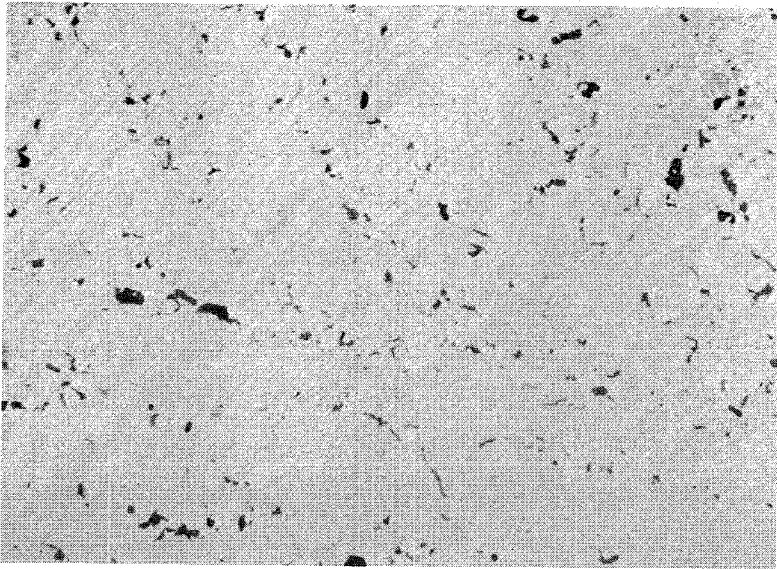


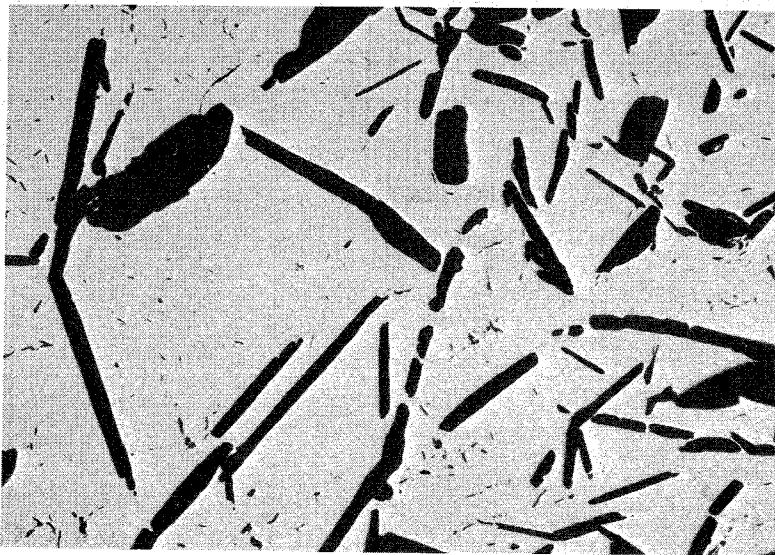
Abb. 6 Vorschlag einer Phasenfeldaufteilung  
im System Mo-Ru-C bei 2000°C





20 μ

Abb. 7 Schliffbild einer Schmelzprobe der Zusammensetzung 35 Mo/40 Ru/25 C (At.-%), ungeätzt. Röntgenbefund:  $(\text{Mo}, \text{Ru})\text{C}_{1-x}$



50 μ

Abb. 9 Schliffbild einer bei 1500°C homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung 30 Mo/35 Ru/35 C (At.-%), ungeätzt. Röntgenbefund:  $(\text{Mo}, \text{Ru})\text{C}_{1-x} + \text{C}$

### 3.3 Schnitt bei 1500°C (Abb. 8)

Röntgenographische und metallographische Untersuchungen an Proben, welche in Langzeitglühungen bei 1500°C homogenisiert wurden, führten zu einer Phasenfeldaufteilung gemäß Abb. 8. Ein kubisch flächenzentriertes ternäres Karbid  $(\text{Mo,Ru})\text{C}_{1-x}$  steht mit  $\text{Mo}_2\text{C}$ , C und dem hexagonal dicht gepackten (Ru,Mo)-Mischkristall im Gleichgewicht. Die Gitterparameter der ternären Phase sind auf der molybdänreichen Seite  $a = 4.08 \text{ \AA}$ , auf der rutheniumreichen Seite  $a = 3.94 \text{ \AA}$ . Die molybdänreichste Zusammensetzung der hexagonal dicht gepackten Metall-Mischphase, welche mit Kohlenstoff im Gleichgewicht ist, liegt bei etwa  $\text{Ru}_{0.78}\text{Mo}_{0.22}$ . Als Kohlenstoffgehalt des ternären Karbids ergab sich in einer mikroanalytischen Bestimmung ein ähnlicher Wert wie für reines  $\text{Mo}_2\text{C}$ . (Schliffbilder Abb. 9 bis 11b).

### 3.4 Schnitt bei 1100°C (Abb. 14)

Um eine Gleichgewichtseinstellung bei diesen tiefen Temperaturen zu erhalten wurden die Proben 300 Stunden im Hochvakuum geglüht. Die Phasenfeldaufteilung der Abb. 14 gibt die röntgenographischen und metallographischen Befunde wieder. Es tritt keine ternäre Phase mehr auf. Das System wird durch das Dreiphasenfeld  $\text{Mo}_2\text{C} + \text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}$  ( $x \sim 0.17$ ) + C bestimmt. (Schliffbild Abb. 15)

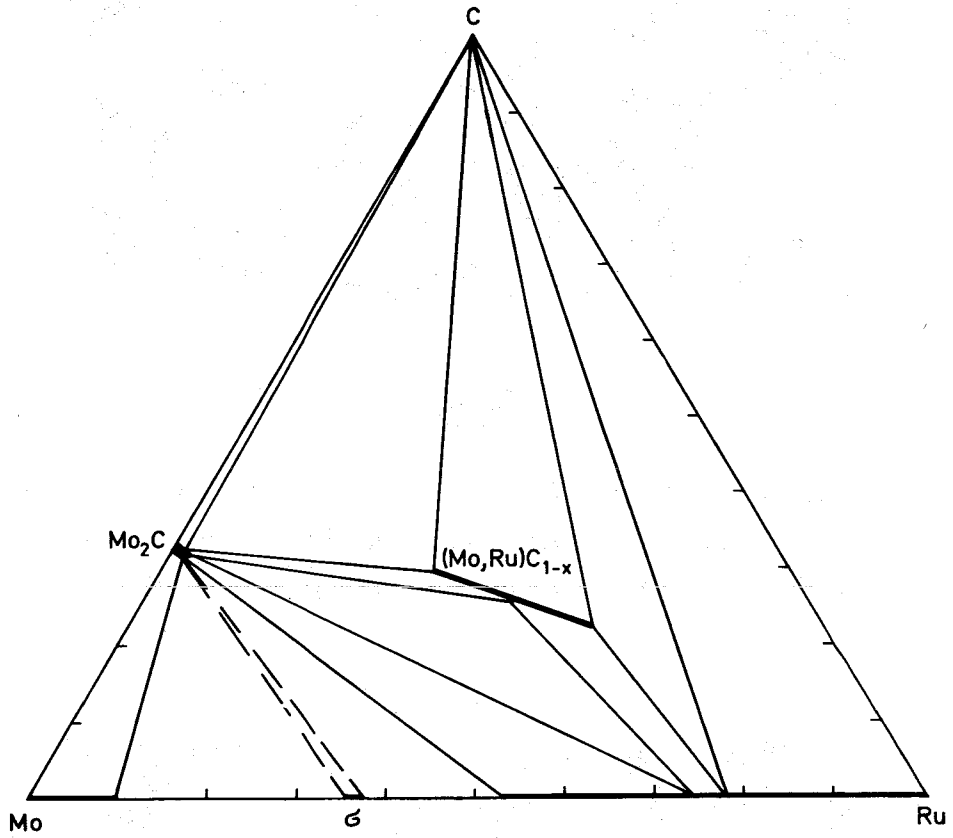
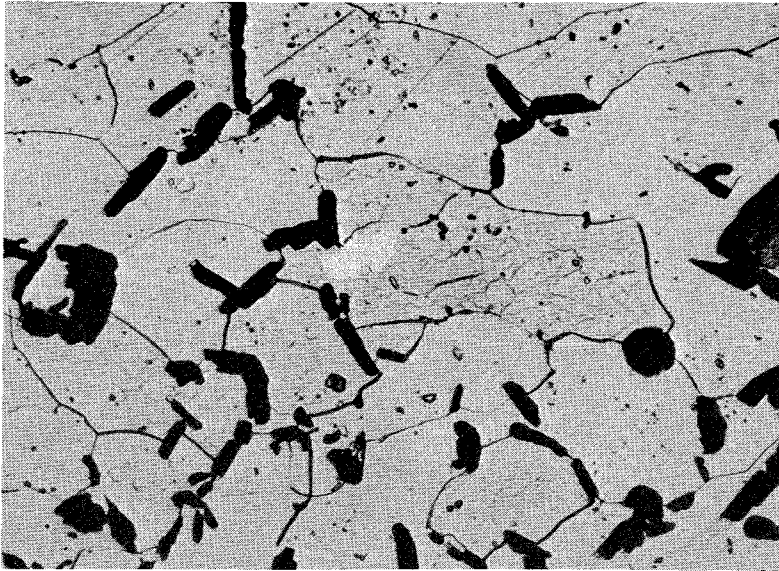
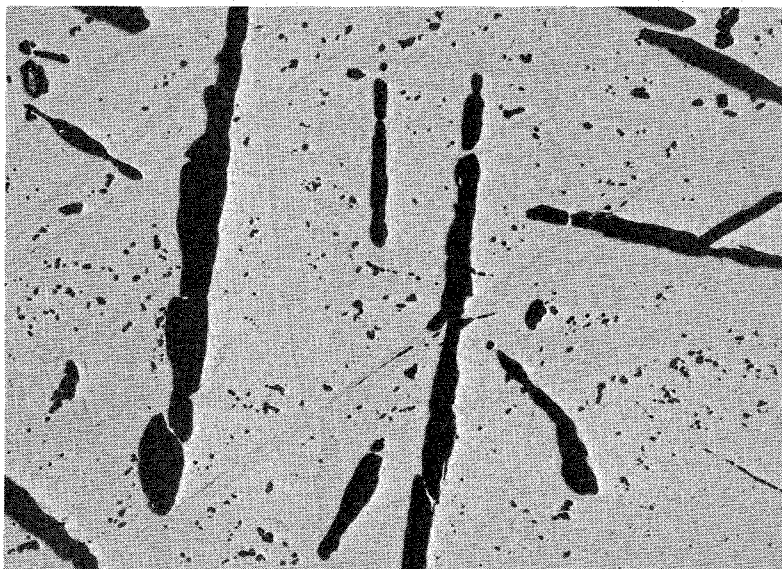


Abb. 8 Schnitt bei 1500°C im System Mo-Ru-C



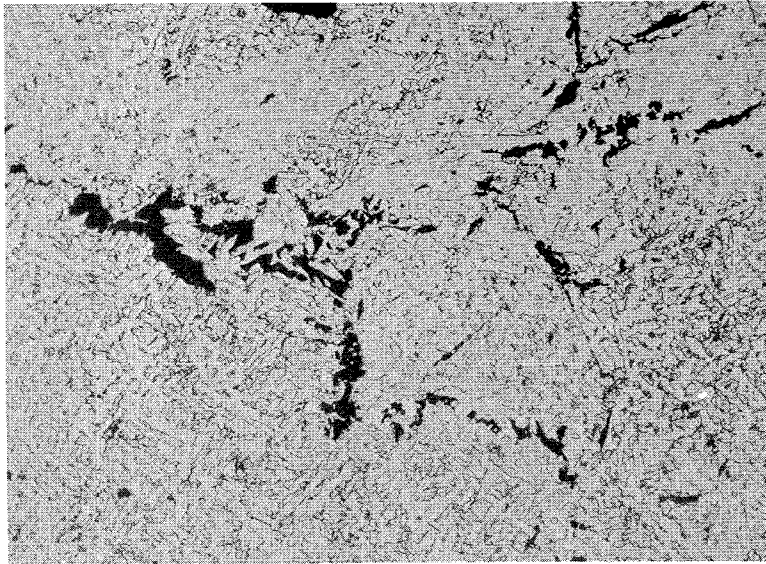
20 μ

Abb. 10 Schliffbild einer bei 1500°C homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung 20 Mo/40 Ru/ 40 C (At.-%), geätzt. Röntgenbefund:  $(\text{Mo,Ru})\text{C}_{1-x} + \text{C}$



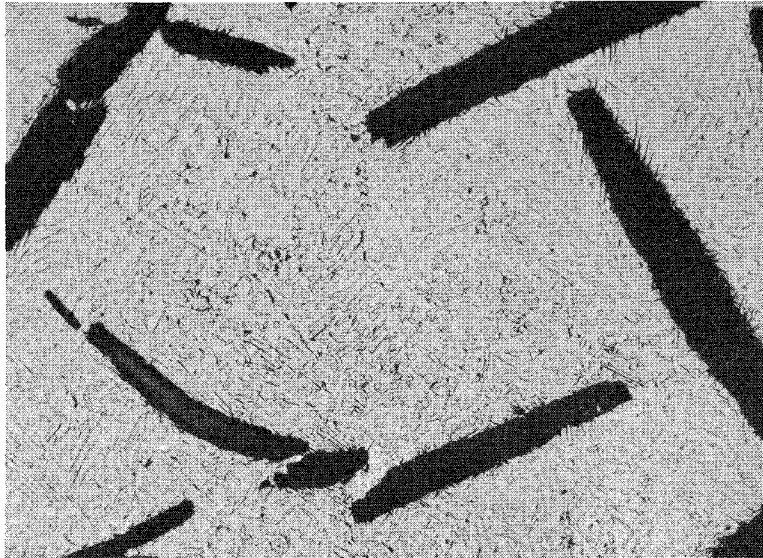
50 μ

Abb. 11 Schliffbild einer bei 1500°C homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung 40 Mo/25 Ru/35 C (At.-%), geätzt. Röntgenbefund:  $\text{Mo}_2\text{C}$  (Nadeln) +  $(\text{Mo,Ru})\text{C}_{1-x} + \text{C}$



50  $\mu$

Abb. 12 Schliffbild einer bei 1500°C homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung 50 Mo/15 Ru/35 C (At.-%), geätzt. Röntgenbefund:  $\text{Mo}_2\text{C} + (\text{Mo,Ru})\text{C}_{1-x} + \text{C}$



50  $\mu$

Abb. 13 Schliffbild einer bei 1500°C homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung 20 Mo/45 Ru/35 C (At.-%), geätzt. Röntgenbefund:  $(\text{Mo,Ru})\text{C}_{1-x} + (\text{Ru,Mo}) + \text{C}$

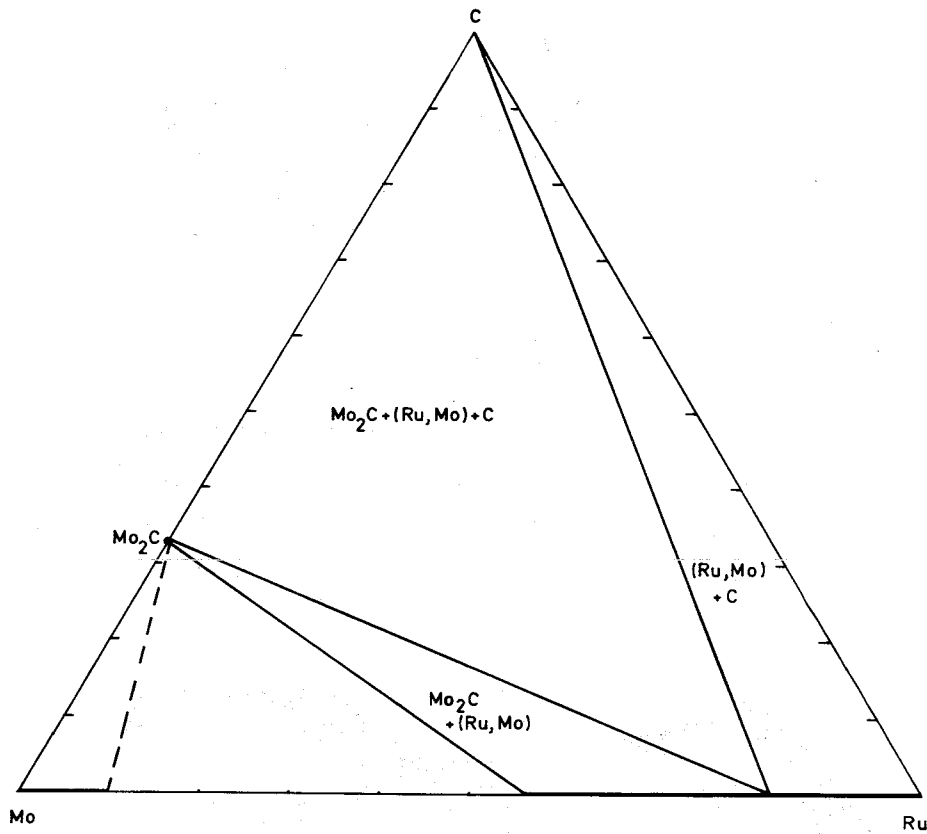
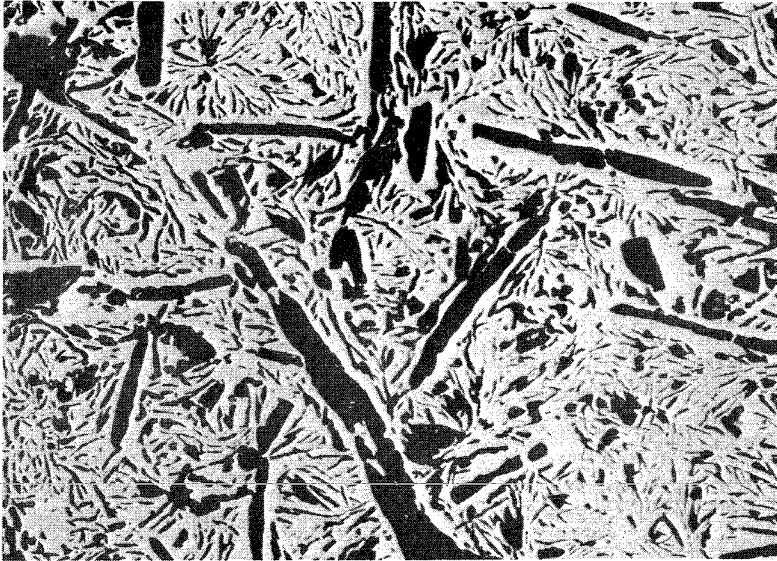


Abb. 14 Schnitt bei 1100°C im System Mo-Ru-C



50  $\mu$

Abb. 15 Schliffbild einer bei 1100°C homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung 10 Mo/65 Ru/25 C (At.-%), geätzt. Röntgenbefund: (Ru,Mo) + C

#### 4. Diskussion

Besonders bemerkenswert ist die große Löslichkeit von Ruthenium im kubisch flächenzentrierten  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  und die Stabilisierung dieser Hochtemperaturphase zu tiefen Temperaturen durch Rutheniumeinbau, obwohl kein analoges Ruthenium-Karbid existiert. Die Zusammensetzung der Mischphase reicht bei hohen Temperaturen vom reinen  $\text{MoC}_{1-x}$  bis etwa  $\text{MoRu}_3\text{C}$ . Diese letztere Zusammensetzung entspräche der eines Perowskit-Karbids. Ob in der Mischphase Ordnungserscheinungen auftreten, kann durch Röntgenaufnahmen wegen der ähnlichen Streuamplitude von Molybdän und Ruthenium nicht entschieden werden.

##### 4.1 Zur Existenz bestimmter Phasen

Der Zusammenhang zwischen Valenzelektronenkonzentration (VEK) und dem Auftreten bestimmter Phasen wird in den Systemen der Übergangsmetalle der 2. und 3. langen Periode Mo, Tc, Ru, Rh und Pd sowie W, Re, Os, Ir und Pt besonders deutlich. Während Übereinstimmung verschiedener Autoren (vergl. z.B. [9,10,11]) in Bezug auf die Reihenfolge des Auftretens der Strukturtypen intermetallischer Phasen herrscht - nämlich mit steigender VEK ein Übergang vom kubisch raumzentrierten Gitter über die hexagonal dichte Packung zum kubisch flächenzentrierten Gitter -, bestehen Unterschiede bezüglich der Valenzelektronenabzählung. Ordnet man den Übergangsmetallen die Zahl der sich in un-abgeschlossenen Schalen befindlichen Elektronen als Valenzelektronen zu, so erhält man für metallische Legierungen von Molybdän Grenzen, wie in Abb. 16 angedeutet, d.h. kubisch raumzentriertes Gitter für  $\text{VEK} < 6.4$ , hexagonal dichte Packung für  $6.8 < \text{VEK} < 8.5$  und kubisch flächenzentriertes Gitter für  $\text{VEK} > \sim 8.5$ . Auf die Äquivalenz zwischen den hexagonal dicht gepackten  $\xi$ -Phasen, z.B.  $\xi\text{-(Mo,Rh)}$  und den hexagonal dichten Packungen der Reinetalle, z.B. Ruthenium sei in diesem Zusammenhang hingewiesen.  $\text{Mo}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$  und



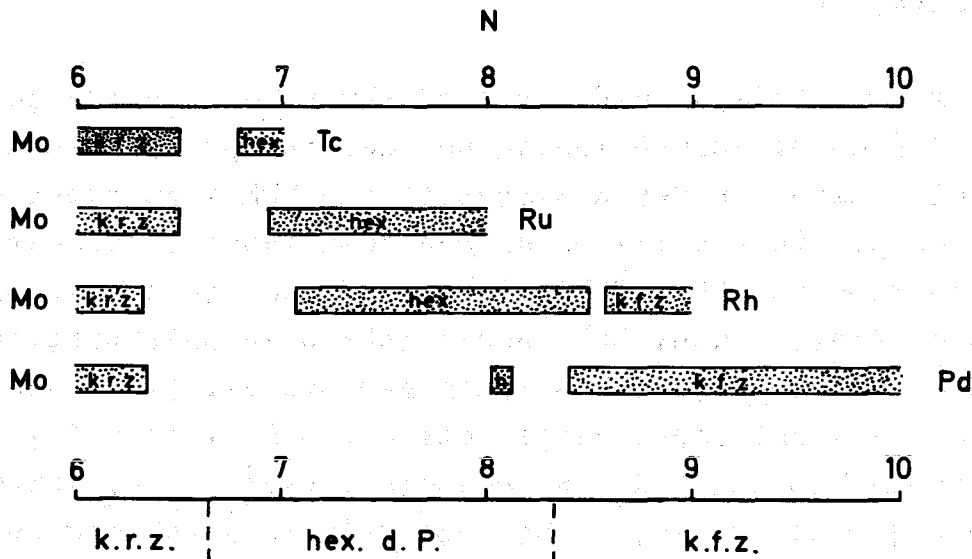


Abb. 16 Auftreten der kubisch raumzentrierten Struktur sowie der hexagonal und kubisch dichten Packung in Phasen der Systeme Mo-X (X=Tc, Ru, Rh, Pd) in in Abhängigkeit von der Elektronenzahl N in un abgeschlossenen Schalen

Ruthenium sind voll mischbar [12]. Geht man von den binären Metallsystemen zu den Karbidsystemen über, so erhält eine Valenzelektronenabzählung einen noch spekulativeren Charakter. Elektronenübergänge vom Metall zum Nichtmetall, aber auch vom Nichtmetall zum Metall finden in Modellen ihre Begründung. Für die Voraussage von Phasendiagrammen und Reaktionen ist es jedoch oft nützlich, Regeln abzuleiten, die das Auftreten bestimmter Phasen beschreiben.

Es ist auffallend, daß man eine ähnliche Reihenfolge wie bei den metallischen Phasen bei den entsprechenden Karbiden erhält, wenn man dem Kohlenstoff die VEK 4 zuordnet und das Verhältnis Valenzelektronen pro Metallatom berechnet. Diese Werte sind in Abb. 17 bis 19 für verschiedene Systeme als Linien eingetragen. Bei Valenzelektronenkonzentrationen pro Metallatom von 6 bis wenig darüber existiert das kubisch raumzentrierte Metall mit etwas Kohlenstoff gelöst, zwischen 7.5 und 8 das hexagonale Subkarbid und zwischen 8.5 und 9 das kubisch flächenzentrierte Defektmonokarbid. Für sehr hohe Temperaturen (Befunde aus Schmelzproben) konnte im System Molybdän-Rhenium-Kohlenstoff vollständige Mischbarkeit zwischen dem Karbid  $\text{Mo}_2\text{C}$  und Rhenium gefunden werden [13], ebenso wurde ein ausgedehnter kubisch flächenzentrierter "Monokarbidbereich" festgestellt. (In Abb. 17 wurde dieser Homogenitätsbereich, abweichend von der Originalarbeit, wesentlich kohlenstoffärmer gezeichnet. Eine Mischphase  $(\text{Mo,Re})\text{C}_{1.0}$  ist unwahrscheinlich). Neben der bestehenden strukturellen Verwandtschaft zwischen Karbid- und Metallphase scheint hier ein kontinuierlicher Übergang des Kohlenstoffeinflusses vorzuliegen. Hieraus können sich interessante Gesichtspunkte für die Vorhersage von Zustandsdiagrammen ergeben.

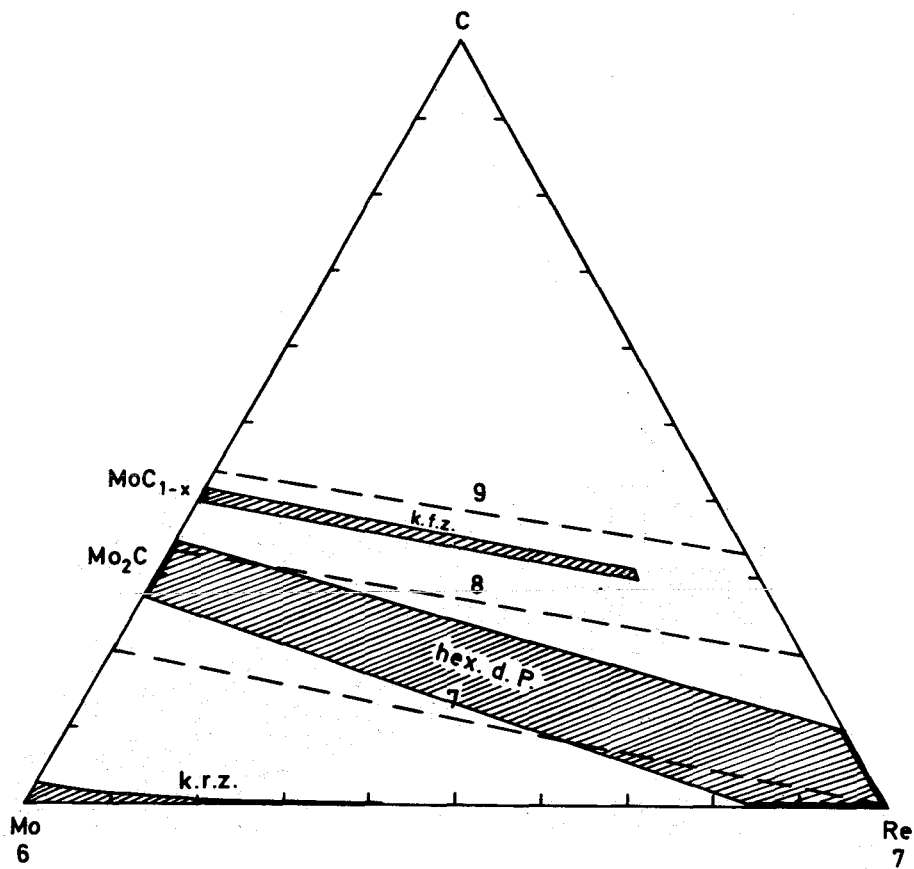


Abb. 17 Existenzbereiche des kubisch flächenzentrierten, hexagonal dicht gepackten und kubisch raumzentrierten Gitters im System Mo-Re-C

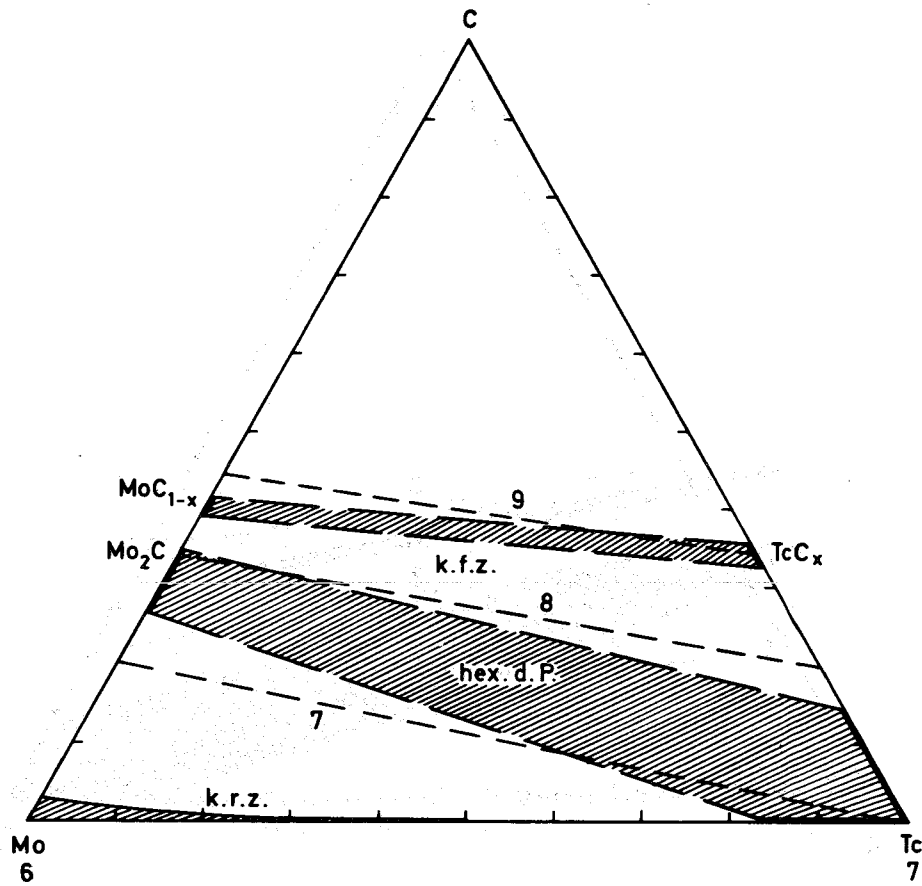


Abb. 18 Mögliche Existenzbereiche des kubisch flächenzentrierten, hexagonal dicht gepackten und kubisch raumzentrierten Gitters im System Mo-Tc-C

Abb. 18 schematisiert die Verhältnisse im System Molybdän-Technetium-Kohlenstoff. Die dem hexagonalen Subkarbid  $\text{Mo}_2\text{C}$  entsprechende Phase ist die Lösung von Kohlenstoff im hexagonalen Technetium. Diese feste Lösung steht mit dem kubisch flächenzentrierten  $\text{Tc}_{2-x}\text{C}$  im Gleichgewicht. Die genaue Zusammensetzung des Karbids im System Technetium-Kohlenstoff ist nicht geklärt. Eine kubisch flächenzentrierte Phase mit  $a = 3.985 \text{ \AA}$  wurde jedoch schon bei der Zusammensetzung  $\text{Tc}_2\text{C}$  beobachtet [14]. Im ternären System Molybdän-Technetium-Kohlenstoff liegen keine experimentellen Untersuchungen vor, so daß die angedeuteten Phasenbereiche nicht bestätigt sind. Die Unterschiede in den Gitterparametern bei der Kombination  $\text{Mo}_2\text{C}$ -Tc sind größer als bei  $\text{Mo}_2\text{C}$ -Re. Dadurch könnte das Lösungsverhalten beeinflusst werden. Die Differenz der Parameter von  $\text{Mo}_2\text{C}$  und Ruthenium ist noch höher. Demzufolge konnte auch bei Schmelzproben keine ausgeprägte Löslichkeit der Komponenten untereinander beobachtet werden. Diese Löslichkeit kann allerdings auch durch die höhere Stabilität der kubisch flächenzentrierten Karbidphase und der hexagonal dichten Metallphase im Vergleich zur hexagonalen Lösung behindert werden. Hinsichtlich der Betrachtung über die Valenzelektronenkonzentrationen ist auffallend, daß sich der Homogenitätsbereich der Defektmonokarbidmischphase  $(\text{Mo,Ru})\text{C}_{1-x}$  in erster Näherung über einen Bereich gleichbleibender Valenzkonzentration erstreckt (Abb. 19). Beziehungen zwischen Valenzelektronenkonzentration und dem Auftreten bestimmter Phasen werden in einer späteren Arbeit an Hand weiterer Systeme eingehender diskutiert.

#### 4.2 Zur Stabilität der auftretenden Phasen

Für keine der in dem Dreistoffsystem Molybdän-Ruthenium-Kohlenstoff auftretenden binären Phasen liegen exakte Werte der freien Bildungsenthalpien vor. Die Stabilität

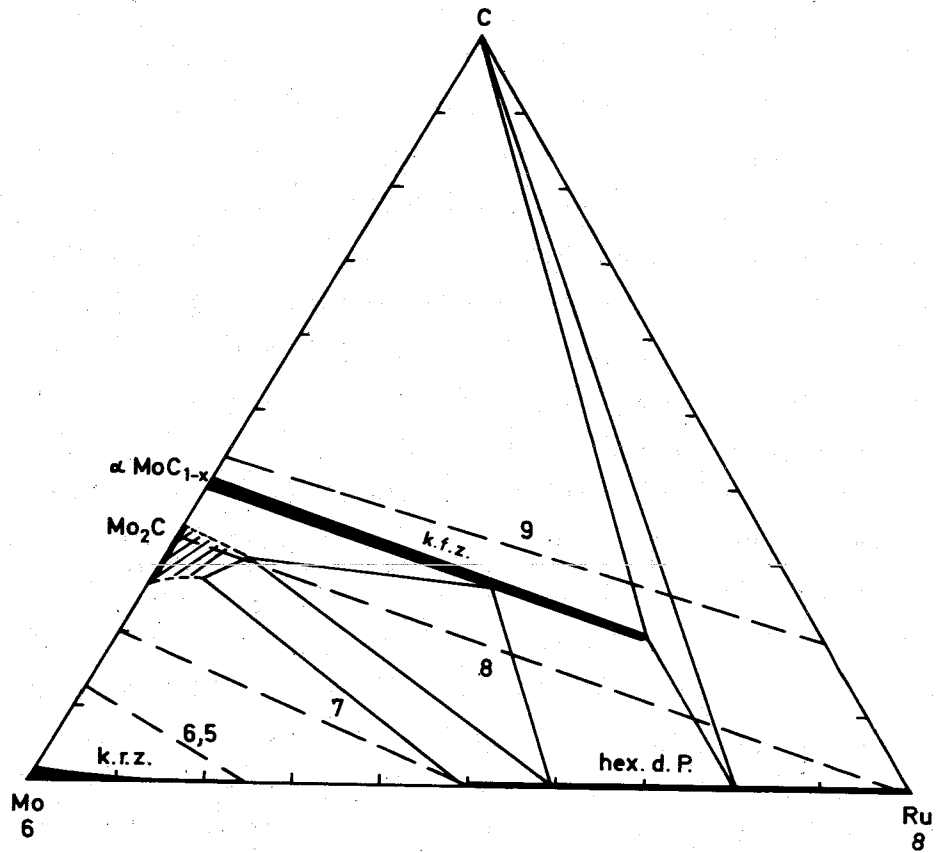


Abb. 19 Existenzbereiche des kubisch flächenzentrierten, hexagonal dicht gepackten und kubisch raumzentrierten Gitters im System Mo-Ru-C

der Molybdänkarbide läßt sich jedoch mit hinreichender Genauigkeit angeben [vgl. 15]:

$${}^f_{\Delta G}_{298}^{\circ} < \text{Mo}_2\text{C} > = - 10.8 \text{ (kcal/mol)}$$

$${}^f_{\Delta G}_{1800}^{\circ} < \text{Mo}_2\text{C} > = - 14.4 \text{ (kcal/mol)}$$

$${}^f_{\Delta G}_{298}^{\circ} < \alpha\text{-MoC}_{1-x} > = - 3.0 \text{ (kcal/mol)}$$

$${}^f_{\Delta G}_{1800}^{\circ} < \alpha\text{-MoC}_{1-x} > = - 6.8 \text{ (kcal/mol)}$$

Faßt man die Mischphase ( $\text{Ru}_{1-x}\text{Mo}_x$ ) als ideale Lösung von Molybdän in Ruthenium auf, so ergibt sich:

$${}^m_{\Delta G}_{1400}^{\circ} < \text{Mo}_{0.17}\text{Ru}_{0.83} > = - 1275 \text{ cal/g-Atom}$$

$${}^m_{\Delta G}_{1800}^{\circ} < \text{Mo}_{0.17}\text{Ru}_{0.83} > = - 1630 \text{ cal/g-Atom}$$

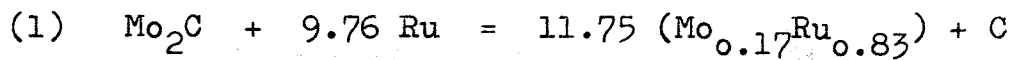
$${}^m_{\Delta G}_{1400}^{\circ} < \text{Mo}_{0.2}\text{Ru}_{0.8} > = - 1390 \text{ cal/g-Atom}$$

$${}^m_{\Delta G}_{1800}^{\circ} < \text{Mo}_{0.2}\text{Ru}_{0.8} > = - 1770 \text{ cal/g-Atom}$$

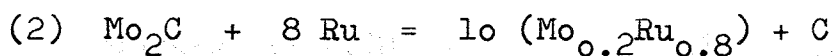
$${}^m_{\Delta G}_{1400}^{\circ} < \text{Mo}_{0.5}\text{Ru}_{0.5} > = - 1930 \text{ cal/g-Atom}$$

$${}^m_{\Delta G}_{1800}^{\circ} < \text{Mo}_{0.5}\text{Ru}_{0.5} > = - 2470 \text{ cal/g-Atom}$$

Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den Reaktionsgleichungen, welche sich aus der Phasenfeldaufteilung der ternären Schnitte ergeben. Aus dem Schnitt bei  $1100^{\circ}\text{C}$  (Abb. 14) folgt:



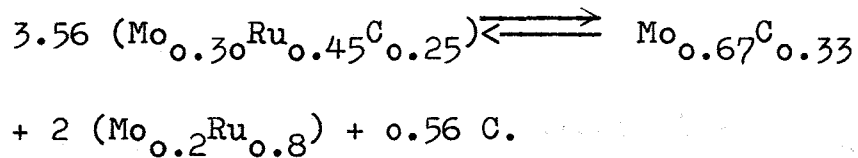
Die freie Bildungsenthalpie auf der linken Seite der Gleichung beträgt  $-14$  kcal, auf der rechten  $-15$  kcal bei idealer Lösung von Molybdän in Ruthenium und  $1100^{\circ}\text{C}$ . In dieser Gleichung ist der Fußpunkt des Dreiphasenfeldes  $\text{Mo}_2\text{C} + (\text{Ru},\text{Mo}) + \text{C}$  festgelegt. Die experimentelle Bestimmung des Fußpunktes bei  $1100^{\circ}\text{C}$  führte zu einer Zusammensetzung von etwa 17 At% Molybdän. Bei  $1100^{\circ}\text{C}$  würde die Reaktionsgleichung für eine Lage des Fußpunktes des Dreiphasenfeldes bei 20 At% Molybdän folgendermaßen lauten:



mit  $\Delta G^{\circ} = -14$  kcal auf der linken Seite und  $\Delta G^{\circ} = -13.9$  kcal auf der rechten Seite, d.h. mit den errechneten  $\Delta G^{\circ}$ -Werten kann die Reaktion in Übereinstimmung mit dem Experiment nicht ablaufen. Es ergibt sich also bei  $1100^{\circ}\text{C}$  eine weitgehende Übereinstimmung der berechneten Phasenfeldaufteilung mit dem experimentell bestimmten Temperaturschnitt unter der Annahme einer idealen Lösung von Molybdän in Ruthenium. Bei höheren Temperaturen nimmt sowohl  $\Delta G^{\circ}$  der idealen Lösung als auch  $\Delta G^{\circ}$  der Molybdän-Karbide ab. Infolge der mit der Temperatur schneller anwachsenden Stabilität der entstehenden Mischphase im Vergleich zu  $\text{Mo}_2\text{C}$  verschiebt sich der Fußpunkt des Dreiphasengleichgewichts  $\text{Mo}_2\text{C} + (\text{Mo},\text{Ru}) + \text{C}$  mit steigender Temperatur zu höheren Molybdän-Gehalten. Das Auftreten der ternären Phase zwischen  $1100^{\circ}\text{C}$  und  $1500^{\circ}\text{C}$



beeinflusst die Lage dieses Fußpunktes wenig. Beim Zerfallspunkt ( $\sim 1700^\circ\text{K}$ ) besteht das Gleichgewicht



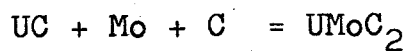
Mit den Werten für  $f_{\Delta G^0} < \text{Mo}_{0.67}\text{C}_{0.33} > = - 4.7 \text{ kcal/g-Atom}$  und  $f_{\Delta G^0} < 2(\text{Mo}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}) > = - 3.5 \text{ kcal/g-Atom}$  folgt für

$$f_{\Delta G^0} < \text{Mo}_{0.30}\text{Ru}_{0.45}\text{C}_{0.25} > = - 2.3 \text{ kcal/g-Atom.}$$

Die Stabilität dieser Phase nimmt mit steigender Temperatur zu. Infolge der ebenfalls zunehmenden Stabilität der Mischphase (Mo,Ru) entsteht bei hohen Temperaturen (vgl. hypothetischer Schnitt bei  $2000^\circ\text{C}$  (Abb. 6) ein weites Zweiphasenfeld  $(\text{Mo,Ru})\text{C}_{1-x} + (\text{Mo,Ru})$ .

Vergleicht man die verhältnismäßig geringen Stabilitäten der binären und ternären Phasen des Systems Molybdän-Ruthenium-Kohlenstoff, so kann man schließen, daß Molybdän und Ruthenium weder, wie im Falle des Oxid-Brennstoffes, in metallischen Einschlüssen, noch als Molybdän-Ruthenium-Karbid vorliegen werden.

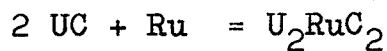
Für die Reaktion



folgt [15]

$$r_{\Delta G_{1800}^{\circ}} = < - 15 \text{ kcal,}$$

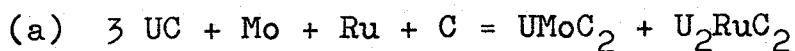
für



folgt [8]

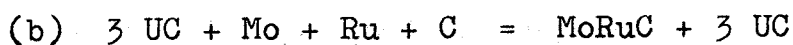
$$r_{\Delta G_{1800}^{\circ}} = < - 13 \text{ kcal,}$$

d.h.



$$r_{\Delta G_{1800}^{\circ}} = < - 28 \text{ kcal}$$

im Vergleich zu



$$r_{\Delta G_{1800}^{\circ}} = > - 7 \text{ kcal} \quad \text{oder}$$



$$r_{\Delta G_{1800}^{\circ}} \approx - 7 \text{ kcal.}$$

Reaktion a trägt demnach wesentlich mehr zur Erniedrigung der freien Enthalpie des Gesamtsystems bei. Vorläufige Untersuchungen in den Systemen Mo-Rh-C und Mo-Pd-C zeigen, daß in diesen Systemen die unter Zugrundelegung idealer Lösung der Komponenten errechneten Phasendiagramme nicht

mehr so gut mit den beobachteten übereinstimmen. Eine Verbindung  $\text{Mo}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$  ist stabiler als  $\text{Mo}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}$ . Trotzdem wird die Schlußfolgerung auch durch die gleichzeitige Anwesenheit von Technetium, Rhodium und Palladium nicht wesentlich geändert werden.

---

Fräulein K. Biemüller und Herrn G. Schlickeiser sei für die Mitarbeit bei den Experimenten gedankt.



## Literatur

- [ 1] H. Holleck, H. Kleykamp,  
KFK 1181 (1970)
- [ 2] J.I. Bramman, R.M. Sharpe, D. Thom, G. Yates,  
J. Nucl. Mat. 25 (1968) 201
- [ 3] E. Rudy, St. Windisch, A.J. Stosick, I.R. Hoffmann,  
Trans. Met. Soc. AIME 239 (1967) 1247
- [ 4] E. Anderson, W. Hume-Rothery,  
J. Less-Common Metals 2 (1960) 443
- [ 5] B. Jeankt, A.G. Knapton,  
Planseeber. Pulvermet. 12 (1964) 12
- [ 6] C.P. Kempter,  
J. Chem. Phys. 41 (1964) 1515
- [ 7] B. Kieffer,  
Diss., Mont. Hochschule Leoben 1962
- [ 8] H. Holleck, H. Kleykamp,  
J. Nucl. Mat. 35 (1970) 158
- [ 9] K. Schubert,  
in J. H. Westbrook (Herausgb.), Intermetallic  
Compounds, John Wiley, New York 1967, S. 100
- [10] L. Brewer,  
in P.A. Beck (Herausgb.), Electronic Structure  
and Alloy Chemistry of the Transition Elements,  
Interscience Publishers, New York 1963, S. 221
- [11] W. Hume-Rothery,  
in P.S. Rudman, J. Steinger, R.I. Jaffee (Herausgb.)  
Phase Stability in Metals and Alloys, McGraw-Hill,  
New York, 1967
- [12] A.E. Dwight, D.R. O'Boyle,  
in ANL 7577 (1969)
- [13] L.K. Borusevich, E.I. Gladyshevskii,  
Porosh. Metall. 6 (1964) 22

- [14] W.Trzebiatowski, J.Rudzinski, *Nukleanika Polska* (1961) 530
- [15] H.Holleck, H.Kleykamp, *J.Nucl. Mat.* 32 (1969) 1
- [16] W.B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys - 2*, Pergamon Press, Oxford 1967
- [17] D.R. O'Boyle, F.L. Brown, A.E. Dwight, *J. Nucl. Mat.* 35 (1970) 257.