

Reprinted from:

JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS - JOURNAL DES MATERIAUX NUCLEAIRES

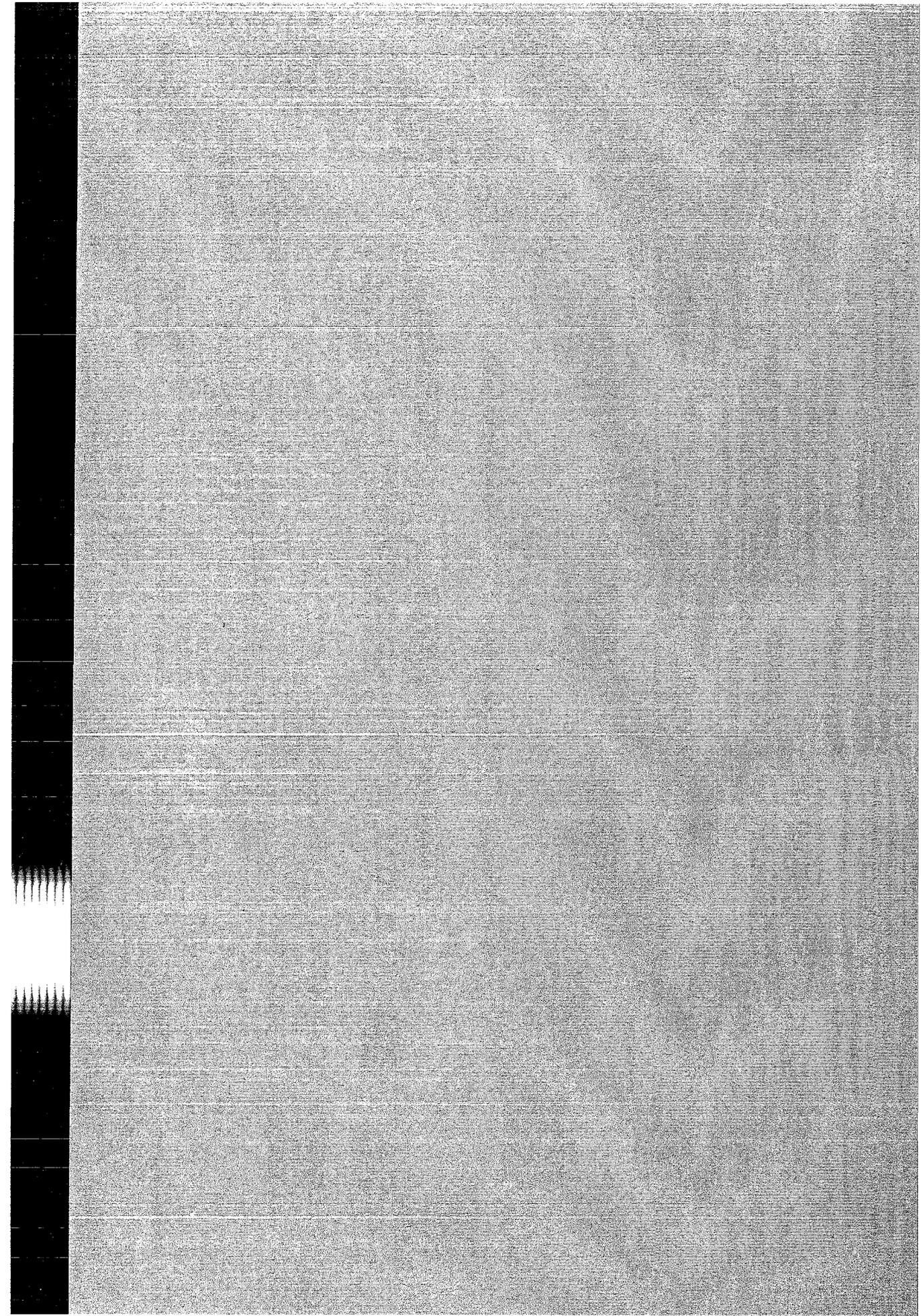
VOL. 39 (1971) No. 3

C. POLITIS

BEITRAG ZUM SYSTEM URANMONOKARBID-WOLFRAM



NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY - AMSTERDAM



BEITRAG ZUM SYSTEM URANMONOKARBID-WOLFRAM

C. POLITIS

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Material- und Festkörperforschung, 75 Karlsruhe, Deutschland

Eingegangen am 1. Dezember 1970

Es wurden Untersuchungen im System Uranmonokarbid-Wolfram mit Hilfe metallographischer und röntgenographischer Methoden sowie mit der Mikrosonde und dem Elektronenmikroskop durchgeführt.

Die peritektische Reaktion wurde bestätigt, die peritektische Temperatur zu 2170 ± 10 °C gefunden. Bei dieser Temperatur beträgt die Löslichkeit von Wolfram im Uranmonokarbid etwa 5 Gew.-% W.

Die beobachtete Phase UWC_{2-x} hat eine monokline Struktur isomorph der $UMoC_{1,7}$ -Phase und zwar mit folgenden Gitterparametern:

$$a = 5,624 \pm 0,002 \text{ \AA}, \quad b = 3,240 \pm 0,001 \text{ \AA}, \\ c = 11,640 \pm 0,003 \text{ \AA} \text{ und } \beta = 109,6 \pm 0,1^\circ.$$

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von W in UC wird angegeben. UC mit wenigen % Wolfram scheint chemisch beständiger zu sein als reines UC.

structure isomorphous with the $UMoC_{1,7}$ phase and has the following lattice parameters:

$$a = 5.624 \pm 0.002 \text{ \AA}, \quad b = 3.240 \pm 0.001 \text{ \AA}, \\ c = 11.640 \pm 0.003 \text{ \AA} \text{ and } \beta = 109.6 \pm 0.1^\circ.$$

The solubility curve of W in UC is shown. UC with a small percentage tungsten seems to be chemically more stable than pure UC.

Le système d'uranium-tungstène a été étudié à l'aide de méthodes métallographiques et de rayons-X aussi bien qu'avec des essais microsoniques et une microscope électronique.

La réaction péritectique a été constatée et on a trouvé que la température de la péritectique est de $2170^\circ \pm 10$ °C. Près de la ligne de la péritectique la solubilité du tungstène dans l'uranium monocarbide est d'environ 5 pd. % W.

La phase observée, UWC_{2-x} a une structure monoclinique qui est isomorphe avec la phase $UMoC_{1,7}$ et qui a les constantes du réseau suivantes:

$$a = 5,624 \pm 0,002 \text{ \AA}, \quad b = 3,240 \pm 0,001 \text{ \AA}, \\ c = 11,640 \pm 0,003 \text{ \AA} \text{ et } \beta = 109,6 \pm 0,1^\circ.$$

La courbe de solubilité du W dans l'UC est donnée. L'UC contenant un petit % de tungstène semble avoir une stabilité chimique supérieure à l'UC pur.

The uranium monocarbide-tungsten system has been studied using metallographic and X-ray methods as well as microprobe and electron microscope analyses. The peritectic reaction has been confirmed and the peritectic temperature was found to be $2170^\circ \pm 10$ °C. Close to the peritectic line the solubility of tungsten in uranium monocarbide is of about 5 wt% W.

The observed UWC_{2-x} phase has a monoclinic

1. Einleitung

Eine mögliche Verwendung von Hochleistungs-Kernbrennstoffen bei hohen Temperaturen, z.B. in stationären Reaktoren oder in kernenergiegetriebenen Raumfahrzeugen, bringt das Interesse für die chemischen Wechselwirkungen mit hochschmelzenden Metallen mit sich. So kann z.B. auf die Anwendung von Wolfram als Sinterunterlage für Urankarbid-^{und} Tabletten als Hüllmaterial für Hochtemperatur-Thermoelemente bei deren Einsatz in UC-haltigen Brennelementen verwiesen werden. Auch Eigenschaftsänderungen von UC durch

geringe Anteile von gelöstem Wolfram sind möglich. Aus diesen Gründen ist eine genaue Kenntnis des Systems Uranmonokarbid-Wolfram von Interesse.

Die Reaktion im UC-W-System wurde schon mehrfach untersucht, so von A. I. Evstyukhin u.a.¹⁾, W. Chubb²⁾ und zuletzt von M. Ugajin und I. Takahashi⁶⁾ *.

Die vorliegende Arbeit soll die bisher gefundenen Resultate in einigen Punkten ergänzen,

* Diese Arbeit wurde dem Autor erst nach Abschluss der eigenen Untersuchungen bekannt.

z.B. bzgl. der Löslichkeit des W im UC und der Struktur der Phase UWC_{2-x} .

2. Experimentelles

Das verwendete Uranmonokarbid und Wolfram hatten folgende Analysenwerte:

Uranmonokarbid	Wolfram
C= 4,82 %	0,019%
O= 0,005–0,009%	0,20 %
N= 0,025%	–
H= < 0,001%	–

Uranmonokarbid	Wolfram
Si=0,008%	0,01 %
Fe= –	0,014%
Ni= –	< 0,005%
Na ₂ O= –	0,034%

Beim Glühen und Schmelzen wurde gereinigtes Argon (99,99%) mit ca. 5 vpm O₂ und 10 vpm H₂O verwendet.

Pulvermischungen aus den jeweiligen Anteilen aus UC und W wurden zu Tabletten gepresst. Einige Proben wurden in einem Überdruck-Lichtbogen unter 250–760 Torr Ar geschmolzen. Andere Proben wurden in einem Ofen mit Wolfram-Netzelement bei etwa 760 Torr Ar geglüht und geschmolzen. Als Glühunterlage bzw. als Tiegel wurden Wolfram-Näpfchen verwendet. Zuerst wurde bis 1400 °C in einem dynamischen Hochvakuum von etwa 10⁻⁵ Torr aufgeheizt, dann wurde der Ofen mit gereinigtem Argon gefüllt.

Die Temperatur wurde pyrometrisch gemessen. Das Erreichen der Peritektale konnte durch direktes Beobachten bestimmt werden. Die Temperaturgenauigkeit betrug bis 2200 °C etwa ± 10 °C und oberhalb 2300 °C etwa ± 20 °C, gemessen anhand von Schmelzpunktbestimmungen an Eichsubstanzen, z.B. Molybdän. Einzelheiten des Verfahrens der Schmelzpunktbestimmung sind in ref. 3) angegeben.

Das Überschreiten von einem Phasengebiet in ein anderes wurde metallographisch und z.Tl. auch röntgenographisch festgestellt. Der Löslichkeitsbereich von W in UC wurde ausserdem mit der Mikrosonde an einigen Proben überprüft.

Die Proben wurden für mikroskopische Beobachtungen mit SiC-Papier der Körnung 220, 400 und 600 geschliffen und anschliessend mit Tonerde-CrO₃-Wasser-Gemisch auf einer schnelllaufenden Scheibe poliert. Alle Proben, ausser denen von reinem UC, konnten mit Wasser geschliffen und poliert werden. Proben aus UC wurden unter Dekalin bearbeitet. Als Ätzmittel wurde eine Mischung aus gleichen Teilen HNO₃-Essigsäure-H₂O verwendet, welches für das Ätzen von UC angegeben wird 4). Für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde das Abdruck-Verfahren verwendet.

Die Mikrohärt-Eindrücke nach Vickers wurden mit einer Diamant-Pyramide bei 10 und 50 p Belastung vorgenommen.

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden in einem Zählrohr-Interferenz-Gonio-

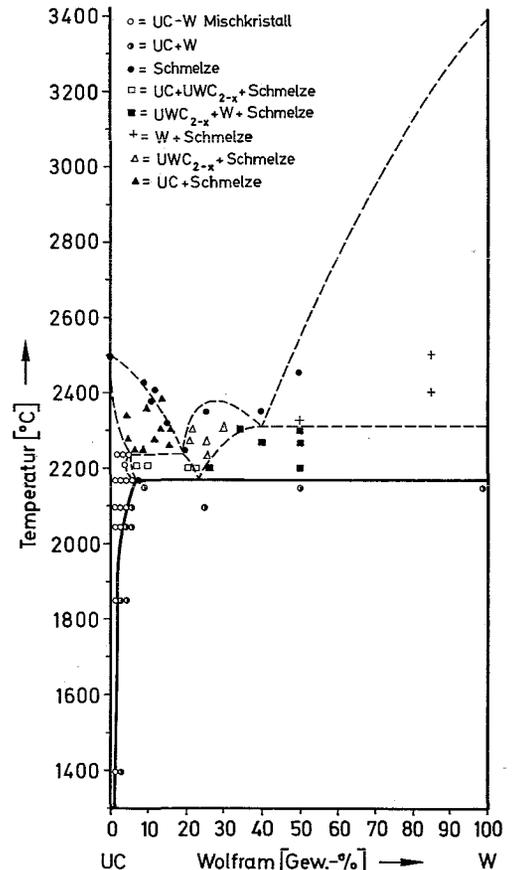


Abb. 1. Das Temperatur-Konzentrations-Diagramm des Systems UC-W bei 760 Torr Ar.

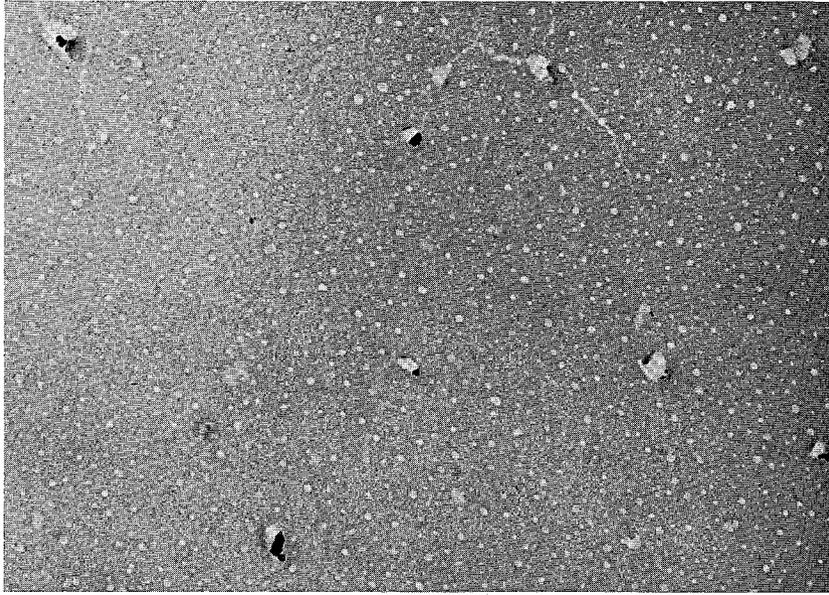


Abb. 3. Elektronenmikroskopische Aufnahme von UC mit 7 Gew.-% W, 2170 °C Ofenabkühlung, mit Ausscheidungen. $\times 20.000$

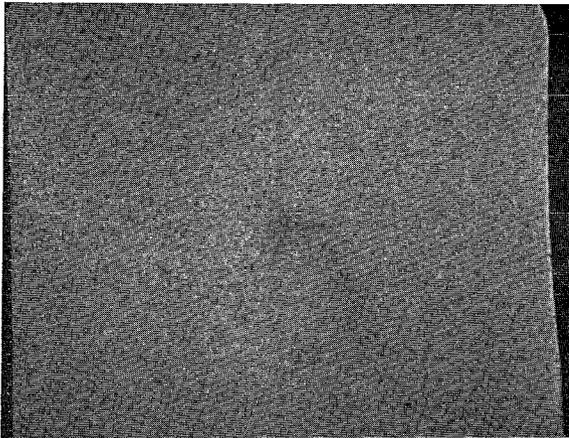


Abb. 4. Mikrosondenaufnahme, UC mit 5 Gew.-% W, 5 h bei 2050 °C, U-Bild. $\times 3.000$

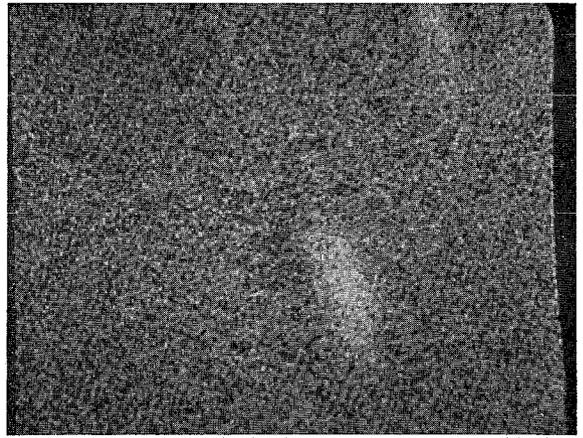


Abb. 5. Mikrosondenaufnahme, UC mit 5 Gew.-% W, 5 h bei 2050 °C, selbe Stelle wie Abb. 4 jedoch W-Bild. $\times 3.000$

meter und Cu-Strahlung unter Verwendung von NaCl als Eichsubstanz durchgeführt, einige Proben wurden mit Hilfe von Guinier-Aufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$ Strahlung) untersucht. Zur eindeutigen Identifizierung der monoklinen UWC_{2-x} -Phase wurde mit einem vorhandenen Indizier- und Verfeinerungsprogramm nach der Methode der kleinsten Quadrate auf einer IBM 360/65 gerechnet.

3. Ergebnisse

3.1. GEFÜGEANALYSE

Anhand von etwa 60 Proben konnte ein Schnitt durch das System UC-W aufgestellt werden, wie aus Abb. 1 ersichtlich ist. Die peritektische Reaktion beginnt bei $2170^\circ \pm 10^\circ \text{C}$. Während bei 1400°C nur etwa 1–1,5 Gew.-% W in UC aufgenommen werden kann,

beträgt die maximale Löslichkeit bei Beginn der peritektischen Reaktion etwa 5 Gew.-% W.

Abb. 2a zeigt die Aufnahme einer Probe mit 1,5 Gew.-% W nach einer Homogenisierungsglühung bei 2240 °C und einer mittleren Abkühlungsgeschwindigkeit zwischen 2000 und 1400 °C von etwa 800 °C/min. Abb. 2b zeigt (unter den gleichen Bedingungen) eine Probe mit 3 Gew.-% W. Hier sind, wenn auch nicht deutlich genug, sehr feine Ausscheidungen von UWC_{2-x} an den Korngrenzen zu sehen. Während bei Proben mit 1, 3, 4 und 5 Gew.-% W nach einer Wärmebehandlung bei 2170 °C ein einphasiges Gefüge zu sehen war, zeigten Proben mit 6 und mehr Gew.-% W sehr feine Ausscheidungen, entweder aus W oder UWC_{2-x} .

In Abb. 3 ist eine elektronenmikroskopische Gefügeaufnahme einer solchen Probe mit 7 Gew.-% W zu sehen. Abb. 4 und 5 zeigen Elektronenbilder von Mikrosondenaufnahmen einer Probe mit 5 Gew.-% W nach einer 5-stündigen Wärmebehandlung bei 2050 °C; daraus ist eine gleichmässige Verteilung von W in UC zu sehen, aber auch stellenweise eine Konzentration des Wolframs. Abb. 6 zeigt eine Gefügeaufnahme von einer Probe mit 30 Gew.-% W nach einer kurzzeitigen Homogenisierung bei 2320 °C. Das W erscheint hellmetallisch (im vorliegenden Bild weiss), das UC in mehreren Farben, meist jedoch braun oder in der Nähe von peritektischen Höfen flaschengrün, während die hell-grau-grünen (fast weiss erscheinenden), blockförmigen Gefügebestandteile die monokline Phase UWC_{2-x} darstellen. Abb. 7 zeigt dieselben Proben wie Abb. 6, jedoch mit Anteilen an freiem Uran, gekennzeichnet durch seine gelbe Anlauffarbe. Ferner ist bei derselben Aufnahme in der Nähe der UWC_{2-x} -Phase noch eine grün-graue Zone, welche den peritektischen Zerfall von UWC_{2-x} in UC und W andeutet, zu erkennen. Dieser Vorgang ist in Abb. 8 noch deutlicher zu sehen.

Mikrohärtemessungen mit einer Belastung von 10 p weisen ebenfalls auf eine maximale Löslichkeit von 5 Gew.-% W hin. In Abb. 9 ist bei etwa 5 Gew.-% ein deutliches Maximum der Mikrohärte zu sehen. Das Abfallen der

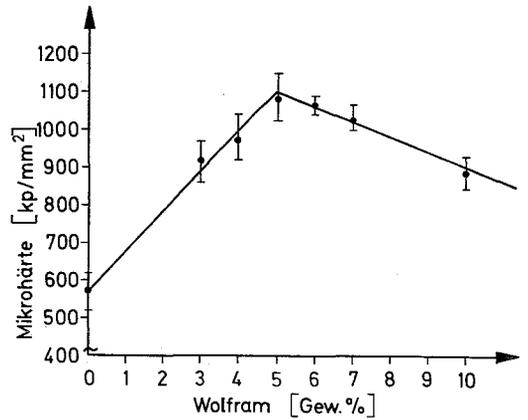


Abb. 9. Mikrohärteverlauf an UC-W Proben, welche im Lichtbogen erschmolzen wurden, gemessen mit 10 p Belastung.

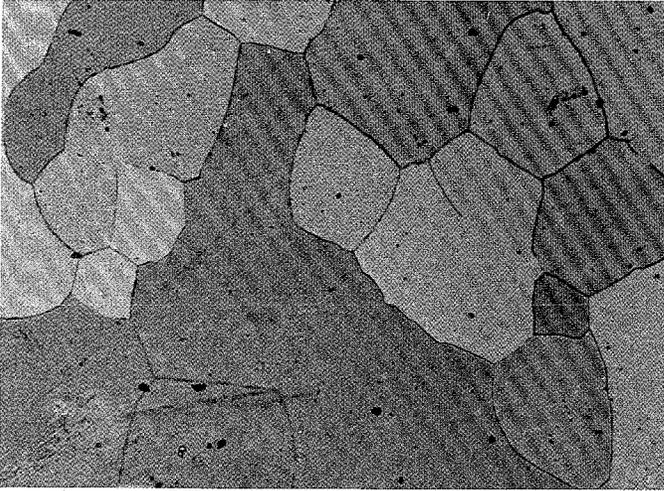
Härtewerte oberhalb 5% W ist durch das Mit-erfassen feiner W-, ggf. zusammen mit UWC_{2-x} -Ausscheidungen im Härteeindruck zu erklären. Während die Mikrohärte für leicht überstöchiometrisches UC (4,82 Gew.-% C) gemessen mit 10 p-Belastung etwa 570 ± 40 kp/mm² betrug, wurde für W etwa 430 ± 20 kp/mm² bei 50 p Belastung, für U 300 ± 30 kp/mm² bei 10 p Belastung und für UWC_{2-x} 1670 ± 50 kp/mm² bei 50 p Belastung gefunden.

Der Unterschied in Form und Härte machen es möglich, auch ohne eine Ätzung zwischen den Gefügebestandteilen UWC_{2-x} und W zu unterscheiden.

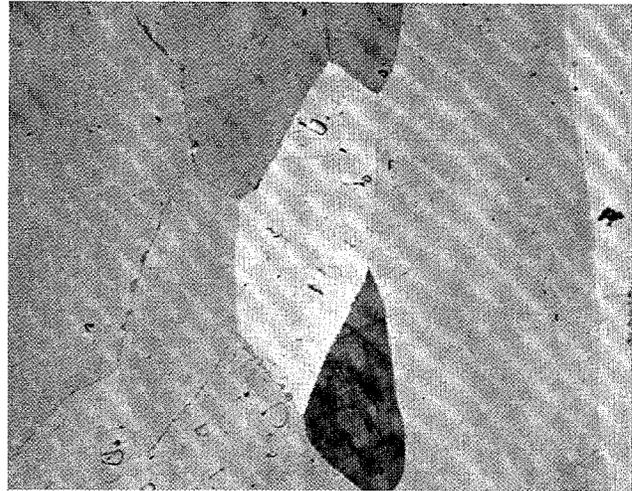
3.2. STRUKTURBESTIMMUNG

Goniometeraufnahmen von UC-W Mischkristallen zeigten eine deutliche Änderung des Gitterparameters in Richtung kleiner werdender Werte mit steigendem W-Gehalt. Während für die reine Substanz (4,82 Gew.-% C) Werte von $4,9602 \pm 0,0002$ Å vorliegen, wurde für Zusammensetzungen zwischen UC und W ein Abfall des Gitterparameters bis zu $4,935 \pm 0,005$ Å festgestellt.

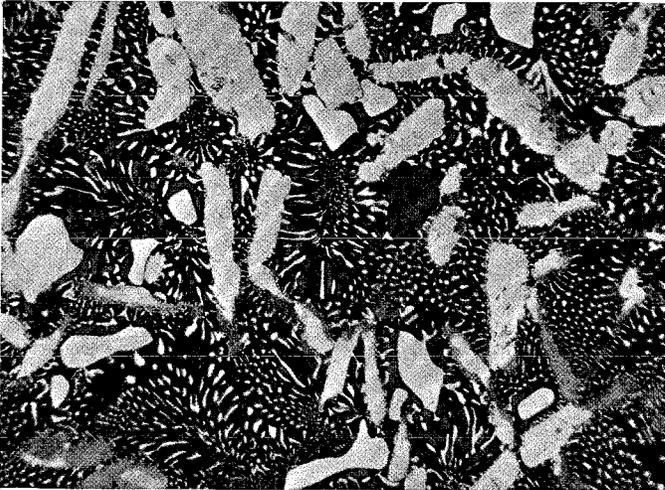
Abb. 10 zeigt Goniometeraufnahmen von Proben mit 10 bzw. 32 Gew.-% W, welche im Lichtbogen unter 250 Torr Ar geschmolzen wurden, sowie eine Probe mit 25 Gew.-% W nach einer Homogenisierung bei 2200 °C. Die



2a. 75 x



2b. 100 x



6. 500 x



7. 500 x

8. 500 x

Abb. 2a. UC mit 1,5 Gew.-% W, 2240°C, Ofenabkühlung. Geätzt mit $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$ (1:1:1)

Abb. 2b. UC mit 3 Gew.-% W, 2240°C, Ofenabkühlung. Sehr feine Ausscheidungen von UWC_{2-x} in den Korngrenzen. Geätzt mit $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$ (1:1:1)

Abb. 6. 30 Gew.-% W, 2310°C, kurzzeitig, ab 2150°C abgeschreckt. Geätzt mit $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$ (1:1:1)

Abb. 7. Selbe Probe wie Abb. 6 jedoch an uranhaltiger Stelle. Geätzt mit $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$ (1:1:1)

Abb. 8. 21,4 Gew.-% W, 2260°C 15 min, Ofenabkühlung. Deutlicher peritektischer Zerfall von UCW_{2-x} in UC und W Geätzt mit $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$ (1:1:1)



oberhalb der Peritektale auftretende Phase konnte nicht als die mit einer orthorhombischen Struktur behafteten Phase UWC_2 identifiziert werden. Es wurde deshalb vermutet, dass eine ähnliche monokline Struktur wie die, die von F. Anselin und P. Barthelemy⁵⁾ im System U-Mo-C gefunden worden ist, auch im System U-W-C existieren sollte. In Anlehnung an die Arbeit der obigen Autoren wurde die Aufstellung beibehalten, so dass eine A-zentrierte Zelle beschrieben wird. Die Raumgruppe von UWC_{2-x}

wird deshalb mit A2, Am oder A2/m, isomorph mit $UMoC_{1,7}$ angegeben.

Tabelle 1 zeigt die Indizierung der monoklinen Form von UWC_{2-x} anhand einer Guinieraufnahme mit $Cu-K\alpha_1$ Strahlung.

Die aus der Tabelle 1 ermittelten Gitterkonstanten sind wie folgt:

$$\begin{aligned} a &= 5,624 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ b &= 3,240 \pm 0,001 \text{ \AA} \\ c &= 11,640 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ \beta &= 109,6 \pm 0,1 \end{aligned}$$

TABELLE 1
Indizierung von UWC_{2-x} an einer Guinieraufnahme mit $Cu-K\alpha_1$

(hkl)	d_0	d_c	$\sin^2 \vartheta_0$	$\sin^2 \vartheta_c$	$\Delta \sin^2 \vartheta$	I_0
1 0 2	3.29951	3.29670	0.054497	0.054590	-0.000093	3
0 1 1	3.11419	3.10936	0.061176	0.061366	-0.000190	3
-1 0 4	2.85711	2.85728	0.072680	0.072671	0.000008	9*
-1 1 1	2.80470	2.80043	0.075422	0.075652	-0.000230	1
-2 0 2	2.77755	2.77794	0.076903	0.076881	0.000022	5
0 0 4	2.74274	2.74129	0.078868	0.078951	-0.000084	5
2 0 0	2.65116	2.64874	0.084410	0.084565	-0.000154	3
1 1 1	2.57719	2.57666	0.089325	0.089362	-0.000036	7
-1 1 3	2.41867	2.41869	0.101418	0.101417	0.000002	7*
-2 0 4	2.33747	2.33653	0.108587	0.108674	-0.000087	2
1 0 4	2.15522	2.15703	0.127727	0.127514	0.000213	1
2 0 2	2.12235	2.12228	0.131715	0.131724	-0.000009	4
1 1 3	2.04032	2.04011	0.142519	0.142548	-0.000029	2
-2 1 3	2.02731	2.02787	0.144354	0.144275	0.000080	2
2 1 1	1.92936	1.92780	0.159384	0.159641	-0.000257	1
-1 1 5	1.88783	1.88678	0.166473	0.166657	-0.000184	1
0 1 5	1.81850	1.81656	0.179409	0.179792	-0.000384	5
2 0 4	1.64718	1.64835	0.218669	0.218359	0.000310	1
0 2 0	1.62051	1.62123	0.225926	0.225725	0.000200	3
-3 1 3	1.60754	1.60814	0.229586	0.229415	0.000171	3
-3 1 1	1.60140	1.60236	0.231350	0.231071	0.000279	3
-3 0 6	1.55797	1.55769	0.244428	0.244516	-0.000088	1
-3 1 5	1.49077	1.49001	0.266961	0.267234	-0.000274	7*
-1 1 7	1.47797	1.47860	0.271606	0.271373	0.000232	3
-1 0 8	1.45070	1.45020	0.281913	0.282104	-0.000192	1
-2 1 7	1.43949	1.43826	0.286320	0.286810	-0.000490	2
-2 0 8	1.42712	1.42864	0.291304	0.290685	0.000619	4*
0 1 7	1.41084	1.41048	0.298067	0.298219	-0.000152	3
-2 2 2	1.39961	1.40021	0.302868	0.302608	0.000261	6
2 2 0	1.38281	1.38277	0.310272	0.310290	-0.000018	1
-2 2 4	1.33295	1.33199	0.333919	0.334399	-0.000480	4
2 0 6	1.31280	1.31238	0.344246	0.344470	-0.000223	4
1 2 4	1.29295	1.29599	0.354899	0.353238	0.001661	8*
-2 2 6	1.20775	1.20934	0.406737	0.405667	0.001070	2
-3 2 4	1.19830	1.19902	0.413175	0.412685	0.000491	1

* Überlagert durch Fremdlinien (UC u. W).

4. Schlussbemerkungen

Neben den oben beschriebenen Ergebnissen erscheint die Beobachtung von Interesse, dass mit geringem W-Gehalt in überstöchiometrischem Uranmonokarbid beim Schmelzen die Bildung der UC₂-Phase unterbunden werden kann, so dass ein nahezu einphasiges UC vorliegt. Der Grund dafür könnte sein, dass Wolfram unter Verbrauch des UC_{2-x}-Anteils die ternäre Phase UWC_{2-x} bildet, die ihrerseits

mit UC mischbar ist und sich zumindest unter den vorliegenden Abkühlbedingungen nicht sichtbar ausscheidet.

Es wurde ausserdem festgestellt, dass Anteile von 1 bis 1,5 Gew.-% W die Handhabung von UC wesentlich erleichtern. So kann fein gemahlene Pulver mehrere Stunden der Laborluft ausgesetzt werden, ohne dass nennenswerte Oxydation nachzuweisen wäre. Abb. 11 zeigt einen Oxydationsvergleich zwischen unter- und überstöchiometrischem sowie W-haltigem in bezug auf Teilchengrösse vergleichbarem UC-Pulver bei 50, 100 und 200 °C an trockener Luft. Das wolframhaltige Pulver verhielt sich am günstigsten, wenn auch die Unterschiede nicht allzu gross sind. Auch dieses Verhalten könnte von praktischem Interesse sein.

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. F. Thümmeler für das Ermöglichen dieser Arbeit sowie für das kritische Durchlesen des Manuskriptes, Frau Dr. H. Schneider für die zahlreichen chemischen Analysen und Herrn Dr. W. Schneider für die Diskussion einiger Ergebnisse.

Literatur

- 1) A. I. Evstyukhin, G. B. Fedorov, G. I. Solov'ev, E. A. Smirnov, F. I. Zhomov und A. G. Zaluzhnyi, High-purity metals and alloys (Transl. Consult. Bur., New York, 1967) S. 79-83
- 2) W. Chubb, J. Nucl. Mater. 23 (1967) 336
- 3) C. Politis, F. Thümmeler und H. Wedemeyer, J. Nucl. Mater. 38 (1971) 132
- 4) C. Politis und H. Othani, Prakt. Metallographie 8 (1967) 401
- 5) F. Anselin und P. Barthelemy, Bull. Soc. Franc. Minér. Crist. 89 (1966) 132
- 6) M. Ugajin und I. Takahashi, J. Nucl. Mater. 37 (1970) 303

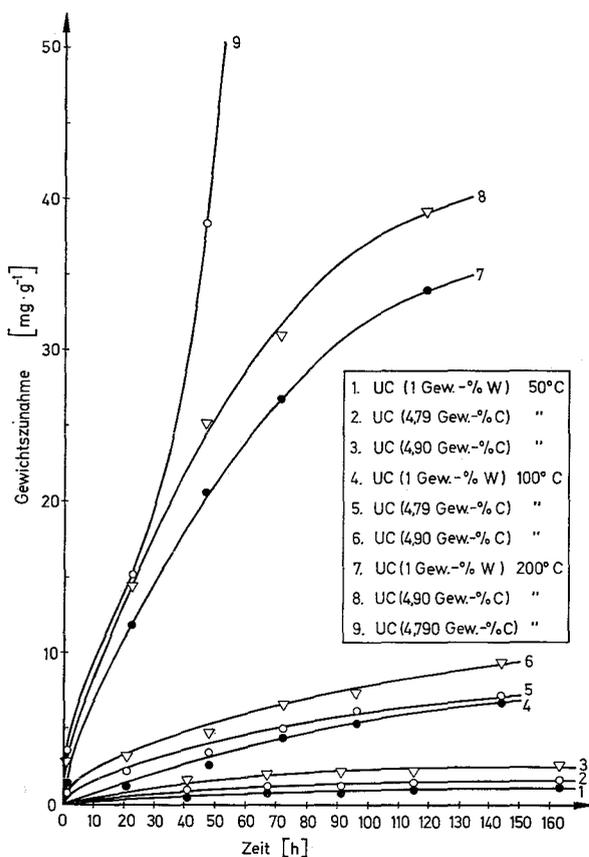


Abb. 11. Reaktionsisothermen von verschiedenen UC-Pulvern der Teilchengrösse < 25 μm , bei 50, 100 und 200 °C in trockener Luft.

