

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

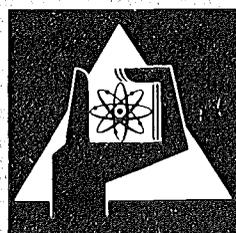
Februar 1973

KFK 1754

Institut für Material- und Festkörperforschung

**Berechnung von Gleichgewichten in ternären Systemen  
Uran-Übergangsmetall-Stickstoff**

H. Holleck, T. Ishii



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 1754

Institut für Material- und Festkörperforschung

Berechnung von Gleichgewichten in ternären Systemen

Uran-Übergangsmetall-Stickstoff

von

H.Holleck, T.Ishii <sup>+)</sup>

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

<sup>+)</sup>  neue Adresse: Mitsubishi Metal Corporation, 1-297  
Kitabukuro-Machi, Omiya City, Japan



## Berechnung von Gleichgewichten in ternären Systemen Uran-Übergangsmetall-Stickstoff

### Zusammenfassung

Mit Hilfe abgeschätzter Wechselwirkungsparameter und unter Berücksichtigung der bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse werden isotherme Schnitte in den Systemen Uran-Übergangsmetall-Stickstoff errechnet. Die Berechnungen, die unter der Annahme regulärer Lösung durchgeführt werden, ergeben in vielen Fällen gute Übereinstimmung mit experimentellen Befunden.

## Calculation of Phase Equilibria in Ternary Systems Uranium-Transition Metal-Nitrogen

### Abstract

Using estimated interaction parameters and considering available experimental results, isothermal sections of the systems uranium-transition metal-nitrogen are calculated. The calculations are made under the assumption of a regular solution. A good agreement is observed between the calculations and experimental results in many cases.

---

Manuskript eingereicht am 2.1.1973



Während die Carbidsysteme des Urans mit anderen Übergangsmetallen teilweise seit längerem gut bekannt sind oder in letzter Zeit wegen der zunehmenden Bedeutung von (U,Pu)C als Kernbrennstoff eingehend untersucht wurden (vgl. [1]), liegt noch kein Überblick über das Reaktionsverhalten in den entsprechenden Nitridsystemen vor. Die Entwicklung der letzten Jahre zeigte, dass auch Uran-Plutonium-Mischnitrid als Brennstoff für schnelle Brutreaktoren in Betracht zu ziehen ist. (Dem nach bisherigen Untersuchungen ausgezeichneten Bestrahlungsverhalten stehen allerdings, soweit dies heute erkennbar ist, wirtschaftliche Nachteile gegenüber.) Eine Charakterisierung der Mehrstoffsysteme des Urannitrids mit verschiedenen Übergangsmetallen, die als Spaltprodukte, als Hüllmaterial- und als evtl. Brennstoffkomponenten im Vielstoffsystem auftreten, soll dabei zu Aussagen über das Verhalten dieser einzelnen Komponenten und des Gesamtsystems bei verschiedenen Bedingungen führen.

Bisherige Untersuchungen aus quasibinären Schnitten in den verschiedenen Systemen (die bisherigen experimentellen Untersuchungen verdeutlicht Abb.1) sowie die thermodynamischen Daten der Randverbindungen, dienen als Grundlage für die rechnerische Ermittlung ternärer Temperaturschnitte. Die Rechnungen wurden unter der Annahme regulärer Lösung mit geeignet gewählten Wechselwirkungsparametern durchgeführt. Ähnliche Berechnungen waren schon früher in Carbidsystemen vorgenommen worden [2].

### 1. Methode der Berechnung

Den Berechnungen liegt die bekannte Forderung zu Grunde, dass die freie Enthalpie im Gleichgewichtszustand einen Minimalwert annimmt, sowie, dass die Potentiale der Komponenten von im Gleichgewicht befindlichen Phasen identisch sind. Für die metallische Mischphase (U,Me) gilt:

$$\Delta G_{(U,Me)} = \epsilon_1 \cdot x_U \cdot x_{Me} + G_{Me} + x_U (G_U - G_{Me}) + RT (x_U \ln x_U + x_{Me} \ln x_{Me}).$$

Für die Nitridmischphase gilt:

$$\Delta G_{(U,Me)N} = \Delta G_{UN} + x_{MeN} (\Delta G_{MeN} - \Delta G_{UN}) + \epsilon_2 \cdot x_{MeN} \cdot x_{UN} + RT (x_{MeN} \ln x_{MeN} + x_{UN} \ln x_{UN}).$$

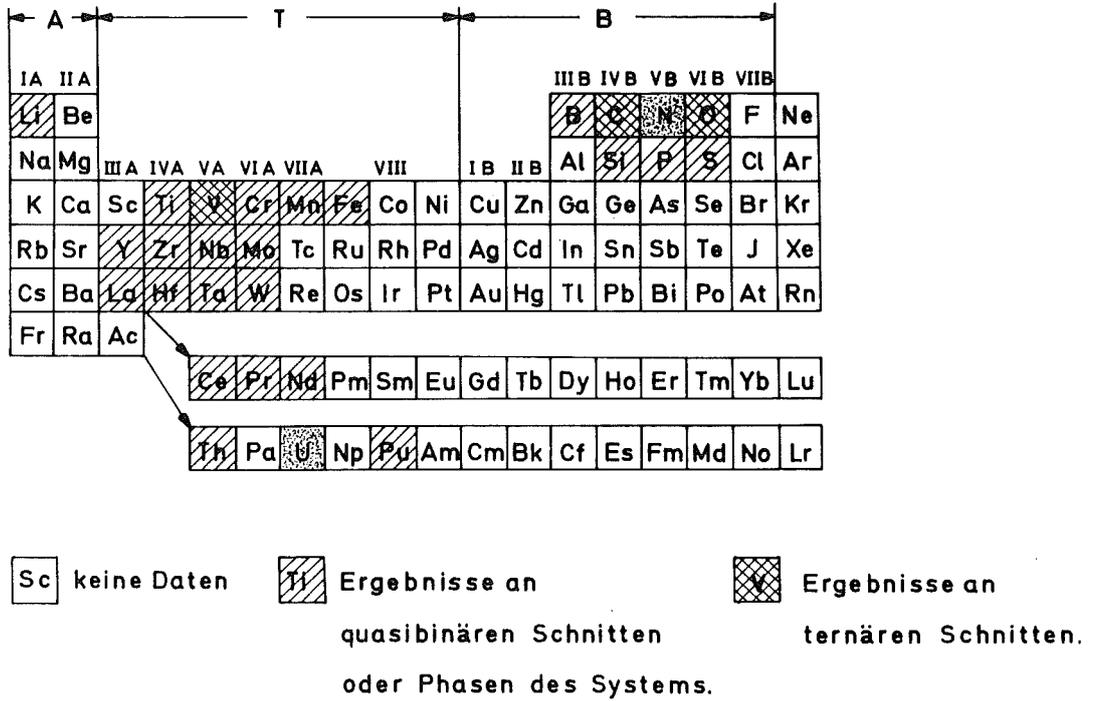


Abb.1: Übersicht über experimentelle Untersuchungen in Systemen mit Urannitrid

Im Gleichgewicht gilt für ein Zweiphasengleichgewicht in einem ternären System:  
(Ableitung dieser Beziehung z.B. [2])

$$\left[ \frac{\delta \Delta G_{(U,Me)}}{\delta x_U} \right]_{T,p} = \left[ \frac{\delta \Delta G_{(U,Me)N}}{\delta x_{UN}} \right]_{T,p}$$

wobei

$$\left[ \frac{\delta \Delta G_{U,Me}}{\delta x_U} \right]_{T,p} = \epsilon_{U-Me} \cdot (1-2x_U) + (G_U - G_{Me}) + RT \ln \frac{x_U}{1-x_U}$$

und

$$\left[ \frac{\delta \Delta G_{(U,Me)N}}{\delta x_{UN}} \right]_{T,p} = \epsilon_{UN-MeN} (1-2x_{UN}) + (\Delta G_{UN} - \Delta G_{MeN}) + RT \ln \frac{x_{UN}}{1-x_{UN}}$$

Die im Gleichgewicht befindlichen Zusammensetzungen  $x_U$  der Metallmischphase und  $x_{UN}$  der Nitridmischphase können leicht graphisch gefunden werden. Abb.2 zeigt ein Beispiel im System U-Th-N bei 1000°C.

$\Delta G_{UN}$ (1273 K)	=	-44.5 kcal/Mol	
$\Delta G_{ThN}$ (1273 K)	=	-52.4 "	
$\epsilon_{U-Th}$	=	10 200 "	(Zur Methode der Ermittlung von $\epsilon$ -Werten siehe später)
$\epsilon_{UN-ThN}$	=	2 800 "	

Die Gleichgewichtszusammensetzungen werden durch gleiche Werte von

$$\frac{\delta \Delta G}{\delta x_U} \quad \text{und} \quad \frac{\delta \Delta G}{\delta x_{UN}}$$

gegeben.

Der Wert der Differenz  $G_U - G_{Th}$  ist klein im Vergleich zu  $\Delta G_{UN} - \Delta G_{ThN}$  und wird deshalb vernachlässigt. Abb.3 zeigt das Ergebnis einer Berechnung gemeinsam mit den experimentellen Befunden von Venard und Spruiell [3]. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zu erkennen.

Im stickstoffreichen Teil der Systeme steht das Sesquinitrid  $U_2N_3$  mit den Mononitriden oder deren Mischphasen im Gleichgewicht. Die Gleichgewichtsbedingung ist:

$$\overline{\Delta G}_{UN}^{mix} = \Delta G_{UN} + U_2N_3$$

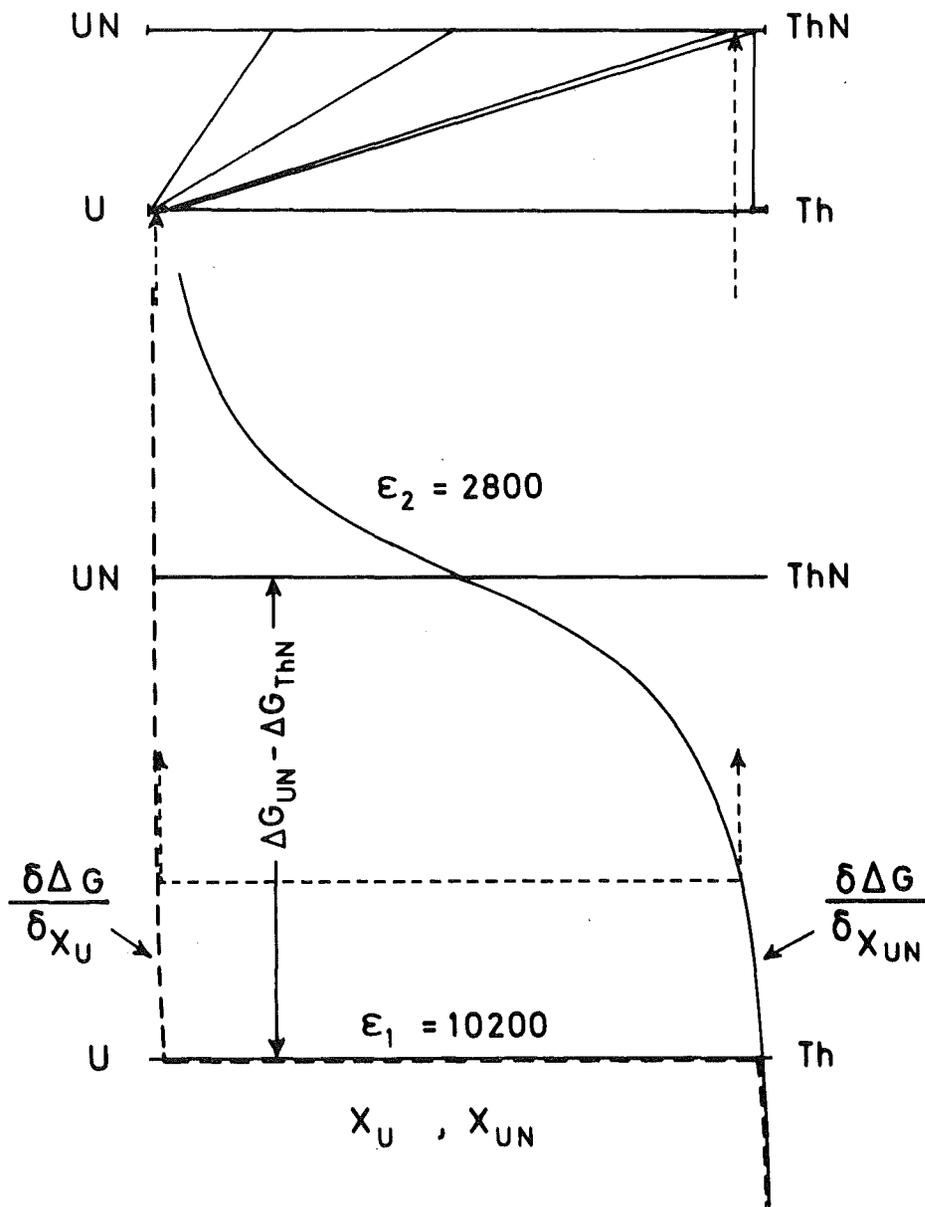


Abb.2: Zur Berechnung der Konoden und der Mischungslücke im System U - Th - N bei 1000 °C

U-Th-N

1000 °C

a.) berechnet

$$\epsilon_{U-Th} = 10200 \text{ cal/Mol}$$

$$\epsilon_{UN-ThN} = 2800 \text{ cal/Mol}$$

b.) experimentell

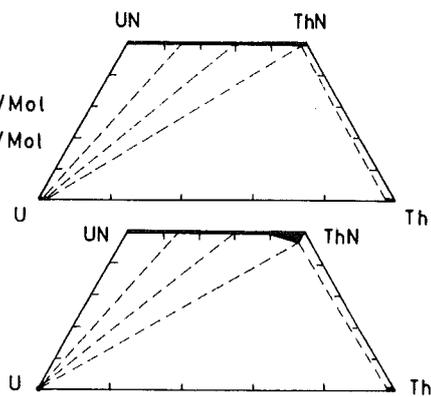
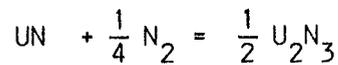


Abb.3: Konodenverlauf und Lage der Mischungslücke im System U - Th - N

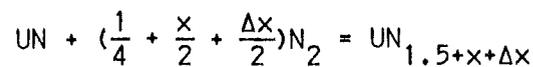
a) berechnet

b) experimentell [3]

wobei  $\overline{\Delta G}_{UN}^{mix}$  die partielle freie molare Enthalpie von UN in der (U,Me)N-Mischphase ist und  $\Delta G_{UN \rightarrow U_2N_3}$  die freie Enthalpieänderung für die Reaktion



Die  $U_2N_3$ -Phase hat einen weiten homogenen Bereich. Die Zusammensetzung kann durch die Formel  $UN_{1.5+x+\Delta x}$  ausgedrückt werden, wobei  $1.5+x$  der stickstoffarmen Phasengrenze entspricht und  $1.5+x+\Delta x$  die stickstoffreichste bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck existierende Zusammensetzung wiedergibt. Die partiellen molaren freien Lösungsenthalpien wurden nach Daten von Bugl und Bauer [4] errechnet und sind in Abb.4 dargestellt. Die integrale freie Enthalpie für die Reaktion



Ist gegeben durch die Gleichung:

$$\Delta G_{UN \rightarrow UN_{1.5+x+\Delta x}} = \Delta G_{UN \rightarrow UN_{1.5+x}} + \int_{1.5+x}^{1.5+x+\Delta x} \Delta \overline{G}_{N_2} dx .$$

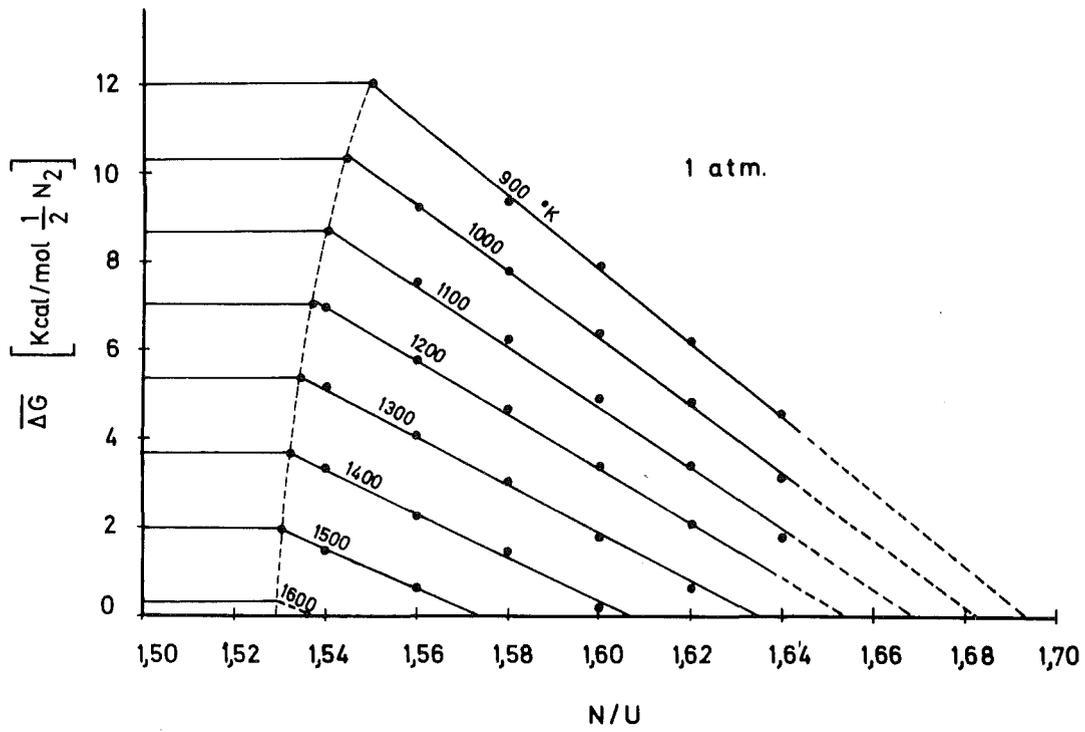
Diese Werte wurden unter Benutzung der Abb.4 graphisch ermittelt und sind in Tab.1 wiedergegeben. Im Gleichgewichtsfall entsprechen diese Werte der partiellen freien Lösungsenthalpie von UN im Mischkristall  $\overline{\Delta G}_{UN}^{mix}$ . Unter Benützung des Modells regulärer Lösung ist diese Grösse gegeben durch:

$$\overline{\Delta G}_{UN}^{mix} = \epsilon_{UN-MeN} (1-x)^2 + RT \cdot \ln x$$

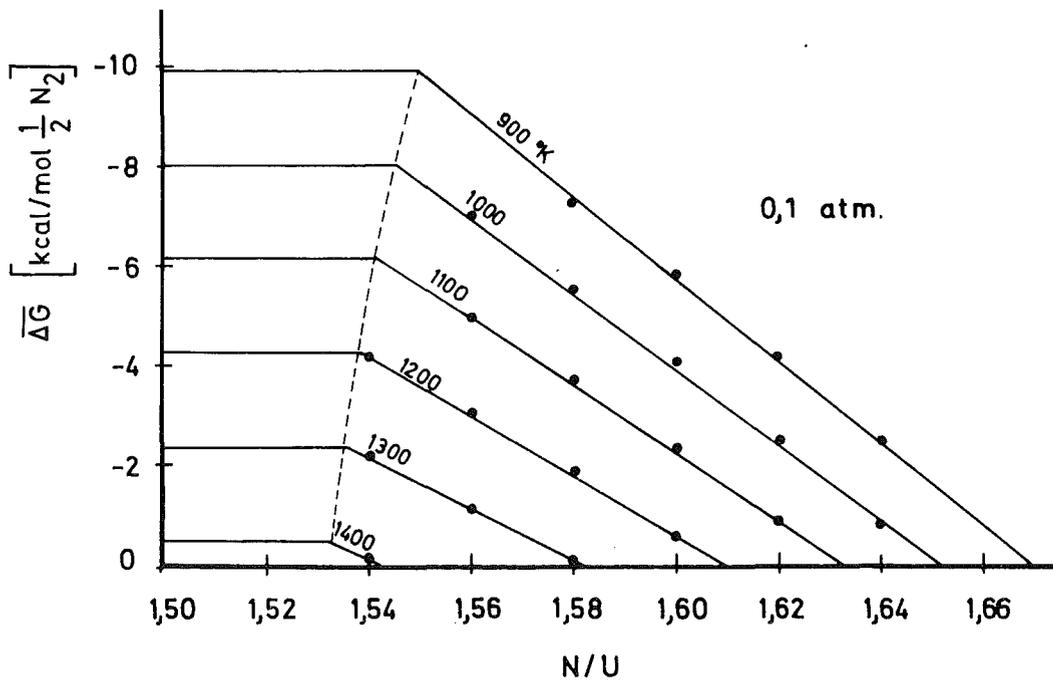
wobei  $\epsilon$  der Wechselwirkungsparameter der Nitride in Lösung ist und  $x$  der Molenbruch von UN. Der Fusspunkt des Dreiphasenfeldes  $U_2N_3 + N_2 + (U,Me)N$  auf dem Mischkristall ist also gegeben durch die Bedingung:

$$\overline{\Delta G}_{UN}^{mix}(x, T, \epsilon) = \Delta G_{UN \rightarrow UN_{1.5+x+\Delta x}}(T, P_{N_2})$$

Abb. 5a enthält neben  $\overline{\Delta G}_{UN}^{mix}$  für verschiedenes  $\epsilon$ , Werte für  $\Delta G_{UN \rightarrow UN_{1.5+x+\Delta x}}$  bei 1200 K. Die Schnittpunkte beider  $\Delta G$ -Kurven ent-

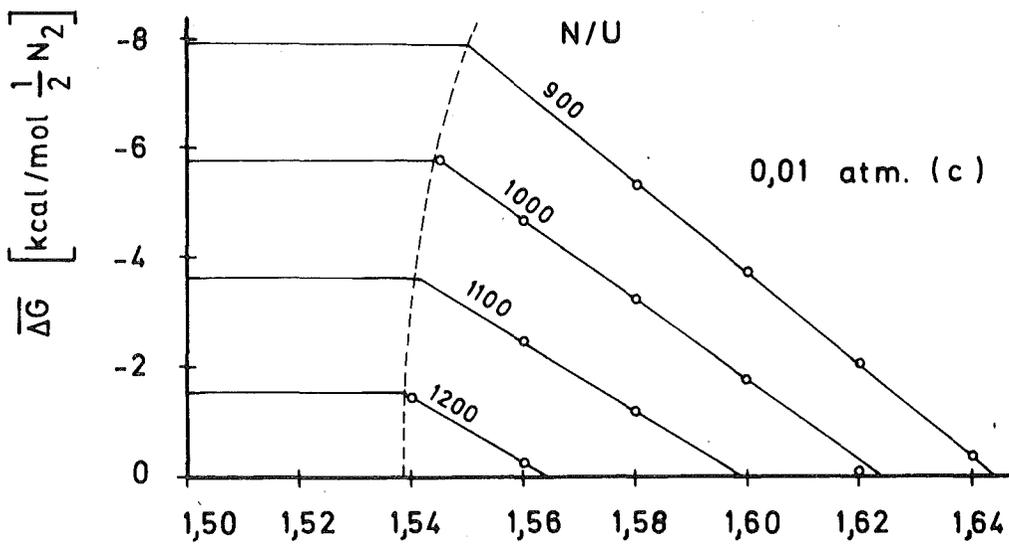
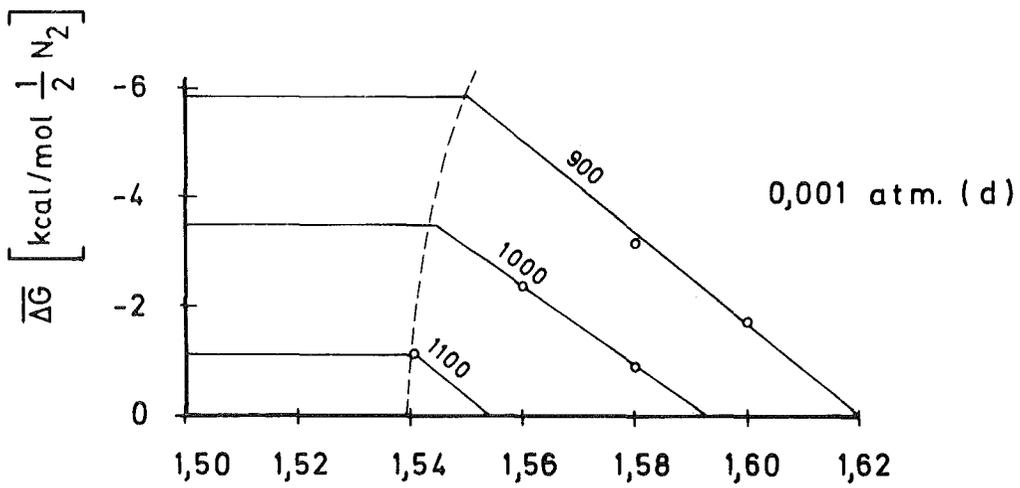


a) 1 atm N<sub>2</sub>



b) 0,1 atm N<sub>2</sub>

Abb. 4: Partielle molare freie Enthalpie ( $\overline{\Delta G}$  [kcal/mol  $\frac{1}{2}$  N<sub>2</sub>])



Partielle molare freie Enthalpie ( $\overline{\Delta G}$  [kcal/mol  $\frac{1}{2}$  N<sub>2</sub>])

c) 0,01 atm N<sub>2</sub>

d) 0,001 atm N<sub>2</sub>

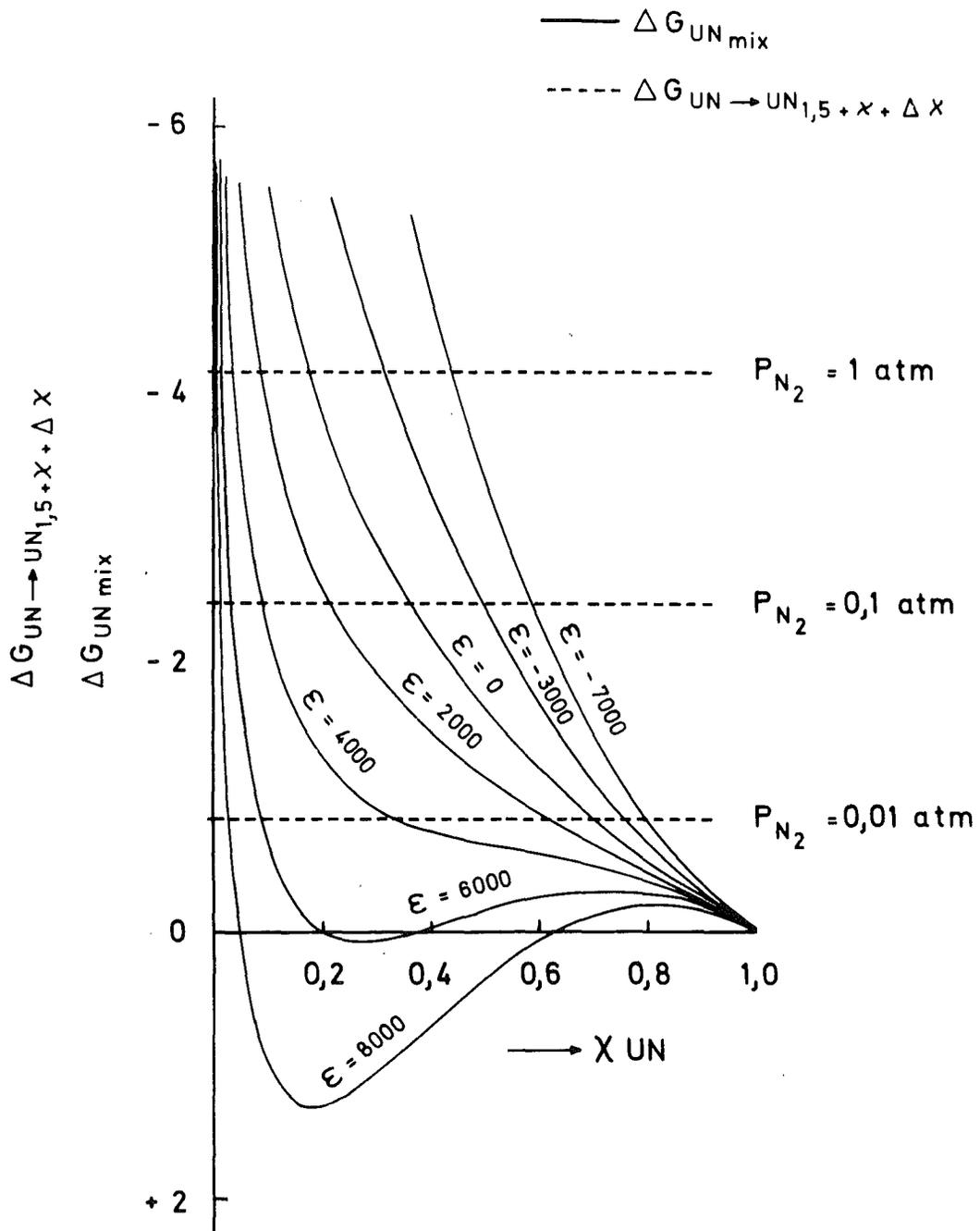
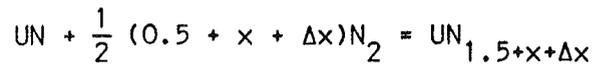


Abb. 5a: Freie Mischungsenthalpie  $\overline{\Delta G}_{UN}^{\text{mix}}$  sowie freie Enthalpie-  
 änderung  $\Delta G_{UN \rightarrow UN_{1,5+x+\Delta x}}$  in Abhängigkeit von  
 $x_{UN}$ ,  $\epsilon$  und  $P_{N_2}$  bei 1200 K

Tab. 1: Freie Bildungsenthalpie für die Reaktion



bei verschiedenen Temperaturen und Stickstoffdrucken

$\Delta G_{\text{UN} \rightarrow \text{UN}_{1.5+x+\Delta x}}$ [kcal/mol]				
$T \backslash P_{\text{N}_2}$	1 atm	0,1 atm	0.01 atm	0.001 atm
900 K	7.48	6.08	4.72	3.42
1000 K	6.34	4.82	3.38	1.99
1100 K	5.23	3.61	2.07	0.61
1200 K	4.17	2.44	0.84	
1300 K	3.11	1.31		
1400 K	2.08	0.24		
1500 K	1.09			
1600 K	0.16			

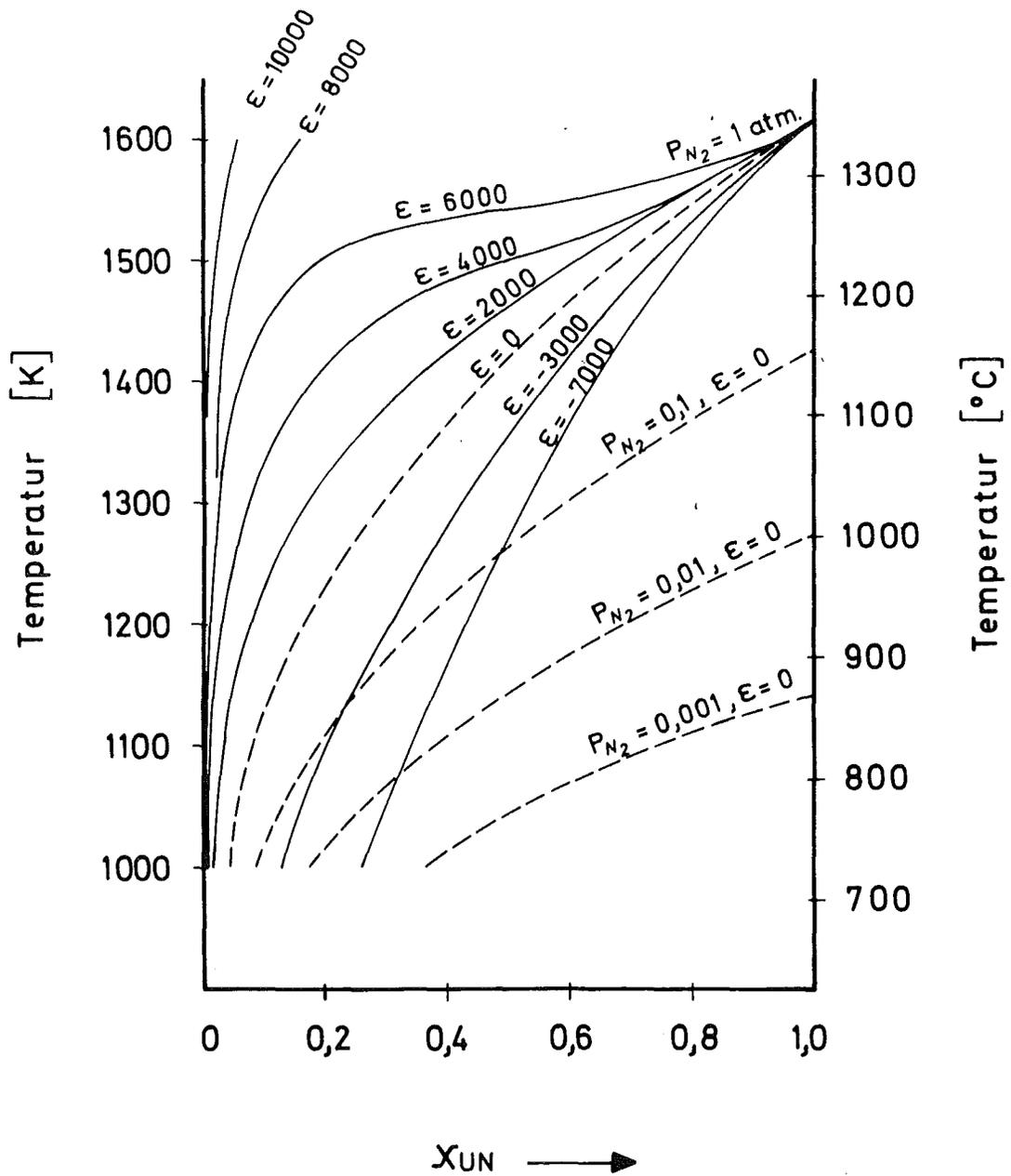


Abb.5b: Zur Lage des Fußpunktes  $x'_{UN}$  des Dreiphasengleichgewichts ( $U_2N_3 + (U, Me)N + N_2$ ) in Abhängigkeit von  $\epsilon$ ,  $T$  und  $p$

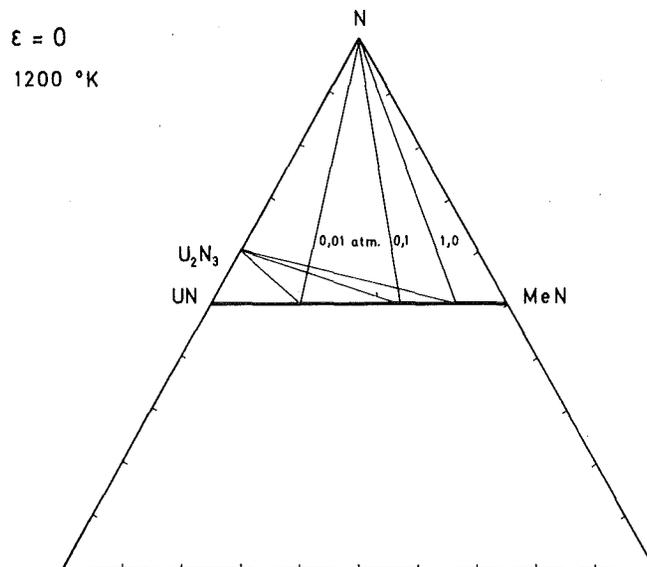


Abb.6: Berechnungsbeispiel der Gleichgewichte im stickstoffreichen Teil der Systeme U - Me - N

sprechen der Zusammensetzung des Fusspunktes. Abb. 5b gibt die Lage des Fusspunktes  $x'_{UN}$  in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Für  $\epsilon=0$ , d.h. für den Fall idealer Lösung, ist dies in Abb.6 bei verschiedenen Drucken und einer Temperatur von 1200 K verdeutlicht.

Für die Errechnung der isothermen Schnitte in den verschiedenen Systemen werden neben den freien Bildungsenthalpien der Nitride (Tab.2) geeignete Wechselwirkungsparameter  $\epsilon$  benötigt.

## 2. Bestimmung bzw. Abschätzung der Wechselwirkungsparameter

Der Ausdruck  $\epsilon \cdot x (1-x)$  ( $x$  = Molbruch) gibt die Enthalpieänderung durch die Mischkristallbildung wieder. Diese Enthalpieänderung ist verknüpft mit der Bindungsenergie im Kristall. Wenn man nur die nächsten Nachbarn eines Atoms im Kristall betrachtet, ergibt sich für  $\epsilon$

$$\epsilon = 6 n [2 \phi (UMe) - \phi (UU) - \phi (MeMe)]$$

$n$  = Avogadro-Konstante

$\phi$  = Bindungsenergie der Atome im Kristall

Wenn die Bindungsenergien bekannt sind, kann  $\epsilon$  so abgeschätzt werden. Eine weitere Möglichkeit der Abschätzung ergibt sich aus der relativen Volumenänderung durch Mischphasenbildung.- Auch aus der Kenntnis der Konodenlage in einem ternären System kann  $\epsilon$  errechnet werden. Rudy [10, 11] erhielt so Wechselwirkungsparameter für ternäre Carbidsmischphasen.

Relativ einfach lässt sich  $\epsilon$  aus den gegenseitigen Löslichkeiten von Metallen oder Verbindungen abschätzen. Wenn keine intermetallische Phase existiert (dies ist bei den Systemen der Übergangsmetalle häufig der Fall) und unter der Annahme eines über den Konzentrationsbereich konstanten  $\epsilon$ , ist die Löslichkeitsgrenze  $x$  durch nachfolgende Gleichung gegeben:

$$\epsilon (1 - 2x) + RT \cdot \ln \frac{x}{1 - x} = 0.$$

Die kritische Entmischungstemperatur  $T_c$  ergibt sich bei dem Wert  $x = 0.5$  zu

$$T_c = \frac{\epsilon}{2R}$$

Tab. 2: Freie Bildungsenthalpien der Mononitride

	$\Delta G_f$ cal/mol	Temperaturbereich Bemerkung	Literatur
UN	$-73\,157 + 22.533 T$	298 - 2500 K	[5]
ThN	$-75\,980 + 18.50 T + 2.2 \times 10^{-20} T^6$	2689 - 3063 K	[6]
PuN	$-70\,637 + 21.65 T$	1600 - 2000 K	[5]
YN	$-71\,500 + 25.0 T$	geschätzt nach	[7]
LaN	$-72\,100 + 25.0 T$	298 - 1000 K	[7]
CeN	$-78\,000 + 25.0 T$	298 - 1000 K	[7]
PrN	$-75\,000 + 25.0 T$	geschätzt nach	[8]
NdN	$-71\,000 + 25.0 T$	{ Anderson - Parlee	
TiN	$-80\,850 + 22.77 T$	1155 - 1500 K	[7]
ZrN	$-87\,925 + 23.11 T$	1135 - 1500 K	[7]
HfN	$-88\,200 + 23.0 T$	geschätzt nach	[8]
VN	$-51\,900 + 20.3 T$	} geschätzt nach	[7,9]
NbN	$-56\,800 + 20.0 T$		
TaN	$-59\,000 + 20.0 T$		geschätzt nach
CrN	$-25\,511 + 15.81 T$	berechnet aus $P_{N_2}$	[26]
MoN	} instabil bei $T > 700^\circ\text{C}$		
WN			

Für zwei verschiedene  $\epsilon$  sind die Löslichkeitsgrenzen als Funktion der Temperatur in Abb.7 gegeben. Oberhalb der Entmischungstemperaturen  $T_c = \frac{10\ 000}{2R}$  bzw.  $T_c = \frac{5\ 000}{2R}$  besteht vollständige Mischbarkeit. Hildebrand und Scott [12] schlugen einen theoretischen Ansatz für die Mischungswärme einer regulären Lösung vor. Der Hildebrandfaktor (HF), der dem  $\epsilon$  bei gleicher Molzahl Lösungsmittel und gelösten Stoff entspricht, ist danach gegeben durch:

$$HF = \frac{1}{2} (V_{\text{Lösungsm.}} - V_{\text{gel.Stoff}}) \cdot (\delta_{\text{Lösungsm.}} - \delta_{\text{gel.Stoff}})^2$$

$$V_i = \text{Atomvolumen}$$

$$\delta_i = \text{Löslichkeitsparameter}$$

$$= \left( \frac{\Delta E_i}{V_i} \right)^{1/2} \quad E_i = \text{Verdampfungswärme}$$

Für die binären metallischen Systeme wurden die Hildebrand-Faktoren von Teatum et al. [13] berechnet und zusammengestellt. Waber und Gschneider [14] berechneten partielle molare Mischungsenthalpien für binäre Plutonium-Metall Systeme aus dem Anstieg der Kurve  $\log(\text{Löslichkeit})-1$  über  $1/T$  aufgetragen und erhielten ein konzentrationsabhängiges  $\epsilon$ .

Für die Abschätzung der Wechselwirkungsparameter für die metallischen Systeme wurden in dieser Arbeit die Löslichkeiten und der Hildebrandfaktor herangezogen. Die sich hieraus ergebenden Werte für  $\epsilon$  sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Für die Nitridphasen bot sich keines dieser Verfahren an. Es wurde deshalb versucht, über die Gitterparameter zu einer groben Abschätzung zu gelangen. Die Gitterparameter der Nitride stehen in engem Zusammenhang mit jenen der Carbide. Abb.8 zeigt diese lineare Beziehung. Für viele Carbidkombinationen wurden von Rudy Wechselwirkungsparameter aus den Gleichgewichten in mehrkomponentigen Systemen abgeschätzt. Mit steigender Gitterparameterdifferenz erhöht sich  $\epsilon$ . Es ist zwar eine sehr grobe Verallgemeinerung, einen linearen Zusammenhang (siehe gestrichelte Linie in Abb.9) anzunehmen, jedoch dienen die so gewonnenen Werte als brauchbare Rechengröße. Die Wechselwirkungsparameter für verschiedene

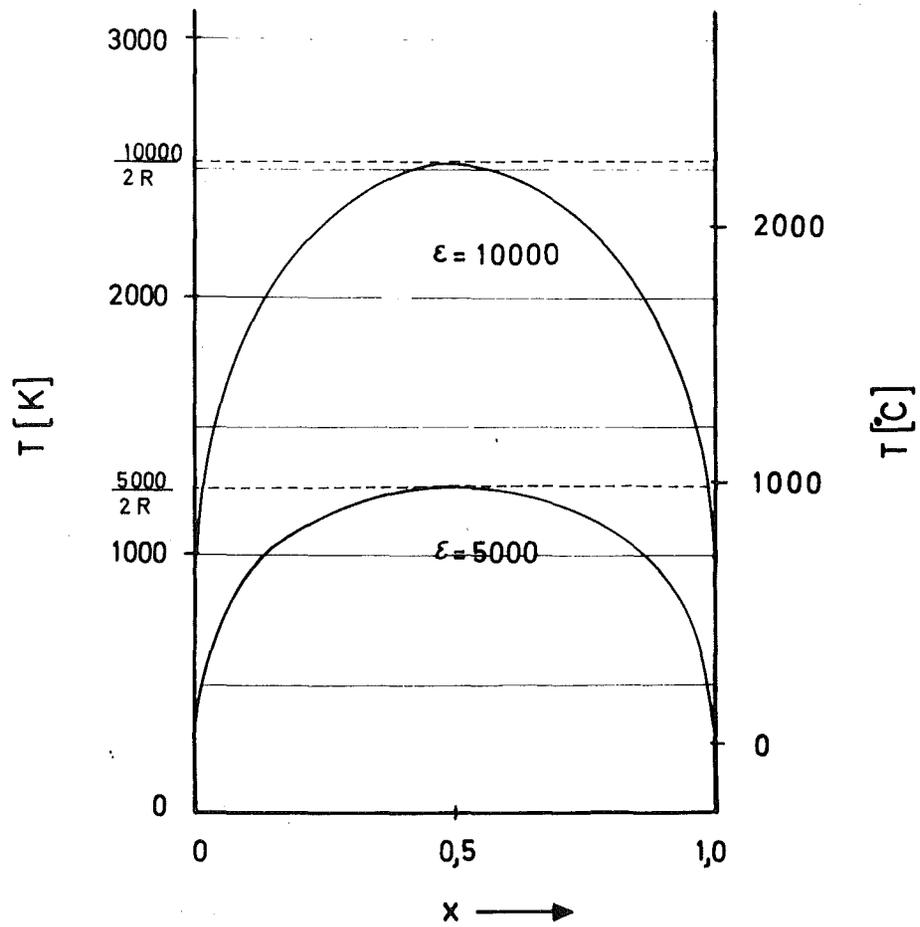


Abb.7: Löslichkeitsgrenzen in binären oder quasibinären Systemen in Abhängigkeit von  $\epsilon$  und  $T$

Tab. 3: Abgeschätzte Werte für  $\epsilon_{U-Me}$

	$\epsilon_{U-Me}^{(liq)}$ (cal/mol)		$\epsilon_{U-Me}^{(sol)}$ (cal/mol)
	+) )	++)	+) )
U-Th	-	3313	10200
Pu	~ 0	2841	3000
Y	17200	14701	-
La	13800	13844	-
Ce	11900	11116	-
Pr	14000	15813	-
Nd	14500	19160	-
Ti	~ 0	81	4300
Zr	~ 0	548	4000
Hf	~ 0	4062	5500
V	< 9000	7564	-
Nb	< 11000	15901	5000
Ta	9300	16039	21200
Cr	~ 0	995	-
Mo	-	13387	-
W	< 14000	29705	-

+) abgeschätzt aus binären Phasendiagrammen

++) abgeschätzt mit Hilfe des Hildebrand Faktors

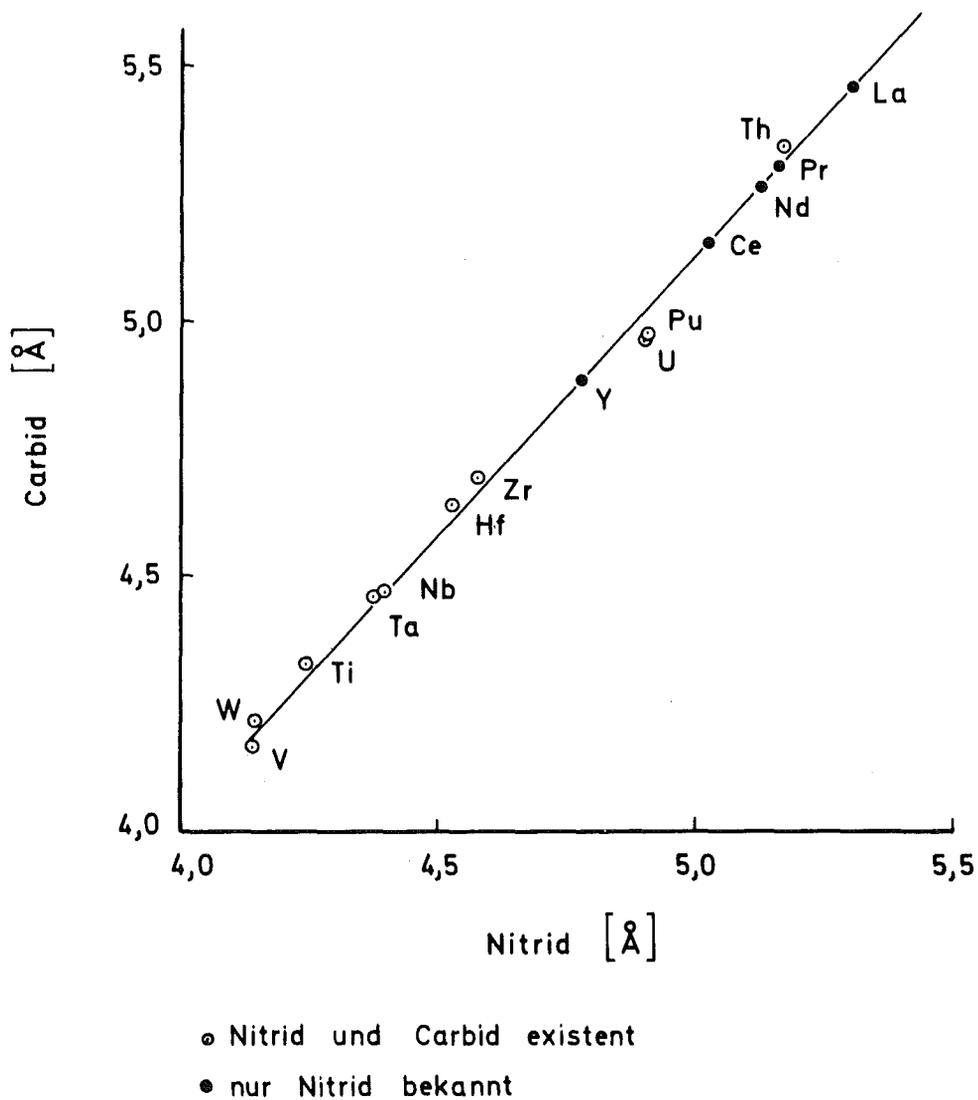


Abb.8: Zur Beziehung zwischen den Gitterparametern von Carbiden und Nitriden der Übergangsmetalle

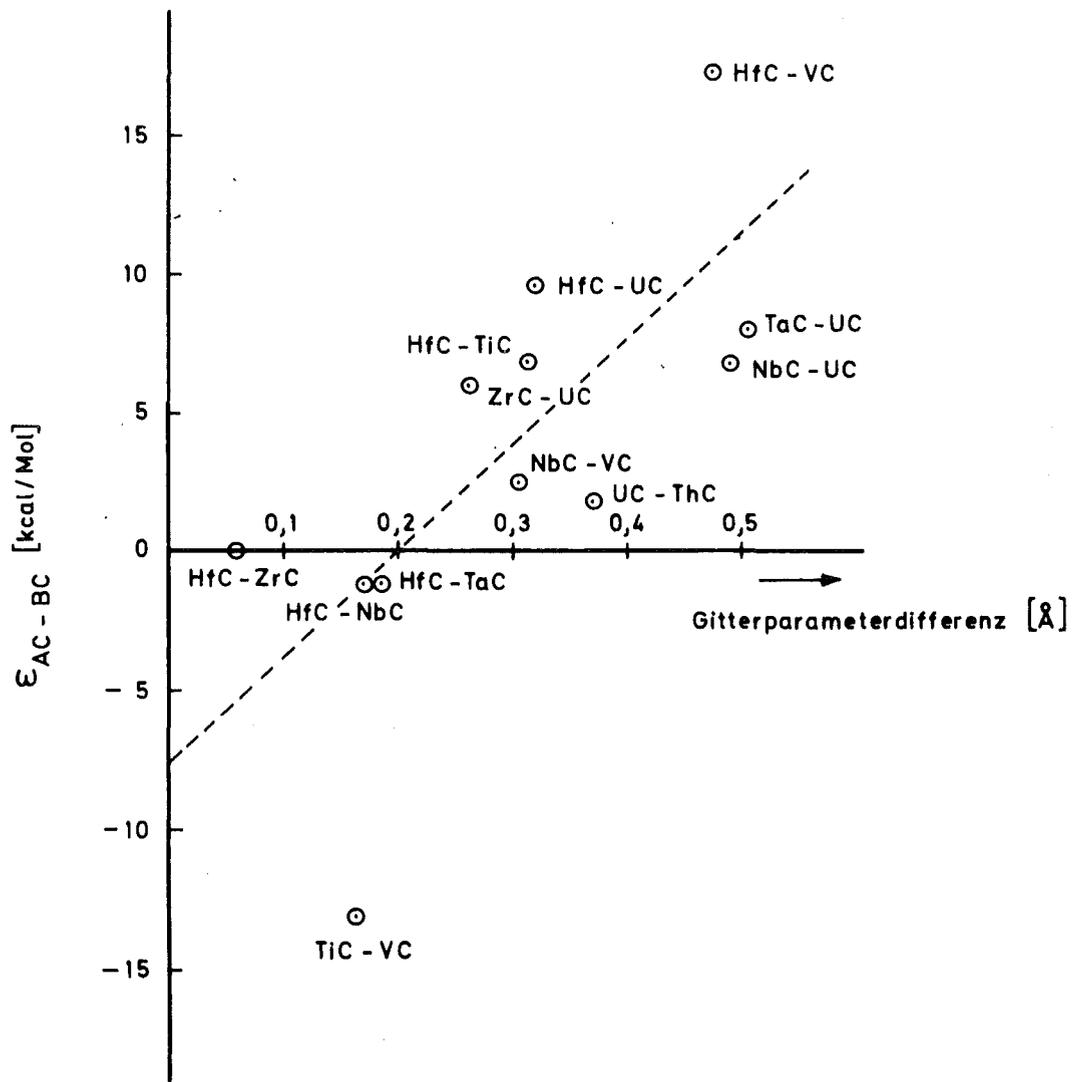


Abb.9: Wechselwirkungsparameter  $\epsilon_{AC-BC}$  für verschiedene Carbidkombinationen in Abhängigkeit von der Gitterparameterdifferenz

Nitridkombinationen, die unter der Annahme einer ähnlichen Abhängigkeit von der Gitterparameterdifferenz wie bei den Carbiden gewonnen wurden, sind in Tab. 4 zusammengestellt.

### 3. Berechnung von Gleichgewichten in ternären Nitridsystemen

#### 3.1 Uran-Actinid-Stickstoff

##### 3.1.1 U-Th-N

UN und ThN sind vollkommen mischbar. Aus den Zersetzungsdrukken der Thoriumnitride ThN [6] und  $\text{Th}_3\text{N}_4$  [16] lassen sich folgende Gleichungen für die freie Bildungsenthalpien ableiten:

$$\Delta G_{\text{Th} \rightarrow \text{ThN}} = -75.98 + 18.50 \cdot 10^{-3} T + 2.19 \cdot 10^{-20} T^6$$

$$\Delta G_{\text{ThN} \rightarrow \text{ThN}_{1.33}} = -12.09 + 5,42 \cdot 10^{-3} T$$

Die Zusammensetzung des Mischkristalls (U,Th)N im Dreiphasengleichgewicht  $\text{U}_2\text{N}_3 + \text{Th}_3\text{N}_4 + (\text{U,Th})\text{N}$  ist gegeben durch folgende Gleichung:

$$(1.33-1) (\Delta G_{\text{UN} \rightarrow \text{UN}_{1.5}} - \overline{\Delta G}_{\text{UN}}^{\text{mix}}) = (1.5-1) (\Delta G_{\text{ThN} \rightarrow \text{ThN}_{1.33}} - \overline{\Delta G}_{\text{ThN}}^{\text{mix}})$$

wobei

$$\overline{\Delta G}_{\text{UN}}^{\text{mix}} = \epsilon_{\text{UN-ThN}} \cdot (1-x)^2 + RT \cdot \ln x$$

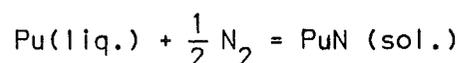
$$\overline{\Delta G}_{\text{ThN}}^{\text{mix}} = \epsilon_{\text{UN-ThN}} \cdot x^2 + RT \cdot \ln (1-x)$$

und x die UN-Konzentration in (U,Th)N ist.

Abb.10 bis 12 zeigen errechnete isotherme Schnitte bei 1000, 1200 und 1500°C für verschiedene Stickstoffdrucke

##### 3.1.2 U-Pu-N

UN und PuN sind vollkommen mischbar. PuN ist das einzige Nitrid im System Plutonium-Stickstoff. Die freie Reaktionsenthalpie für



Tab. 4: Abgeschätzte Werte für  $\epsilon_{UN-MeN}$

Me	Gitterparameter		$\epsilon_{UN-MeN}$ cal/Mol	kritische Entmischungstemperatur von UN-MeN
	Carbide Å	Nitride Å		
U	4.962	4.889	-	-
Th	5.346	5.158	2800	400°C
Pu	4.973	4.906	-6900	< 0
Y	-	4.885	-7400	< 0
La	-	5.305	8400	1800
Ce	-	5.022	-2400	< 0
Pr	-	5.165	3000	500
Nd	-	5.126	1500	100
Ti	4.324	4.242	17000	4000
Zr	4.696	4.576	4400	800
Hf	4.632	4.524	6400	1300
V	4.165	4.139	21100	5000
Nb	4.470	4.392	11500	2600
Ta	4.456	(4.375)	12100	2800
Cr	-	4.149	20600	4900
Mo	4.281	4.160	20200	4800
W	4.215	4.14	21000	5000

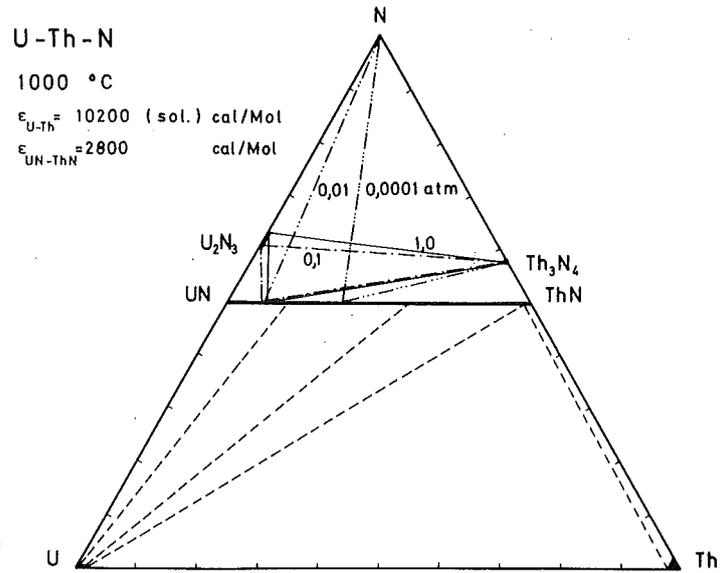


Abb.10: U - Th - N, errechneter Schnitt bei 1000 °C

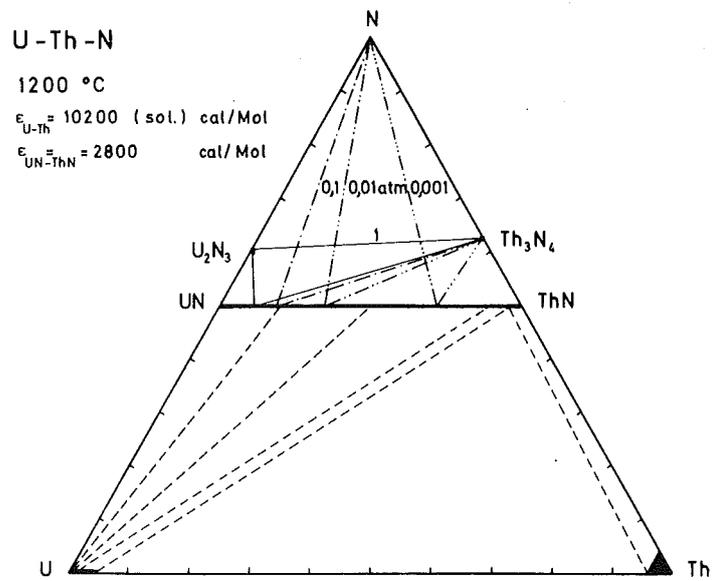


Abb.11: U - Th - N, errechneter Schnitt bei 1200 °C

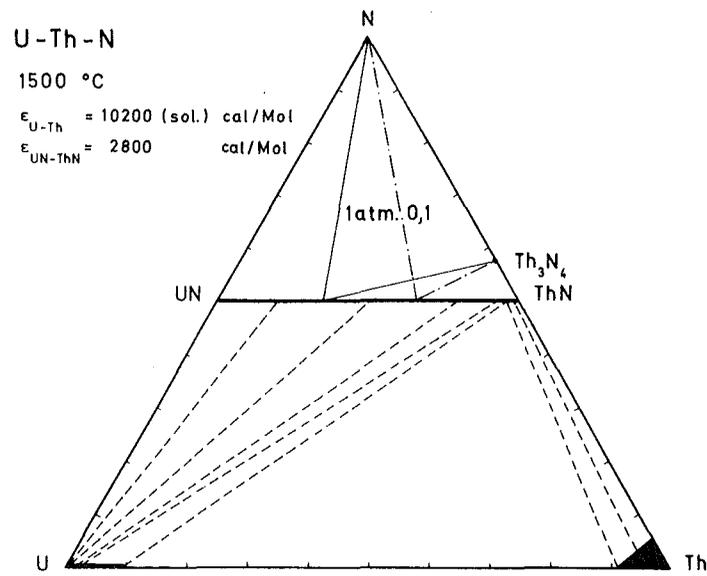


Abb.12: U - Th - N, errechneter Schnitt bei 1500°C

wurde von Tagawa [5] unter Benutzung von Daten von Kent und Leary [17] und Kent [18] errechnet:

$$\Delta G_{\text{Pu} \rightarrow \text{PuN}} = -70\,637 + 21.65 T .$$

Abb.13 und 14 zeigen Schnitte im System bei 1000 und 1500°C für verschiedene Stickstoffdrucke. Eine zumindest in geringen Konzentrationen wahrscheinliche Löslichkeit von Plutonium in  $\text{U}_2\text{N}_3$  wurde hierbei nicht berücksichtigt.

### 3.2 Uran-Seltene Erden-Stickstoff

In den Systemen Uran-Seltene Erden-Stickstoff sind experimentelle Untersuchungen nur auf den Mononitridschnitten bekannt [15]. Die Löslichkeiten von flüssigem Uran in den flüssigen Seltenen Erdmetallen und der umgekehrte Fall sind für eine Temperatur von 1200°C in Tab. 5 angegeben. Diese Werte wurden benützt, um die Wechselwirkungsparameter  $\epsilon_{\text{U-Me}}$  zu berechnen. Der Homogenitätsbereich der Mononitride der Seltenen Erden wurde als klein angenommen. Über eine Existenz weiterer Nitride liegen keine Angaben vor. Die thermodynamischen Daten der Nitride der Seltenen Erden sind nur unvollständig bekannt. Abschätzungen mussten deshalb vorgenommen werden.

#### 3.2.1 U-Y-N

Die freie Bildungsenthalpie für YN wurde aus den Angaben über die Bildungswärme [7] sowie unter Benützung der gleichen Bildungsentropie wie jener von LaN gewonnen (s.Tab.2). UN und YN sind vollkommen mischbar [20]. Abb. 15 und 16 zeigen Schnitte im Dreistoffsystem bei 1200 und 1700°C sowie verschiedene Stickstoffdrucke.

#### 3.2.2 U-La-N

Urannitrid und Lanthannitrid sind bei hohen Temperaturen vollkommen mischbar. Bei Temperaturen um 1700°C wurden Entmischungserscheinungen beobachtet [20]. Die thermodynamischen Daten von LaN [7] wurden für diese Berechnungen zu höheren Temperaturen (>1000 K) extrapoliert. Abb.17 bis 19 zeigen isotherme Schnitte bei 1200, 1700 und 1800°C. In Übereinstimmung

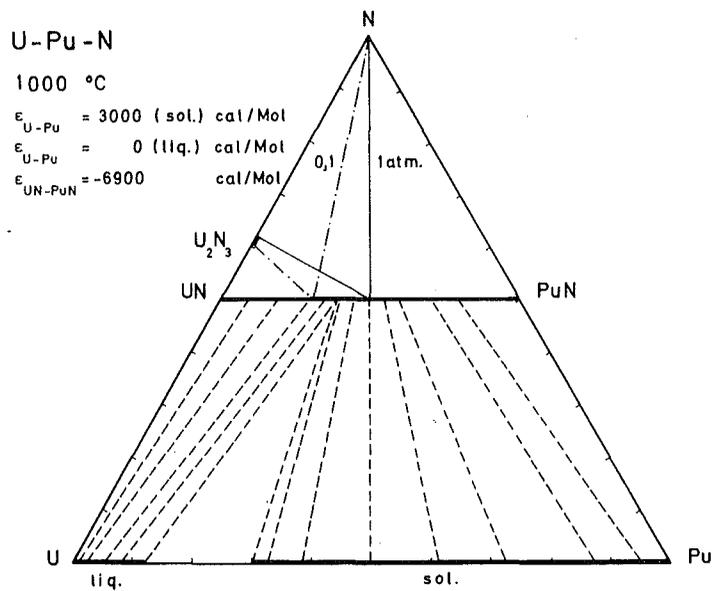


Abb.13 : U - Pu - N, errechneter Schnitt bei 1000°C

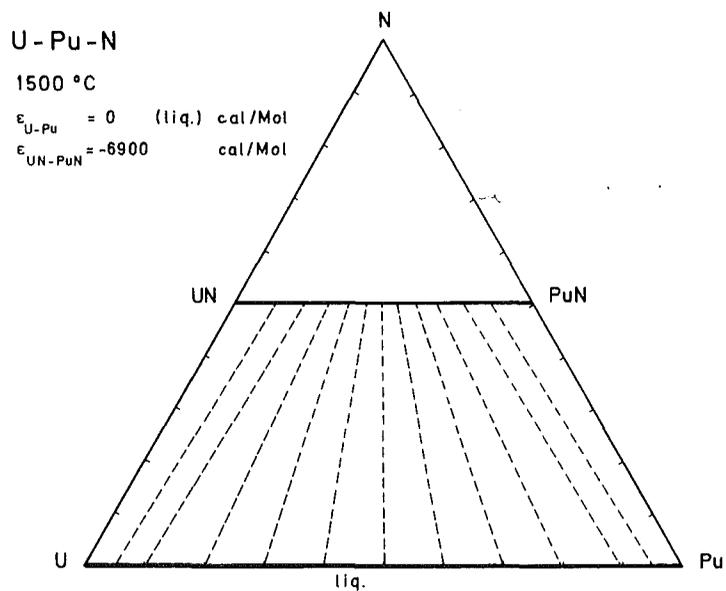


Abb.14: U - Pu - N, errechneter Schnitt bei 1500°C

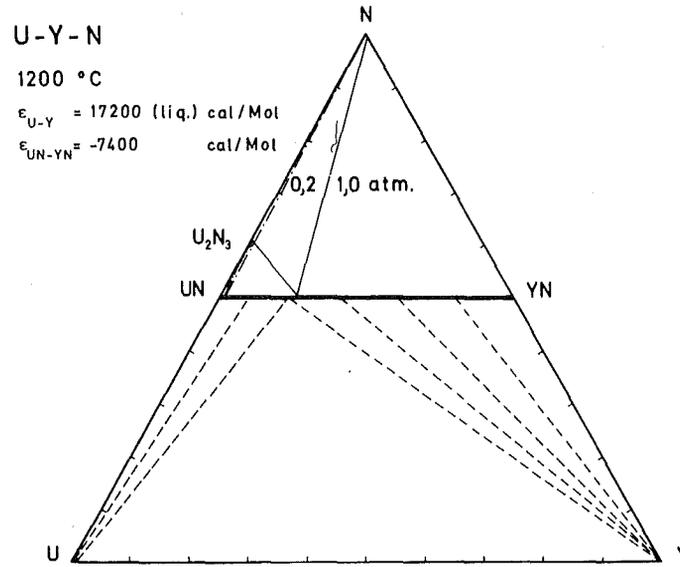


Abb.15: U - Y - N , errechneter Schnitt bei 1200°C

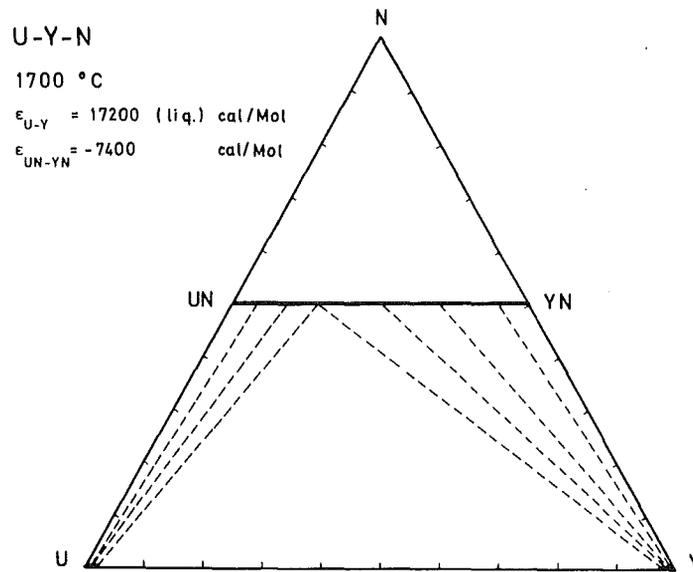


Abb.16: U - Y - N , errechneter Schnitt bei 1700°C



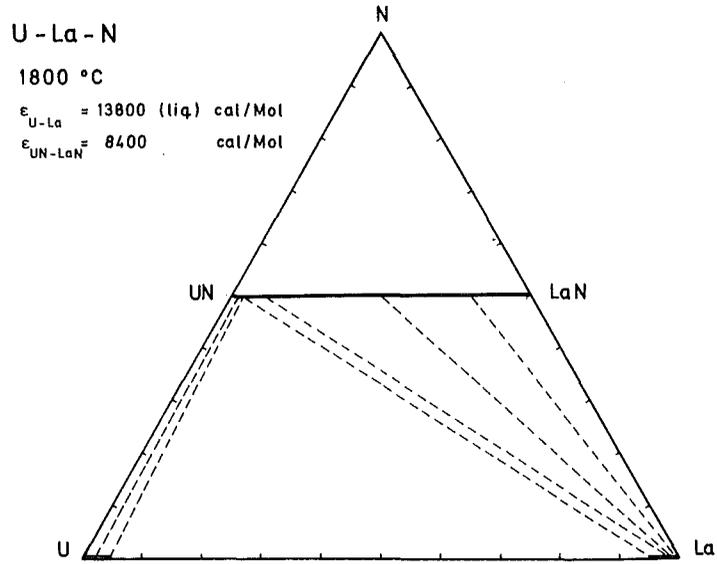


Abb.19 : U - La - N, errechneter Schnitt bei 1800°C

Tab. 5: Wechselseitige Löslichkeit von Uran und den Selteneen Erden bei 1200°C (nach [19])

	Löslichkeit der Selteneen Erden in Uran Atom %	Löslichkeit von Uran in den Selteneen Erden Atom %
Y	0.29	-
La	1.40	0.56
Ce	2.07	1.93
Pr	0.52	1.25
Nd	0.28	1.10

mit dem Experiment wurde bei 1700°C Entmischung errechnet.

### 3.2.3 U-Ce-N

UN und CeN sind vollkommen mischbar [21]. Die freie Bildungsenthalpie von CeN wurde gemäss der Gleichung

$$\Delta G^f = -78\,000 + 25.0 T \quad (198 - 1000 \text{ K})$$

auf hohe Temperaturen extrapoliert. Abb.20 und 21 zeigen isotherme Schnitte bei 1200 und 1700°C.

### 3.2.4 U-Pr-N, U-Nd-N

Die Mononitride beider Systeme sind vollkommen mischbar [20, 21]. Da keine Werte für die freien Bildungsenthalpien von NdN und PrN vorliegen, wurden die freien Bildungsenthalpien nach der Methode von

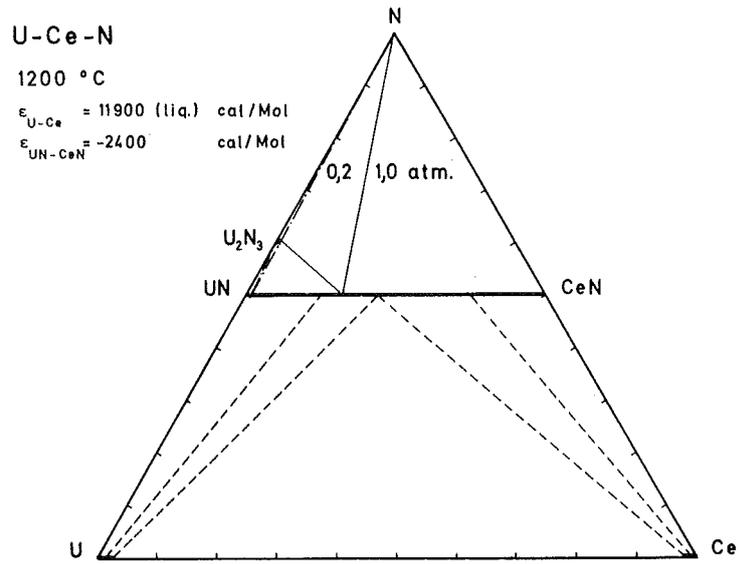


Abb. 20: U - Ce - N, errechneter Schnitt bei 1200°C

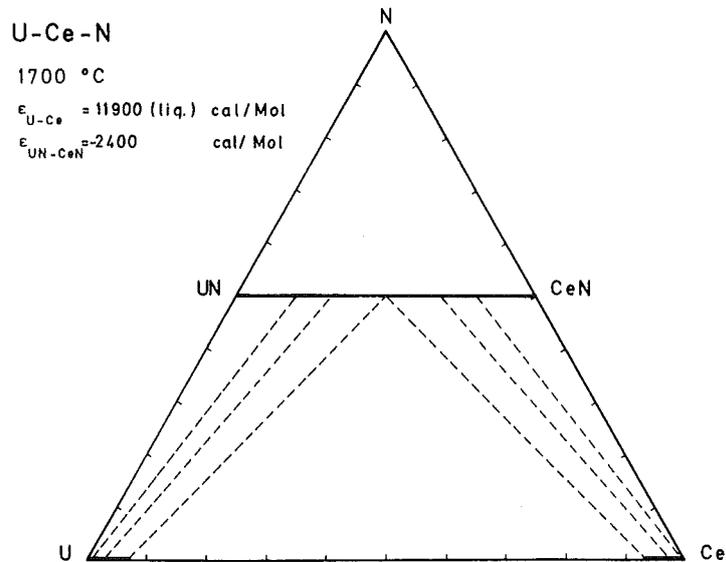


Abb. 21: U - Ce - N, errechneter Schnitt bei 1700°C

Anderson und Parlee [8] aus den Werten der Oxide  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  abgeschätzt (s.Tab. 2). Abb.22 bis 25 zeigen Schnitte bei 1200 und 1700°C in den Systemen U-Pr-N und U-Nd-N.

### 3.3 Uran-IVA-Metalle-Stickstoff

Die Metalle der IVA-Elemente zeigen ein ausgeprägtes Lösungsvermögen für Uran. Die Wechselwirkungsparameter  $\epsilon_{\text{U-Me}}(\text{liq.})$  ergeben sich als negative Werte. Die Nitride der IVA-Metalle besitzen weite Homogenitätsbereiche (vgl. z.B. [22]).

#### 3.3.1 U-Ti-N

TiN ist nur in geringen Konzentrationen in UN löslich (1700°C etwa 1 Mol % TiN, 2000°C etwa 3 Mol % TiN und 2400°C etwa 4 Mol % TiN). Im umgekehrten Fall konnte experimentell keine Löslichkeit festgestellt werden [23]. Abb.26 und 27 zeigen Schnitte bei 1000 und 2000°C. Die Fusspunkte der Dreiphasenfelder, welche  $\alpha\text{-Ti(N)}$  und  $\beta\text{-Ti(N)}$  enthalten, wurden hierbei nicht errechnet, sondern gemäss dem allgemeinen Verlauf der Konoden eingezeichnet.

#### 3.3.2 U-Zr-N

UN und ZrN sind vollkommen mischbar [23]. Ausgehend vom Stickstoff-Zerstellungsdruck von  $\text{ZrN}_{1-x}$  [22] wurde versucht, die Gleichgewichtszusammensetzungen der Mischphase  $(\text{U,Zr})\text{N}_{1-y}$  im Homogenitätsbereich für verschiedene Stickstoffdrucke ebenfalls unter der Annahme regulärer Lösung, zu bestimmen bzw. abzuschätzen. Die Isobaren des Stickstoffdruckes sind in den ternären Schnitten der Abb.28 und 29 angegeben.

#### 3.3.3 U-Hf-N

UN und HfN sind vollkommen mischbar [23]. Für HfN liegen keine thermodynamischen Daten vor. Die für die Berechnungen benutzten Werte wurden nach der von Anderson und Parlee [8] angegebenen Methode abgeschätzt (vgl. Tab. 2). Abb. 30 und 31 zeigen errechnete isotherme Schnitte bei 1200 und 1500°C. Bei 1200°C tritt hiernach im quasibinären System UN-HfN eine Mischungslücke auf.

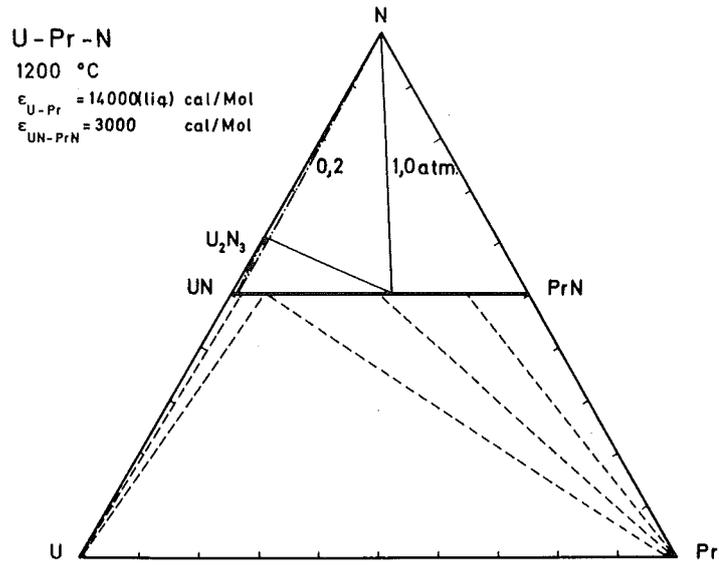


Abb.22: U - Pr - N , errechneter Schnitt bei 1200°C

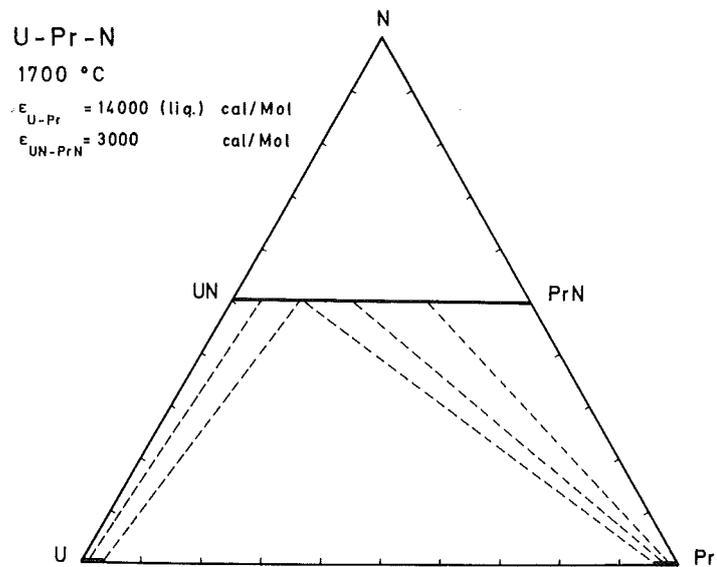


Abb.23: U - Pr - N , errechneter Schnitt bei 1700°C

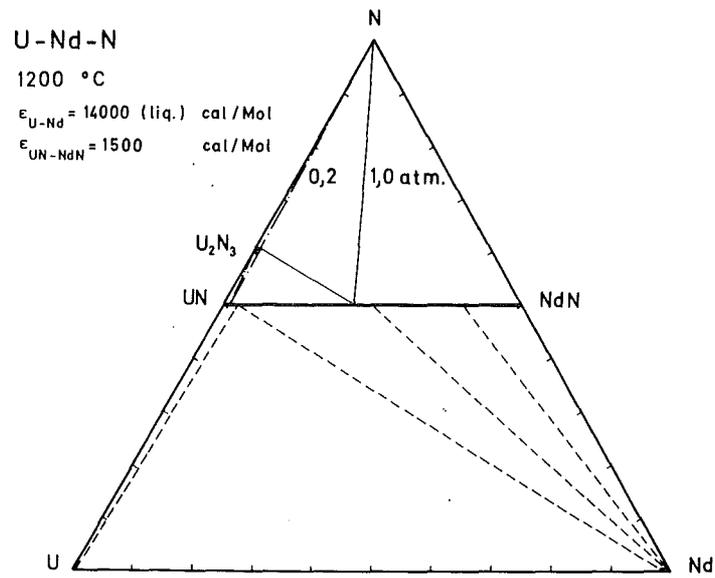


Abb. 24: U - Nd - N, errechneter Schnitt bei 1200°C

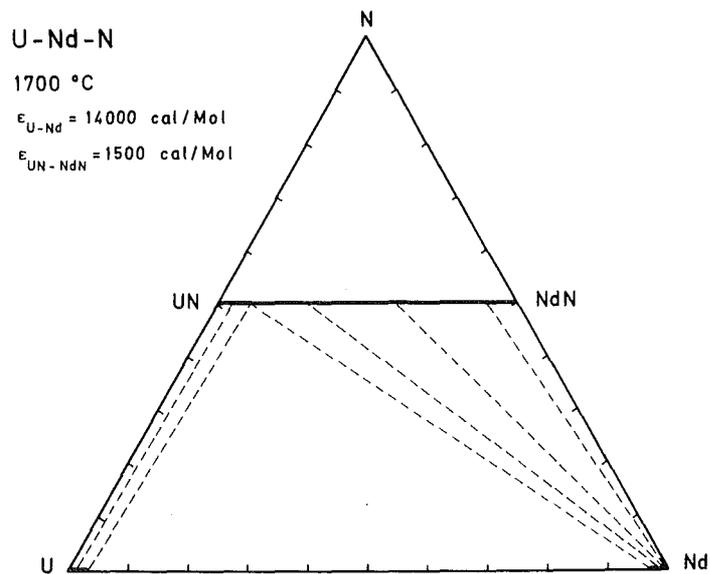


Abb. 25: U - Nd - N, errechneter Schnitt bei 1700°C

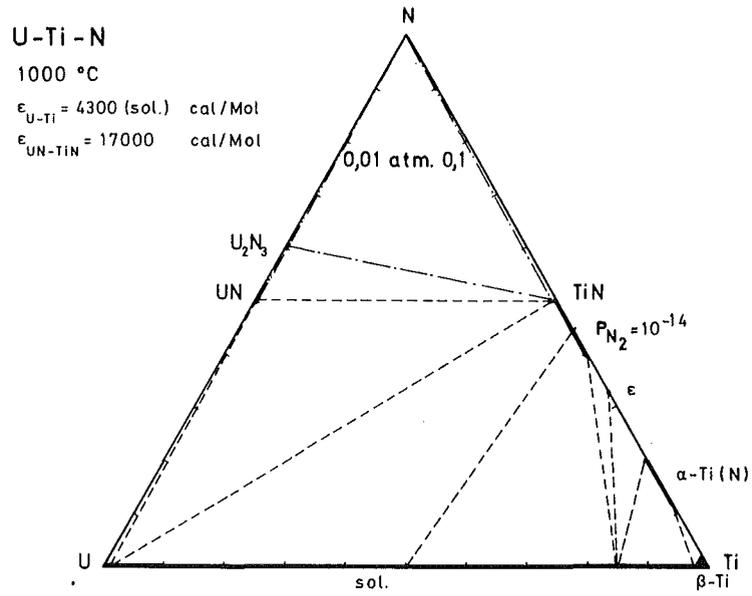


Abb.26: U - Ti - N , errechneter Schnitt bei 1000°C

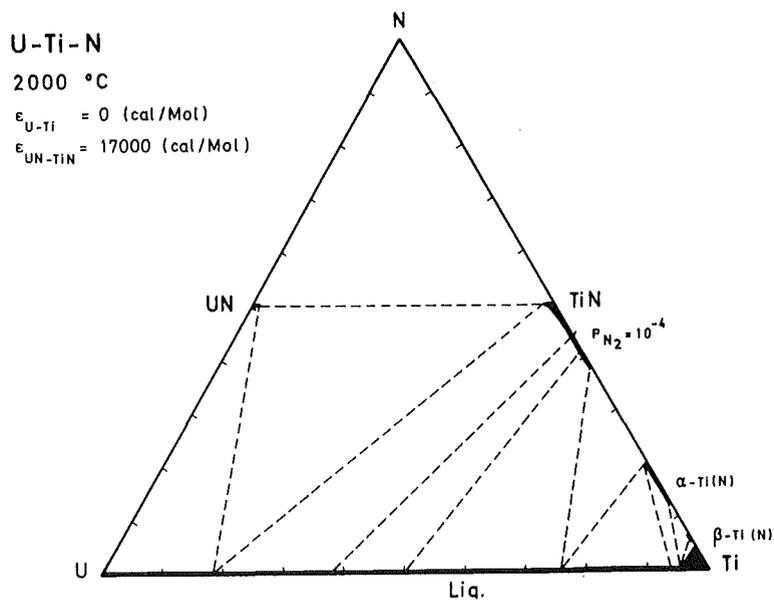


Abb.27: U - Ti - N , errechneter Schnitt bei 2000°C



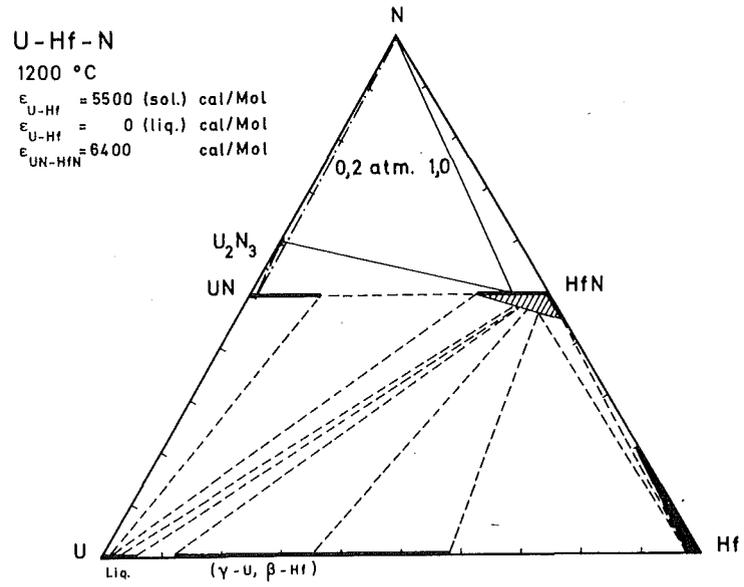


Abb.30 : U - Hf - N , errechneter Schnitt bei 1200°C

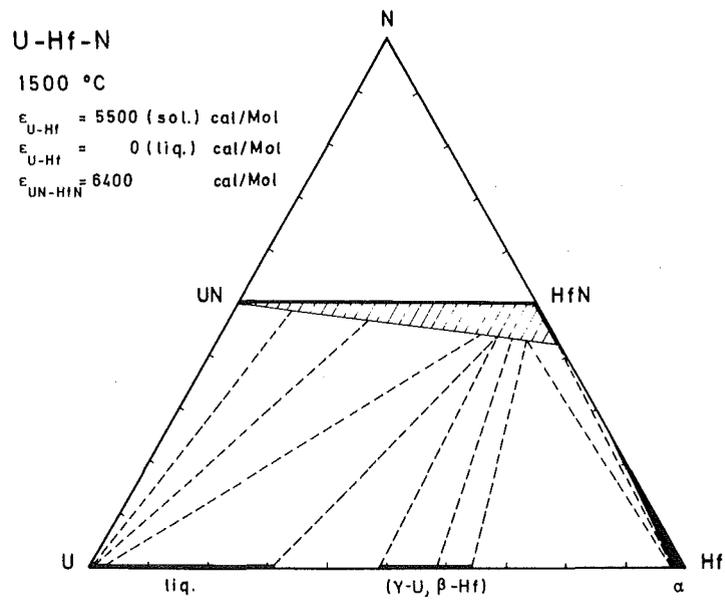


Abb.31 : U - Hf - N , errechneter Schnitt bei 1500°C

### 3.4 Uran-VA-Metall-Stickstoff

Ein charakteristisches Merkmal dieser Systeme ist das Auftreten von Komplexnitriden der Zusammensetzung  $UMeN_2$  ( $Me = V, Nb, Ta$ ) [15]. Die binären Nitridsysteme der VA-Metalle sind nur unvollständig bekannt. In die nachfolgenden Betrachtungen werden deshalb nur die kubischen Mononitride und die hexagonalen Subnitride einbezogen.

#### 3.4.1 U-V-N

Experimentelle Untersuchungen in diesem System führten zu einer Phasenaufteilung gemäss dem wiedergegebenen Schnitt bei  $1700^\circ\text{C}$  [24]. Die Phase  $UVN_2$  kristallisiert orthorhombisch ( $a = 5.46 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.18 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.67 \text{ \AA}$ ) [15]. Bei  $2000^\circ\text{C}$  war das Komplexnitrid in die binären Nitride zerfallen. Die Randlöslichkeiten von VN in UN und umgekehrt sind sehr gering. Abb.32 und 33 zeigen Schnitte bei  $1700$  und  $2000^\circ\text{C}$ .

#### 3.4.2 U-Nb-N

Die orthorhombische ternäre Phase  $UNbN_2$  ( $a = 5.67 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.27 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.96 \text{ \AA}$ ) ist bis etwa  $2000^\circ\text{C}$  stabil. Bei höheren Temperaturen werden ausgedehnte Mischphasen  $(U, Nb)N$  beobachtet. Eine vollkommene Mischbarkeit der Nitride konnte nicht festgestellt werden [15]. Abb.34 und 35 zeigen isotherme Schnitte bei  $1000$  und  $2000^\circ\text{C}$ .

#### 3.4.3 U-Ta-N

TaN besitzt hexagonale Struktur. Bei hohen Temperaturen und Stickstoffdrücken kann jedoch auch das kubische  $TaN_{1-x}$  hergestellt werden. Durch Lösung von TaN in UN konnte bei  $2000^\circ\text{C}$  und  $300 \text{ Torr } N_2$  ein Mischkristall bis etwa  $U_{0.9}Ta_{0.1}N$  stabilisiert werden. Das orthorhombische Komplexnitrid  $UTaN_2$  ( $a = 5.65 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.25 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.94 \text{ \AA}$ ) ist auch bei  $2000^\circ\text{C}$  und  $300 \text{ Torr } N_2$  noch stabil [15]. Abb.36 zeigt einen Schnitt bei  $2000^\circ\text{C}$ .

### 3.5 Uran-VI A-Metall-Stickstoff

Die VI A-Metalle Molybdän und Wolfram bilden sehr instabile Nitride, was zur Folge hat, dass beide Urannitride mit den Metallen im Gleichgewicht stehen. Löslichkeiten werden nicht beobachtet.

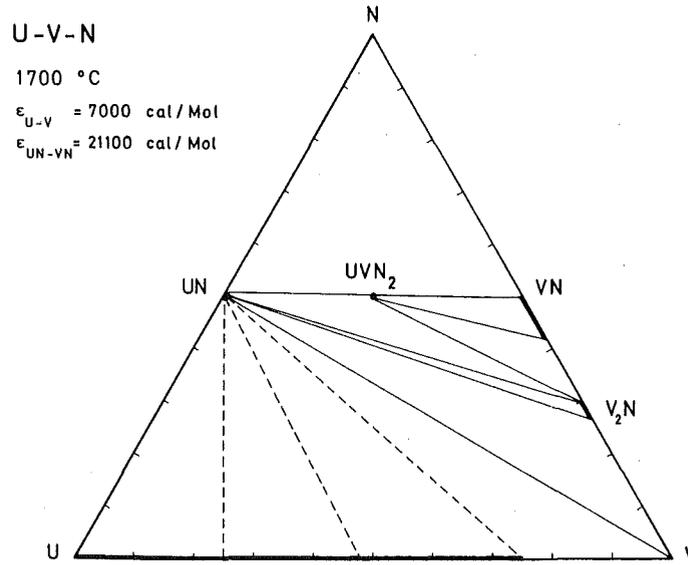


Abb.32 : U - V - N , errechneter Schnitt bei 1700°C

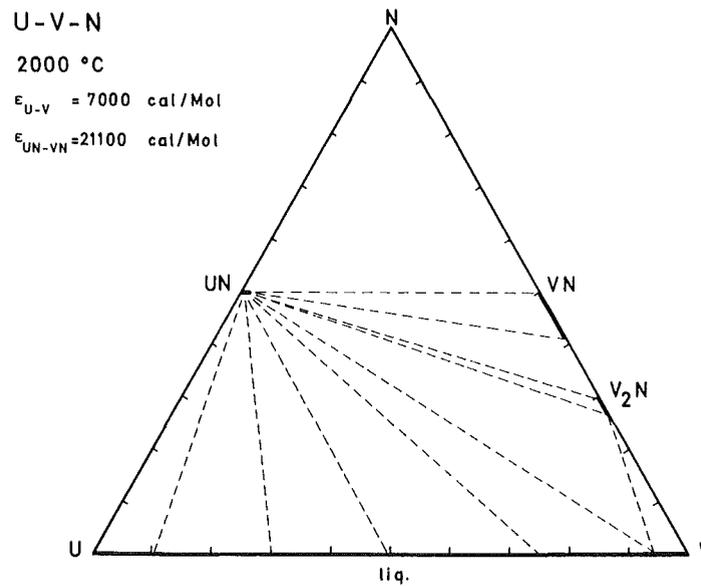


Abb.33 : U - V - N , errechneter Schnitt bei 2000°C

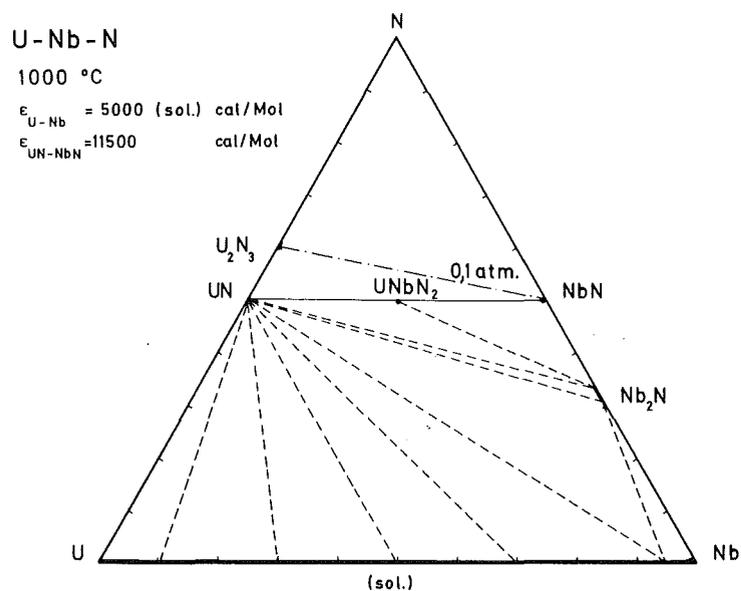


Abb.34 : U - Nb - N, errechneter Schnitt bei 1000°C

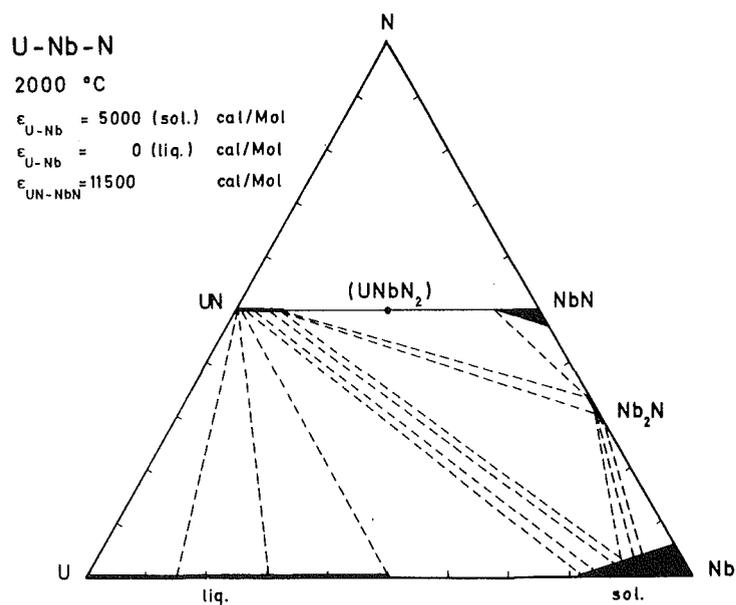


Abb.35 : U - Nb - N, errechneter Schnitt bei 2000°C

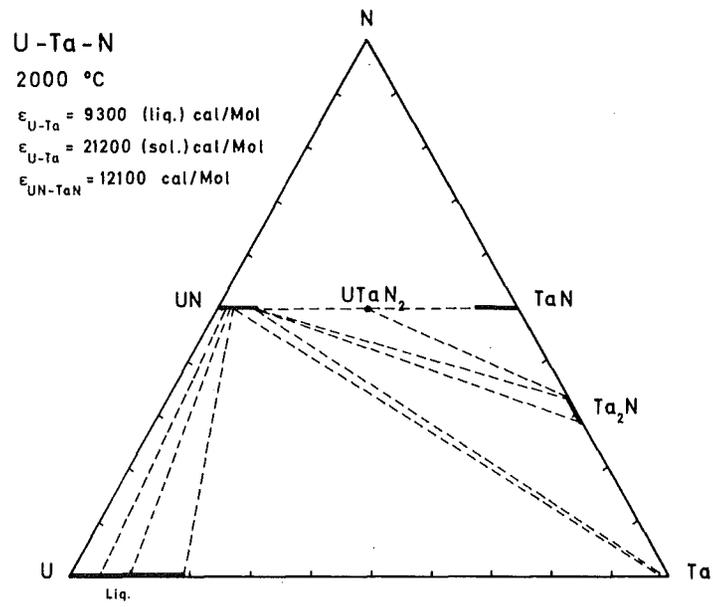


Abb. 36: U - Ta - N, errechneter Schnitt bei 2000°C

### 3.5.1 U-Cr-N

Es tritt ein ternäres Komplexnitrid  $U_2CrN_3$  (bzw.  $U_2CrN_{2+x}$ ) auf [15,25] ( $a = 3.74 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.31 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.37 \text{ \AA}$ ). Die freie Bildungsenthalpie von CrN wurde errechnet aus den Stickstoffgleichgewichtsdrücken [26]. Abb.37 zeigt einen ternären Schnitt bei  $1200^\circ\text{C}$ . Dieses System hat Bedeutung für Betrachtungen zur Verträglichkeit von Nitridbrennstoff mit Stahl. Höheres Urannitrid reagiert mit Chrom unter Bildung eines Komplexnitrids.

### 3.5.2 U-Mo-N, U-W-N

Infolge der instabilen binären Nitride von Molybdän und Wolfram stehen die Urannitride mit den Metallen im Gleichgewicht. Abb.38 und 39 zeigen isotherme Schnitte bei  $1200^\circ\text{C}$  im System U-Mo-N bzw. U-W-N. Die Soliduslinie im System UN-Mo wurde experimentell zu etwa  $2400^\circ\text{C}$  bestimmt ( $P_{N_2} = 0.85 \text{ atm}$ ) [27].

## 4. Diskussion

Durch Abschätzung von Wechselwirkungsparametern für binäre Metallsysteme und pseudo-binäre Nitridsysteme, wurden isotherme Schnitte in Systemen von Uran und Stickstoff mit anderen Übergangsmetallen errechnet. Die erhaltenen isothermen Schnitte, denen meist experimentelle Befunde an Teilsystemen zugrunde liegen, sind als Vorschläge einer Phasenfeldaufteilung zu betrachten. Die Annahme eines vom U/Me-Verhältnisses unabhängigen  $\epsilon$ , ist eine Vereinfachung, die bei den ternären Schnitten zwangsläufig zu symmetrischen Mischungslücken führt, was mit dem Experiment meist nicht in Einklang steht. Die in der Berechnung erhaltenen kritischen Entmischungstemperaturen und die Randlöslichkeiten sind in Tab.6 mit den experimentellen Ergebnissen bestimmter Systeme aufgeführt. Es besteht teilweise eine gute Übereinstimmung zwischen errechneten und beobachteten Werten. Im Falle, wo niedere kritische Entmischungstemperaturen errechnet wurden (UN-ThN, -PuN, -YN, -CeN, -PrN, -NdN), wurde vollständige Mischbarkeit beobachtet. Diese Mischkristallbildung reicht wahrscheinlich zu weit tieferen Temperaturen als bisher experimentell bestätigt. Es ist jedoch schwierig, dies experimentell nachzuprüfen, da die Reaktionsgeschwindigkeiten bei diesen tiefen Temperaturen für einen sichtbaren Zerfall nicht ausreichen. Mittlere kritische Entmischungstemperaturen werden für UN-ZrN und UN-HfN errechnet. Für Nitridkombinationen

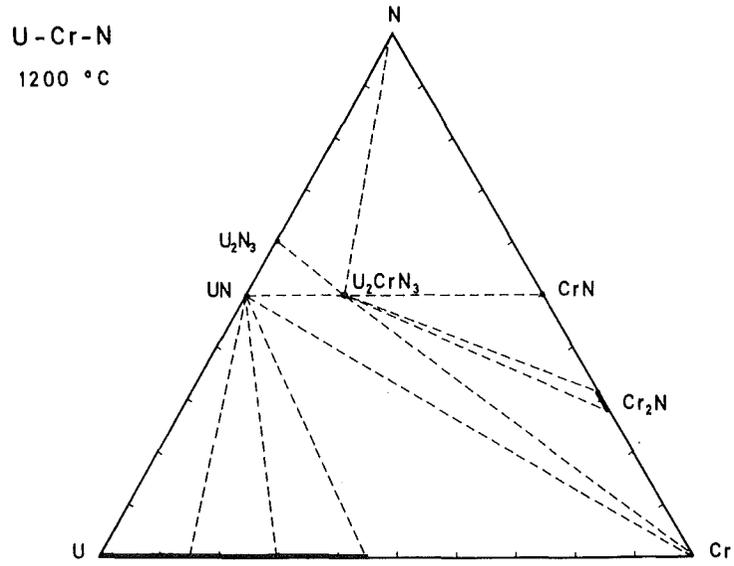


Abb.37: U - Cr - N , errechneter Schnitt bei 1200°C

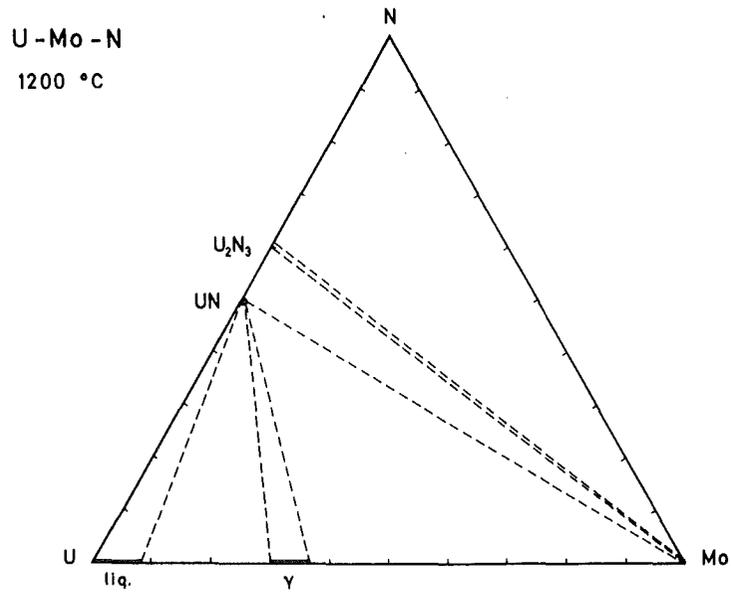


Abb.38: U - Mo - N , errechneter Schnitt bei 1200°C

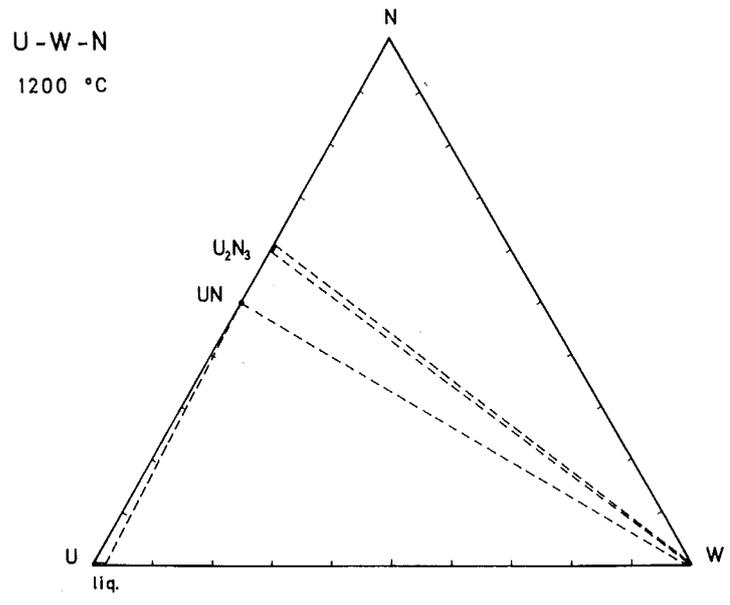


Abb. 39 : U - W - N , errechneter Schnitt bei 1200°C

Tab.: 6 Vergleich der errechneten mit den experimentell ermittelten Löslichkeiten in den quasibinären Nitridsystemen

	berechnet		experimentell	
	kritische Temp. °C	Löslichkeit in UN		
UN-ThN	400	vollst. löslich	vollst. Mischbarkeit bei 1000°C	[3]
PuN	<0	vollst. löslich	vollst. Mischbarkeit bei 900°C	[28]
YN	<0	vollst. löslich	vollst. Mischbarkeit bei 1800°C	[20]
LaN	1800	vollst. löslich >1800°C	kritische Temperatur ~1700°C	[20]
CeN	<0	vollst. löslich	vollst. Mischbarkeit bei 1800°C	[21]
PrN	500	vollst. löslich	vollst. Mischbarkeit bei 1900°C	[20]
NdN	100	vollst. löslich	vollst. Mischbarkeit bei 1900°C	[21]
TiN	4000 →	1700°C 1,5% 2000 " 3,0% 2400 " 5,0%	1700°C 1% ) 2000 " 3% ) TiN in UN 2400 " 4% )	[23]
ZrN	800	vollst. löslich >800°C	vollst. Mischbarkeit bei 2000°C	[23]
HfN	1300	vollst. löslich 1300 "	vollst. Mischbarkeit bei 2000°C	[23]
VN	5000 →	1800°C 1%	1800°C ~ 1% VN in UN	[15]
NbN	2600 →	2000 " 14%	2000 " ~50% NbN in UN	[15]
TaN	2800 →	2000 " 12%	2000 " ~10% TaN in UN	[15]

mit hohen kritischen Entmischungstemperaturen (UN-LaN,-TiN,-VN), werden Mischungslücken mit teilweise nur geringen Randlöslichkeiten beobachtet. Entsprechend den Stabilitätsunterschieden der Nitride in den einzelnen Nitridsystemen lassen sich folgende allgemeine Beobachtungen machen:

Die Nitride der Actinide und der Lanthanide besitzen ähnliche Stabilität. Dementsprechend stehen uranreichere (höhere Stabilität des Urannitrids) oder uranärmere (höhere Stabilität des anderen Nitrids) Mischkristalle mit den beiden Metallen im Gleichgewicht. Die Nitride der IVA-Metalle sind stabiler als UN und stehen deshalb mit Uran im Gleichgewicht. Der umgekehrte Fall gilt für die Nitride der VA- und VIA-Metalle. Hier steht deshalb Urannitrid im Gleichgewicht mit entsprechenden Metallen.

Die beschriebenen Gleichgewichte in den ternären Nitridsystemen können als Richtwert für das Reaktionsverhalten in Systemen von Urannitrid und Übergangsmetallen und als Grundlage für weitere experimentelle Untersuchungen betrachtet werden.

#### Literatur

- [1] H.Holleck, H.Kleykamp, J.Nucl.Mat.32, 1 (1969)
- [2] E.Rudy, Z.Metallkde. 54, 112 (1963), 54, 213 (1963)
- [3] J.T.Venard, J.E.Spruiell, J.Nucl.Mat. 27, 257 (1968)
- [4] J.Bugl, A.A.Bauer, BMI-1692 (1964), Metall.Soc. of AIME, Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology 215 (1964)
- [5] H.Tagawa, Nihon Genshiryoku Gakkaishi 12, 658 (1970)
- [6] W.M.Olson, R.N.R.Mulford, J.Phys.Chem. 69, 1223 (1965)
- [7] O.Kubaschewski, E.Evans, C.B.Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 4ed. Pergamon Press (1967)
- [8] R.N.Anderson, N.A.D.Parlee, High Temp.Sci.2, 289 (1970)
- [9] C.E.Wicks, F.E.Block, Thermodynamic Properties of <sup>65</sup> Elements, their Oxides, Halides, Carbides and Nitrides, Bulletin 605, Bureau of Mines, 1963
- [10] E.Rudy, H.Nowotny, F.Benesovsky, R.Kieffer, A.Neckel, Monatsh. Chem.91, 176 (1960)
- [11] F.Benesovsky, E.Rudy, Planseeber. Pulvermet. 9, 65 (1961)
- [12] J.H.Hildebrand, R.L.Scott, The Solubility of Nonelectrolytes, 3rd ed., Reinhold Publishing Corp. (1950)

- [13] E.Teatum K.A.Gschneidner Jr., J.T.Waber, LA-2345 (1960)
- [14] J.T.Waber, K.A.Gschneidner Jr. Plutonium 1960, pp 109-133, Cleaver-Hume Press LTD, London (1961)
- [15] H.Holleck, KFK-1011 (1969)
- [16] S.Aronson, A.B.Auskern, J.Phys.Chem.70, 3937 (1966)
- [17] R.A.Kent, High Temp.Sci.1, 169 (1969)
- [18] R.A.Kent, J.A.Leary, ibid.1, 176 (1969)
- [19] K.A.Gschneidner Jr., Rare earth alloys, p.329, D.Van Nostrand Comp. Princeton (1961)
- [20] H.Holleck, E.Smailos, F.Thümmier, J.Nucl.Mat.32, 281 (1969)
- [21] H.Holleck, E.Smailos, F.Thümmier, J.Nucl.Mat.28, 105 (1968)
- [22] E.K.Storms, LA-2942 (1964)
- [23] H.Holleck, E.Smailos, F.Thümmier, Monatsh.Chem.99, 985 (1968)
- [24] K.E.Spear, J.M.Leitnaker, High Temp.Sci 3, 29 (1971)
- [25] R.Benz, W.H.Zachariasen, J.Nucl.Mat.37, 109 (1970)
- [26] T.Mills, J.Less Comm.Metals 22, 373 (1970)
- [27] C.Politis, F.Thümmier, H.Wedemeyer, J.Nucl.Mat.38, 132 (1971)
- [28] F.Anselin, J.Nucl.Mat.10, 301 (1963)