

Untersuchungen im System Thorium—Zirkonium—Kohlenstoff

Von

E. Rudy und F. Benesovsky

Aus dem Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 28. August 1962)

Mittels druckgesinterter, vakuumgekühlter und lichtbogen-geschmolzener Legierungen wurde der Dreistoff: Thorium—Zirkonium—Kohlenstoff röntgenographisch und metallographisch untersucht und eine Phasenfeldaufteilung bei 1100° bzw. 1550° vorgenommen.

ThC₂ und ThC bilden mit ZrC quasibinäre Schmitte. Ein merklicher Metallaustausch in den Carbidphasen besteht nicht (< 2 Mol% ZrC in ThC). Bei 1100° bestehen ferner noch die Gleichgewichte ZrC_{1-x}—Th und ZrC_{1-x}—(Th, Zr)-Mk.

Die Carbide des Urans und Thoriums haben in letzter Zeit erhebliche Bedeutung als Brennstoffe in Hochtemperatur-Leistungsreaktoren gewonnen. Diese Carbide oder deren Mischkristalle können dabei in Form graphit-überzogener kugeligter Teilchen eingesetzt werden¹. Eine Verbesserung des Spaltprodukt-Rückhaltevermögens der Graphitschicht bei derartigen Teilchen könnte durch Zwischenschichten von Carbiden oder Siliciden hochschmelzender Metalle bzw. SiC ermöglicht werden, vorausgesetzt, daß diese — abgesehen von den kernphysikalischen Forderungen — den Stabilitätsansprüchen bei den hohen Betriebstemperaturen genügen. Kenntnisse über die Phasenumsetzungen in den für derartige Zwecke in Frage kommenden Systemen sind Vorbedingung für die Lösung solcher Probleme. In Weiterverfolgung dieser Arbeitsrichtung wurde der Dreistoff Thorium—Zirkonium—Kohlenstoff untersucht und die bei verschiedenen Temperaturen auftretenden Phasengleichgewichte bestimmt.

Im System Zirkonium—Kohlenstoff² besteht das bei rd. 3500° unzersetzt schmelzende kubische Monocarbide (B-1-Typ), welches bei 1550°

¹ F. Benesovsky und E. Rudy, Metall **16**, 957 (1962).

² Vgl. R. Kieffer und F. Benesovsky, Hartstoffe, Springer-Verlag, Wien 1962.

einen Bereich von 35 bis 49 At. % C hat³. Die Löslichkeit von Kohlenstoff im Zirkonium ist gering.

Im System Thorium—Kohlenstoff^{2,4} existieren ein kubisch flächenzentriertes Monocarbide (B-1-Typ) sowie ein monoklines Dicarbid, dessen Struktur eng verwandt mit der des Urancarbid mit CaC_2 -Typ ist. Nach *W. B. Wilson*⁵ wandelt sich dieses Carbide bei 1820° C in eine kubische Modifikation (CaF_2 -Typ) um, doch erscheint dieser Befund auf Grund neuerer thermoanalytischer Messungen noch nicht als völlig gesichert⁶. Auf Grund neuer Untersuchungen⁷ besteht zwischen Th und ThC sowie ThC und ThC_2 kein lückenloser Übergang, wie er in älteren Arbeiten angegeben wurde.

Im System Thorium—Zirkonium⁸ sind die kubisch raumzentrierten Hochtemperaturformen vollständig mischbar, während α -Th und α -Zr nur sehr beschränkt löslich sind.

Der gesamte Dreistoff Thorium—Zirkonium—Kohlenstoff wurde noch nicht untersucht; es liegen nur Angaben über das Teilsystem ThC—ZrC vor, wonach ThC etwa 6 Mol% ZrC aufnimmt, während umgekehrt keine Löslichkeit besteht⁹.

Probenherstellung

Als Ausgangsmaterial dienen Thorimpulver (U. K. A. E. A. Winfrith, 0,026%, 0,12% C, 0,047% Fe, 0,26% Si, $a = 5,0850 \text{ \AA}$), Zirkoniumhydridpulver (Metals Hydride Corp., Beverly; Hauptverunreinigung etwa 0,4% O) sowie Ruß reinst (Degussa, Frankfurt a. Main).

Die entsprechenden Pulvermischungen wurden heißgepreßt, die Preßlinge von der anhaftenden Graphithaut durch Abschleifen befreit und im Hochvakuum homogenisiert. Legierungen aus dem Gebiet Th—Zr—ZrC—ThC wurden 40 Stdn. bei 1100°, jene aus dem Gebiet ThC—ZrC—C 40 Stdn. bei 1550° C geglüht. Ein Teil der Legierungen wurde auch im Lichtbogen niedergeschmolzen und abgeschreckt.

Die röntgenographische Untersuchung der insgesamt 60 Legierungen erfolgte durch Pulveraufnahmen mit CuK_α -Strahlung. Thoriumreiche Legierungen, insbesondere solche mit hohem Kohlenstoffgehalt, mußten wegen ihrer Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit in *Mark*-Röhrchen

³ *F. Benesovsky* und *E. Rudy*, *Planseeber. Pulvermetallurgie* **8**, 66 (1960).

⁴ *F. Benesovsky* und *E. Rudy*, *Mh. Chem.* **92**, 1176 (1961); 4. *Plansee-Seminar*, Reutte/Tirol 1961, S. 357.

⁵ *W. B. Wilson*, *J. Amer. Ceram. Soc.* **43**, 77 (1960).

⁶ Nach *S. Langer* (Persönl. Mitt. 1961) liegen aus den Abkühlungskurven Hinweise dafür vor, daß eine Umwandlung bei 1600° erfolgt.

⁷ *F. A. Rough* und *W. Chubb*, *Battelle Mem. Inst.* 1441 (1960), S. 41.

⁸ *O. N. Carlson*, *AECD* 3206 (1950), vgl. *M. A. Saller* und *F. A. Rough*, *Battelle Mem. Inst.* 1000 (1955), S. 124.

⁹ *V. E. Ivanov* und *T. A. Badajeva*, *Proc. Genf*, Vol. **6**, 1958, S. 139.

aufgenommen werden. Da sich die metallreichen Legierungen wegen ihrer Duktilität nicht pulvern ließen, mußten für die Röntgenaufnahmen Feilspäne, welche bei der Gleichgewichtstemperatur kurzzeitig entspannt wurden, benutzt werden.

Ergebnisse

Das Randsystem Zirkonium—Kohlenstoff wurde nicht erneut überprüft, doch konnten an Hand ternärer Legierungen unsere früheren Befunde bestätigt werden³.

Über den Zweistoff Thorium—Kohlenstoff wurde schon früher berichtet⁴. Die Raumtemperaturlöslichkeit von Thorium für Kohlenstoff beträgt in Übereinstimmung mit Literaturangaben^{10,11} etwa 6 At. % C. Das Monocarbide hat einen Bereich von 38 At. % C ($a = 5,30 \text{ \AA}$) bis 50 At. % C ($a = 5,34 \text{ \AA}$). Das Dicarbid konnte ebenfalls bestätigt werden.

Proben aus dem System Thorium—Zirkonium, welche 40 Stdn. bei 1100° C geglüht worden waren, zeigten nach Abkühlung im Ofen zweiphasiges Gefüge, die feste Lösung konnte also nicht bei tieferen Temperaturen stabilisiert werden. Derartige Entmischungerscheinungen traten auch in lichtbogengeschmolzenen Legierungen auf; in den Röntgenogrammen konnten immer nur α -Thorium mit etwas Zirkonium in fester Lösung neben praktisch Thorium-freiem Zirkonium nachgewiesen werden. Metallographisch zeigten die Schmelzproben ein deutliches Zerfallsgefüge.

Thorium—Zirkonium—Kohlenstoff

Die Lage der Legierungen sowie die qualitativen Röntgenbefunde zeigt Abb. 1. Die sich daraus ergebende Phasenfeldaufteilung im Schnitt bei 1550° (1100°) ist in Abb. 2 wiedergegeben. Dazu ist noch folgendes zu sagen:

Der Th—Zr-Mischkristall war auch in den ternären Sinter- und Schmelzlegierungen vollständig zerfallen; es wurden daher im Bereich: $\text{ZrC}_{0,54}$ —Zr—(Zr, Th)-Mk (90 At. % Th) immer α -Thorium neben Zirkonium und dem ZrC-Defektmischkristall gefunden.

Der Parameter der B 1-Phase mit $a = 4,696 \text{ \AA}$ deutet darauf hin, daß praktisch kein Thoriumaustausch erfolgt. Die Existenz des Gleichgewichtes: ZrC_{1-x} —Th-Mk kann röntgenographisch durch die Abwesenheit von Zirkonium in den Proben nachgewiesen werden. Die Parameter der Metallphase (α -Th) in diesen Zweiphasen-Legierungen liegen zwischen: $a = 5,13 \text{ \AA}$ (kohlenstoffreich) und $a = 5,06 \text{ \AA}$ (kohlenstoffarm), diejenigen der Carbidgephase zwischen $a = 4,675 \text{ \AA}$ (kohlenstoffarm) und $4,693 \text{ \AA}$ (kohlenstoffreich). Der Zweiphasenbereich erstreckt sich demnach von $\text{ZrC}_{0,55}$ bis $\text{ZrC}_{0,89}$ bei der Carbidgephase sowie praktisch über den gesamten Homogeni-

¹⁰ R. Mickelson und D. Peterson, Trans. Amer. Soc. Met. **50**, 340 (1958).

¹¹ M. D. Smith und R. W. K. Honeycombe, J. Nucl. Mat. **1**, 345 (1959).

tätsbereich des α -Thorium-Mischkristalls. Eine Legierung Th—Zr—C (90/5/5) war röntgenographisch bereits heterogen; Zirkoniumzusätze setzen demnach das Aufnahmevermögen von α -Thorium für Kohlenstoff herab.

Legierungen innerhalb des Bereiches $\text{ThC}_{0,12}$ — $\text{ThC}_{0,65}$ — $\text{ZrC}_{0,89}$ waren dreiphasig. Die Parameter der am Gleichgewicht teilnehmenden Phasen sind: α -Th-Mk: $a = 5,13 \text{ \AA}$, ThC-Mk: $a = 5,285 \text{ \AA}$, ZrC_{1-x} : $a = 4,693 \text{ \AA}$.

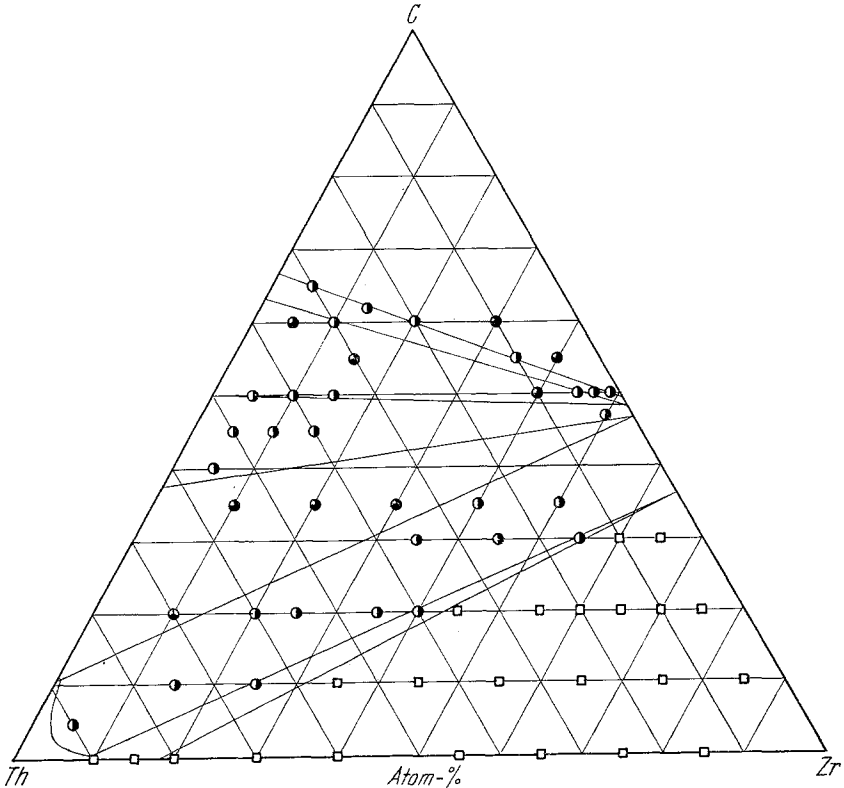


Abb. 1. Probenlage und Röntgenbefunde im System Thorium—Zirkonium—Kohlenstoff

- zweiphasig
- ◐ dreiphasig
- während des Abkühlens entmischt

Da im binären Randsystem Th—C als kleinster Parameter für die Monocarbidgephase $a = 5,30 \text{ \AA}$ gefunden wird, scheint eine geringfügige Zirkoniumlöslichkeit vorhanden zu sein. Ein geringfügiger Abfall des Parameters ist auch auf der kohlenstoffreichen Seite festzustellen: so werden in dreiphasigen Legierungen ($\text{ThC} + \text{ThC}_2 + \text{ZrC}$) für die ThC-Phase durchwegs Werte zwischen $4,325$ und $4,33 \text{ \AA}$ erhalten, während der Parameter für stöchiometrisches ThC bei $a = 4,34 \text{ \AA}$ liegt. Allerdings können auch kleine Sauerstoffgehalte, welche in Anbetracht der beträchtlichen Stabili-

tät der Thoriumoxide nicht auszuschließen sind, diesen Effekt hervorrufen. Die Löslichkeit ist jedenfalls nach der Gitteränderung sehr gering und liegt bei der Gleichgewichtstemperatur unter 2 Mol% ZrC. Eine Löslichkeit im Dicarbid war praktisch nicht feststellbar.

Schmelzlegierungen aus den Bereichen ZrC—ThC und ZrC—ThC₂ zeigten ebenfalls nur ein Gemenge dieser Phasen mit unveränderten Para-

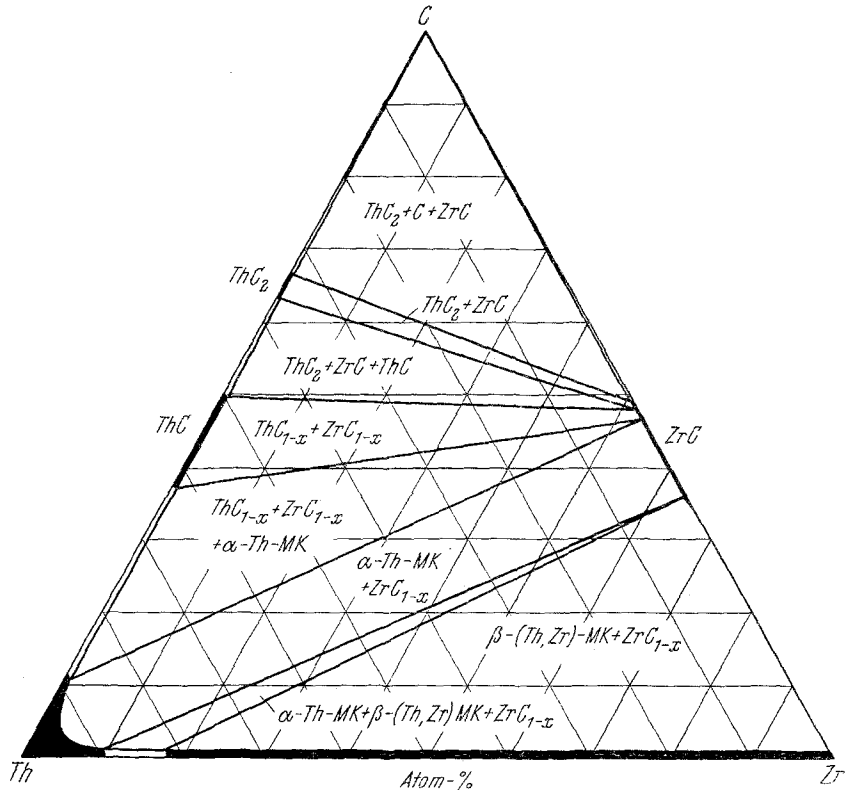


Abb. 2. Phasenaufteilung im System Thorium—Zirkonium—Kohlenstoff. Bereich Th—Zr—ZrC_{1-x}—ThC_{1-x}: Schnitt bei 1100°. Bereich: ThC_{1-x}—ZrC_{1-x}—C: Schnitt bei 1550°

metern. Nach dem Schmelzverhalten sowie der Gefügeausbildung bildet ZrC mit ThC bzw. ThC₂ einfach eutektische quasibinäre Schnitte. Es sei noch vermerkt, daß die Phasenaufteilung gemäß Abb. 2 der Erwartung entspricht, da die Bildungsenergie des Zirkoniumcarbids nahezu doppelt so groß ist wie die der Thoriumcarbide und da wegen der merklichen Verschiedenheit der Gitterabmessungen mit größeren Löslichkeitsbereichen bei den Karbidphasen nicht zu rechnen ist.

Herrn Prof. H. Nowotny danken wir für die kritische Durchsicht der Arbeit.