

Zur Kenntnis der Stabilität des Urandicarbids und der Kohlenstoff-stabilen Bereiche in den Partialsystemen von UC mit ZrC, HfC, NbC und TaC

Von

E. Rudy und **F. Benesovsky**

Metallwerk Plansee Aktiengesellschaft, Reutte/Tirol

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Oktober 1962)

Urandicarbide zerfällt bei Temperaturen unterhalb 1600°C allmählich in Monocarbide und Kohlenstoff. Die Phase U_2C_3 konnte unter den gewählten Bedingungen in den Zerfallsprodukten nicht nachgewiesen werden.

Die kohlenstoffstabilen Bereiche in den Reihen UC—Zr (Hf, Nb, Ta)C erstrecken sich um 1600°C nahezu über den gesamten Mischkristallbereich und werden nach höheren Temperaturen kleiner.

Im Gegensatz zu bisherigen Messungen wurde gefunden, daß die Bildung des Dicarbids aus Monocarbide und Kohlenstoff endotherm verläuft. Die aus der Phasenfeldaufteilung errechneten freien Reaktionsenthalpien des Umsatzes $UC + C \rightarrow UC_{1+x}$ ($x = 0,80-0,90$) betragen:

$$\Delta G_R(\text{cal}) = 9620 - 5,25 \cdot T \quad (1800-2500^\circ \text{K}),$$

während ein Ausgleich der Werte, unter Berücksichtigung der Umwandlung des Dicarbids bei 1820°C, die Gleichungen ergibt:

$$\Delta G_R(\text{cal}) = 10350 - 5,57 \cdot T \quad (2100-2300^\circ \text{K}),$$

$$\Delta G_R(\text{cal}) = 7710 - 4,31 \cdot T \quad (1900-2100^\circ \text{K}).$$

Die mit den Mittelwerten errechnete Phasenfeldaufteilungen in den einzelnen Systemen sowie die aus dem Temperaturverlauf von ΔG_R extrapolierte Zerfallstemperatur von rd. 1550°C für UC stimmen mit den experimentellen Befunden gut überein.

Weitere Möglichkeiten zur Berechnung noch ausstehender thermochemischer Daten hochschmelzender Uran- und Thoriumverbindungen werden diskutiert.

Von den Carbiden des Urans (^{235}U) wurde insbesondere das Dicarbide, entweder in reiner Form oder als Mischkristall mit Thoriumcarbide,

als Kernbrennstoff für graphitmoderierte Hochtemperatur-Leistungsreaktoren vorgeschlagen. Allerdings hat das Urancarbid auch Nachteile, die mit seiner Instabilität bei tiefen Temperaturen sowie mit der bei rd. 1800°C erfolgenden Modifikationsänderung im Zusammenhang stehen. Diese Brennstoffe werden vorzugsweise als feindisperse Gemenge mit Graphit eingesetzt, wobei zur Verhinderung einer Verunreinigung des Kühlgaskreislaufes (Helium) durch entweichende Spaltprodukte die einzelnen Brennstoffteilchen noch zusätzlich von gasdichten Schichten aus Pyrographit bzw. Mehrschichten umgeben sind¹. Bei Verwendung des Monocarbid, das selbst keiner kristallographischen Umwandlung unterliegt und über den gesamten Temperaturbereich stabil ist, tritt bei hohen Temperaturen Reaktion zu den kohlenstoffreichen Carbiden ein, was zu einer allmählichen Zerstörung des Elementes führen kann. Eine Möglichkeit, den Monocarbidtyp zu stabilisieren, besteht in der Mischkristallbildung mit isotypen Carbiden solcher Metalle, die selbst keine Dicarbide bilden. Aus Untersuchungen von *H. Nowotny* und Mitarbeitern^{2, 3} sowie von *L. D. Brownlee*⁴ ist bekannt, daß UC lückenlose Mischreihen mit ZrC, NbC und TaC bildet. Bei HfC besteht auch noch bei 2000°C eine kleine Mischungslücke⁵.

Da als Stabilisierungsenergie in diesen Fällen nur die vergleichsweise geringe Mischenergie zur Verfügung steht, sind ausgedehnte graphitstabile Bereiche nur dann zu erwarten, wenn die freie Reaktionsenthalpie des Umsatzes $UC + C \rightarrow UC_2 \dots \Delta G_R$ mit dieser vergleichbar ist. Nach einer ersten Abschätzung liegt ΔG_R in der Größenordnung von -20000 cal pro Formelumatz⁶, während sich aus den von *C. B. Alcock* und *P. Grieson*^{7, 8} angegebenen Daten für UC und UC₂ der bereits erheblich kleinere Wert von: $\Delta G_R \sim -7400$ cal errechnet.

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

² *H. Nowotny*, *R. Kieffer*, *F. Benesovsky* und *E. Laube*, Mh. Chem. **88**, 336 (1957); Rev. Mét. **55**, 454 (1958).

³ *R. Kieffer*, *F. Benesovsky* und *H. Nowotny*, Planseeber. Pulvermetallurgie **5**, 33 (1957).

⁴ *L. D. Brownlee*, J. Inst. Met. **87**, 58 (1958).

⁵ *H. Nowotny*, *R. Kieffer*, *F. Benesovsky*, *C. Brukl* und *E. Rudy*, Mh. Chem. **90**, 669 (1959).

⁶ Vgl. *J. J. Wards* und *G. W. Cunningham* in *F. A. Rough* und *W. Chubb*, BMI 1441 (1960).

⁷ *C. B. Alcock* und *P. Grieson*, I. A. E. A. Symposium on the Thermodynamics of Nuclear Materials, Wien, Mai 1962.

$\Delta G_{UC_2} = -32600 + 3,6 \cdot T$ (cal/Mol)

$\Delta G_{UC} = -25200 + 3,6 \cdot T$ (cal/Mol).

⁸ Vgl. auch: *M. H. Rand* und *O. Kubaschewski*, AERE-Report 3487 (1960).

$\Delta G_{UC_2} = -32600 + 3,6 \cdot T$ (cal/mol)

$\Delta G_{UC} = -24400 + 3,1 \cdot T$ (cal/mol).

Im Hinblick auf die Bedeutung derartiger Daten sei auf eine Arbeit von *A. E. Austin* und *A. F. Gerds*⁹ über das System U—N—C hingewiesen; die für 1800°C angegebene Phasenfeldaufteilung im kohlenstoffreichen Gebiet läßt deutlich die sehr *geringe* Stabilität des Uranidcarbids bei dieser Temperatur erkennen. Aus der Gleichgewichtskonzentration von (U, N) C, $x_{\text{UC}} = 0,66$ für das Dreiphasengleichgewicht (U, N) C—UC₂—C errechnet sich nämlich: $\Delta G_R^{1800^\circ\text{C}} = -1700$ cal, Idealität UC—UN vorausgesetzt. In guter Übereinstimmung dazu wurde von uns aus den Dreiphasengleichgewichten UC₂—C—(U, Me)C (Me = Zr, Hf, Nb, Ta) $\Delta G_R^{1700^\circ\text{C}} = -2100 \pm 1000$ cal¹⁰ bzw. -1300 ± 600 cal¹¹ erhalten, wobei die Mischreihe (Zr, U) C mit etwa 30 Mol% UC den größten graphitstabilen Bereich aufwies. Der auf Grund dieser Daten bereits vermutete Zerfall des Dicarbids¹⁰ konnte inzwischen auch experimentell nachgewiesen werden¹². Allerdings wird in der Literatur mehrfach über den Zerfall gemäß: „UC₂“ = U₂C₃ + C berichtet.

In Weiterführung dieser Arbeiten haben wir die kohlenstoffreichen Seiten dieser Systeme erneut im Temperaturbereich von 1600—2200°C untersucht, wobei besonderes Augenmerk auf eine möglichst genaue Erfassung der graphitstabilen Bereiche gelegt wurde.

Probenherstellung

Als Ausgangsmaterial dienten die feingemahlten Einzelcarbide (< 60 μ) sowie Pudergraphit (Graphitwerk Kropfmühl, 99,99% C).

Eine Übersicht über Zusammensetzung und Gitterparameter der eingesetzten Carbide gibt Tab. 1. Die Carbide wurden auf dem üblichen Weg

Tabelle 1. Gitterparameter und Analysen der eingesetzten Carbide

Carbid	C, gesamt Gew. %	C, frei Gew. %	C, theor. Gew. %	<i>a</i> , Å
ZrC	11,80	0,86	11,6	4,696
HfC	6,40	0,33	6,3	4,632
NbC	11,50	0,52	11,4	4,470
TaC	6,31	0,08	6,2	4,456
UC	4,82	0,03	4,8	4,962

durch Carburierung der entsprechenden Metalloxide (UO₂: U. K. A. E. A., Winfrith, England; HfO₂: Wah Chang Corp., Albany, Oreg., 2,2% ZrO₂) oder der Metallpulver Niob bzw. Tantal (H. C. Starck, Goslar) mit Ruß reinst (Degussa, Frankfurt/M.), bei 1800—2000°C hergestellt. Hinsicht-

⁹ *A. E. Austin* und *A. F. Gerds*, BMI 1272 (1958).

¹⁰ *F. Benesovsky* und *E. Rudy*, Planseeber. Pulvermetallurgie **9**, 65 (1961).

¹¹ *E. Rudy*, IAEA Symposium, Wien, Mai 1962, 243.

¹² *P. Murray*, Diskussionsbeitrag, 4. Plansee-Seminar, Reutte/Tirol 1961.

lich der gefundenen Gitterparameter besteht gute Übereinstimmung mit der Literatur. Die entsprechenden Gemische der Einzelcarbide wurden unter Zusatz von etwa 1% Co kurzzeitig bei 2000—2300°C druckgesintert, die Proben durch Abschleifen von der anhaftenden Graphithaut befreit und anschließend 20 Stdn. bei 1900°C im Hochvak. ($2 \cdot 10^{-5}$ Torr) homogenisiert. Die auf diese Weise erhaltenen homogenen Mischkristalle der verschiedenen Legierungsreihen wurden röntgenographisch überprüft, zerkleinert, mit Graphit entsprechend einem Gesamtkohlenstoffgehalt von 70 At% vermischt und erneut druckgesintert. Zum Vergleich wurde durch Lichtbogenschmelzen auch reines UC_2 hergestellt und den gleichen Glühbehandlungen unterworfen. Die Gleichgewichtseinstellungen erfolgten unter Wasserstoff in einem hochfrequenzbeheizten Ofen, wobei als Susceptor und zugleich als Probenbehälter ein Graphittiegel verwendet wurde. Um den Zustand bei der Gleichgewichtstemperatur einzufrieren, wurden die Proben in Öl abgeschreckt. Angaben über die Glühbehandlung sind Tab. 2 zu ent-

Tabelle 2. Glühbehandlung der Legierungen*

Legierungsreihe	Glühdauer Stdn.	°C
(U, Me)C (Me = Zr, Hf, Nb, Ta)	20	1900
(U, Me)C + C	5	2200
(U, Me)C + C	10	2100
(U, Me)C + C	30	1900
(U, Me)C + C	30	2000
(U, Me)C + C	42	1720
(U, Me)C + C	40	1800
(U, Me)C + C } + neue Ansätze	72	1630
+ neue Ansätze	105	1600

* Die angegebene Reihenfolge entspricht dem durchgeführten Glühschema.

nehmen. Die Temperaturmessung erfolgte pyrometrisch durch ein Quarzfenster in der Ofenwandung. Um Meßfehler durch undefinierte Emissionsverhältnisse möglichst auszuschalten, wurde in den halsförmigen Aufsatz des Probenbehälters ein etwa 6 mm weites Loch gebohrt und die Hohlraumstrahlung zur Messung herangezogen. Die errechnete Korrektur durch Absorption im Quarzfenster betrug bei 1600°C rd. + 10°, bei 2200°C rd. + 20°C. Der Fehlerbereich der Messungen lag zwischen $\pm 10^\circ\text{C}$ (1600°) und $\pm 25^\circ\text{C}$ (2200°C).

Im allgemeinen waren die Legierungen nach den angegebenen Glühbehandlungen praktisch vollkommen im Gleichgewicht; lediglich bei Glühungen um 1600°C waren die Reflexe etwas diffus und konnten auch durch Nachglühung nicht vollkommen scharf erhalten werden.

Ergebnisse

UC—ZrC—C

Die Parameter der Legierungen aus der quasibinären Mischreihe (U, Zr)C stimmen gut mit den Literaturangaben^{2, 4} überein (Abb. 1). Die Parameter des mit UC_2 und C bei verschiedenen Temperaturen im

Gleichgewicht stehenden (U, Zr)C-Mischkristalls sind ebenfalls Abb. 1 zu entnehmen, und in Tab. 3 sind die aus den Röntgenuntersuchungen erhaltenen Resultate zusammengestellt.

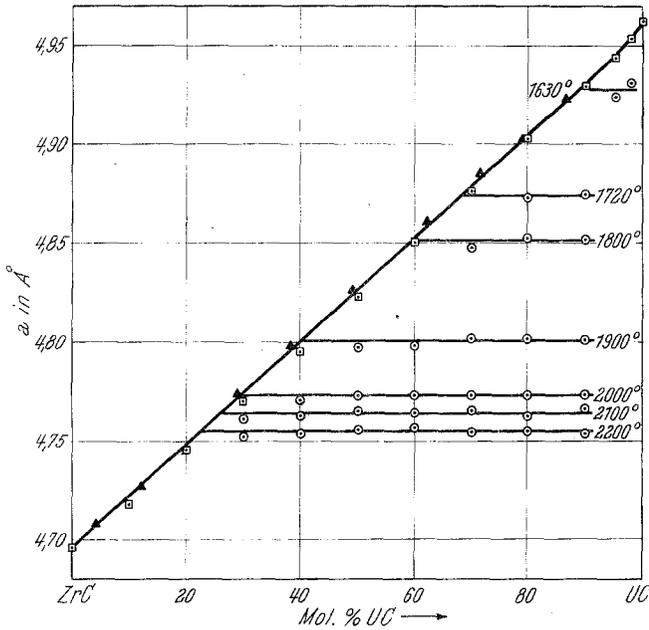


Abb. 1. Gitterparameter von (Zr, U)C-Mischkristallen

▲ Mischreihe (U, Zr)C, Werte von L. D. Brownlee

■ Mischreihe (U, Zr)C, eigene Werte

○ Legierungen aus dem Dreiphasenfeld (U, Zr)C—UC₂—C

Tabelle 3. Gitterparameter und Zusammensetzung der (U, Zr)C-Phase im Gleichgewicht mit UC₂ und C

Temp. (°C)	Gitterparameter Å	Zusammensetzung Mol. % UC
1630	~ 4,93	80—91
1720	4,87 ₅	68—70
1800	4,85 ₂	59—61
1900	4,80 ₂	40—42
2000	4,77 ₃	29—31
2100	4,76 ₃	25—27
2200	4,75 ₅	24—26

UC—HfC—C

Im quasibinären System HfC—UC konnte die früher angegebene Mischungslücke bestätigt werden. In den Gleichgewichtseinstellungen im Bereich von 2200°C bis 1720°C liegen die kohlenstoffstabilen Bereiche noch auf der hafniumreichen Seite (Abb. 2), während bei 1630°C

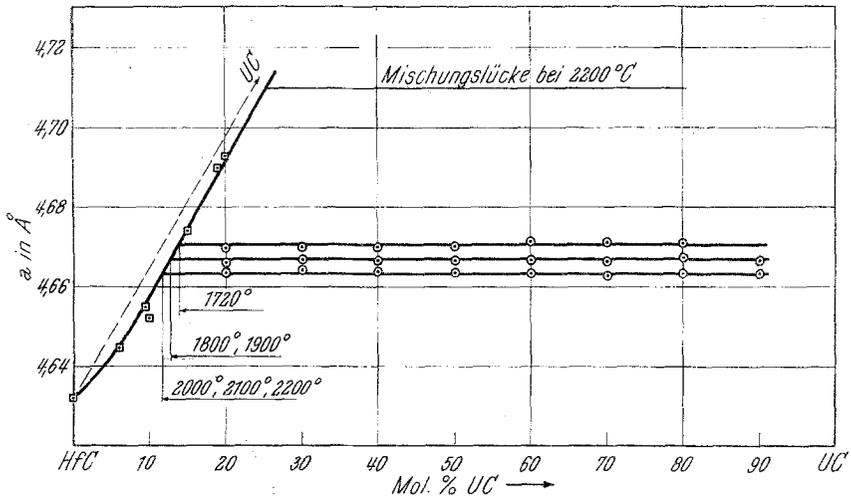


Abb. 2. Gitterparameter von (Hf, U)C-Mischkristallen
 ■ Legierungen der Mischreihe (Hf, U)C
 ○ Legierungen aus dem Dreiphasenfeld (U, Hf)C—UC₂—C

Tabelle 4. Gitterparameter und Zusammensetzung der (U, Hf)C-Phase im Gleichgewicht mit UC₂ und C

Temp. °C	Gitterparameter Å	Zusammensetzung Mol. % UC
1630	~ 4,93	86—90
1720	4,67 ₁	12—14
1800	4,66 ₆	11—13
1900	4,66 ₆	11—13
2000	4,66 ₄	10—12
2100	4,66 ₄	10—12
2200	4,66 ₄	10—12

Tabelle 5. Gitterparameter und Zusammensetzung der (U, Nb)C-Phase im Gleichgewicht mit UC₂ und C

Temp. °C	Gitterparameter Å	Zusammensetzung Mol. % UC
1630	~ 4,91	88—92
1720	4,70 ₂	51—53
1800	4,66 ₈	42—44
1900	4,60 ₈	30—32
2000	4,58 ₈	24—26
2100	4,58 ₁	22—24
2200	4,57 ₂	21—23

bereits ein uranreicher Mischkristall ($a = 4,92-4,93 \text{ \AA}$, $\sim 90 \text{ Mol\% UC}$) im Gleichgewicht mit UC₂ und C gefunden wird. Die erhaltenen Resultate sind in Tab. 4 zusammengestellt.

UC—NbC—C und UC—TaC—C

Die Parameter der Mischreihen NbC—UC und TaC—UC im Vergleich zu Literaturdaten sowie die Parameter der bei verschiedenen Temperaturen mit Graphit und dem Urancarbid im Gleichgewicht stehenden Monocarbidgephasen zeigen die Abb. 3 und Abb. 4, während in Tab. 5 und 6 die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen zusammengefaßt sind.

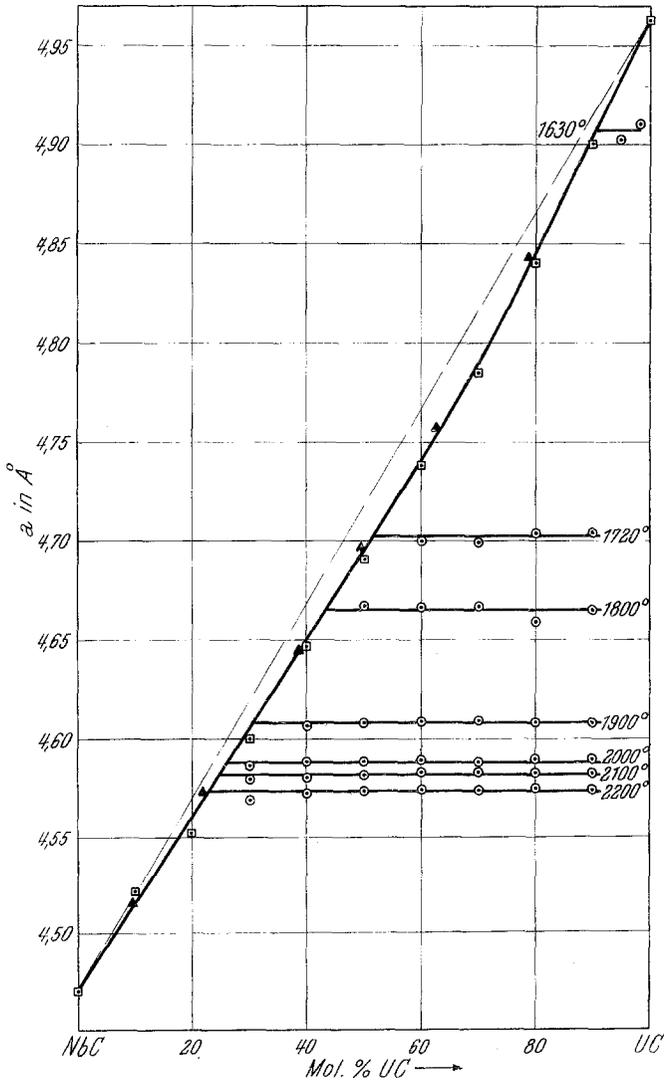


Abb. 3. Gitterparameter von (Nb, U) C-Mischkristallen

▲ Mischreihe (Nb, U) C, Werte von L. D. Brownlee

■ Mischreihe (Nb, U) C, eigene Werte

○ Legierungen aus dem Dreiphasenfeld (U, Nb) C—UC₂—C

Untersuchungen an U—C-Legierungen

Die Legierungen (Tab. 7) wurden durch Heißpressen von Ansätzen aus UC und C hergestellt und anschließend im Lichtbogen unter reinstem

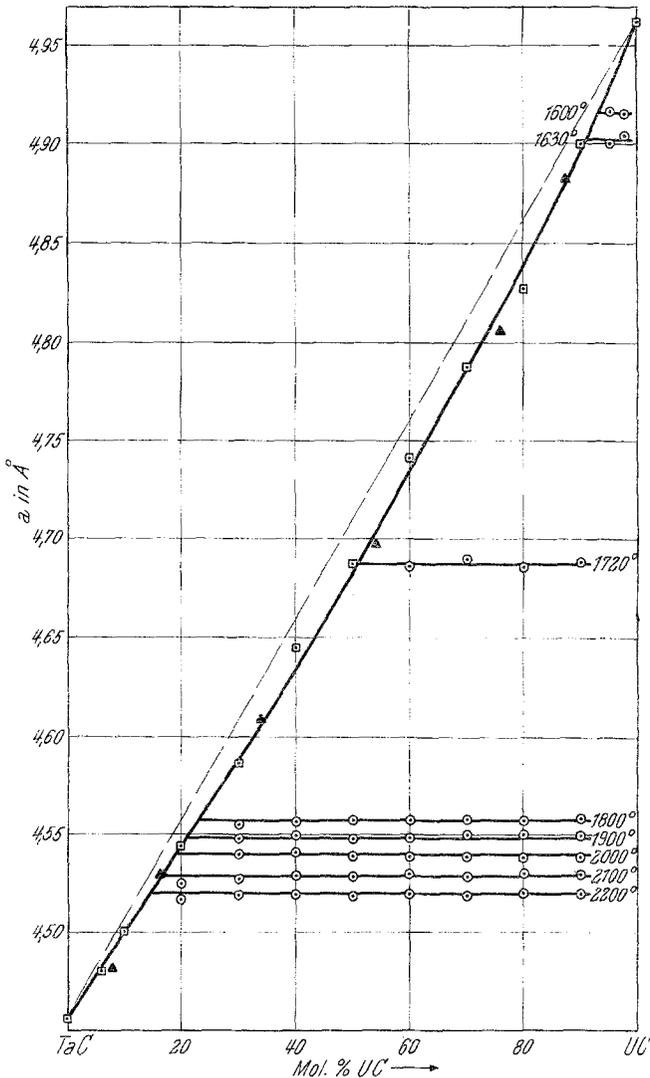


Abb. 4. Gitterparameter von (Ta, U)C-Mischkristallen
 ▲ Mischreihe (U, Ta)C, Werte von L. D. Brownlee
 ■ Mischreihe (U, Ta)C, eigene Werte
 ○ Legierungen aus dem Dreiphasenfeld (U, Ta)C—UC₂—C

He niedergeschmolzen. Die Gitterparameter der UC₂-Phase betragen in Legierungen, die als zweite Phase noch UC enthielten, $a = 3,519 \text{ \AA}$,

$c = 5,971 \text{ \AA}$, in solchen mit überschüssigem Kohlenstoff: $a = 3,527 \text{ \AA}$, $c = 5,980 \text{ \AA}$. Weiteren Glühbehandlungen, sowohl im Hochvak. ($2 \cdot 10^{-5}$ Torr) wie auch unter Wasserstoff, wurden nur Probe 3 und 4 der in Tab. 7 angegebenen Legierungen unterworfen.

Die röntgenographischen, analytischen und metallographischen Befunde an den verschiedenen wärmebehandelten Legierungen sind Tab. 8 zu entnehmen. Danach konnte bei Glühtemperaturen über 1600°C auch

Tabelle 6. Gitterparameter und Zusammensetzung der (U, Ta)C-Phase im Gleichgewicht mit UC_2 und C

Temp. $^\circ\text{C}$	Gitterparameter \AA	Zusammensetzung Mol.-% UC
1630	4,90 ₅	90—92
1720	4,68 ₆	50—52
1800	4,55 ₈	23—25
1900	4,54 ₉	20—22
2000	4,54 ₀	18—20
2100	4,52 ₈	16—18
2200	4,522	14—16

Tabelle 7. Analysen und qualitative Röntgenbefunde von Schmelzlegierungen um UC_2

Nr.	C, gesamt At. %	C, geb. At. %	Röntgenographisch und metallographisch identifizierte Phasen
1	53,5	53,2	UC + UC_2
2	57,8	57,8	UC + UC_2
3	63,6	63,6	UC_2
4	65,9	64,0	UC_2 + C
5	68,9	64,2	UC_2 + C

nach langen Glühzeiten kein Zerfall $\text{UC}_2 \rightarrow \text{UC} + \text{C}$ beobachtet werden, während er darunter eindeutig nachweisbar ist. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist unter extrem reinen Glühbedingungen (Hochvak.) sehr gering. Die unter Wasserstoff beobachtete erhöhte Zerfallsgeschwindigkeit dürfte auf die Bildung von Monocarbide- bzw. $\text{U}(\text{C}, \text{O})$ -Keimen durch örtliche Entkohlungsreaktionen sowie auf den unter Wasserstoff erleichterten Transport von Kohlenstoff über die Gasphase zurückzuführen sein. Bemerkenswerterweise kann eine unterhalb 1600°C erfolgte Monocarbidebildung durch eine Erhöhung der Glühtemperatur auf 1700°C wieder rückgängig gemacht werden.

Nach den in Tab. 8 angeführten Analysendaten tritt das Dicarbid im untersuchten Temperaturbereich nur mit einem Kohlenstoffdefekt auf ($\text{UC}_{1,8-1,9}$). Aus den Debyeogrammen läßt sich ein indirekter Beweis

Tabelle 8. Röntgenographische, analytische und metallographische Befunde an verschiedenen wärme-behandelten Schmelzproben von UC_2

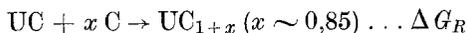
Probe Nr.	Glühbedingungen	Glühatmosphäre	C, gesamt At.-%	C, frei At.-%	Metallographischer Befund	Röntgenographischer Befund
3	62 Stdn./1300°	Vak. $2 \cdot 10^{-5}$ Torr	63,8	0,02	einphasig	UC_2
	+ 32 Stdn./1450°	Vak. $2 \cdot 10^{-5}$ Torr	64,0	0,05	einphasig	UC_2 + Spur UC
	+ 40 Stdn./1500°	Vak. $2 \cdot 10^{-5}$ Torr	64,4	0,31	geringe Ausscheidung	UC_2 + wenig UC
	+ 40 Stdn./1600°	Vak. $2 \cdot 10^{-5}$ Torr	64,6	0,28	geringe Ausscheidung	UC_2 + wenig UC
	+ 20 Stdn./1700°	Vak. $2 \cdot 10^{-5}$ Torr	64,7	0,21	geringe Ausscheidung	UC_2
3 + 3% Co	53 Stdn./1600°	Vak. $2 \cdot 10^{-5}$ Torr	63,7	2,10	Ausscheidungen	UC_2 + ~ 20% UC
	+ 10 Stdn./1730°	Vak. $2 \cdot 10^{-5}$ Torr	64,3	0,26	Ausscheidungen	UC_2
3	40 Stdn./1500°	H_2	64,2	2,13	Ausscheidungen	UC_2 + ~ 20% UC
4	62 Stdn./1300°	Vak. $2 \cdot 10^{-5}$ Torr	66,1	1,12	zweiphasig	UC_2 (+ C)
	+ 32 Stdn./1450°	Vak. $2 \cdot 10^{-5}$ Torr	66,1	1,12	UC_2 + C	
4	40 Stdn./1500°	H_2	66,2	2,44	Ausscheidungen im UC_2	UC_2 (+ ~ 10% UC)
	+ 13 Stdn./1600°	H_2	66,1	2,49	nicht eindeutig	UC_2 + ~ 10% UC
	+ 15 Stdn./1700°	H_2	66,2	1,74	feststellbar	UC_2 (+ C)

für die um 1800°C erfolgende Umwandlung des tetragonalen Dicarbids in die kubische Hochtemperaturform¹³ erbringen. Bei Schmelzproben sowie bei Legierungen, die bei 1900°C und darüberliegenden Temperaturen geglüht wurden, sind die Reflexe des Dicarbids nämlich durchwegs leicht diffus, während bei tieferen Temperaturen geglühte Proben scharfe Interferenzen zeigten. Obwohl eine Stabilisierung der Hochtemperaturmodifikation durch bloßes Abschrecken nicht gelingt, scheint unter diesen Bedingungen die Umwandlung nicht bis zur völligen Ausheilung des Gitters abzulaufen.

Das unterhalb 1700—1800°C beständige Sesquicarbide U_2C_3 ^{9, 14-16} konnte sowohl in den Zerfallsprodukten des Dicarbids als auch in den ternären Legierungen *niemals* nachgewiesen werden; es ist aber bekannt, daß diese Phase nur unter besonderen Umständen — z. B. bei Vorhandensein von geringen Spannungen oder anderen aktiven Zuständen — gebildet wird und daher schwerer nachweisbar ist. Von *D. T. Livey** wurde kürzlich betont, daß UC durch Nitrid, UC_2 durch Oxid stabilisiert werden; dadurch wird die Existenz von U_2C_3 unterdrückt. In sehr reinem Zustand soll, wie oben erwähnt, die Reaktion $U_2C_3 + C = UC_2$ neben $U_2C_3 = UC + UC_2$ maßgebend sein. Über die Temperatur der erstgenannten Reaktion sind jedoch die Befunde noch widersprechend (1500—1700°C).

Thermochemie der Bildung des Urandicarbids aus Uranmonocarbide und Kohlenstoff

Die Dreiphasengleichgewichte (U, Me) C— UC_2 —C können zu einer näherungsweise Berechnung der freien Reaktionsenthalpien des Umsatzes



herangezogen werden. Da im Dicarbid kein merklicher Metallaustausch beobachtet wird und Graphit wenig Metall löst, können die Mischgrößen dieser Phasen ohne nennenswerten Fehler gleich Null gesetzt werden. Für diese Rechnung ist auch eine eventuelle Löslichkeit von Stickstoff und Sauerstoff in den Carbiden *ohne* wesentlichen Einfluß.

* IAEA, Panel session, Vienna, October 8—12, 1962.

¹³ *W. B. Wilson*, J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 77 (1960).

^{13a} *M. A. Bredig*, J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 493 (1960).

¹⁴ *W. Mallett*, *A. F. Gerds*, *D. A. Vaughan* und *H. R. Nelson*, J. Electrochem. Soc. **98**, 505 (1951); **99**, 97 (1952).

¹⁵ *R. E. Rundle*, *N. C. Baenzinger*, *A. S. Wilson* und *R. A. McDonald*, J. Amer. Bur. Stand. **54**, 217 (1955).

¹⁶ *M. D. Burdick*, *H. S. Parker*, *R. S. Roth* und *E. L. McGandy*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **54**, 217 (1955).

Zur Festlegung des Gleichgewichtes genügt hier die Stabilitätsbedingung¹⁷ entsprechend dem Dreiphasengleichgewicht (A, B) C_u — (A, B) C_v — (A, B) C_w:

$$(v-w) \overline{\Delta G}_{AC_u} + (w-u) \overline{\Delta G}_{AC_v} + (u-v) \overline{\Delta G}_{AC_w} = \theta \text{ bzw.}$$

$$(v-w) \overline{\Delta G}_{BC_u} + (w-u) \overline{\Delta G}_{BC_v} + (u-v) \overline{\Delta G}_{BC_w} = \theta.$$

Die gestrichenen $\overline{\Delta G}$ -Werte kennzeichnen dabei das thermodynamische (Bildungs)-Potential der betreffenden Randphasen in den Mischreihen. Dieses selbst setzt sich aus einem Grund- und einem Mischterm¹⁸ entsprechend

$$\overline{\Delta G}_v = \Delta G_v + \overline{\Delta G}_v^{\text{mix}}$$

zusammen, wobei der ungestrichene Wert die freie Bildungsenthalpie der reinen Randverbindung und ΔG^{mix} den Mischanteil der freien Enthalpie bedeutet. Im vorliegenden Fall ist:

$$\begin{aligned} u &= 1 && \text{Mischreihe (U, Me) C} \\ v &\cong 1,85 && \text{UC}_{1,85} \\ w &= \infty && \text{C} \end{aligned}$$

Läßt man in der Gleichgewichtsbedingung $w \rightarrow \infty$ gehen, so erhält man:

$$\Delta G_{UC} - \Delta G_{UC_{1,85}}^* = \theta,$$

d. h. die Stöchiometrie des Dicarbids geht nicht in das Resultat ein. Da $\Delta G_{UC_2}^{\text{mix}}$ nach den vorangegangenen Ausführungen Null ist, erhält man schließlich:

$$\overline{\Delta G}_{UC} \{(\text{U, Me})\text{C} - \text{Mk}\} = \Delta G_{UC_2}$$

oder, nach Aufspaltung von $\overline{\Delta G}_{UC}$:

$$\overline{\Delta G}_{UC}^{\text{mix}} = \Delta G_{UC_2} - \Delta G_{UC} = \Delta G_R$$

Über den Verlauf der partiellen molaren Enthalpie von UC in den Carbidlösungen liegen selbst keine Angaben vor, doch konnten in einer früheren Arbeit^{10, 19} nach dem Ansatz von *Van Laar* für die reguläre Mischung aus quasiternären Systemen folgende Wechselwirkungsparameter ermittelt werden: $\varepsilon_{UC-ZrC} = 6,0$; $\varepsilon_{UC-HfC} = 9,6$; $\varepsilon_{UC-NbC} = 6,8$ und $\varepsilon_{UC-TaC} = 8,0$ kcal/Mol. Damit wird:

$$\varepsilon_{MeU-UC} (1 - x_{UC})^2 + RT \ln x_{UC} = \Delta G_R.$$

* Der Einfachheit halber wird immer UC₂ statt UC_{1,85} geschrieben.

¹⁷ E. Rudy, Z. Metallkde. (demnächst).

¹⁸ Vgl. C. Wagner in Handb. d. Metallphysik, Bd. I/2 (1940), S. 92.

¹⁹ E. Rudy, H. Nowotny, F. Benesovsky, R. Kieffer und A. Neckel, Mh. Chem. **91**, 176 (1960).

Die Auswertung erfolgt am besten graphisch, wobei der linksstehende Term der Gleichgewichtsbedingung als Funktion von x_{UC} aufgetragen wird; ΔG_R entspricht dann dem Funktionswert an den experimentell festgelegten Dreiphasenfeldgrenzen.

Trotz des Näherungsansatzes wird eine bemerkenswerte Übereinstimmung der aus den einzelnen Mischreihen ermittelten ΔG_R -Werte beobachtet (Abb. 5 a—g). Lediglich nach tieferen Temperaturen (vgl. Abb. 5f) macht sich eine Diskrepanz in dem Sinne bemerkbar, als der graphitstabile Bereich der Reihe TaC—UC stärker als der Erwartung entsprechend zunimmt, derjenige der Reihe NbC—UC dagegen etwas zurückbleibt. Dazu ist zu bemerken, daß die Leistungsfähigkeit des Ansatzes selbst begrenzt ist und zum anderen sich auch die träge Gleichgewichtseinstellung sowie die starke Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte im unteren Temperaturbereich bemerkbar machen können. Von einer weitergehenden Angleichung der Werte durch Einführung von temperaturabhängigen Wechselwirkungsparametern wurde daher abgesehen, zumal auch das Endresultat selbst davon nur wenig beeinflusst wird.

Der Temperaturverlauf der experimentellen Mittelwerte (Tab. 9) kann durch die quadratischen Ausdrücke:

$$\Delta G_R \text{ (cal)} = 42490 - 38,42 \cdot T + 8,36 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 \text{ (1900—2100° K)}$$

$$\Delta G_R \text{ (cal)} = 26170 - 19,76 \cdot T + 3,17 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 \text{ (2100—2500° K)}$$

gut wiedergegeben werden.

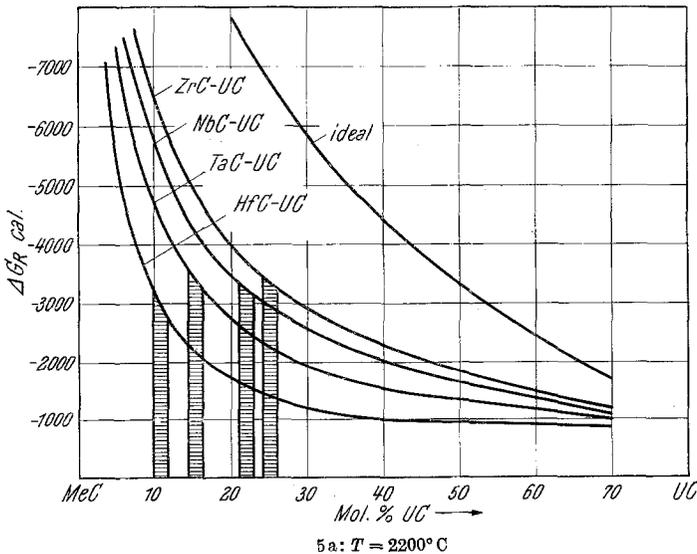
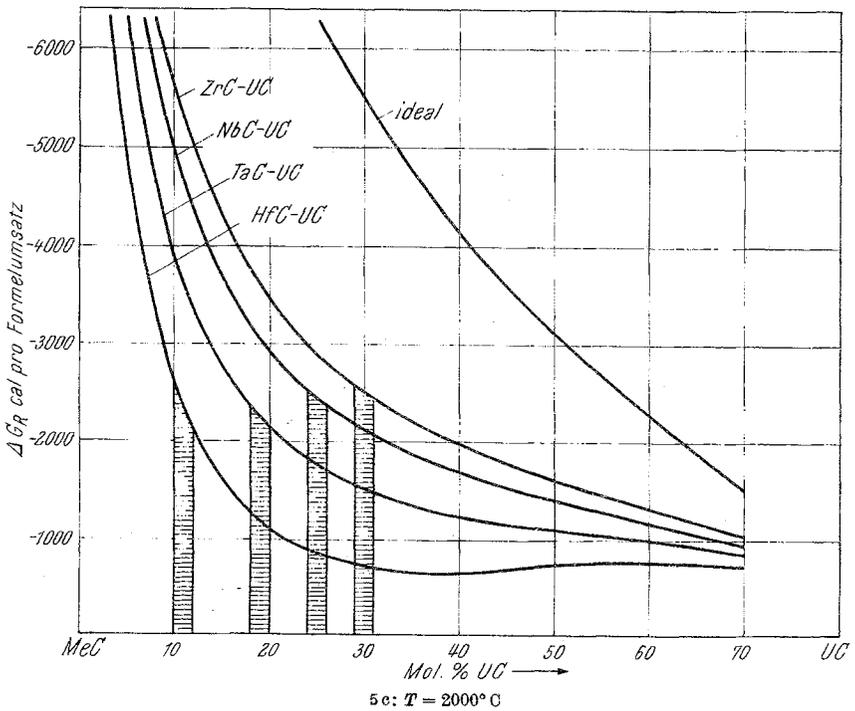
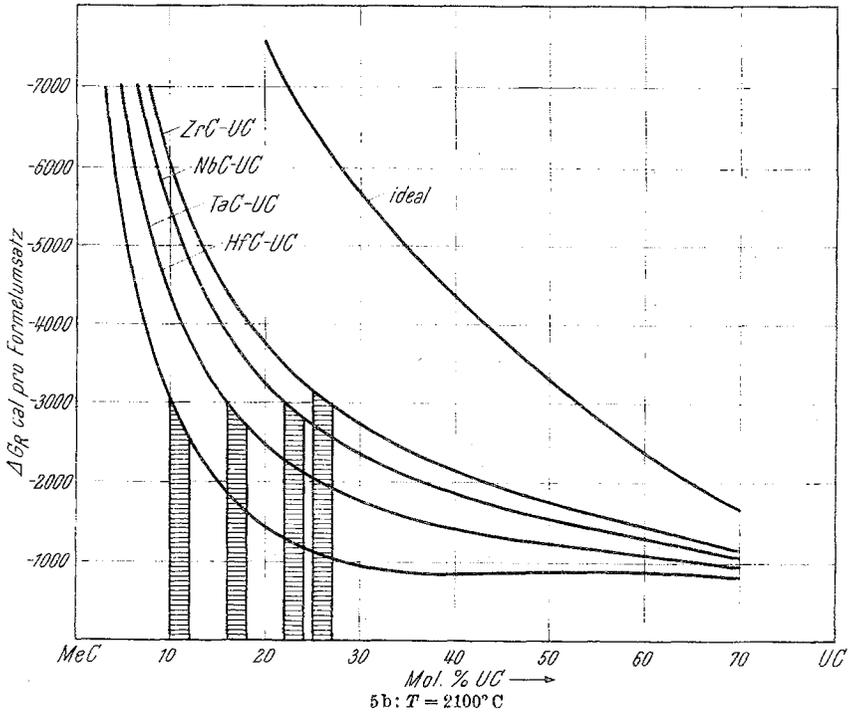
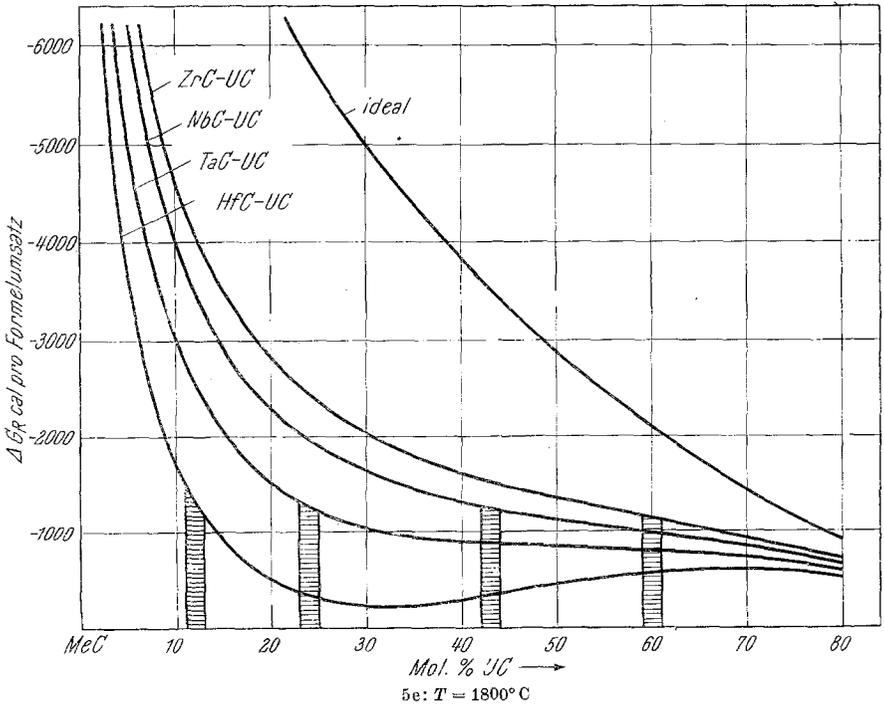
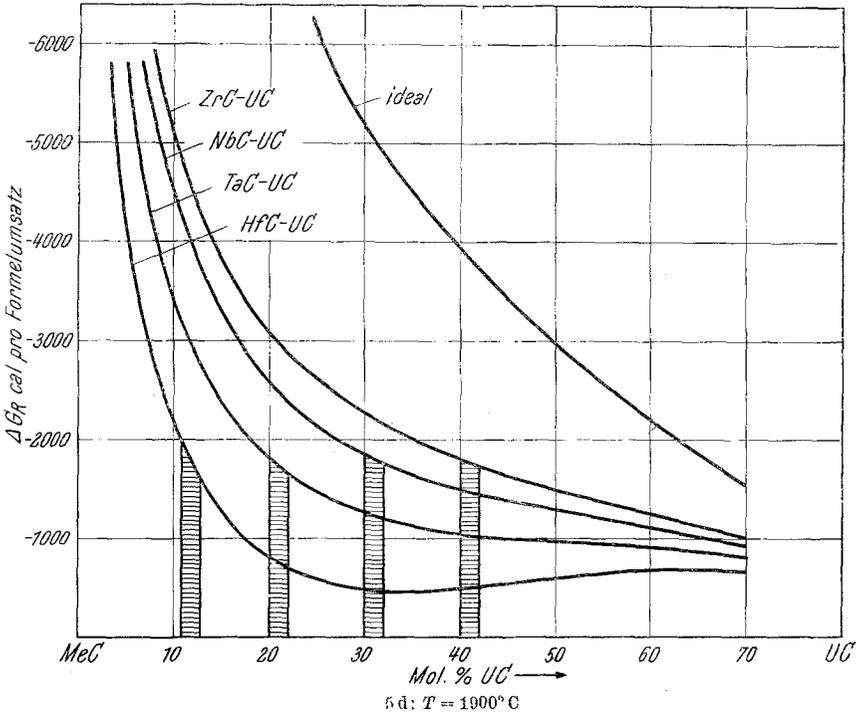


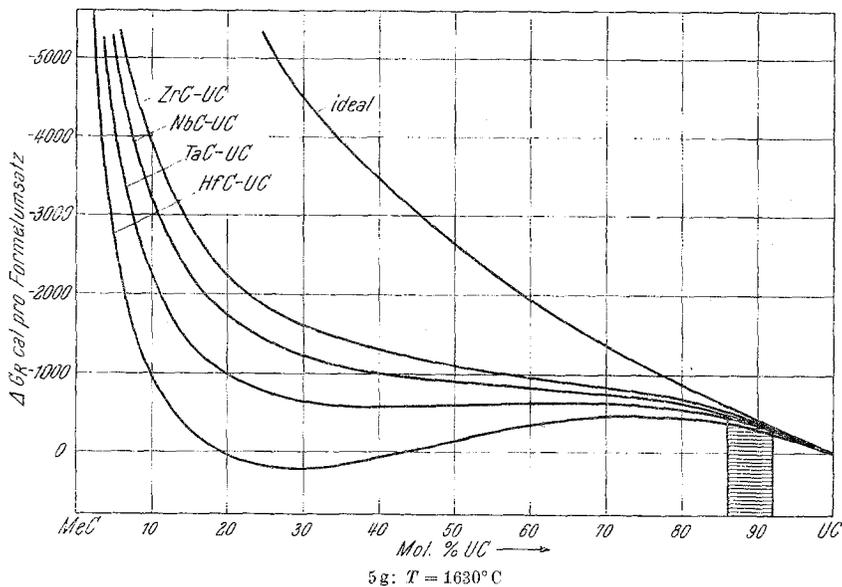
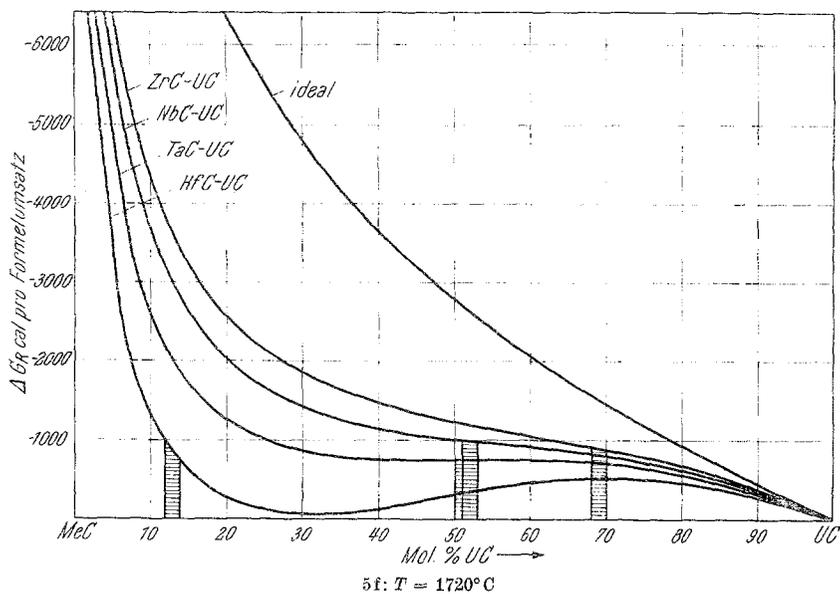
Abb. 5 a—g. Zur Einstellung des Gleichgewichtes:

(U, Me)C—UC_x—C (Me = Zr, Hf, Nb, Ta) erforderliche freie Reaktionsenthalpien des Umsatzes $UC + xC \rightarrow UC_{1+x}$ ($x = 0,86 - 0,85$) bei verschiedenen Temperaturen.

Die senkrecht eingezeichneten, schraffierten Bereiche geben die experimentell beobachteten Grenzkonzentrationen des Monocarbidsmischkristalles an.







Ausgleich der Werte

Der Temperaturverlauf von ΔG_R (Abb. 6) zeigt, daß die relative Stabilität des Dicarbides mit steigender Temperatur zunimmt. Aus den quadratischen Annäherungen der Mittelwerte läßt sich unmittelbar ableiten, daß sowohl die Reaktionsenthalpie, ΔH_R wie auch die Reaktions-

Tabelle 9. Ermittelte Werte von ΔG_R (cal pro Formelmol) pro Formelmol

System	2200°C	2100°C	2000°C	1900°C	1800°C	1720°C	1680°C
ZrC—UC—C	3400 ± 150	3050 ± 100	2500 ± 60	1760 ± 40	1140 ± 40	900 ± 40	350 ± 140
HfC—UC—C	3150 ± 300	2700 ± 300	2250 ± 250	1820 ± 60	1260 ± 200	840 ± 150	350 ± 140
NbC—UC—C	3250 ± 100	2900 ± 100	2440 ± 100	1720 ± 80	1260 ± 40	1000 ± 30	350 ± 140
TaC—UC—C	3450 ± 150	2850 ± 200	2340 ± 120	1740 ± 200	1240 ± 60	780	350 ± 140
Mittelwert	3310 ± 430	2875 ± 460	2360 ± 380	1760 ± 240	1225 ± 240	880 ± 230	350 ± 140

entropie, ΔS_R , im betrachteten Temperaturintervall positiv sind. Der positive Entropieterm weist darauf hin, daß zumindest bis zu einer bestimmten Temperatur $c_{p(UC_2)} > c_{p(UC)} + c_{p(C)}$ sein muß. Als Maß für die Differenz der spezifischen Wärmen gilt der Ausdruck:

$$c_p = T \frac{\delta \Delta S_R}{\delta T} = -T \frac{\delta^2 \Delta G_R}{\delta T^2}$$

Damit würde jedoch aus dem beobachteten Verlauf $\Delta c_p \ll 0$ werden, was jedoch der Erfahrung widerspricht, da $c_{p(UC_2)}$ auch bei hohen Temperaturen — wenn überhaupt — nicht viel größer als $c_{p(UC)} + c_{p(C)}$ werden kann. Eine Abschätzung der spezifischen Wärmen nach der von *O. Kubaschewski* und *L. L. Evans* angegebenen Methode²⁰ liefert in Übereinstimmung damit im unteren Temperaturbereich $c_{p(UC_2)} > c_{p(UC)} + c_{p(C)}$, während bei hohen Temperaturen ein allmählicher Ausgleich erfolgt. Zur Tabellierung erscheint daher ein linearer Ausgleich am meisten gerechtfertigt. Unter Verwendung der *Gauß*schen Methode des Fehlerausgleiches erhält man:

$$\Delta G_R \text{ (cal)} = 9620 - 5,25 \cdot T \text{ (1800—2500° K)}.$$

Ein Ausgleich der Werte unter Berücksichtigung der Umwandlung des Dicarbides bei 1820°C und unter Weglassung der Randwerte liefert:

$$\Delta G_R \text{ (cal)} = 10350 - 5,57 \cdot T \text{ (2100—2300° K)}$$

$$\Delta G_R \text{ (cal)} = 7710 - 4,31 \cdot T \text{ (1900—2100° K)}$$

Als Näherungsausdruck für die freie Umwandlungsenthalpie (ΔG_u) der Modifikationsänderung des Dicarbides erhält man:

$$\Delta G_u \text{ (cal)} = 2640 - 1,26 \cdot T \text{ (} T \text{ um 2100° K)}.$$

Diskussion der Ergebnisse

Die im binären System U—C erhaltenen Resultate bezüglich des Zerfalls des Dicarbids

²⁰ *O. Kubaschewski* und *L. L. Evans*, Metallurg. Thermochem., London 1958.

werden durch die aus den Teilsystemen UC—MeC—C errechneten thermochemischen Daten bestätigt.

Eine Extrapolation auf $\Delta G_R = 0$ liefert in guter Übereinstimmung mit dem Experiment eine Zerfallstemperatur von rd. 1550°C. Es sei nochmals vermerkt, daß sich die angegebene Temperatur auf den Zerfall in Monocarbonid und Kohlenstoff bezieht. Ein Zerfall in $U_2C_3 + C$, der allerdings unter der Versuchsbedingung nicht beobachtet werden

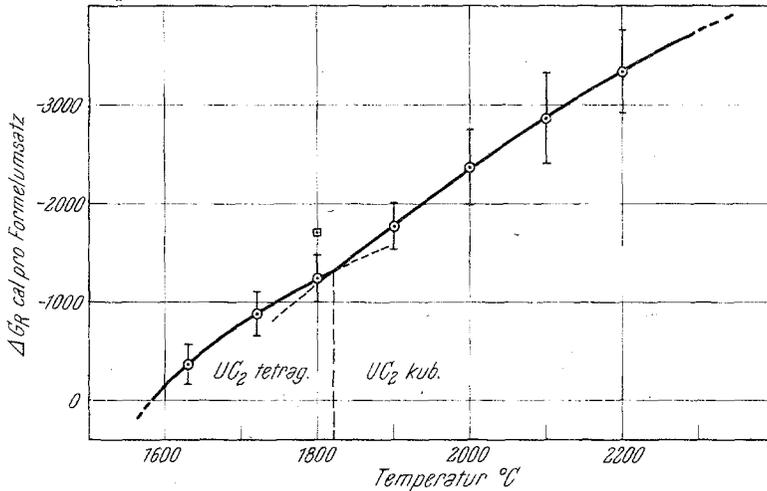


Abb. 6. Freie Reaktionsenthalpien bei der Bildung von Urandicarbonid aus Uranmonocarbonid und Kohlenstoff (Graphit)

- Mittelwerte
- I Mittlerer Fehler der Meßwerte
- Aus dem System U—N—C errechneter Wert

konnte, müßte demnach bei etwas höheren Temperaturen erfolgen. Eine Abschätzung der Verschiebung dieser Zerfallstemperatur ist allerdings mangels verlässlicher Daten für U_2C_3 nicht möglich. Ferner kann auch noch die Natur des am Gleichgewicht teilnehmenden Kohlenstoffs bzw. Graphits eine ziemliche Rolle spielen. Bekanntlich werden beim Graphit, je nach Vorbehandlung, häufig Stapelfehler bzw. systematische Abweichungen von der normalen Schichtabfolge beobachtet. Die entsprechenden energetischen Unterschiede sind daher ebenfalls noch zu berücksichtigen, weil sie durchaus in der gleichen Größenordnung liegen können.

Im Gegensatz zu den Literaturangaben^{6, 7, 8} erfolgt die Bildung des Urandicarbonids aus dem Monocarbonid und Kohlenstoff nach unseren Untersuchungen endotherm. Die Reaktionsenthalpie des Umsatzes im untersuchten Temperaturintervall beträgt $\Delta H_U \sim + 9000$ cal pro Formelumsatz. Die Änderung der Entropie ist jedoch positiv, so daß der Term $-T \Delta S_R$ bei hohen Temperaturen das Enthalpieglied überwiegt.

Die mit den Mittelwerten von ΔG_R berechneten Gleichgewichtszusammensetzungen des (U, Me) C-Mischkristalles stimmen, besonders im oberen Temperaturbereich, gut mit dem experimentellen Verlauf überein (Abb. 7). Die Kurven geben dabei die maximalen UC-Konzentrationen in den einzelnen Monocarbidsmischreihen an, bei denen noch keine Reaktion mit Graphit, d. h. Aufcarburierung des in Lösung befindlichen Uranmonocarbides zu UC_2 , eintritt.

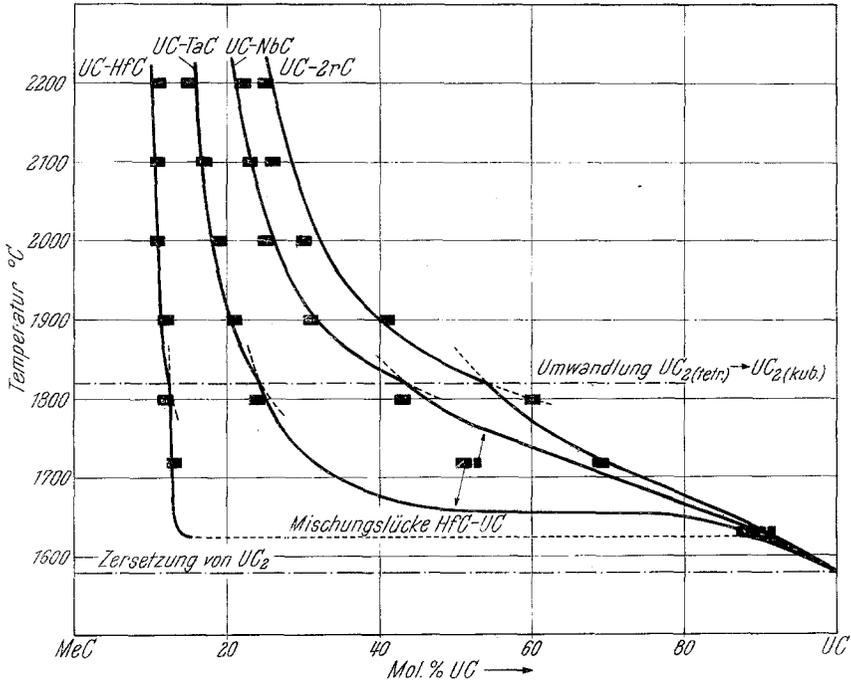


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der graphitstabilen Bereiche in Monocarbidsmischreihen, \blacksquare : Meßwerte Ausgezogene Kurve: Mit den Mittelwerten von ΔG_R berechnet

Im Hinblick auf die reaktortechnische Verwendung von Monocarbidsmischkristallen in Gegenwart von Kohlenstoff bedarf ein Umstand, der gelegentlich bei den experimentellen Untersuchungen beobachtet wurde, noch besonderer Erwähnung: Bei der Untersuchung von Legierungen aus dem Zweiphasenbereich (U, Me) C—C konnte nämlich festgestellt werden, daß mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt der Legierungen eine Verarmung der Mischphase an Uran auftrat. Diese Erscheinung kann nur in der Weise gedeutet werden, daß im Kohlenstoff bzw. Graphit selbst eine geringe Löslichkeit für die Metalle vorhanden sein muß und sich das Uran vorzugsweise in der Graphitphase anreichert. Schematisch ist diese Erscheinung in Abb. 8, die eine typische Phasenfeldaufteilung der untersuchten Systeme zeigt, veranschaulicht.

Zur Verdeutlichung sind dabei die Kohlenstofflöslichkeiten größer angenommen.

Der Punkt P kennzeichnet die gegen C stabile Grenzkonzentration der Mischreihe $(A, B)C$. Die Carbide der Übergangsmetalle der IVa- und Va-Gruppe weisen mit rd. 40 bzw. rd. 30 kcal eine erheblich höhere

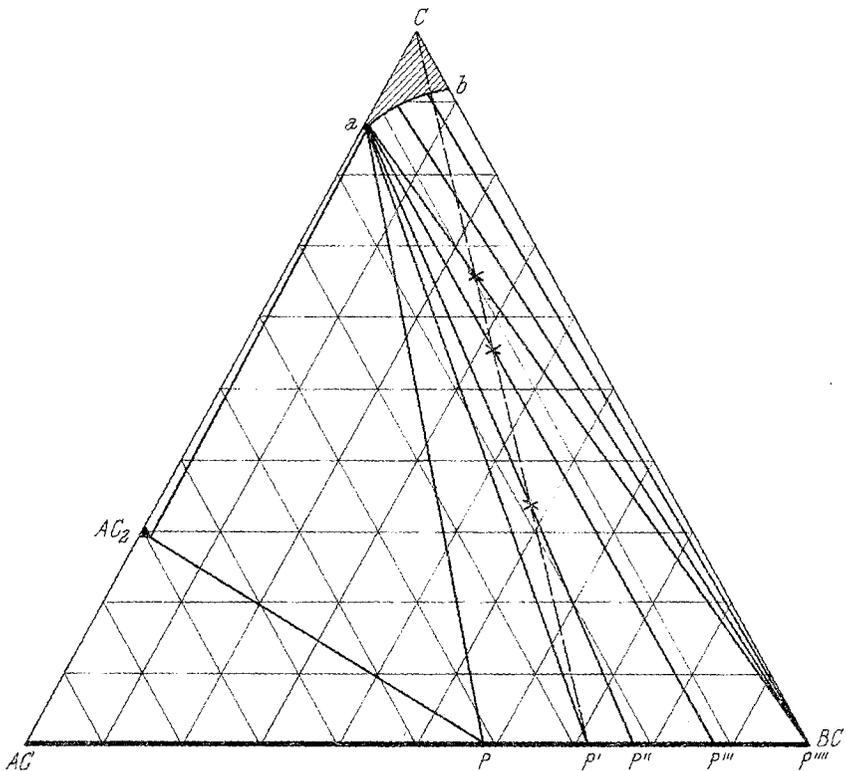


Abb. 8. Verarmung der Lösung $(A, B)C$ an der Verbindung geringer Stabilität (AC) bei Vorhandensein einer Löslichkeit in C ; a, b : Löslichkeiten von A und B in C ; $BC-P$: C -stabiler Bereich der Mischreihe $(A, B)C$; P : Angenommene Ausgangszusammensetzung; P', P'', P''' : Gleichgewichtszusammensetzungen bei steigendem C -Zusatz

Stabilität als die Urancarbid auf; der Konodenverlauf in den Zweiphasenbereichen $(U, Me)C-C$ wird daher weitgehend dem in Abb. 8 eingezeichneten folgen, d. h. es steht bis zu hohen $MeC(BC)$ -Konzentrationen mit dem Monocarbidsmischkristall eine uranreiche Kohlenstofflösung im Gleichgewicht. Ausgehend von einem bestimmten Mischkristall der Zusammensetzung P (Abb. 8) rücken mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt die Konodenendpunkte (P', P'', P''', P'''') immer mehr nach der BC -Seite; bei hohen Kohlenstoffgehalten ist demnach die Lösung $(A, B)C$ praktisch vollständig frei von AC .

Die geschilderten Verhältnisse beziehen sich auf den Gleichgewichtszustand. Die in einem mit Graphit in Kontakt befindlichen Brennelement aus einem derartigen Carbidmischkristall ablaufenden Reaktionen werden sowohl vom Diffusionsverhalten innerhalb des Carbidkernes und des Graphits als auch durch die Geometrie der Anordnung bestimmt. Ist z. B. die Diffusionsgeschwindigkeit im Carbidkern gegenüber der Metallbeweglichkeit im Graphit zu vernachlässigen, so werden *beide* Metalle mit nur geringer Verschiebung der Diffusionsfronten in den umgebenden Graphit diffundieren, da in diesem Falle die Oberflächenschicht des Carbids schnell an UC verarmt und der Konzentrationsausgleich innerhalb des Carbids nur langsam erfolgt. Setzt man den umgekehrten Fall, also höhere Diffusionsgeschwindigkeit im Carbid, voraus, so ist der Mischkristall praktisch frei von Uran, bevor das Zweitmetall abzuiffundieren beginnt.

Ob der erste oder zweite Fall vorherrscht, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden, da experimentelle Untersuchungen noch ausstehen. Es kann jedoch schon vorab gesagt werden, daß bei Vorliegen des ersteren, und unter Voraussetzung, daß das Zweitmetall geringere Löslichkeit im Graphit aufweist, mit günstigeren Eigenschaften zu rechnen ist. Das in diesem Zusammenhang wichtigste Problem betrifft die Festlegung der Metalllöslichkeiten im Kohlenstoff, wozu mit Vorteil die vorher beschriebene Verteilungsmethode herangezogen werden kann.

Für die zukünftige Legierungsentwicklung von Mehrkomponentenbrennstoffen wäre eine möglichst genaue Kenntnis der freien Bildungsenergien von technisch interessanten, hochschmelzenden Uran- und Thoriumverbindungen wünschenswert. Die mit den gegenwärtigen kalorimetrischen Methoden erreichbaren Genauigkeiten sind aber für Vorausberechnungen noch zu klein, so daß zur Festlegung der Werte noch weitere Systemuntersuchungen notwendig sein werden. Aus einer möglichst exakten Festlegung der Phasenverhältnisse in den Systemen U—N—C und U—C—O könnten die Umwandlungsenergien UC_2 (tetrag.)— UC_2 (kub.) eindeutig bestimmt und die relativen Stabilitäten von Urancarbiden und -nitriden (Oxiden) festgelegt werden. Ebenso könnte z. B. aus den entsprechenden Systemen mit Thorium die zur Zeit noch ungenügend genau bekannte Stabilität des Dicarbids sowie auch die Bildungswahrscheinlichkeit der kubischen Hochtemperaturform errechnet werden.

Herrn Prof. Dr. H. Nowotny danken wir für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und für wertvolle Ergänzungen.