

Untersuchungen in den Systemen Thorium—Molybdän—Kohlenstoff und Uran—Molybdän—Kohlenstoff

Von

E. Rudy und F. Benesovsky

Aus der Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Oktober 1962)

Die Dreistoffe Thorium—Molybdän—Kohlenstoff und Uran—Molybdän—Kohlenstoff wurden mittels druckgesinterter, vakuumgeglühter sowie lichtbogengeschmolzener Legierungen röntgenographisch und metallographisch untersucht und eine Aufteilung der Phasenfelder bei 1400° bzw. 1600° (900°) vorgenommen.

Mit Ausnahme von U_2C_3 konnten die in den Randsystemen bekannten Phasen sowie die ternäre Kristallart $UMoC_2$ bestätigt werden. Im System Th—Mo—C treten die Gleichgewichte Mo—ThC, Mo_2C —ThC, Mo_2C —ThC₂ und Mo_3C_2 —ThC₂ auf. Die gegenseitigen Löslichkeiten sind gering, ternäre Verbindungen werden nicht gebildet.

Im System U—Mo—C treten auf der metallreichen Seite die Gleichgewichte UC— γ (U, Mo) (32 At% Mo, $a = 4,36 \text{ \AA}$) und UC—Mo auf, während das kohlenstoffreiche Gebiet von $UMoC_2$ beherrscht wird (Gleichgewichte: $UMoC_2$ —C, —UC₂, —UC, — Mo_3C_2 , — Mo_2C). Eine neuaufgefundene Kristallart der ungefähren Zusammensetzung UMo_2C_2 (ζ) hat metastabilen Charakter und zerfällt beim Schmelzen in $UMoC_2$ und Mo. Der gegenseitige Metallaustausch in den Carbidphasen ist gering.

Die kubische Hochtemperaturform von Mo_3C_2 kann durch geringe Mengen von U und Th (< 1 At%) bis Raumtemperatur im metastabilen Gleichgewicht erhalten werden.

Die in den Systemen U—Mo(W)—C und Th—Mo(W)—C auftretenden Gleichgewichte werden thermodynamisch ausgewertet und Grenzwerte für die freien Bildungsenthalpien der Verbindungen $UMoC_2$, UWC_2 und ThC₂ angegeben. Die Stabilität der Dicarbide des Urans und Thoriums wird diskutiert.

Beim Bau graphitmoderierter Hochtemperaturreaktoren gewinnen die Carbide des Urans und Thoriums steigende Bedeutung. Durch Zulagieren weiterer Elemente ist man bemüht, insbesondere das verhältnis-

mäßig ungünstige Hochtemperaturverhalten (Diffusion, Verdampfung, Reaktion mit den Umhüllungstoffen bzw. den Bremsstäben) zu verbessern. Zur Lösung dieser Probleme ist eine Kenntnis der Phasenumsetzungen in den hier in Frage kommenden Mehrstoffsystemen Vorbedingung.

In Fortführung unserer Untersuchungen in den Dreistoffen des Urans bzw. Thoriums mit den Übergangsmetallen der 4a- bis 6a-Gruppe¹⁻³ sowie Kohlenstoff, haben wir die Phasenverhältnisse in den Systemen Uran (Thorium)—Molybdän—Kohlenstoff studiert.

Probenherstellung

Als Ausgangsmaterial dienten Thorimpulver (U. K. A. E. A., Winfrith, England; 0,026% O, 0,12% C, 0,047% Fe, 0,25% Si), Uranpulver (U. K. A. E. A., Winfrith, 0,15% O, 0,022% N, 0,02% C), Molybdänpulver (Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol, 99,97% Mo) sowie Ruß (Degussa, reinst). Ferner wurde noch durch Vakuumcarburierung von UO_2 —Ruß-Gemengen hergestelltes UC ($C_{\text{ges.}} = 4,82\%$, $C_{\text{frei}} = 0,03\%$) bzw. UC_2 ($C_{\text{ges.}} = 9,1\%$, $C_{\text{frei}} = 0,8\%$) benutzt.

Eine röntgenographische Kontrolle der Ausgangsmaterialien ergab folgende Gitterparameter:

α -Thorium: $a = 5,085 \text{ \AA}$; α -Uran: $a = 2,858$, $b = 5,876$, $c = 4,947 \text{ \AA}$;
Molybdän: $a = 3,147 \text{ \AA}$; UC: $a = 4,962 \text{ \AA}$; UC_2 : $a = 3,527$, $c = 5,980 \text{ \AA}$.

Zur Herstellung kompakter Legierungen wurde, wie bereits früher beschrieben, das Drucksinterverfahren benutzt. Auf diese Weise wurden im System Uran—Molybdän—Kohlenstoff insgesamt 62 Legierungen hergestellt, über deren Zusammensetzung Abb. 1 Auskunft gibt. Für die metallreichen Proben wurden die Komponenten selbst, für kohlenstoffreiche Legierungen UC bzw. UC_2 , Molybdän und Kohlenstoff eingesetzt.

Im System Thorium—Molybdän—Kohlenstoff wurden 27 Legierungen gemäß Abb. 2 hergestellt, wobei wegen der Feuchtigkeits- und Luftempfindlichkeit der Thoriumcarbide immer von den Komponenten ausgegangen wurde. Die Homogenisierung der Proben erfolgte in einem Wolframrohr-Kurzschlußofen bei $2 \cdot 10^{-5}$ Torr. Die Glühbehandlungen der Legierungen sind in Tab. 1 angegeben. Ferner wurde auch ein Teil der Legierungen im Lichtbogen unter gereinigtem Argon niedergeschmolzen und abgeschreckt.

Die röntgenographische Untersuchung der Legierungen erfolgte mit Cu-K_α und Cr-K_α -Strahlung. Thoriumcarbid-haltige Proben, insbesondere

¹ F. Benesovsky und E. Rudy, Planseeber. Pulvermetallurgie **9**, 56 (1961).

² E. Rudy, E. Rudy und F. Benesovsky, Mh. Chem. **93**, 522 (1962).

³ E. Rudy, 4. Plansee Seminar, Reutte/Tirol, 1962, S. 266.

solche mit ThC_2 , mußten wegen ihrer Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit in *Markröhrchen* aufgenommen werden.

Ergebnisse

Im System *Uran—Kohlenstoff*⁴ existieren das kubisch flächenzentrierte (B 1) UC, das kubisch raumzentrierte (D5c-Typ) U_2C_3 sowie ein Dicarbid

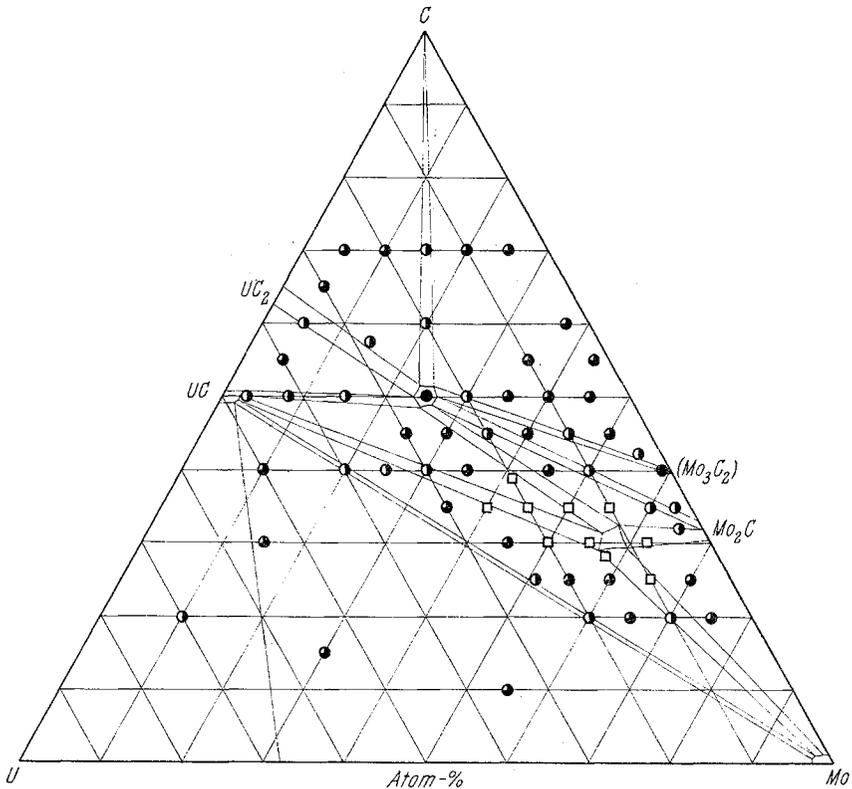


Abb. 1. Probenlage und qualitative Röntgenbefunde im System U—Mo—C

● einphasig; ● zweiphasig; ● dreiphasig; □ Gleichgewicht nicht völlig eingestellt. Legierungen enthalten noch Anteile der metastabilen -Phasen

in einer tetragonalen Tieftemperaturform (CaC_2 -Typ) sowie einer oberhalb 1800°C beständigen, kubischen (CaF_2 -Typ, möglicherweise Pyrityp) Hochtemperaturform. Auf Grund neuerer Untersuchungen zerfällt das Dicarbid bei tieferen Temperaturen ($< 1500^\circ\text{C}$) in UC bzw. U_2C_3 und Graphit^{3, 5}.

In guter Übereinstimmung mit der Literatur erhielten wir als Parameter für UC: $a = 4,962 \text{ \AA}$, für UC_2 : $a = 3,519\text{—}3,527$, $c = 5,971$ bis $5,980 \text{ \AA}$.

⁴ Vgl. R. Kieffer und F. Benesovsky, Hartstoffe, Springer-Verlag, Wien 1963.

⁵ P. Murray, 4. Plansee Seminar, Reutte/Tirol, 1962, S. 324.

Trotz mehrfacher Bemühungen konnte unter den gewählten Bedingungen die Phase U_2C_3 ^{4,6} weder in binären noch in ternären Legierungen erhalten werden.

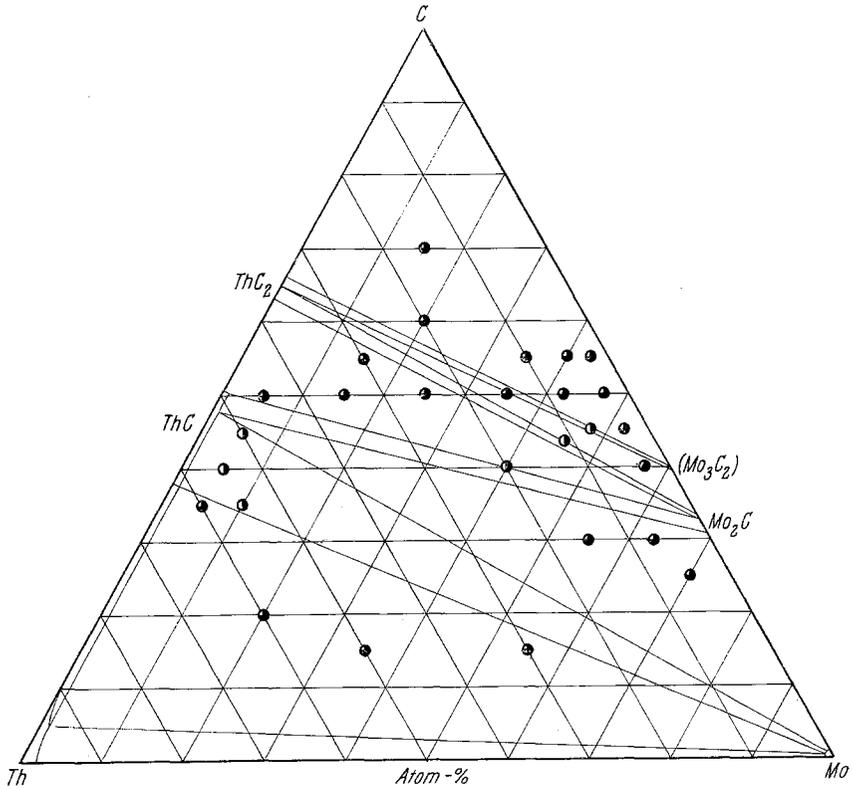


Abb. 2. Probenlage und qualitative Röntgenbefunde im System Th—Mo—C
 ● einphasig; ◐ zweiphasig; ◑ dreiphasig

Tabelle 1. Glühbehandlung von U—Mo—C- und Th—Mo—C-Legierungen

Proben aus dem Gebiet	Glühzeit (Stunden)	Glühtemperatur °C
U—Mo—UC	32	900—1000
Mo—UC—C	30	1800 +
	+ 80	1500—1650
Th—Mo—C	32	1400

Im Hinblick auf das große Interesse für UC_2 wurde dessen Stabilität sowohl an Hand von ternären Legierungen als auch im binären System

⁶ M. D. Burdick, H. S. Parker, R. S. Roth und E. L. McGandy, J. Res. Nat. Bur. Stand. 54, 217 (1958).

selbst untersucht. Lichtbogengeschmolzene U—C-Legierungen mit Kohlenstoffgehalten zwischen 55 und 70 At% wurden bei verschiedenen Temperaturen angelassen und sowohl röntgenographisch als auch metallographisch untersucht. Legierungen mit Kohlenstoffgehalten zwischen 50 und 63 At% C erwiesen sich als zweiphasig und zeigten die Phasen UC und UC₂. Der Homogenitätsbereich der Phase UC₂ liegt zwischen 63 und 64,2 At% C.

Reinstes UC₂, das bis zu 100 Stdn. unterhalb 1600°C angelassen wurde ($2 \cdot 10^{-5}$ Torr), zeigte geringe Mengen an gebildetem UC, welche nach 20stdg. Glühung bei 1700°C im Hochvakuum wieder zum Verschwinden gebracht werden konnten. Bei Glühungen unter Wasserstoff konnte der Zerfall beschleunigt werden. Das Auftreten von U₂C₃ konnte aber auch in diesen Legierungen niemals beobachtet werden. Die Bildung des Dicarbids aus Monocarbide und Kohlenstoff verläuft endotherm. Eine eingehende Behandlung der Thermodynamik dieser Phasenumsetzungen erfolgt in einer späteren Arbeit^{7, 8}.

Im System *Molybdän—Kohlenstoff* existiert das sich peritektisch bildende Mo₂C⁴, dem früher eine hexagonale Zelle, neuerdings jedoch auf Grund von Neutronenbeugungsaufnahmen eine orthorhombische Struktur zugeschrieben wird⁹. Das unterhalb 1800°C unbeständige, hexagonale „MoC“ (Mo₃C₂)⁴ geht bei Temperaturen über 2000°C in eine kubische Modifikation über¹⁰.

Im System *Uran—Molybdän*¹¹ wird ein ausgedehnter Mischbereich des γ -Urans mit Molybdän (31 At% Mo bei rd. 600°C, 43 At% Mo bei rd. 1285°C, der Temperatur des peritektischen Zerfalls in Schmelze und Molybdän) beobachtet. Hingegen ist die Löslichkeit auf der Molybdänseite gering und liegt unter 2 At% U. Unterhalb 600°C wird um 33 At% Mo eine Phase (ϑ) gebildet, der von *P. C. L. Pfeil* und *J. D. Browne*¹² eine tetragonal raumzentrierte Struktur ($a = 6,84$, $c = 6,55$ Å) zugeschrieben wird. Diese Phase wird erst nach langen Glühzeiten aus der γ -Phase gebildet, welche leicht bis zu Raumtemperatur im metastabilen Gleichgewicht zu halten ist. Im binären System selbst wurden von uns keine Legierungen hergestellt, doch konnten die Literaturangaben bezüglich der hohen Löslichkeit von Molybdän im γ -Uran an ternären Legierungen bestätigt werden.

⁷ *E. Rudy* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem., demnächst

⁸ *E. Rudy*, Symposium über Thermodynamik von Reaktorwerkstoffen, Wien, Okt. 1962.

⁹ *E. Parthé* und *V. Sadagopan*, Persönl. Mitt.

¹⁰ *E. Rudy*, *El. Rudy* und *F. Benesovsky*, Planseeber. Pulvermetallurgie **10**, 42 (1962).

¹¹ Vgl. *H. A. Saller* und *F. A. Rough*, Battelle Mem. Inst. 1000 (1955).

¹² *P. C. L. Pfeil* und *J. D. Browne*, At. Energ. Res. Est. Met. Rep. 133 (1954).

Uran—Molybdän—Kohlenstoff

Auf Grund der röntgenographischen Befunde kann für 1600°C bzw. 900°C (Bereich U—Mo—UC) eine Phasenfeldaufteilung gemäß Abb. 3 vorgenommen werden.

Die Löslichkeit von Molybdän bzw. Molybdäncarbiden im Uranmonocarbide ist gering. Im Mittel wird nämlich in zwei- und dreiphasigen

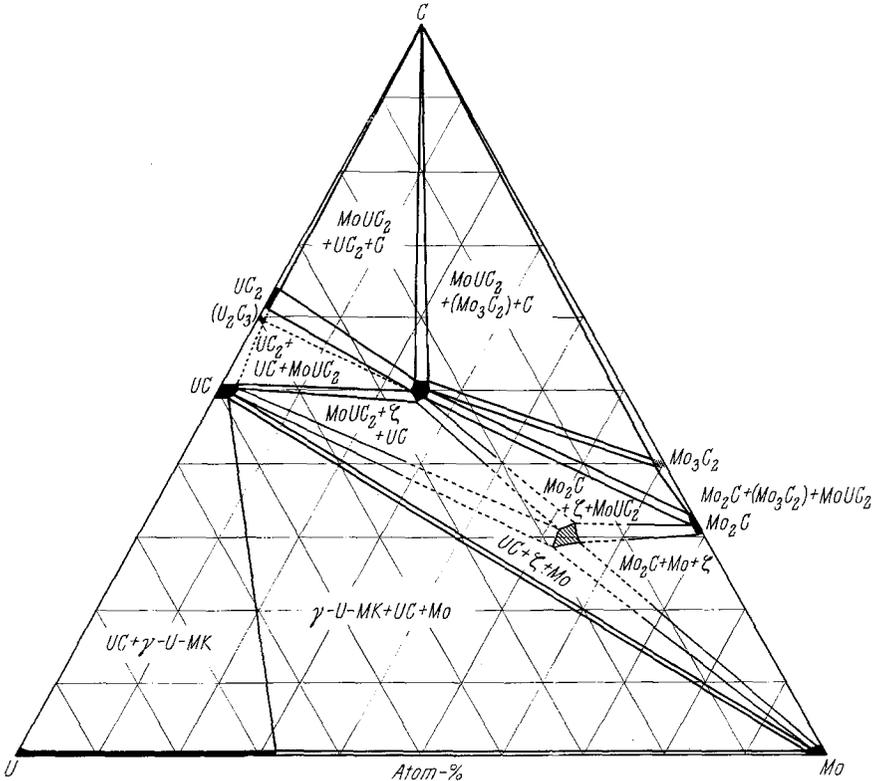


Abb. 3. Phasenfeldaufteilung im System Uran—Molybdän—Kohlenstoff
U—Mo—UC: Schnitt bei 900°C; UC—Mo—C: Schnitt bei 1600°C

Legierungen um UC ein Wert von $a = 4,956 \text{ \AA}$ (reines UC: $a = 4,962 \text{ \AA}$) gefunden. Als kleinster Parameter wurde in Schmelzproben, die UC enthielten, $a = 4,94 \text{ \AA}$ erhalten, so daß auch die Löslichkeit bei hohen Temperaturen klein angenommen werden kann.

Uranocarbide bildet ein weiteres Zweiphasengleichgewicht mit der durch Molybdän stabilisierten γ -Form des Urans; als Parameter wurde $a = 4,36 \text{ \AA}$ (rd. 32 At% Mo) gefunden. Legierungen im Gebiet γ -(U, Mo)—UC—Mo zeigen neben dem Muster der B1-Phase die beiden kubisch raumzentrierten Metallphasen in wechselnden Mengen. Der Parameter des Molybdäns ist infolge der Uranaufnahme etwas größer ($a = 3,151 \text{ \AA}$)

als der Wert für das reine Metall. Weitere Zweiphasengleichgewichte sind: UC—Mo, UC—UMoC₂, UC₂—UMoC₂, UMoC₂—C, UMoC₂—Mo₂C, UMoC₂—Mo₃C₂. Das Auftreten von U₂C₃ konnte auch in ternären Legierungen niemals beobachtet werden; die möglichen Gleichgewichte sind aber im Schnitt berücksichtigt. Die von *H. Nowotny* und Mitarbeitern¹³ aufgefundene ternäre Phase UMoC₂ (orthorhomb., $a = 5,61_2$, $b = 3,22_5$, $c = 10,9_5$ kX·E), konnte bestätigt werden (eigene Werte: $a = 5,62$ Å, $b = 3,235$ Å, $c = 11,1$ Å). In den Röntgenogrammen von Legierungen aus der Umgebung von Mo₃C₂ konnte das Auftreten einer kubisch-flächenzentrierten (B1)-Phase ($a = 4,27$ Å) beobachtet werden. Es ist bekannt, daß die hexagonale (pseudokubische) Mo₃C₂-Phase bei hohen Temperaturen in eine kubische Modifikation mit nahezu gleichen Gitterparametern, wie oben angegeben, übergeht. Beim Abkühlen findet außerordentlich rasch Rückumwandlung in die hexagonale Modifikation statt, welche unterhalb 1800°C, allerdings mit geringerer Geschwindigkeit, in Mo₂C und C zerfällt. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist ferner der Befund, daß selbst nach einer 15stdg. Nachglühung bei 1400°C der Zerfall der kubischen Phase zwar merklich, aber nicht vollständig war. Die experimentellen Befunde sind offenbar so zu deuten, daß durch den Einbau von geringen Mengen an Uran sowohl die Umwandlungsgeschwindigkeit Mo₃C₂(kub.) → Mo₃C₂(hex.) als auch die des Zerfalls in Mo₂C und C erheblich herabgesetzt wird. Diese Phasen können daher auch bei tiefen Temperaturen für längere Zeit in einem metastabilen Zustand gehalten werden. In diesem Sinne sind auch die bei 1600°C eingetragenen Gleichgewichte mit Mo₃C₂ zu verstehen. In den Röntgenogrammen von Legierungen aus dem Mittelbereich UMoC₂—Mo waren Reflexe zu beobachten, die nicht den bereits bekannten Verbindungen zugeordnet werden konnten. Versuche, durch verschiedene Glühbehandlungen die Phase in reiner Form zu erhalten, schlugen fehl, und es dürfte sich daher um eine wenig stabile Kristallart handeln; ihr Existenzgebiet scheint in der Umgebung der Zusammensetzung UMo₂C₂ (ζ) zu liegen.

Auf Grund der an Schmelzlegierungen erhaltenen Befunde bildet die Phase UMoC₂ mit UC, UC₂, C und Mo₃C₂ quasibinäre Schnitte von einfachem, eutektischem Typ. Dieser scheint auch mit Mo₂C — dessen peritektischer Zerfall somit bei hohen Temperaturen nicht als gesichert zu betrachten ist — aufzutreten. Die metastabile ζ-Phase zerfällt beim Schmelzen, so daß bei hohen Temperaturen Mo neben UMoC₂ auftritt.

Das Teilsystem UC—Mo ist ebenfalls quasibinär, die Kristallisation der Schmelze erfolgt eutektisch. Diese Resultate werden durch mikro-

¹³ *H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky und E. Laube, Mh. Chem.* **89**, 692 (1958).

skopische Aufnahmen von Schmelzlegierungen, von denen einige in den Abb. 4 bis 10 gezeigt werden, bestätigt.

Im System *Thorium*—*Kohlenstoff*⁴ tritt neben dem Monocarbide ein monoklines Dicarbid auf, dessen Struktur dem CaC_2 -Typ verwandt ist.

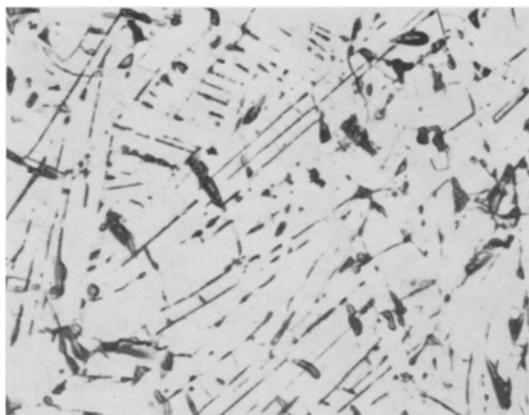


Abb. 4—10. Gefügeaufnahmen von geschmolzenen U—Mo—C-Legierungen
Abb. 4. U—Mo—C (25/25/50) reines UMoC_2 geätzt. $\times 400$

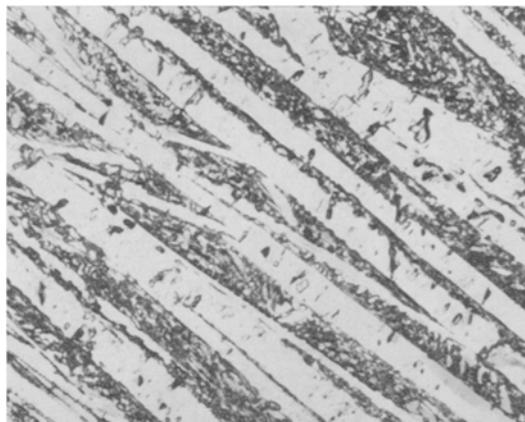


Abb. 5. U—Mo—C (20/11/39) primäres UMoC_2 (hell)
mit Eutektikum UMoC_2 —Mo (dunkel), geätzt. $\times 400$

Das Auftreten einer zum UC_2 analogen kubischen Hochtemperaturform ist noch nicht eindeutig gesichert. Nach früheren Untersuchungen¹⁴ reicht der Bereich des Monocarbids von 38 bis 50 At% C (5,30—5,34 Å). Thorium löst temperaturabhängig Kohlenstoff, bei etwa 1400°C etwa 12 At%.

Thorium und *Molybdän*¹¹ bilden keine intermetallischen Phasen und die gegenseitigen Löslichkeiten sind gering.

¹⁴ F. Benesovsky und E. Rudy, Mh. Chem. **92**, 1176 (1961).

Thorium—Molybdän—Kohlenstoff

In diesem Dreistoff treten keine ternären Phasen auf; die bestehenden Gleichgewichte werden daher ausschließlich durch die Kristallarten der Randsysteme bestimmt. Auf Grund der Röntgenbefunde an den bei



Abb. 6. U—Mo—C (85/15/50) primäres $UMoC_2$ (helle Spieße) in einer Matrix $UMoC_2-U-C$ -Eutektikum, ungeätzt. $\times 400$

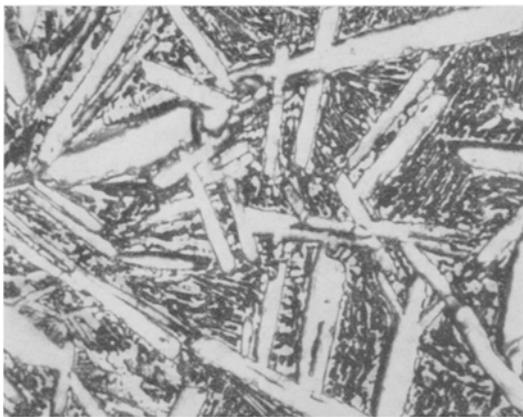


Abb. 7. dto., geätzt. $\times 400$

1400°C homogenisierten Legierungen kann eine Phasenfeldaufteilung gemäß Abb. 11 vorgenommen werden. Es treten die Gleichgewichte $Mo-ThC_{1-x}$, $ThC-Mo_2C$, Mo_2C-ThC_2 und $Mo_3C_2-ThC_2$ auf. Der vorher besprochene Stabilisierungseffekt am Mo_3C_2 ist auch hier zu beobachten; der Thoriumeinbau in das Gitter ($a = 4,27 \text{ \AA}$) ist dabei allerdings sehr gering und liegt unter 1 At%.

Der gegenseitige Metallaustausch in allen Verbindungen ist gering. So zeigt eine Legierung Th—Mo—C (50/35/15) aus dem Dreiphasenfeld Th + Mo + ThC folgende Gitterparameter:

$a_{\text{ThC}} = 5,272 \text{ \AA}$, $a_{\text{Mo}} = 3,146 \text{ \AA}$ und $a_{\text{Th}} = 5,104 \text{ \AA}$. Thorium und Molybdän sind demnach gegenseitig praktisch nicht löslich. Aus einem

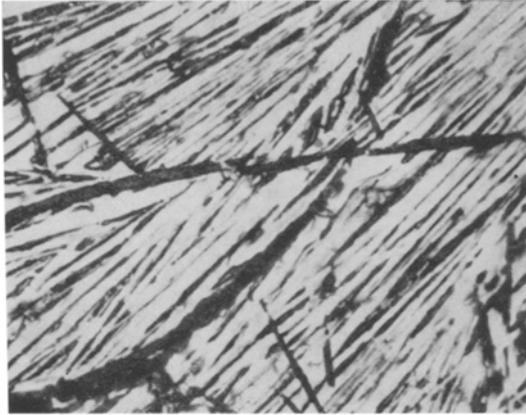


Abb. 8. U—Mo—C (20/20/60) UMoC₂ (hellt) mit Graphit, ungeätzt. $\times 400$

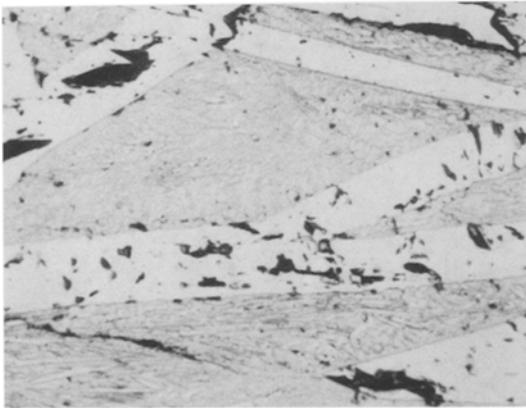


Abb. 9. U—Mo—C (28/15/57) UMoC₂ (helle Spieße) + UMoC₂—UC₂-Eutektikum, ungeätzt. $\times 400$

Vergleich des oben angegebenen Wertes der B1-Phase mit dem Parameter des Thoriumcarbides an der kohlenstoffarmen Grenze ($a_{\text{ThC}_{1-x}} = 5,30 \text{ \AA}$) geht eine geringe Substitution hervor. Auch an der kohlenstoffreichen Grenze ist eine geringe Löslichkeit feststellbar, wie aus dem Abfall des Gitterparameters von $a = 5,34 \text{ \AA}$ für reines ThC auf $a = 5,327 \text{ \AA}$ für das mit MoC₂ im Gleichgewicht befindliche Carbid ersichtlich ist.

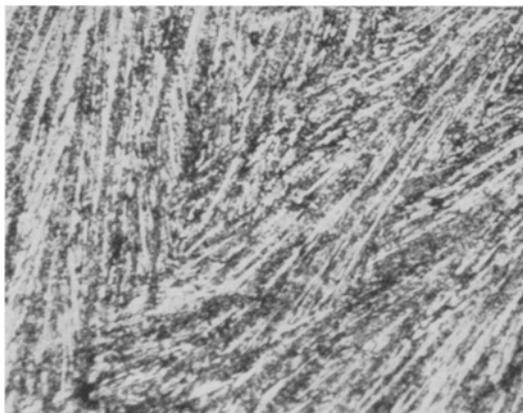


Abb. 10. U—Mo—C (10/40/50) ternäres Eutektikum $UMoC_2$ — Mo_3C_2 —C, ungeätzt. $\times 400$

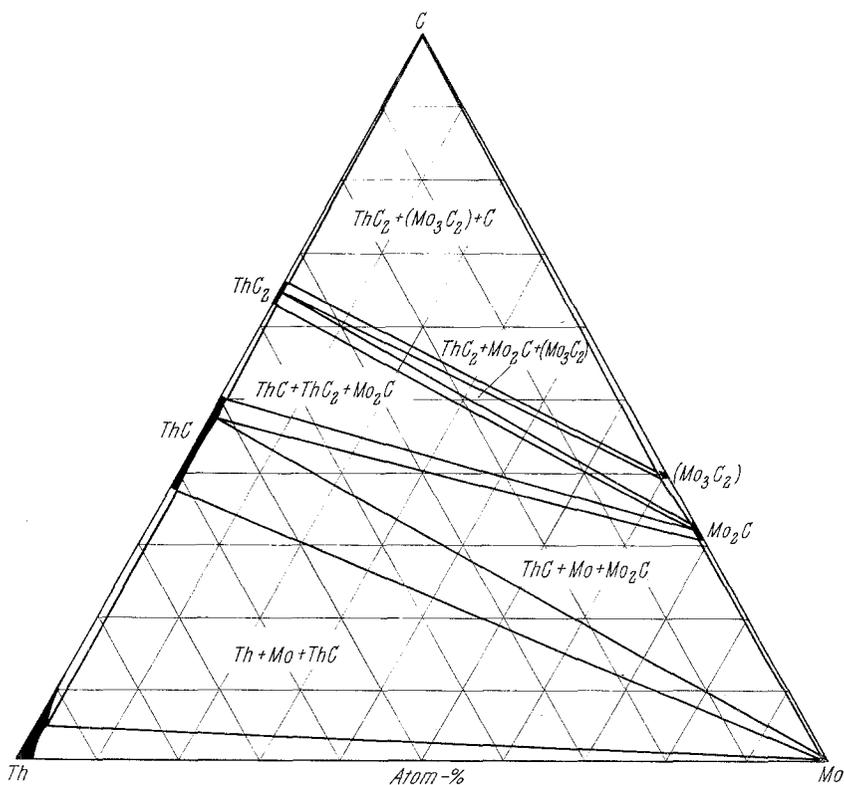


Abb. 11. Phasenfeldaufteilung im System Thorium—Molybdän—Kohlenstoff bei 1400°C

Schnitt: UMoC_2 —, ThMoC_2 “

Im Hinblick auf die Kohlenstoffstabilität von UMoC_2 wurde versucht, Thorium in diese Verbindung einzubauen. In einer Legierungsreihe entsprechend einem Schnitt UMoC_2 —, ThMoC_2 “, die bei 1800°C homogenisiert worden war, konnten röntgenographisch keine Anzeichen für einen Austausch beobachtet werden; es treten vielmehr schon bei kleinen Thoriumgehalten Mehrphasengleichgewichte auf.

Diskussion

Das wichtigste Ergebnis ist die Tatsache, daß die bei etwa 2500°C schmelzende Verbindung UMoC_2 mit ausgeprägt metallischem Charakter gegen Kohlenstoff stabil ist. Ihr sollte daher erhebliche Bedeutung bei Hochtemperaturreaktoren zukommen. Wesentlich sind auch die Gleichgewichte: UC—Mo und ThC—Mo . Da die gegenseitigen Löslichkeiten gering sind, können diese Actinidcarbide in Kontakt mit Molybdän auch höheren Temperaturen ausgesetzt werden, ohne daß Reaktion eintritt.

Aus den beobachteten Phasenumsetzungen lassen sich, wie bereits bei den entsprechenden Systemen mit Wolfram beschrieben, Grenzwerte für die Bildungsenergien einiger Verbindungen ableiten.

Die über Molybdän- und Wolframcarbide nur spärlich vorliegenden Angaben über die freien Bildungsenergien konnten inzwischen durch Daten aus Systemuntersuchungen¹⁵ ergänzt werden. Danach ist

$$\Delta G_{\text{Mo}_2\text{C}}^{1800^\circ\text{C}} = -10800 \pm 1300 \text{ cal/Mol,}$$

$$\Delta G_{\text{W}_2\text{C}}^{1800^\circ\text{C}} = -5000 \pm 1400 \text{ cal/Mol,}$$

$$\Delta G_{\text{WC}}^{1800^\circ\text{C}} = -3600 \pm 1200 \text{ cal/Mol.}$$

U—Mo—C

Unter Vernachlässigung der metastabilen Phase „ UMo_2C_2 “ und der Löslichkeitseffekte auf der Uranseite können für die Einengung der freien Bildungsenthalpie von UMoC_2 folgende Umsetzungen benutzt werden.



¹⁵ E. Rudy, Z. Metallkunde, demnächst.

Da bei 1600°C $\Delta G_{UC_2} \approx \Delta G_{UC}$ ist, werden am besten Gleichung (1) und (4) benutzt. Man erhält damit:

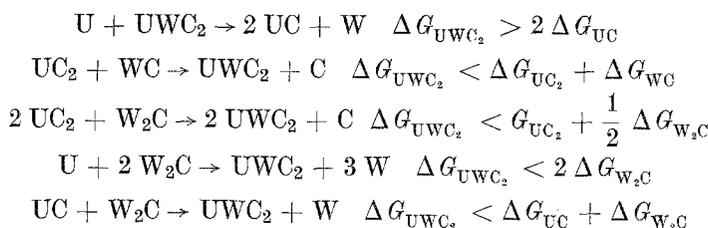
$$\begin{aligned} 2 \Delta G_{UC} &\leq \Delta G_{UMo_2C} \leq \Delta G_{UC} + \Delta G_{Mo_2C} \\ \Delta G_{UC} &= -24400 + 3,1 \cdot T \text{ cal/Mol.}^{16} \end{aligned}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Bildungsenergie der Molybdän-carbide ist gering. Verwendung des für 1800°C angegebenen Wertes für Mo₂C liefert schließlich:

$$-39000 \leq \Delta G_{UMo_2C}^{1600^\circ C} \leq -30500 \text{ cal/Mol.}$$

U—W—C

Folgende Umsetzungen können ausgewertet werden:

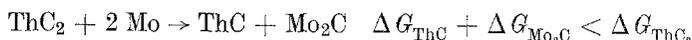


Ein Vergleich der Gleichungen liefert schließlich mit den oben angege-
Daten für die Wolframcarbide:

$$-39000 \leq \Delta G_{UWC_2}^{1500^\circ C} \leq -24500 \text{ cal/Mol.}$$

Th—Mo—C

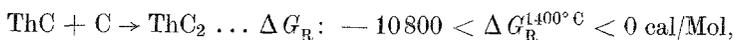
Die maßgebliche Umsetzung zur Einengung des Wertes für ThC₂ ist:



Aus dem binären System Th—C selbst folgt:

$$\Delta G_{ThC_2} \leq \Delta G_{ThC}$$

Damit erhält man für die freie Reaktionsenthalpie des Umsatzes



oder aus dem System Th—W—C:

$$-4000 < \Delta G_R^{1400^\circ C} < 0 \text{ cal/Mol.}$$

Die ternären Phasen UMoC₂ und UWC₂ stellen somit recht stabile Verbindungen dar, während das Thoriumdicarbid eine im Vergleich zum Monocarbid geringe Stabilität aufweist. Nach der von *O. Kubaschewski*

¹⁶ *M. H. Rand* und *O. Kubaschewski*, *At. Energ. Res. Est.*, R-3487 (1960).

und *U. Evans*¹⁷ angegebenen Methode zur Schätzung der spezifischen Wärmen von Verbindungen sollte: $c_{p(\text{ThC}_2)} < c_{p(\text{ThC})} + c_{p(\text{C})}$ sein, und damit, ähnlich wie beim UC_2 , die Stabilität des Thoriumdicarbids mit abnehmender Temperatur geringer werden. Ein Zerfall bei tiefen Temperaturen wurde experimentell noch nicht nachgewiesen, ist aber nach diesen Befunden sehr wahrscheinlich.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danken wir für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

¹⁷ vgl. *O. Kubaschewski* und *E. L. Evans*, Metallurg. Thermochem., London 1958, S. 343.