

**Zur Mischkristallbildung in den quasibinären Systemen  
von UN und den Mononitriden der IV A-Gruppe  
TiN, ZrN und HfN**

Von

**H. Holleck, E. Smailos und F. Thümmeler**

Aus dem Institut für Material- und Festkörperforschung,  
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Mit 3 Abbildungen

*(Eingegangen am 22. Januar 1968)*

Röntgenographische Untersuchungen in den Systemen von UN mit den Nitriden der IV A-Übergangsmetalle: TiN, ZrN und HfN ergaben bei 2000° C vollkommene Mischbarkeit für die quasibinären Systeme UN—ZrN und UN—HfN sowie eine Löslichkeit von etwa 1 bis 4 Mol% TiN in UN bei 1700 bis 2400° C.

X-Ray methods were used to investigate the systems UN with nitrides of the IV A-Group transition metals: TiN, ZrN and HfN. At 2000° C the quasibinary systems UN—ZrN and UN—HfN show complete solid solubility where as TiN is soluble in UN from about 1 Mol% at 1700° C to about 4 Mol% at 2400° C.

Urannitrid wird als möglicher Kernbrennstoff in den letzten Jahren stärker in Betracht gezogen. Die gute Wärmeleitfähigkeit, die hohe Urandichte und eine in mancher Hinsicht gute Korrosionsbeständigkeit zeichnen UN besonders aus, während als nachteilig die geringe thermische Stabilität empfunden wird. Beim UN fehlen in stärkerem Maße als beim UO<sub>2</sub> und UC noch verschiedene grundlegende Untersuchungen, z. B. über die Wechselwirkung mit anderen Phasen. Während z. B. die Systeme des Uranmonocarbids mit Übergangsmetallen und den entsprechenden Carbiden weitgehend untersucht sind, ist bei den Nitriden, teils auch wegen der größeren experimentellen Schwierigkeiten, kaum etwas bekannt. Informationen über die quasibinären Systeme: UN—

Übergangsmetallmononitrid konnten wir in der Literatur bis auf Angaben, daß in UN eine Löslichkeit von etwa 10 Gew. % ZrN auftreten soll und daß im System UN—TiN bei etwa 10 Gew. % TiN ein Eutektikum liegt<sup>1</sup>, nicht finden. Ziel unserer Untersuchungen ist es, Kenntnisse über

die Konstitution verschiedener urannitridhaltiger Systeme zu erhalten, wobei Spaltungsprodukt-Nitride (hier ZrN) besondere Berücksichtigung finden.

Titannitrid (TiN,  $a = 4,22$  bis  $a = 4,24 \text{ \AA}$ )<sup>2</sup>, Zirkonnitrid (ZrN,  $a = 4,57560 \text{ \AA}$ )<sup>3</sup> und Hafniumnitrid (HfN,  $a = 4,524$  bis  $4,515 \text{ \AA}$ )<sup>4</sup> kristallisieren ebenso wie Urannitrid (UN,  $a = 4,889 \text{ \AA}$ )<sup>5</sup> kubisch flächenzentriert (NaCl-Typ). Im Gegensatz zu UN werden diese Nitride auch bei tiefen Temperaturen unterstöchiometrisch, d. h. mit Stickstoffdefekt beobachtet. Bei UN soll sich der homogene Bereich oberhalb  $1300^\circ \text{ C}$  sowohl nach der uranreichen als auch nach der stickstoffreichen Seite ausdehnen<sup>6</sup>.

Diese Stickstoff- bzw. Urandefektgitter konnten jedoch bisher nicht abgeschreckt werden. Über Untersuchungen im quasibinären System UN—ZrN—CeN berichteten wir neulich im Rahmen einer Arbeit

über die Lösung von Spaltungsprodukten im Brennstoff<sup>7</sup>. Bei diesen Untersuchungen konnte kein homogener Übergang im System UN—ZrN auf der UN-reichen Seite erreicht werden. Eine vollkommene Mischbarkeit wurde dort allerdings wahrscheinlich gemacht und bei geringem Cer-Zusatz auch erreicht.

In dieser Arbeit wird über weitere Untersuchungen in quasibinären Mononitrid-Systemen berichtet.

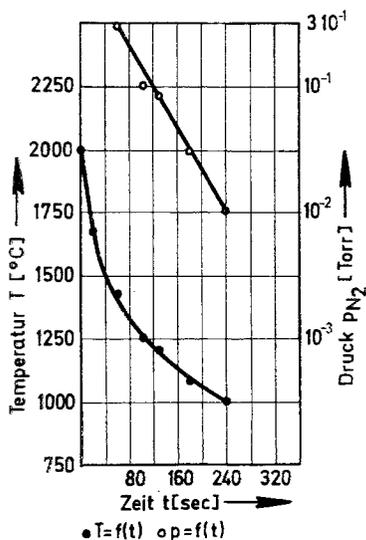


Abb. 1. Temperatur- und Druckverlauf bei Abkühlung von  $2000^\circ \text{ C}$

<sup>1</sup> N. Endebrook, E. Forster und D. Keller, BMI-1690 (1964).

<sup>2</sup> M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York (1958).

<sup>3</sup> M. Straumanis, C. Faunce und W. James, J. Inorg. Chem. 5, 2027 (1966).

<sup>4</sup> E. Rudy und F. Benesovsky, Mh. Chem. 92, 415 (1961).

<sup>5</sup> Vgl. z. B. R. Dell und M. Allbutt, AERE-R 4253 (1963).

<sup>6</sup> R. Benz und M. G. Bowman, J. Amer. Chem. Soc. 88, 264 (1966).

<sup>7</sup> H. Holleck und W. Wagner, LAEA Symp. Therm. of Nucl. Mat., Vienna (1967) SM 98/13 Symp., sowie KFK-643 (1967).

## Experimentelles

Als Ausgangsmaterialien dienen die pulverförmigen Mononitride. UN wurde hergestellt durch Nitrieren von Uranspänen zu  $U_2N_3$  bei  $850^\circ C$  und Zersetzen zu UN bei  $1150^\circ C$  im Hochvakuum ( $O_2$ -Gehalt  $\sim 300$  ppm,  $a = 4,889 \text{ \AA}$ ). ZrN (87,6% Zr, 12,3% N,  $a = 4,580 \text{ \AA}$ ) und TiN (77,6% Ti, 21,2% N,  $a = 4,242 \text{ \AA}$ ) wurde von der Firma W. C. Stark, Goslar, bezogen. HfN wurde hergestellt durch Nitrieren von Hafniumpulver (Hf + Zr: 99,5%) bei  $1600^\circ C$  ( $a = 4,527 \text{ \AA}$ ).

Die mechanisch gut durchmischten Ansätze wurden mit  $14 \text{ t/cm}^2$  kalt gepreßt (erreichte Dichte  $\sim 70\%$ ) und bei verschiedenen Bedingungen unter  $N_2$  (99,99%) geglüht. Beim Ausschalten des Ofens wurde gleichzeitig der Stickstoff abgepumpt, um die Bildung von höheren Uranitriden zu verhindern. Abb. 1 zeigt den Stickstoffpartialdruck und die Temperatur in Abhängigkeit von der Abkühlzeit. Unter Zugrundelegung eines  $p, T$ -Zustandsdiagramms des Systems U—N erkennt man, daß die Proben sich immer im Existenzbereich von UN befinden, wobei eine etwaige Unter- bzw. Überstöchiometrie offen bleibt.

Von den Proben wurden Pulveraufnahmen mit  $CuK_\alpha$ -Strahlung gemacht. Die Gitterkonstanten wurden durch Extrapolation nach der Methode von

Tabelle 1. Probenlage und Glühbedingungen

System	Probenlage Mol% (TiN, ZrN, HfN)	Glühdauer, Temperatur u. Stickstoffdruck	
UN—TiN	0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 100	I 90 Stdn., $1700^\circ C$	450 Torr $N_2$
		II 13 Stdn., $2000^\circ C$	450 Torr $N_2$
	25, 50, 75	III 16 Stdn., $2000^\circ C$	450 Torr $N_2^*$
		IV 2 Stdn., $2400^\circ C$	450 Torr $N_2$
UN—ZrN	0, 4, 10, 14, 20, 26, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100	I 90 Stdn., $1700^\circ C$	450 Torr $N_2$
		II 13 Stdn., $2000^\circ C$	450 Torr $N_2$
		III 90 Stdn., $1700^\circ C$	450 Torr $N_2$
		+ 68 Stdn., $2000^\circ C$	450 Torr $N_2$
		IV 72 Stdn., $2000^\circ C$	450 Torr $N_2^*$
UN—HfN	0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100	I 90 Stdn., $1700^\circ C$	450 Torr $N_2$
		II 13 Stdn., $2000^\circ C$	450 Torr $N_2$
		III 90 Stdn., $1700^\circ C$	450 Torr $N_2$
		+ 68 Stdn., $2000^\circ C$	
		IV 16 Stdn., $2000^\circ C$	450 Torr $N_2^*$
	V 72 Stdn., $2000^\circ C$	450 Torr $N_2^*$	

\* Die Proben wurden schon unter Stickstoff aufgeheizt. — Bei allen anderen Glühungen wurde im Hochvak. bis  $1500^\circ C$  erhitzt und erst dann Stickstoff zugelassen.

Nelson und Riley<sup>8</sup> bestimmt. Tab. 1 zeigt die Glühbehandlung der untersuchten Probenreihen.

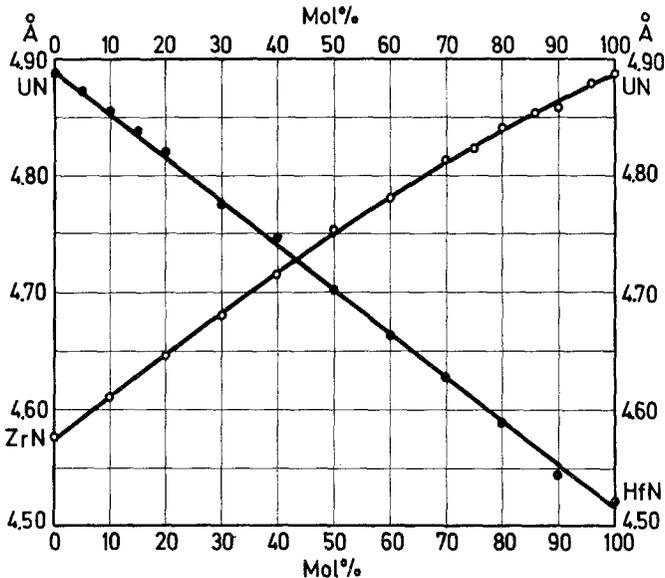


Abb. 2. Gitterparameterverlauf in den Systemen UN—ZrN und UN—HfN

### Ergebnisse

Bezüglich der Gleichgewichtseinstellung haben wir zwei Fälle unterschieden:

1. Der Stickstoff wird erst bei 1500°C zugegeben, d. h. die Phasen UN und ZrN bleiben während des Aufheizens erhalten.

2. Es wird unter Stickstoff von Raumtemperatur aufgeheizt, wobei sich zuerst  $U_2N_3$  bildet, welches bei höheren Temperaturen wieder zerfällt.

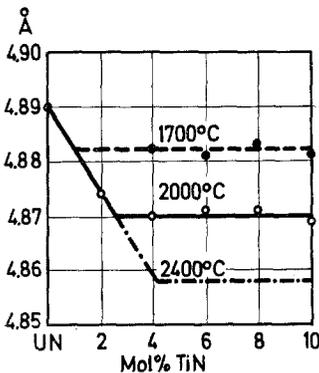


Abb. 3. Gitterparameterverlauf im System UN—TiN

Im ersten Fall war es für die Systeme UN—ZrN und UN—HfN auch bei 68stdg. Glühung bei 2000°C nicht möglich, ein volles Gleichgewicht zu erreichen, während im zweiten Fall 16 Stdn. genügte, um vollkommen scharfe Röntgeninterferenzen der Mischphasen zu erhalten.

Proben, welche noch nicht im Gleichgewicht waren (z. B. nach der Glühung bei 1700°C)

<sup>8</sup> J. Nelson und D. Riley, Proc. Physic. Soc. 57, 160 (1945).

zeigten unscharfe bis diffuse Reflexe. Die Parameter stimmten auf der ZrN- bzw. HfN-reichen Seite weitgehend mit den Werten des Gleichgewichts überein, lagen aber auf der UN-reichen Seite durchwegs zu hoch. Im System UN—ZrN wurden, wie schon beschrieben<sup>7</sup>, in solchen Proben immer relativ scharfe Interferenzen von fast reinem UN neben jenen der Mischphasen gefunden. Dies deutet darauf hin, daß der langsamste Vorgang die Diffusion im UN ist. Die durch Reaktion über  $U_2N_3$  und anschließende Zersetzung mit in situ neugebildetem UN erreichten Gleichgewichte ergaben das Bestehen vollkommener Mischkristallreihen in den quasibinären Systemen UN—ZrN und UN—HfN (Abb. 2). Die Gitterparameterverläufe folgen praktisch der Vegardschen Geraden. Im System UN—TiN liegt dagegen eine temperaturabhängige, begrenzte Löslichkeit vor. Die Gitterparameter der Grenzmischphase (U, Ti)N ergaben sich bei 1700° C zu 4,881 Å, bei 2000° C zu 4,870 Å und bei 2400° C zu 4,858 Å entsprechend einer Löslichkeit von rund 1 bzw. 3 bzw. 4 Mol% TiN in UN (Abb. 3). Umgekehrt löst TiN höchstens Spuren an UN. Es wurde bei 2000° C ein Parameteranstieg von 4,242 Å auf 4,244 Å beobachtet.

### Diskussion

Die Systeme von UN mit den Nitriden der IV A-Übergangsmetalle, Ti, Zr, Hf verhalten sich ganz ähnlich den analogen Systemen mit UC: Geringe Löslichkeit für TiN (TiC) und vollkommene Mischbarkeit mit ZrN (ZrC) und HfN (HfC) (Carbidsysteme vgl.<sup>9</sup>). Die kritischen Entmischungstemperaturen konnten noch nicht ermittelt werden. Mischphasen mit 50 Mol% ZrN bzw. HfN, welche 48 Std. bei 1050° C geglüht wurden, zeigten keine Entmischungserscheinungen. Bezüglich der beschleunigten Gleichgewichtseinstellung über  $U_2N_3$ -Bildung bieten sich zwei Erklärungen an:

1. Diffusionshindernde  $UO_2$ -Häute werden während der intermediären  $U_2N_3$ -Bildung zerstört, wobei die Volumenänderungen während der Reaktion die Ursache sein können. Es ist bekannt, daß Sintervorgänge beim UN durch solche Schichten stark behindert werden<sup>10</sup>.

2. Das UN entsteht bei der Zersetzung des  $U_2N_3$  zunächst in einer aktiveren Form, die während ihrer Entstehung unmittelbar reagiert.

Es wird angenommen, daß der unter 1 genannte Vorgang den größeren Einfluß besitzt.

<sup>9</sup> Vgl. R. Kieffer und F. Benesovsky, Hartstoffe, Springer-Verlag Wien 1963.

<sup>10</sup> L. E. Russell, Powder Met. 10, Nr. 20, 239 (1967).