

Beitrag zur Kenntnis des Systems La—C—N

Von

Alfred Vendl, Georg Dufek und Peter Ettmayer

Institut für Chemische Technologie anorganischer Stoffe,
Technische Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Januar 1977)

Investigations in the System La—C—N

An isothermal section at 1,200 °C of the partial system La—LaN—LaC₂ was examined by X-ray and metallographic techniques. There is no evidence of an appreciable solid solubility of carbon in LaN or of nitrogen in La₂C₃ or LaC₂ at 1,200 °C. There are indications however that at higher temperatures, especially that of the electric arc, the solubility of carbon in LaN might be appreciable or that a carbonitride phase of Lanthanum might exist. LaC₂ reacts with nitrogen under pressure at 1,200 °C to form a new carbonitride phase with the composition La₁C_{0,88}N_{0,77}.

Einleitung

Die Nitride und Carbide der Seltenerdmetalle (*SEM*) gehören nach Jander und Spandau¹ zu den salzartigen Verbindungen und unterscheiden sich in vielen chemischen und physikalischen Eigenschaften von den im Periodensystem benachbarten Nitriden und Carbiden der Übergangsmetalle, die zu den Einlagerungsverbindungen zählen. Bei den Nitriden der Seltenerdmetalle, die alle im B 1-Typ kristallisieren, lassen sich allerdings deutliche Querverbindungen zu den isotypen Einlagerungsverbindungen der Übergangsmetalle herstellen.

So besitzen die Nitride der Seltenerdmetalle wahrscheinlich metallische Leitfähigkeit und bilden Mischkristalle mit der Einlagerungsverbindung UN^{2, 3}. Es ist zu erwarten, daß ScN oder aber die Nitride der schweren Seltenerdmetalle zumindest teilweise mit HfN (HfC) oder ZrN (ZrC) mischbar sind. Im Gegensatz zu den Nitriden sind Monocarbide der Seltenerdmetalle nicht bekannt, es sei denn, man will die stark unterstöchiometrischen Subcarbide mit NaCl-Defektstruktur der Zusammensetzung (*SEM*)C_x ($x = 0,3—0,5$), die bei den schweren Seltenerdmetallen Sm bis Lu

beobachtet werden, zu den Monocarbiden zählen. Die Carbide der Seltenerdmetalle der Zusammensetzung $(SEM)_2C_3$ bzw. $(SEM)C_2$ weisen als Strukturelemente bereits CC-Paare (Acetylidionen) auf und sind den Erdalkalicycarbiden ähnlicher als den Übergangmetallcarbiden.

Über die Dreistoffsysteme $SEM-C-N$ sind bisher nur vereinzelt Untersuchungen bekannt geworden, obwohl von seiten der Kerntechnik Interesse an der Klärung der Gleichgewichtsverhältnisse in diesen Systemen, vor allem im Zusammenhang mit (U, Pu)-Carbonitrid-Kernbrennstoffen, vorhanden ist⁴. *Anderson, McColm* und Mitarb.^{5, 6} beschäftigten sich an Hand der Systeme $Ce-C-N$ und $Pr-C-N$ mit der Frage, ob in Gegenwart von Stickstoff sich die in $Ce-C$ -Legierung ausschließlich vorhandenen Acetylidionen zu Methanidionen stabilisieren lassen. In der Tat konnten die genannten Autoren an lichtbogengeschmolzenen $Ce-C-N$ - und $Pr-C-N$ -Legierungen eine Reihe von Carbonitridphasen feststellen, die den Kohlenstoff überwiegend oder ausschließlich in Form von Methanidionen enthalten. Die Einordnung dieser Phasen in ein Gleichgewichtsdiagramm wird allerdings von den Autoren nicht versucht, weil es sich zum Teil doch um eingefrorene Hochtemperaturgleichgewichte handeln dürfte.

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, die Gleichgewichtsverhältnisse im System $La-C-N$ bei mittleren Temperaturen zu untersuchen, um später ähnliche Untersuchungen an den Carbonitriden der übrigen Seltenerdmetalle anzuschließen.

Die Randsysteme

Lanthan — Stickstoff

Ein Zustandsdiagramm $La-N$ ist bisher noch nicht erstellt worden. Die Phase LaN schmilzt bei einem Stickstoffdruck von 10 atm bei 2450 °C⁷ und kristallisiert im NaCl-Typ mit der Gitterkonstante $a = 5,300 \text{ \AA}^8$ bzw. $5,305^9$. Analog zum System $Ce-CeN^{10}$ dürfte auch das Schmelzdiagramm $La-LaN$ dem peritektischen Typ angehören mit einem nahe an der Metallseite liegenden peritektischen Punkt. Jedenfalls wird in Lichtbogen-geschmolzenen $La-LaN$ -Legierungen neben einer möglicherweise geringfügig unterstöchiometrischen LaN_{1-x} -Phase stets nur La -Metall beobachtet¹¹. Die Löslichkeit von Stickstoff in La -Metall dürfte ähnlich wie im System $Y-N^{12}$ bei 1200 °C gering sein, etwa in der Größenordnung von einem Atom%. Eine Phase LaN_{1+x} mit La_2O_3 -Struktur, über die von einem der Autoren¹³ kürzlich berichtet worden ist, dürfte eine durch Fremdelemente (Sauerstoff und/oder Kohlenstoff) stabilisierte Phase sein.

Lanthan — Kohlenstoff

Spedding et al.¹⁴ erstellten ein Zustandsdiagramm für das System $La-C$. Die Verbindung LaC_2 kristallisiert in zwei Modifikationen, in der kubischen Hochtemperaturform $\epsilon-LaC_2$ vom CaF_2 -Typ [$a = 6,0 \pm$

$\pm 1 \text{ \AA}^{15}$] und in der tetragonalen Tieftemperaturform vom CaC_2 -Typ [$a = 3,934 \pm 0,002 \text{ \AA}$; $c = 6,572 \pm 0,003 \text{ \AA}^{16}$]. La_2C_3 ist kubisch raumzentriert vom Pu_2C_3 -Typ [$a = 8,803\text{---}8,819 \text{ \AA}^{17}$].

Experimentelles

Ausgangssubstanzen: Lanthan: Research Chemicals, Phoenix, USA, 99,9% (O-Gehalt: 0,1 Gew%).

Lanthanmetall wurde vor der Verwendung von anhaftenden Oxidschichten sorgfältig gereinigt.

Stickstoff: Messer-Griesheim 99,995% N_2 .

Kohlenstoff: Ausgeglühter hochreiner Graphit.

Argon: Messer-Griesheim 99,997% Ar.

Herstellung der Proben

Die Handhabung der Proben bei Präparation, Analyse, metallographischer und röntgenographischer Untersuchung ist wegen der Empfindlichkeit der Seltenerdnitride und -carbide gegen Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff schwierig. Um Reaktionen der Proben mit Luft und Feuchtigkeit zu unterdrücken, müssen sämtliche Vorbereitungsschritte unter Ausschluß von Luft in einem Handschuhkasten, gefüllt mit trockenem Argon oder Stickstoff, durchgeführt werden.

Zur Herstellung der Proben wurde zunächst La-Metall mit ausgeglühtem, hochreinem Graphit im Lichtbogen unter trockener Argonatmosphäre geschmolzen. Als Schmelzprodukte fielen unter den gewählten Bedingungen stets Legierungen an, die neben La_2C_3 und LaC_2 gegebenenfalls auch La-Metall enthielten. Die Herstellung von LaN erfolgte in Analogie zu Lanthancarbid im Lichtbogenofen durch Schmelzen von La-Metall unter Reinstickstoff. Das Reaktionsprodukt wurde anschließend in einem Autoklaven unter 30 Atm N_2 -Druck bei 900 °C mehrere Stdn. geglüht, um die Nitridierung zu vervollständigen. Außerdem konnten auch La-Metallstückchen durch direkte, mehrtägige Aufstickung im Autoklaven unter 30 Atm N_2 -Druck bei 900 °C vollständig durchnitriert werden. Pulvermischungen von LaN und Lanthancarbiden wurden dann entweder direkt getempert oder unter trockenem Argon im Lichtbogen zu Schmelzknöpfen erschmolzen. Die anschließende Glühbehandlung bei 1200 °C erfolgte ebenfalls im Autoklaven in Argon-Atmosphäre.

Chemische Analysen

Die Proben wurden auf Lanthan, Stickstoff, gebundenen und freien Kohlenstoff analysiert.

Zur Bestimmung von La wurde die Probe in Sauerstoff zu La_2O_3 verglüht und als Oxid gewogen.

Der Gesamtkohlenstoff wurde durch Verbrennung im Sauerstoffstrom nach dem relativkonduktometrischen Verfahren im Analysengerät „Carmomat“ der Fa. Wösthoff bestimmt.

Zur Bestimmung des freien Kohlenstoffs wurden die Proben in verd. HCl bei Siedehitze hydrolysiert und die Lösung über ausgeglühte Asbestwolle filtriert. Der freie Kohlenstoff wurde nach Verbrennung ebenfalls relativkonduktometrisch bestimmt.

N wurde nach *Kjeldahl* nach Lösen der Probe in verd. HCl analysiert. Die Summe La + N + C ergab stets Werte sehr nahe bei 100%, woraus auf eine nur unerhebliche Sauerstoffkontamination geschlossen werden darf.

Röntgenographische Untersuchungen

Die röntgenographischen Untersuchungen der Proben erfolgte mit Hilfe von *Debye—Scherrer*-Pulveraufnahmen nach der asymmetrischen

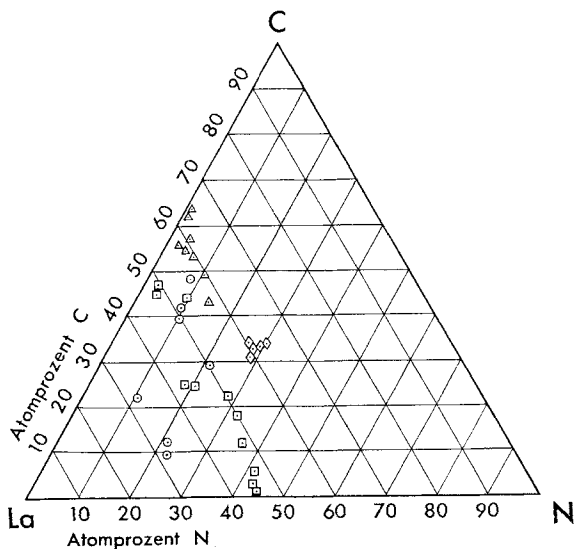


Abb. 1. Probenlage und Zahl der identifizierten Phasen. • Analysenpunkt; ⊙ La + LaN + La₂C₃; △ LaN + La₂C₃ + LaC₂; □ LaN + La₂C₃ nur röntgenographisch bestimmt; ◇ ternäre Carbonitridphase

Methode nach *Straumanis* (Kammerdurchmesser 11,4 cm; CuK α -Strahlung). Die Pulver wurden in *Lindemann*-Glaskapillaren eingeschmolzen.

Metallographische Untersuchungen

Mit Hilfe metallographischer Schiffe ist es möglich, Phasen, die nur in geringen Mengen, d. h. auch unterhalb der röntgenographischen Erfassungsgrenze, in einer Legierung vorliegen, zu erkennen. Es wurden daher an ausgewählten Proben metallographische Schiffe präpariert. Über die Methoden zur Schiffherstellung dieser extrem feuchtigkeits- und luftempfindlichen Proben wird gesondert berichtet¹¹. Die Gefügebestandteile ließen sich durch ihr unterschiedliches Verhalten gegenüber dem Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre bzw. durch ihre Eigenfärbungen leicht identifizieren.

Ergebnisse

In Abb. 1 sind Probenlage und Zahl der identifizierten Phasen eingetragen. Sämtliche Proben im Phasenfeld La—LaN—LaC₂ erwiesen sich als mehrphasig, wobei durch röntgenographische und metallographische

Tabelle 1. *Probenlage und identifizierte Phasen im System La—C—N. 1200 °C; 200 Stdn. getempert in Argon-Atmosphäre*

Probe	Zusammensetzung, At%			Phasen, röntgenogr.	Gitterkonst., a , Å	Phasen, metallogr.
	C	N	La			
1	54,3	6,2	39,5	LaN, La ₂ C ₃ , LaC ₂	LaN: 5,300	LaN, La ₂ C ₃ , LaC ₂
2	42,8	14,6	42,6	LaN, La ₂ C ₃ , Spuren LaC ₂	LaN: 5,298	—
3	49,1	8,5	42,4	LaN, La ₂ C ₃	LaN: 5,299	LaN, La ₂ C ₃ , La
4	39,8	10,2	50,0	LaN, La ₂ C ₃	LaN: 5,297	—
5	29,0	21,2	49,8	LaN, La ₂ C ₃	LaN: 5,298	LaN, La ₂ C ₃ , La
6	21,9	28,2	49,9	LaN, La ₂ C ₃	LaN: 5,298	—
7	49,7	10,3	40,0	LaN, La ₂ C ₃ , LaC ₂	LaN: 5,300	LaN, La ₂ C ₃ , LaC ₂
8	53,3	6,1	40,6	LaN, La ₂ C ₃ , LaC ₂	LaN: 5,295	LaN, La ₂ C ₃ , LaC ₂
9	24,5	20,5	55,0	LaN, La ₂ C ₃	LaN: 5,297	—
10	42,0	9,5	48,5	LaN, La ₂ C ₃	LaN: 5,296	LaN, La ₂ C ₃ , La
11	55,3	3,2	41,5	LaN, La ₂ C ₃ , LaC ₂	LaN: 5,297	LaN, La ₂ C ₃ , LaC ₂
12	57,7	4,2	38,1	LaN, La ₂ C ₃ , LaC ₂	LaN: 5,297	—
13	62,8	1,2	36,0	LaN, La ₂ C ₃ , LaC ₂	—	LaN, La ₂ C ₃ , LaC ₂
14	44,8	3,4	51,8	LaN, La ₂ C ₃	LaN: 5,295	—
15	24,6	10,5	64,9	LaN, La ₂ C ₃	LaN: 5,292	LaN, La ₂ C ₃ , La
16	17,0	18,8	64,2	LaN, La ₂ C ₃	LaN: 5,293	—
17	63,1	1,3	35,6	LaN, La ₂ C ₃ , LaC ₂	LaN: 5,300	—
18	43,4	9,6	47,0	LaN, La ₂ C ₃	LaN: 5,298	—
19	47,1	2,8	50,1	LaN, La ₂ C ₃	LaN: 5,298	—
20	2,5	42,8	54,7	LaN, La ₂ C ₃	LaN: 5,292	—
21	4,7	41,6	53,7	LaN, La ₂ C ₃	LaN: 5,291	—
22	11,2	36,5	52,3	LaN, La ₂ C ₃	LaN: 5,294	—
23	0,7	44,1	55,2	LaN, La ₂ C ₃	LaN: 5,291	—
24	17,8	32,5	49,7	LaN, La ₂ C ₃	LaN: 5,297	—
25	9,3	22,7	68,0	LaN(La ₂ C ₃ , La)	LaN: 5,293	LaN, La ₂ C ₃ , La
26	13,1	21,5	65,4	LaN(La ₂ C ₃ , La)	LaN: 5,291	LaN, La ₂ C ₃ , La

Tabelle 2. *Chemische Zusammensetzung der ternären Carbonitridphase*

Probe	Zusammensetzung
1	La ₁ C _{0,76} N _{0,72}
2	La ₁ C _{0,90} N _{0,69}
3	La ₁ C _{0,92} N _{0,81}
4	La ₁ C _{0,86} N _{0,73}
5	La ₁ C _{0,96} N _{0,88}
Mittelwert	La ₁ C _{0,88} N _{0,77}

Untersuchungen die Phasen La-Metall (hexagonale Normaltemperaturform), LaN(C), La₂C₃, LaC₂ (tetragonale Modifikation) und Graphit nachgewiesen werden konnten. In Tab. 1 sind die Ergebnisse der röntgenographischen und metallographischen Untersuchungen zusammengefaßt.

Beispiele für die Gefügeausbildung von lichtbogengeschmolzenen Legierungen aus dem System La—C—N sind bereits veröffentlicht worden¹¹. Bei Temperung von LaC_2 unter Stickstoffdruck tritt eine neue Carbonitridphase auf. Tab. 2 gibt eine Zusammenstellung der analytischen Daten. Das Röntgenbeugungsmuster dieser Phase stimmt mit keinem Röntgenbeugungsdiagramm der bekannten binären Phasen in den Randsystemen überein. An der Aufklärung der Struktur wird gearbeitet.

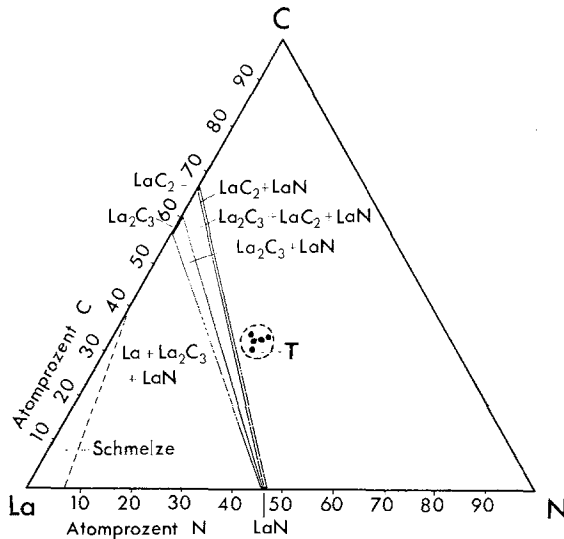


Abb. 2. Vorschlag für das Zustandsdiagramm des Teilbereiches La—LaN— LaC_2 im System La—C—N; T = ternäre Carbonitridphase

Diskussion

Im Teilsystem La— LaC_2 —LaN werden nur die Phasen LaN, La, La_2C_3 und LaC_2 beobachtet. Da bereits bei geringen Kohlenstoffgehalten die Phase La_2C_3 bzw. LaC_2 neben LaN auftritt, wird auf eine nur geringfügige Löslichkeit von Lanthancarbid in LaN geschlossen. Es wird angenommen, daß geringfügige Kontraktionen der Gitterparameter von LaN, die gelegentlich beobachtet werden, eher durch einen Einbau von Sauerstoff als durch Kohlenstoff verursacht werden. Bei hohen Temperaturen dürfte die Löslichkeit von Kohlenstoff in LaN jedoch erheblich höher sein — im Einklang mit Untersuchungen von *McColm* et al.¹⁸ —, weil nach einer Temperbehandlung gelegentlich feindisperse Ausscheidungen im Gefügebild beobachtet werden, die auf einen Entmischungsvorgang im festen Zustand deuten. Die Phase LaN konnte bei den eigenen Untersuchungen nie mit stöchio-

metrischer Zusammensetzung erhalten werden. Es wird angenommen, daß der Homogenitätsbereich der Phase La_2N unter diesen Bedingungen von etwa $\text{LaN}_{0,92}$ bis $\text{LaN}_{0,94}$ reicht. Bei 1200°C liegt La-Metall bereits als flüssige Phase vor, die etwas La_2C_3 bzw. LaN gelöst enthält. Untersuchungen über die Ausdehnung des Phasenfeldes der Schmelze wurden nicht angestellt, in Abb. 2 ist dieses Phasenfeld nur abgeschätzt. Bei der Temperung von LaC_2 in Stickstoff wird eine Reaktion mit Stickstoff beobachtet unter Bildung einer neuen La—C—N-Phase der mittleren Zusammensetzung $\text{La}_1\text{C}_{0,88}\text{N}_{0,77}$ mit noch ungeklärter Struktur. Die chemische Zusammensetzung läßt auf rein salzartigen Charakter der Verbindung schließen, da dem La^{3+} bei der Zusammensetzung $\text{La}_1\text{C}_{0,9}\text{N}_{0,75}$ in dieser Verbindung in Summe genau drei negative Ladungen entgegenstehen, wenn man dem Kohlenstoff im Acetylidion eine negative und dem Stickstoff in dieser Verbindung drei negative Ladungen zuordnet. Das salzartig-erdige Aussehen der gelblichen Phase unterstützt diese Vermutung. Untersuchungen im Bereich des Dreistoffsystems LaC_2 — LaN — N — C sind noch im Gange.

Danksagung

Die Autoren möchten Herrn Prof. Dr. Dr. mont. h. c. R. Kieffer für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit danken.

Literatur

- ¹ G. Jander und H. Spandau, Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. Berlin: Springer, 1940.
- ² H. Holleck, E. Smailos und F. Thümmeler, J. Nucl. Mat. **28**, 105 (1968).
- ³ H. Holleck, E. Smailos und F. Thümmeler, J. Nucl. Mat. **32**, 281 (1969).
- ⁴ H. Matzke, European Institute for Transuranium Elements, Euratom, Karlsruhe, private Mitteilung.
- ⁵ J. S. Anderson, N. J. Clark und I. J. McCollm, J. inorg. nucl. Chem. **31**, 1621 (1969).
- ⁶ I. Colquhoun, I. J. McCollm und W. Batey, J. inorg. nucl. Chem. **37**, 1705 (1975).
- ⁷ A. Vendl, P. Ettmayer und W. Prohaska, in Vorbereitung.
- ⁸ G. Busch, E. Kaldis, E. Schaufelberger-Teker und P. Wachter. Colloq. Internat. Centre Natl. Rech. Sci. (Paris) Nr. 180 (1969), 359/73, 364.
- ⁹ W. B. Pearson, Handbook of lattice spacings and structures of metals, Bd. 2, 403/94, 444/57. Oxford-London-Edinburgh-New York-Toronto-Sydney-Paris-Braunschweig: 1967.
- ¹⁰ F. G. Kobzenko und V. G. Ivanchenko, Dopovidi Akad. Nauk Ukr. RSR **A 32**, 1126 (1970).
- ¹¹ G. Dufek, A. Vendl und P. Ettmayer, Praktische Metallographie **13**, 599 (1977).
- ¹² O. N. Carlson, R. R. Lichtenberg und J. C. Warner, J. Less-Common Metals **35**, 275 (1974).
- ¹³ R. Kieffer, P. Ettmayer und Sw. Pajakoff, Mh. Chem. **103**, 1285 (1972).

- ¹⁴ *F. H. Spedding, K. Gschneidner, Jr., und A. H. Daane*, Trans. AIME **215**, 192 (1959).
- ¹⁵ *M. A. Bredig*, J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 493 (1960).
- ¹⁶ *M. Atoji, K. Gschneidner, jr., A. H. Daane, R. E. Rundle und F. H. Spedding*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1804 (1958).
- ¹⁷ *F. H. Spedding, K. Gschneidner, jr., und A. H. Daane*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4499 (1958).
- ¹⁸ *I. J. McColm, I. Colquhoun, A. Vendl und G. Dufek*, in Vorbereitung.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. P. Etmayer
Institut für Chemische Technologie
anorganischer Stoffe
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich