

## Über die Mischbarkeit von UN mit LaN, CeN, PrN, NdN, SmN, GdN, DyN und ErN

Peter Ettmayer\*, Johann Waldhart<sup>a</sup> und Alfred Vendl

Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe, Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Austria

(Eingegangen 19. Oktober 1978. Angenommen 12. Februar 1979)

*The Miscibility of UN With LaN, CeN, PrN, NdN, SmN, GdN, DyN, and ErN*

X-Ray studies of the mixed nitride phases indicate complete miscibility in all cases. Lattice parameters generally showed negative deviations from the additivity rule.

(*Keywords: Rare earth nitrides; Uranium nitride, miscibility*)

### Einleitung

Untersuchungen über die Mischbarkeit von UN mit den Nitriden der Seltenerdmetalle wurden bereits von *Holleck* et al.<sup>1,2</sup> hauptsächlich aus zwei Gründen durchgeführt: zumeist lag die Frage nach dem Verhalten der häufigsten Spaltprodukte aus der Reihe der Seltenen Erden in einem nitridischen Kernbrennstoff zugrunde, außerdem sind derartige Systeme isotyper Verbindungen mit einfachem Struktur- aufbau (NaCl-Typ) vom Standpunkt der Festkörperchemie interessant. *Holleck* et al. berichteten über die Systeme UN—YN, UN—LaN, UN—CeN, UN—PrN, sowie UN—NdN. *Vendl* untersuchte die Mischbarkeit der Seltenerdmetallnitride LaN, CeN, NdN und GdN untereinander<sup>3</sup>. In allen Fällen tritt vollkommene Mischbarkeit auf.

In dieser Arbeit sollen diese Ergebnisse durch neue Untersuchungen der bekannten Systeme sowie durch Ergänzung mit Daten über die bisher noch nicht untersuchten Systeme UN—SmN, UN—GdN, UN—DyN, sowie UN—ErN erweitert werden. Über die Verhältnisse in Systemen U—Ln—N (*Ln* = La, Ce, Pr) unter erhöhtem Stickstoffdruck wird gesondert berichtet<sup>4</sup>.

<sup>a</sup> Teilauszug aus der Dissertation des Dipl.-Ing. *J. Waldhart* an der Technischen Universität Wien, Österreich.

## Experimentelles

### *Ausgangssubstanzen*

Die Seltenerdmetalle wurden von Research Chemical Corp., Phoenix, Arizona, USA in kompakter Form bezogen. Die Reinheit, bezogen auf Fremdmetalle, betrug 99,9% Seltenerdmetall. Uran wurde als abgereichertes, nuklearreines Uranmetall in Form von Drehspänen, in Stearinöl verpackt von Nukem, Wolfgang bei Hanau, BRD bezogen. Stickstoff wurde in Reinheit von 99,995% von Messer-Griesheim, Österreich, bezogen.

### *Apparate und Herstellung der Nitride*

Die Herstellung des Uranmononitrides erfolgte in einem Vakuuminduktionsofen, wobei das sich aus Uran und Stickstoff bei 1600 °C und 560 Torr Stickstoff bildende Diurantrinitrid in einem der Nitridierung nachfolgenden Schritt durch Entgasung bei 1500 °C im Vakuum in Uranmononitrid übergeführt wurde. Der Gitterparameter des so gewonnenen Nitrides betrug  $a = 0,4890$  nm.

Die Seltenerdmetallnitride wurden durch Nitridierung kompakter Metallstücke, darauffolgendes Zerkleinern der Reaktionsprodukte und abermaliges Nitridieren bis zur Zusammensetzung LnN unter geringem Stickstoffüberdruck hergestellt. Als Reaktionsofen diente ein Druckautoklav mit einem als Widerstandheizung dienendem Wolframrohr. Die Proben befanden sich in einer Molybdänschachtel innerhalb der Heizzone. Die Temperaturmessung erfolgte pyrometrisch ( $\lambda = 0,65 \mu\text{m}$ ). Die große Reaktionsfreudigkeit der Seltenerdmetallnitride sowie des Urannitrides, vor allem mit Feuchtigkeit, zwingt zur Durchführung sämtlicher Vorbereitungen aller Reaktionsschritte in einer Glove-Box, die mit trockenem Stickstoff (99,995%) gefüllt ist.

Zur Untersuchung der Mischkristallbildung der Seltenerdmetallnitride mit UN wurden die Ausgangsverbindungen gut durchgemischt, verpreßt und anschließend bei 1800 °C 70 h unter einem Stickstoffdruck von 2 bar geglüht. Um die Bildung höherer Urannitride zu vermeiden, wurde beim Abkühlen abgepumpt.

### *Chemische Analyse*

Die Nitridierungsprodukte wurden auf Stickstoffgehalt analysiert. Der Stickstoffgehalt wurde durch Vakuumheißextraktion im Exhalographen EA 1 (Balzers, Liechtenstein) bestimmt<sup>5</sup>.

### *Röntgenographische Untersuchungen*

Die Bestimmung der Gitterparameter der Mononitride bzw. der gebildeten Mischkristallphasen erfolgte mit Hilfe von Pulveraufnahmen nach Einschmelzen der Nitridierungsprodukte in Lindemannglaskapillaren unter Schutzgas.

## Ergebnisse und Diskussion

Erst bei Temperaturen ab 1800 °C (Stickstoffdruck 2 bar) und einer Glühzeit von 70 h konnten Gleichgewichtszustände erreicht werden. Bei noch höheren Temperaturen treten bei sonst gleichen Bedingungen Stickstoffverluste und möglicherweise Metallverluste auf. Die Ergeb-

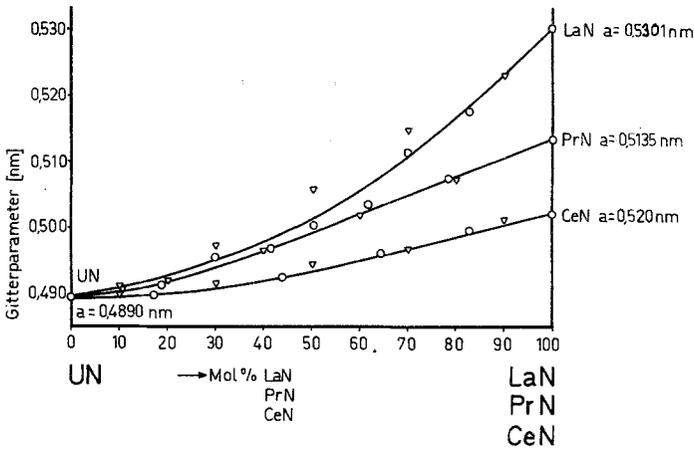


Abb. 1a

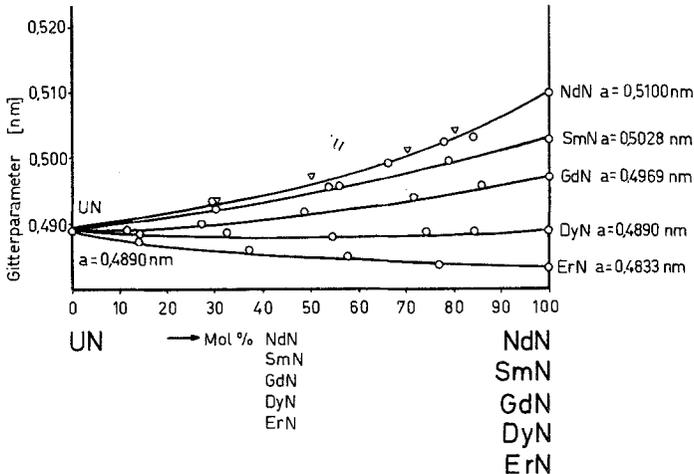


Abb. 1b

Abb. 1. Gitterparameterverlauf in den Systemen UN—LnN ( $L_n = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er}$ );  $T = 1800^\circ\text{C}$ ,  $p = 2 \text{ bar} \cdot \text{N}_2$ , Glühzeit = 70 h. *a* Die Systeme UN—LaN, UN—CeN, UN—PrN;  $\circ$  eigene Ergebnisse,  $\nabla$  nach Holleck et al.<sup>1,2</sup>. *b* Die Systeme UN—NdN, UN—SmN, UN—GdN, UN—DyN, UN—ErN;  $\circ$  eigene Ergebnisse,  $\nabla$  nach Holleck et al.<sup>2</sup>

nisse der Mischbarkeitsuntersuchungen sind übersichtsweise in Abb. 1a—b dargestellt.

Alle gewonnenen Proben waren einphasig. Der Verlauf der Gitterparameter läßt auf vollkommene Mischbarkeit in allen Fällen schließen. Es treten durchwegs negative Abweichungen von der Vegardschen Additivitätsregel auf.

**Literatur**

- <sup>1</sup> *H. Holleck, E. Smailos und F. Thümmeler, J. of Nucl. Mat. 28, 105 (1968).*
- <sup>2</sup> *H. Holleck, E. Smailos und F. Thümmeler, J. of Nucl. Mat. 32, 281 (1969).*
- <sup>3</sup> *A. Vendl, J. of Nucl. Mat. 79, 246 (1979).*
- <sup>4</sup> *P. Ettmayer, J. Waldhart und A. Vendl, in Vorbereitung.*
- <sup>5</sup> *G. Paesold, K. Müller und R. Kieffer, Z. anal. Chem. 232, 531 (1967).*