

Über die Mischbarkeit von ThC mit LaN, CeN, PrN, NdN, SmN, GdN und ErN

Peter Ettmayer*, Johann Waldhart¹, Alfred Vendl und Gerhard Banik

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

(Eingegangen 31. Januar 1980. Angenommen 11. April 1980)

The Miscibility of ThC with LaN, CeN, PrN, NdN, SmN, GdN and ErN

ThC is completely miscible with LaN, CeN, PrN, NdN, SmN and GdN at 1800 °C. A miscibility gap is observed in the system ThC—ErN.

(Keywords: Miscibility; Rare earth nitrides; Thorium carbide)

Einleitung

Untersuchungen über die Mischbarkeit von UN und ThN mit den Nitriden der Seltenerdmetalle²⁻⁵ zeigten, daß bei hohen Temperaturen im festen Zustand vollkommene Mischbarkeit vorliegt. Alle beteiligten Nitride gehören dem NaCl-Typ (B 1) an und besitzen ähnliche Zellvolumina. Die von Vendl⁶ durchgeführten Untersuchungen über die gegenseitige Mischbarkeit der Seltenerdmetallnitride LaN, CeN, NdN und GdN ergaben erwartungsgemäß ebenfalls volle Mischbarkeit.

Neuere Untersuchungen bezüglich der Mischkristallbildung von UC mit den Nitriden der Seltenerdmetalle⁷ zeigten — mit einer Ausnahme — vollkommene Mischbarkeit. Im System UC—LaN tritt eine Mischungslücke auf; immerhin beträgt der Unterschied der Zellvolumina rund 20%. In diesem Zusammenhang erscheint es interessant, die Verhältnisse der Mischkristallbildung von ThC mit den Nitriden der Seltenerdmetalle zu klären.

Experimentelles

Ausgangssubstanzen: Die Seltenerdmetalle wurden von der Firma Research Chemical Corp. Phoenix, Arizona, USA, in kompakter Form bezogen. Die Reinheit betrug 99,9% Seltenerdmetall, bezogen auf Fremdmetalle.

Thoriummonocarbidge wurde aus dem im Handel befindlichen Thoriummetallpulver und Kohlenstoff bei 1500 °C hergestellt. Das Metallpulver ist mit Thoriumoxid verunreinigt. Als Kohlenstoff wurde hochreiner ausgeglühter Graphit verwendet.

Der Stickstoff wurde mit einer Reinheit von 99,995%, Argon mit einer Reinheit von 99,997% von der Firma Messer Griesheim, Österreich, bezogen.

Apparate und Herstellungsbedingungen

Die Seltenerdmetallnitride wurden durch Nitridierung kompakter Metallstücke, darauffolgendes Zerkleinern der Reaktionsprodukte und abermaliges Nitridieren bis zur Zusammensetzung LnN ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er$) unter geringem Stickstoffüberdruck hergestellt. Als Reaktionsofen diente ein Druckautoklav mit einem als Widerstandsheizung dienenden Wolframrohr. Die Proben befanden sich in einer Molybdänschachtel innerhalb der Heizzone. Die Temperaturmessung erfolgte pyrometrisch ($\lambda = 0,65 \mu m$). Wegen der Empfindlichkeit der Seltenerdmetall-Nitride gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit mußten sowohl die Ausgangsprodukte als auch die nach der Glühbehandlung erhaltenen Mischkristalle ausschließlich in einer mit trockenem Stickstoff (99,995%) gefüllten Glove-Box gehandhabt werden. Zur Untersuchung der Mischkristallbildung der Seltenerdmetallnitride mit Thoriumcarbidge wurden die Ausgangsmaterialien in inerte Atmosphäre gut durchgemischt, verpreßt und anschließend bei 1800 °C und bei 1 bar (10^5 Pa) Argon im Autoklaven geglüht. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgte sehr langsam, die Glühdauer betrug 70 Stunden. Die Proben wurden unmittelbar nach der Reaktion untersucht.

Chemische Analyse

Der Stickstoffgehalt wurde durch Vakuumheißextraktion im Exhalographen EA 1 der Firma Balzers, Liechtenstein bestimmt⁸.

Röntgenographische Analyse

Die Bestimmung der Gitterparameter von ThC, den Mononitriden und den Mischkristallphasen erfolgte mit Hilfe von Pulveraufnahmen ($CuK\alpha$ -Strahlung, Kameradurchmesser 11,4 cm) nach Einschmelzen der Präparate in Lindemannglaskapillaren unter Schutzgas.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse sind in den Abb. 1, 2 und 3 zusammengefaßt. Gleichgewichtszustände konnten erst bei Temperaturen von 1800 °C (1 bar Argon) und einer Glühzeit von 70 Stunden erreicht werden. Bei Anwendung noch höherer Temperaturen treten bei sonst gleichbleibenden Bedingungen Stickstoffverluste auf.

Im System ThC—ErN wurden im Bereich zwischen etwa 45 und 75 Mol% ErN zweiphasige Produkte erhalten, die auf eine Mischungslücke hinweisen. In allen übrigen Systemen wurden einphasige Mischkristalle im ganzen Zusammensetzungsbereich beobachtet.

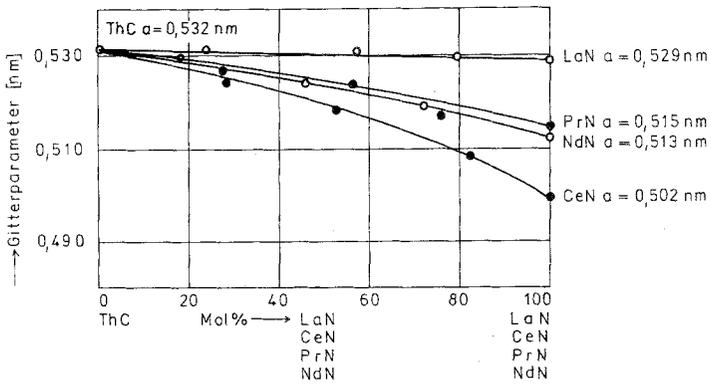


Abb. 1. Gitterparameterverlauf in den Systemen ThC—LaN ○, ThC—CeN ●, ThC—PrN ● und ThC—NdN ○. 1800 °C, 1 bar Argon, Glühdauer 70 Stunden

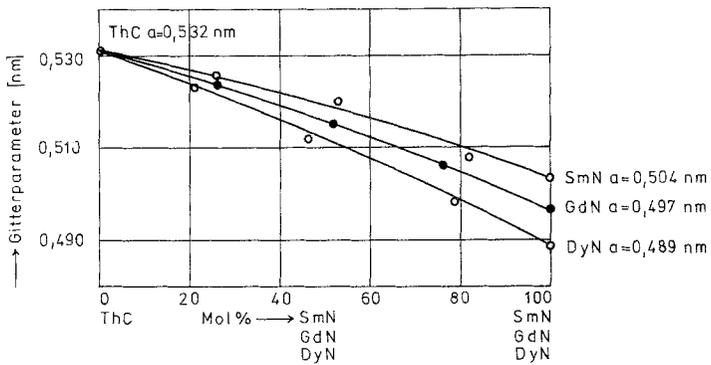


Abb. 2. Gitterparameterverlauf in den Systemen ThC—SmN ○, ThC—GdN ● und ThC—DyN ○. 1800 °C, 1 bar Argon, Glühdauer 70 Stunden

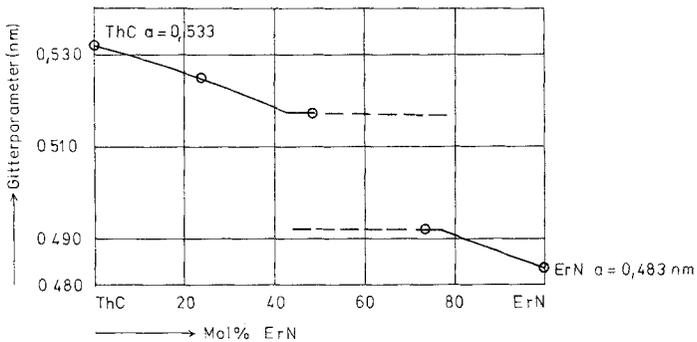


Abb. 3. Gitterparameterverlauf im System ThC—ErN, 1800 °C, 1 bar Argon, Glühdauer 70 Stunden

Dank

Herrn Prof. Dr. Dr. hc. R. Kieffer sind wir für Anregung und viele fördernde Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Literatur

- ¹ J. Waldhart, Dissertation, Technische Universität Wien, 1978.
- ² H. Holleck, E. Smailos und F. Thümmler, J. of Nucl. Mat. **28**, 105 (1968).
- ³ H. Holleck, E. Smailos und F. Thümmler, J. of Nucl. Mat. **32**, 281 (1969).
- ⁴ P. Ettmayer, J. Waldhart und A. Vendl, Mh. Chem. **110**, 1109 (1979).
- ⁵ P. Ettmayer, J. Waldhart, A. Vendl und G. Banik, Mh. Chem., im Druck.
- ⁶ A. Vendl, J. of Nucl. Mat. **79**, 246 (1979).
- ⁷ P. Ettmayer, J. Waldhart, A. Vendl und G. Banik, J. of Nucl. Mat. **91**, 117 (1980).
- ⁸ G. Paesold, K. Müller und R. Kieffer, Z. Anal. Chem. **232**, 531 (1967).