

Über die Mischkristallbildung von ThN mit LaN, CeN, PrN, NdN, SmN, GdN, DyN und ErN

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

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

(Eingegangen 9. November 1979. Angenommen 16. Januar 1980)

*The Formation of Solid Solutions Between ThN and LaN, CeN, PrN, SmN, GdN
and ErN*

X-Ray studies of the mixed nitride phases indicate complete solid solubility
in all cases.

(*Keywords: Nitrides; Rare earth nitrides; Thorium nitride*)

Einleitung

Die Mischkristallbildung von Nitriden der Seltenerdmetalle mit UN wurde bereits von *Holleck* et al. untersucht^{2,3} und durch *Ettmayer* et al. kürzlich ergänzt⁴.

In allen Fällen wurde volle Mischbarkeit beobachtet. *Vendl*⁵ untersuchte die Mischkristallbildung der Seltenerdmetallnitride LaN, CeN, NdN und GdN untereinander und stellte in allen Fällen volle Mischbarkeit fest. Über die feste Löslichkeit der Seltenerdmetallnitride mit Thoriummononitrid ist noch nichts bekannt. Sie ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

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.

Zur Herstellung von Thoriumnitrid wurde das im Handel erhältliche Thoriummetallpulver verwendet.

Auf Grund der Herstellungsbedingungen ist Thoriumpulver stets mit Calciumoxid und Thoriumoxid verunreinigt. Das Ausgangsmaterial konnte

nicht nachgereinigt werden, daher ist im Röntgenbeugungsdiagramm auch Thoriumoxid festzustellen.

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

Die Nitridierung des Thoriummetalls erfolgte in einem Vakuuminduktionsofen bei 1600 °C in stationärer Stickstoffatmosphäre. Unmittelbar nach Einsetzen der Nitridierungsreaktion wurde die Energiezufuhr gedrosselt, da wegen der exothermen Reaktion die Temperatur im Ofen rasch steigt, wodurch es zum Schmelzen des Thorimpulvers und unvollständiger Nitridierung kommen kann. Der Stickstoffgehalt des so erhaltenen ThN wurde mit 5,40 Gew.% (Theorie 5,69 Gew.%) ermittelt; der Gitterparameter betrug 0,5160 nm.

Die Seltenerdmetallnitride wurden durch Nitridierung kompakter Metallstücke, darauffolgendem 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 ($\lambda = 0,65 \mu m$). Die Handhabung der Proben ist wegen der Empfindlichkeit der Seltenerdnitride gegen Sauerstoff und vor allem gegenüber Feuchtigkeit schwierig. Zur Vermeidung von Kontamination durch Sauerstoff mußten die Vorbereitungen aller Reaktionsschritte und Analysen in einer Glove-Box, die mit trockenem Stickstoff (99,995%) gefüllt war, durchgeführt werden.

Zur Untersuchung der Mischkristallbildung der Seltenerdmetallnitride mit ThN wurden die Ausgangsverbindungen gut durchgemischt, verpreßt und anschließend bei 1700 °C 70 h lang unter Argon (1 bar; 10^5 Pa) geglüht. Um mit der Gasphase eingeschleppten Sauerstoff zu gettern, wurden die Proben in Zirkoniumfolie eingewickelt.

Da im System UN—LaN bei Drücken über 3 bar Stickstoff die Phase $U_2La_2N_5$ auftritt⁶, wurde geprüft, ob unter gleichen Bedingungen auch im System ThN—LaN bei erhöhtem Stickstoffdruck von 30 bar eine Phase mit höherem Stickstoffgehalt auftritt.

Hierzu wurden ThN und LaN zunächst bei 1600 °C unter Stickstoffnormaldruck 10 h zur Herstellung des (Th,La)N-Mischkristalls und anschließend bei 1200 °C unter 30 bar Stickstoffdruck geglüht. Der Stickstoffgehalt der Nitridierungsprodukte wurde durch Vakuumheißextraktion im Exhalograph EA 1 der Firma Balzers, Liechtenstein, bestimmt⁷.

Röntgenographische Untersuchungen

Die Bestimmung der Gitterparameter der Mononitride bzw. der gebildeten Mischkristallphasen erfolgte mit Hilfe von Pulveraufnahmen ($CuK\alpha$ -Strahlung, Kameradurchmesser 57,2 mm) nach Einschmelzen der Nitridierungsprodukte in Lindemannglaskapillaren unter Schutzgas.

Ergebnisse und Diskussion

Erst bei Temperaturen von 1700 °C (1 bar Argon) und einer Glühzeit von 70 h konnte die Bindung einphasiger Produkte mit scharfen Röntgenbeugungslinien erreicht werden.

Bei noch höheren Temperaturen treten bei sonst gleichen Be-

Tabelle 1. *Zusammensetzung und Gitterparameter der untersuchten Mischkristallphasen in den Systemen ThN—LnN (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er) bei 1700 °C, 1 bar Argon, 70 h Glühzeit*

Zusammensetzung (Mol%)		Gitterparameter (nm)
ThN	LaN	
100	—	0,5160
72,8	27,2	0,5192
53,8	46,2	0,5220
15,9	84,1	0,5267
—	100	0,5293
ThN	CeN	
100	—	0,5160
79,5	20,5	0,5148
46,3	53,7	0,5132
26,5	83,5	0,5067
—	100	0,5024
ThN	PrN	
100	—	0,5160
74,7	25,3	0,5155
45,0	55,0	0,5148
20,6	79,4	0,5152
—	100	0,5163
ThN	NdN	
100	—	0,5160
90,7	9,3	0,5155
37,2	62,8	0,5131
8,7	91,2	0,1190
—	100	0,5132
ThN	SmN	
100	—	0,5160
78,2	21,8	0,5122
43,2	56,8	0,5068
19,6	80,4	0,5037
—	100	0,5031
ThN	GdN	
100	—	0,5160
74,9	25,1	0,5130
44,8	55,2	0,5051
18,0	82,0	0,4990
—	100	0,4978

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Zusammensetzung (Mol%)		Gitterparameter (nm)
ThN	DyN	
100	—	0,5160
78,8	21,2	0,5105
46,6	53,4	0,5972
20,6	79,4	0,4931
—	100	0,4887
ThN	ErN	
100	—	0,5160
77,2	22,8	0,5074
44,9	55,1	0,4926
17,8	82,2	0,4845
—	100	0,4831

dingungen Stickstoffverluste und möglicherweise Metallverluste auf. Die Ergebnisse der Mischbarkeitsuntersuchungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Alle gewonnenen Proben waren einphasig, der Verlauf der Gitterparameter läßt auf vollständige Mischbarkeit schließen. Mit Ausnahme des Systems ThN—CeN treten durchwegs negative Abweichungen von der Vegardschen Additivitätsregel auf.

Die Untersuchung des Systems ThN—LaN bei 30 bar Stickstoffdruck (1200 °C) ließ erkennen, daß der Mischkristall (Th, La)N mit Stickstoff unter diesen Bedingungen unter Bildung der Phasen LaN und Th₂N₃ reagiert.

Die Bildung einer ternären Phase wie im System U—La—N konnte unter den Versuchsbedingungen (30 bar N₂, 1200 °C) nicht festgestellt werden.

Literatur

- Teilauszug aus der Dissertation von Dipl.-Ing. J. Waldhart, Technische Universität Wien.
- H. Holleck, E. Smailos und F. Thümmler, J. of Nucl. Mat. **28**, 105 (1968).
- H. Holleck, E. Smailos und F. Thümmler, J. of Nucl. Mat. **32**, 281 (1969).
- P. Ettmayer, J. Waldhart und A. Vendl, Mh. Chem. **110**, 1109 (1979).
- A. Vendl, J. of Nucl. Mat. **79**, 246 (1979).
- J. Waldhart und P. Ettmayer, Mh. Chem. **101**, 21 (1979).
- G. Paesold, K. Müller und R. Kieffer, Z. Anal. Chem. **232**, 531 (1967).