

KFK-105

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

JUNI 1962

KFK 105

LITERATURABTEILUNG

**ZWEI- UND MEHRSTOFFSYSTEME MIT PLUTONIUM**

Literaturübersicht, Phasendiagramme  
und Daten

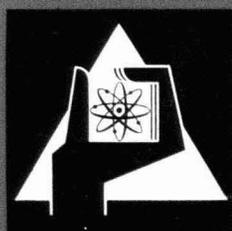
Teil I. Pu-Ag bis Pu-Sn

H. Blank, G. Brossmann, M. Kemmerich

unter Mitarbeit von

F. Weitzenmiller

*Bau- und Betriebs-Gesellschaft m.B.H.  
Verwaltung der Zentralbibliothek*



KERNREAKTOR

BAU- UND BETRIEBS-GESELLSCHAFT M.B.H.

KARLSRUHE

1. Aug 1962

Juni 1962

KFK 105

Literaturabteilung

ZWEI- UND MEHRSTOFFSYSTEME MIT PLUTONIUM

Literaturübersicht, Phasendiagramme  
und Daten

Teil I. Pu-Ag bis Pu-Sn

H. Blank, G. Brossmann, M. Kemmerich

unter Mitarbeit von  
F. Weitzenmiller

*Erkelt* *Lana*  
Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.  
Verwaltung der Zentraibücherei

Kernreaktor Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.  
Karlsruhe

Inhaltsverzeichnis

	Seite:
Vorwort	VII
Bezeichnungen	II
 <u>Zwei- und Mehrstoffsysteme mit Plutonium</u>	
Pu-Ag	1
Pu-Ag-U, Pu-Ag-Au-U	4
Pu-Al	7
Pu-Al-Bi, Pu-Al-Bi-Si	24
Pu-Al-Ni, Pu-Al-Ni-Ti, Pu-Al-Si, Pu-Al-Zr	25
Pu-As	31
Pu-Au	33
Pu-B	35
Pu-Be	37
Pu-Bi	45
Pu-Br	51
Pu-C	53
Pu-C-U	60
Pu-Ca	69
Pu-Cd	71
Pu-Ce	73
Pu-Ce-Co	78
Pu-Ce-Cu	86
Pu-Ce-Fe	87

Pu-Ce-Ni	88
Pu-Cl	91
Pu-Co	93
Pu-Cr	101
Pu-Cs	103
Pu-Cu	105
Pu-F	111
Pu-Fe	115
Pu-Fe-Fs	124
Pu-Ga	129
Pu-Ge	131
Pu-H	133
Pu-Hg	137
Pu-In	139
Pu-J	141
Pu-K	143
Pu-La	145
Pu-Li	147
Pu-Mg	149
Pu-Mn	151
Pu-Mo	157
Pu-N	159
Pu-Na	161
Pu-Nb	163
Pu-Ni	165
Pu-Np	171
Pu-O	175
PuO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	186

$\text{PuO}_2\text{-UO}_2$	187
$\text{Pu}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	198
Pu-Os	205
Pu-P	207
Pu-Pb	209
Pu-Re	213
Pu-Ru	215
Pu-S	221
Pu-Si	223
Pu-Sn	227

Tabellenanhang

Übersicht I: Einige Eigenschaften des metallischen Plutoniums  
und Urans

Plutonium (Kristalldaten, Schmelzpunkt, Leitfähigkeiten usw.)	230
Uran (Kristalldaten, Schmelzpunkt, Leitfähigkeiten usw.)	231
Transformationstemperaturen	232

Übersicht II: Einige Eigenschaften hochschmelzender Plutonium-  
und Uranverbindungen

$\text{UO}_2$ ; $\text{PuO}_2$	234
UC ; PuC	235
$\text{U}_2\text{C}_3$ ; $\text{Pu}_2\text{C}_3$	236
$\text{UC}_2$ ; $\text{PuC}_2$	237
UN ; PuN	238
US ; PuS	239



## Vorwort

Die Entwicklung der Kerntechnik hängt in erheblichem Maße davon ab, ob und wie schnell es gelingt, das in allen Reaktoren bisher als "Abfall" gebildete Plutonium wirtschaftlich zu verwerten.

Hierfür sind bisher weder die wissenschaftlichen Voraussetzungen genügend gut bekannt, noch beherrscht man die Technologie des Plutoniums und seiner Verbindungen im erforderlichen Ausmaß. Während man daher noch in den kerntechnischen Laboratorien die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowohl des reinen Plutoniums wie die seiner Legierungen und Verbindungen erforscht, werden zur gleichen Zeit schon plutoniumhaltige Brennstoffe entwickelt und z.T. auch bereits in Reaktoren erprobt. Der russische Reaktor BR 5 wird sogar nur mit Plutoniumdioxid als Brennstoff betrieben. Im amerikanischen Versuchsreaktor LAMPRE werden flüssige Pu-Fe- und später auch Pu-Ce-Co-Legierungen als Brennstoff verwandt.

Schon bald nach der Entdeckung des Plutoniums wurden Kristalldaten, Schmelzpunkte, Siedepunkte, Bildungswärmen etc. bei einer Reihe von Plutoniumverbindungen gemessen und 1949 bzw. 1954 in den National Nuclear Energy Series<sup>1)</sup> zusammenfassend besprochen. Um das Plutonium technisch verwerten zu können, muß man besonders das Gebiet der Legierungskunde beherrschen; doch gerade hier reicht das Wissen heute noch nicht aus. So wird z.B. die Entwicklung schneller Brutreaktoren zu einem beträchtlichen Teil davon bestimmt, ob man einen hochtemperaturbeständigen Plutoniumbrennstoff finden wird, der hohen Abbrand zuläßt und leicht und billig aufbereitet werden kann.

Wie dieser Bericht zeigen wird, sind die Metallurgie des Plutoniums und die physikalisch-chemischen Eigenschaften seiner Verbindungen nur sehr lückenhaft bekannt. Zwar ist die Zahl der Veröffentlichungen relativ groß, in denen über die binären und ternären Systeme mit Plutonium berichtet wird. Da es sich hier jedoch um wissenschaftliches Neuland handelt und man der technischen Anwendung wegen alles so schnell wie möglich veröffentlicht, was interessant zu sein scheint, muß manches Ergebnis später richtig gestellt oder widerrufen werden. Selbst auf den großen Tagungen über die Plutoniummetallurgie gelang es nur, einen Teil der Widersprüche aufzuklären. Grundprinzip dieses Berichtes ist es daher, die unabhängigen Ergebnisse nebenein-

ander zu stellen, es sei denn, daß sie offensichtlich überholt sind. Dem Leser bleibt die kritische Wertung daher selber überlassen.

Es gibt bereits eine Reihe von zusammenfassenden Berichten über das Plutonium sowie seine Legierungen und Verbindungen. Nachstehend werden einige neuere Arbeiten genannt, die den Leser in das Gebiet der Plutoniummetallurgie einführen:

- A. Accary: Propriétés mécaniques et physiques du plutonium<sup>2)</sup>
- R. Pascard: Propriétés chimiques du plutonium<sup>3)</sup>
- F. Sebillieu: Métallurgie physique du plutonium<sup>4)</sup>
- A. Robillard: Diagrammes d'équilibre des alliages de plutonium<sup>5)</sup>
- W.N. Miner, A.S. Coffinberry, F.W. Schonfeld, J.T. Waber, R.N.R. Mulford, R.E. Tate: Plutonium<sup>6)</sup>
- A.S. Coffinberry, F.W. Schonfeld, J.T. Waber, L.R. Kelman, C.R. Tipton: Plutonium and Its Alloys<sup>7)</sup>
- K.Q. Bagley: Plutonium<sup>8)</sup>

Die Ergebnisse der folgenden Tagungen, auf denen das Plutonium und seine Legierungen sowie die technische Anwendung behandelt wurden, sind in Buchform veröffentlicht worden:

- Erste Konferenz über die Metallurgie des Plutoniums, Chicago 1957<sup>9)</sup>
- Zweite Konferenz über die Metallurgie des Plutoniums, Grenoble 1960<sup>10)</sup>
- Brennelementkonferenz, New York 1959<sup>11)</sup>
- Symposium über die Metallurgie des Plutoniums und seiner Legierungen, San Francisco 1959<sup>12)</sup>
- Viertes Plansee-Seminar, Reutte 1961<sup>13)</sup>

Dieser Bericht bringt die Zwei- und Mehrstoffsysteme mit Plutonium in alphabetischer Reihenfolge. Einige Systeme wurden beschrieben; von allen Systemen wurden, soweit bekannt, die Phasendiagramme aufgenommen und die Daten der Verbindungen zusammengestellt. Als Grundlage diente unsere Bibliographie über das Element Plutonium, in der alle seit der Entdeckung des Plutoniums erschienenen, frei zugänglichen Publikationen gesammelt werden. In den Literaturlisten zu den einzelnen Kapiteln konnte allerdings nur ein Teil der Veröffentlichungen genannt werden.

Der hier vorgelegte erste Teil des Berichtes enthält die Systeme von Pu-Ag bis Pu-Sn. Über die anderen Systeme, insbesondere die metallischen Brennstoffe Pu-Th, Pu-U, Pu-U-Mo, Pu-Zr, wird in einem zweiten Teil berichtet werden. Auch der bei den Plutoniumkarbiden erwähnte Abschnitt U-C wird dem zweiten Teil als Anhang beigelegt werden.

Ausführlicher behandelt werden im ersten Teil:

von den festen metallischen Brennstoffen die Legierungen Pu-Al;  
von den flüssigmetallischen Brennstoffen die Legierungen Pu-Ce-Co  
und Pu-Fe;  
die keramischen Brennstoffe PuC und PuO<sub>2</sub> sowie die Mischkarbide und  
Mischoxyde mit Uran und Plutonium.

In einem Tabellenanhang am Schluß von Teil I sind Plutonium und Uran einander gegenübergestellt.

Die Übersicht I enthält einige für die Kerntechnik wichtige Eigenschaften der reinen Metalle Plutonium und Uran. Sie gibt dem Leser auch die Möglichkeit, Kristalldaten, Schmelzpunkte, Leitfähigkeiten, Transformationstemperaturen usw. der Plutoniumverbindungen bzw. -legierungen mit denen des reinen Plutoniums bzw. Urans zu vergleichen.

In der Übersicht II sind einige wichtige Eigenschaften der hochschmelzenden Plutonium- und Uranverbindungen, der Karbide, Oxyde, Sulfide und Nitride zusammengefaßt.

Dieser Bericht wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. O. Haxel zusammengestellt. Herrn Dr. H. J. Langmann danken wir für viele Ratschläge und sein stetes förderndes Interesse.

Herr Dr. H. Bumm und Herr Dr. S. Dorner haben große Teile des Manuskriptes kritisch durchgesehen und uns manche wertvollen Hinweise gegeben. Fräulein U. Bludau schrieb unermüdlich Texte und Tabellen. Ihnen und den Mitarbeitern der Literatur-Abteilung, die uns bei dieser Arbeit geholfen haben, sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

---

Literaturzitate

siehe nächste Seite

- 1) National Nuclear Energy Series. - New York: McGraw-Hill  
Div.IV: Plutonium Project Record.  
Vol. 14A. The Actinide Elements. Ed.by G.T. Seaborg and  
J.J. Katz. 1954.  
Vol. 14B. The Transuranium Elements.  
Ed.by G.T. Seaborg, J.J. Katz.  
Part 1.2. 1949
- 2)-5) Génie atomique: T. 4: Les matériaux nucléaires. Vol. 1. - Saclay:  
Inst.nat. des Sciences et Techniques nucl. ;  
Paris: Pr.univ. de France 1961.
- 6) Rare Metals Handbook. Ed.by C.A. Hampel.  
2.ed. - New York: Reinhold; London: Chapman & Hall 1961, S. 336-92.
- 7) Reactor Handbook. 2.ed. Vol. 1:  
Materials. Ed.by C.R. Tipton. - New York, London:  
Interscience Publ. 1960, S. 248-90.
- 8) Materials for Nuclear Engineers. Ed.by A.B. McIntosh and T.J. Heal.-  
London: Temple Pr. 1960, S. 64-111.
- 9) The Metal Plutonium. (Based on the First Plutonium Conference,  
Nov. 1957 in Chicago.)  
Ed.by A.S. Coffinberry and W.N. Miner. - Chicago, Ill.:  
Univ. of Chicago Pr. 1961.
- 10) Plutonium 1960. The Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference  
on Plutonium Metallurgy, Grenoble,  
19-22 April 1960. Ed.: E.Grison, W.B.H. Lord, R.D. Fowler. - London:  
Cleaver-Hume Pr. 1961.
- 11) Nuclear Fuel Elements. (First International Symposium on Nuclear Fuel  
Elements, Columbia University, January, 1959.)  
Ed.by H.H. Hausner and J.F. Schumar. -  
New York: Reinhold; London: Chapman & Hall 1959.
- 12) Extractive and Physical Metallurgy of Plutonium and Its Alloys.  
Based on a Symposium, San Francisco, Cal.,  
Febr. 16-17, 1959, Ed.by W.D. Wilkinson. -  
New York, London: Interscience Publ. 1960.
- 13) 4. Plansee Seminar. Reutte/Tirol,  
20. - 24.Juni 1961. - Reutte/Tirol 1961.

Bezeichnungen

In Anlehnung an die angelsächsische Literatur werden folgende Abkürzungen verwendet:

w/o = Gewichtsprozent

a/o = Atomprozent

M/o = Molprozent

v/o = Volumenprozent

Unter Schmelzpunkt sind sowohl der Schmelzpunkt einer kongruent schmelzenden Verbindung als auch die Zersetzungstemperatur einer inkongruent schmelzenden Verbindung angegeben. Näheres ist den Phasendiagrammen zu entnehmen.

Härten, Festigkeitswerte, Spannungen wurden in Übereinstimmung mit der Originalliteratur in  $\text{kg/mm}^2$  angegeben. Insbesondere bei den Härtewerten wurden wegen der verschiedenen Definitionen und Meßmethoden alle Angaben aus der Originalliteratur (DPH-Number usw.) wörtlich übernommen.

Am rechten Rand der Literaturverzeichnisse sind die laufenden Nummern angegeben, unter denen die Veröffentlichungen in der von uns zusammengestellten Plutoniumbibliographie erfaßt sind.

Zwei- und Mehrstoffsysteme mit Plutonium

Pu-Ag.

Allgemeines

Plutonium ist im Gegensatz zu Uran in flüssigem Silber gut löslich. Diese Besonderheit kann man bei der pyrometallurgischen Aufbereitung von bestrahlten Brennelementen ausnutzen, um Plutonium und einige Spaltprodukte durch flüssiges Silber aus einer Uranschmelze zu extrahieren <sup>1) 2)</sup>.

Herstellung

Metallisches Plutonium und Silber können in einem Tantaltiegel bei 1050 °C im Vakuum zusammengeschmolzen werden <sup>1)</sup>.

Phasendiagramm

Ein Phasendiagramm Pu-Ag ist bisher noch nicht veröffentlicht worden. Deshalb werden die Systeme Ag-U und Ag-La angeführt (siehe Fig. 1 und 2). Die Ag-reiche Seite des Systems Pu-Ag ähnelt der Ag-reichen Seite des Systems Ag-La und unterscheidet sich, wie oben erwähnt, deutlich von der des Systems Ag-U <sup>1)</sup>.

Eine Verbindung  $\text{PuAg}_3$  existiert zwischen 40 und 45 w/o Pu <sup>3)</sup>. Sie kristallisiert hexagonal und schmilzt bei  $975 \pm 50$  °C <sup>1)</sup>.

Zwischen  $\text{PuAg}_3$  und reinem Ag bildet sich bei  $21 \pm 1$  w/o Pu ein Eutektikum aus, das bei  $790 \pm 10$  °C schmilzt <sup>1)</sup>.

In flüssigem Silber sollen sich maximal etwa 35 a/o (54 w/o) Pu lösen. Bei höherem Pu-Gehalt bilden sich nichtmischbare Schmelzen. Silber scheint nur verschwindend wenig in flüssigem Plutonium löslich zu sein <sup>2)</sup>.

Eigenschaften

Legierungen, deren Zusammensetzung etwa  $\text{PuAg}_3$  entsprach, erwiesen sich als chemisch aktiv und sprühten Funken ab, wenn sie an Luft geritzt wurden <sup>1)</sup>.

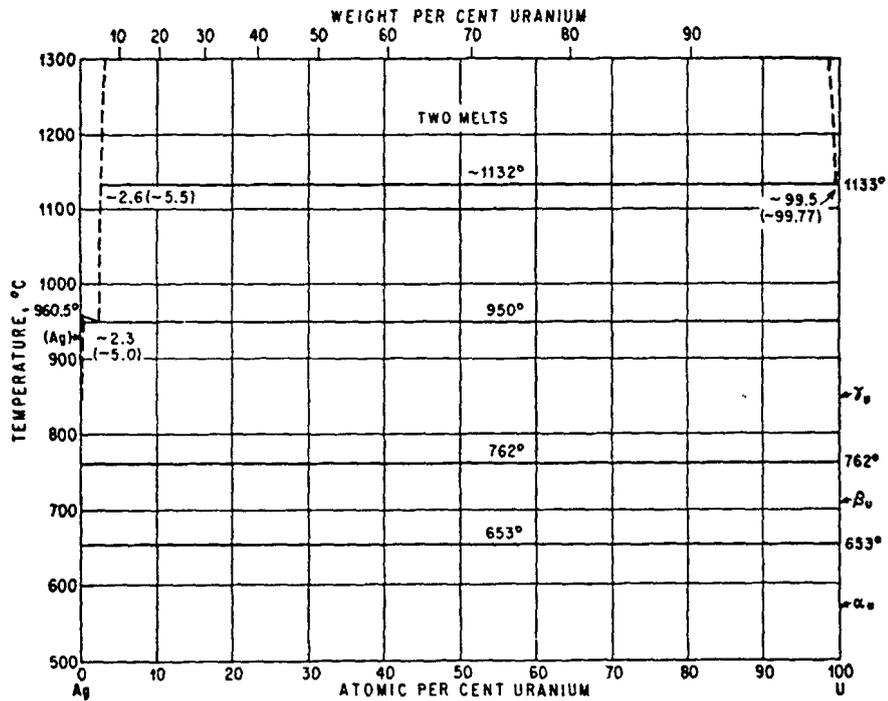


Fig. 1: Ag-U

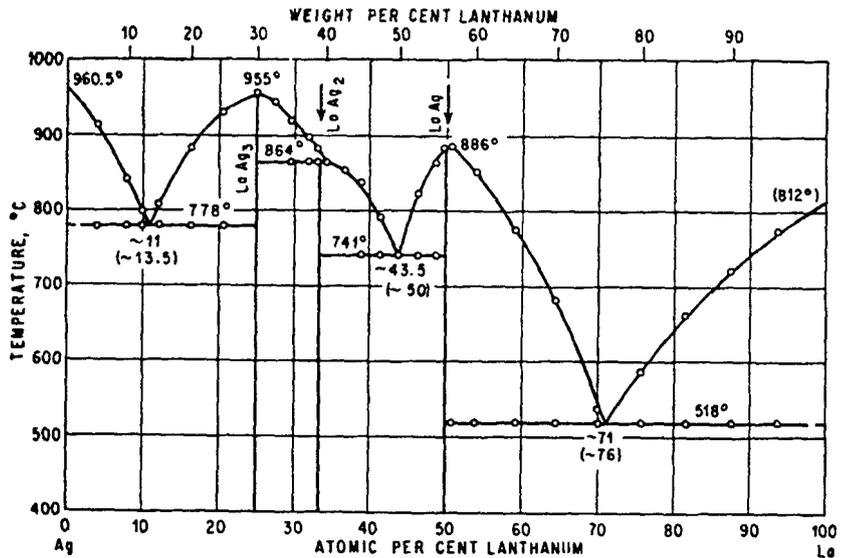


Fig. 2: Ag-La

Fig. 1 und 2 mit Genehmigung der Mc Graw-Hill Book Company, New York, entnommen aus "Hansen, M.: Constitution of Binary Alloys, 2. ed., New York, 1958, S. 62, 29"

Datenzusammenstellung Pu-Ag

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Dichte <sub>g</sub> g/cm <sup>3</sup>
PuAg <sub>3</sub>		hexagonal	a=12,730±0,003 c=9,402±0,005 <sup>3)</sup>	16	P6 <sub>3</sub> ,P6 <sub>3</sub> /m oder P6 <sub>3</sub> 22	berech. 11,33 exper. 11,16 <sup>3)</sup>

Verbindung	Schmelzpunkt °C	Mikrohärte <sub>2</sub> kg/mm <sup>2</sup> DPH-Number
PuAg <sub>3</sub>	975±50 <sup>1)</sup>	180 <sup>2)</sup>

Pu-Ag-U, Pu-Ag-Au-U

Erste Versuche zur Extraktion von Pu aus U mit Hilfe von Ag wurden schon 1943 in Chicago gemacht <sup>4)</sup>, indem die Verteilung von Pu und U in Ag untersucht wurde. Der Verteilungskoeffizient  $K_{Pu}$  wurde genauer gemessen <sup>5)</sup>. Bei einem Gewichtsverhältnis U/Ag=1 ergibt sich im Temperaturbereich 1132 °C bis 1400 °C

$$\log K_{Pu} = 2,21 - 2740/T ,$$

woraus sich eine partielle molare Mischungswärme des Pu in Ag von 12,5 kcal errechnet. Die Gleichgewichtskonzentration von flüssigem Pu in flüssigem Ag ist etwa 0,05 a/o. Durch Versuche über die Verdampfung von Pu aus U zwischen 1540° und 1770 °C ist gefunden worden, daß sich Pu in U als ideale Lösung verhält. Die Abhängigkeit von  $K_{Pu}$  in Pu-Ag-U von der Pu-Konzentration ist

$$\log K_{Pu} = 0,47 - 0,11 \log x$$

x = Ausgangskonzentration des Pu im U in a/o.

Hält man x und T fest und gibt der Schmelze Au zu, erhält man für  $K_{Pu}$  bei y % Au ein steiles Maximum, wobei y eine Funktion des Gewichtsverhältnisses U/Ag ist <sup>5)</sup>. Weitere Angaben über die Extraktion von Pu aus U durch Ag sind in <sup>6)-10)</sup> zu finden.

Pu-Ag, Pu-Ag-U, Pu-Ag-Au-U

- 1) Runnalls, O.J.C. 2613  
Studies on Plutonium at Chalk River  
(Conference on the Metal Plutonium, Chicago 1957 (1958) 6 S.)
- 2) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T. 4915  
Mulford, R.N.R., Tate, R.E.  
Plutonium  
(Hampel, C.A.(Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York:  
Reinhold (1961) S.336-92)
- 3) Runnalls, O.J.C. 1570  
The Crystal Structures of Some Intermetallic Compounds of  
Plutonium  
(Canadian Journal of Chemistry, 34 (1956) S.133-45)  
(AECL-267 (1956) 13 S.)
- 4) Voigt, A.F. 200  
Chemical Research - Chemistry of Plutonium - Report for  
Month Ending November 8, 1943  
(CN-1060 (1943))
- 5) McKenzie, D.E. 1576  
The Distribution of Plutonium in the Systems Uranium-Silver  
and Uranium-Silver-Gold  
(Canadian Journal of Chemistry, 34 (1956) S.749-56)  
(AECL-308 (1956) 8 S.)
- 6) Voigt, A.F. 1069  
The Purification of Uranium Reactor Fuel by Liquid-Metal  
Extraction  
(Progress in Nuclear Energy, 3, 1 (1956) S.322-28)
- 7) Voigt, A.F. 1194  
The Purification of Uranium Reactor Fuel by Liquid-Metal  
Extraction  
(Proceedings of the International Conference on the Peace-  
ful Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, 9 (1956) S.591-95  
= A/Conf.8/P/545)
- 8) Voigt, A.F. 1957  
Metallurgical Separation and By-Products  
(ISC-530): Quarterly Summary Research Report in Chemistry  
for July, August, and September, 1954 (1954) S.25-26)
- 9) Voigt, A.F. 2707  
Liquid Metal Extraction of Plutonium from Uranium  
(ISC-1049): Semi-Annual Research Report in Chemistry for  
January-June 1958 (1958) S.38-41)
- 10) Voigt, A.F. 3244  
Liquid Metal Extraction of Plutonium from Uranium  
(ISC-1116): Chemistry Semi-Annual Summary Research Report  
for July-December 1958 (1958) S.33-37)

## Pu-Al

### Allgemeines

Bei der Entwicklung von Pu-Al-Brennelementen konzentrierte man sich hauptsächlich auf das Al-reiche Gebiet mit etwa 1 - 20 w/o (0,11 bis 2,75 a/o) Plutonium. Das Plutonium liegt bei diesen Legierungen in Form von  $\text{PuAl}_4$  in einer Matrix aus reinem Aluminium bzw. in der eutektischen Mischung (98,3 a/o Al, 1,7 a/o Pu) vor<sup>1)2)</sup>. Aluminium ist insbesondere wegen seines niedrigen Absorptionsquerschnittes für thermische Neutronen (0,24 b<sup>3)</sup>) ein günstiges Strukturmaterial für thermische Reaktoren. Die Dispersionslegierungen Al-PuAl<sub>4</sub> sind beständig gegen Strahlung und haben eine hohe Wärmeleitfähigkeit<sup>4)</sup>. Mit kleinen Zusätzen von Ni und Si sind sie auch in Wasser von 350 °C noch korrosionsbeständig. Pu-Al-Legierungen mit geringem Pu-Gehalt lassen sich leicht dekontaminieren<sup>2)4)</sup> und - auch wegen der bekannten Technologie des Aluminiums - gut verarbeiten. Nachteilig sind die niedrigen Schmelztemperaturen (etwa 650 °C) und der hohe thermische Ausdehnungskoeffizient, der sich an der Kontaktstelle zwischen Brennstoff und Hülle störend auswirken kann.

Für die Reaktoren NRX<sup>5)6)</sup>, MTR<sup>2)4)7)</sup> und PRTR<sup>2)4)</sup> wurden aluminiumreiche Pu-Al-Brennelemente entwickelt, die als Spickelemente zur Erhöhung der Reaktivität verwendet werden. Außerdem untersuchte man, ob solche Brennelemente mit Zircaloy-2-Hülle in Leistungsreaktoren mit Druckwasser (Arbeitstemperaturen 300 - 400 °C) verwandt werden können<sup>8)9)</sup>.

Die Legierungen auf der Pu-reichen Seite des Systems sind u.a. für die Theorie interessant. Kleine Zusätze von Al stabilisieren die  $\delta$ -Phase des Plutoniums bis zu Zimmertemperatur. Bei mehr als 3 a/o Al-Gehalt ist der Ausdehnungskoeffizient der  $\delta$ -Phase nicht mehr negativ, sondern zwischen Zimmertemperatur und ca. 500 °C positiv<sup>12)13)</sup>.

Pu-reiche Legierungen mit 1 bzw. 1,25 w/o\* sind als Brennstoffe für das IV. Core des EBR I vorgesehen worden. Man prüfte die Strahlenbeständigkeit von Probestäben, das Deformationsverhalten unter Last bei Temperaturwechselbeanspruchung und die thermische Ausdehnung<sup>10)11)</sup>.

\*Al

## Herstellung

Pu-Al-Legierungen sind durch Reduktion von Plutoniumdioxid und Plutoniumfluoriden sowie durch direktes Legieren des metallischen Plutoniums mit Aluminium hergestellt worden. Damit man bei Pu-armen Legierungen den Pu-Gehalt möglichst genau einstellen kann, geht man von Legierungen mit höherer Pu-Konzentration aus und verdünnt sie durch Zugabe von Aluminium<sup>15)41)</sup>.

### Direktes Legieren

Die beiden Komponenten wurden im Induktionsofen unter Vakuum bzw. im Lichtbogen unter einem Helium-Argon-Gemisch zusammenschmolzen<sup>13)</sup>. Auf diese Weise stellte man Proben von Pu-reichen Al-Legierungen her. Um Legierungen mit 5 - 30 w/o Pu zu erhalten, hat man metallisches Pu in flüssigem Al eingeschmolzen. Man benutzte Tantaliegel und arbeitete mit reinem Ar als Schutzgas<sup>17)</sup>. In Hanford vereinfachte man das Verfahren und stellte Legierungen mit Plutoniumgehalten bis zu 20 w/o her, indem man metallisches Pu in flüssigem Al an Luft einschmolz<sup>2)</sup>. Die Aluminiumschmelze verhindert, daß das Plutonium an der Luft oxydiert. Da das in Pu-armen Legierungen entstehende  $\text{PuAl}_4$  eine wesentlich größere Dichte als Al hat, müssen die Schmelzen mit besonderer Vorsicht vergossen werden, damit keine Seigerungen vorkommen. Dies ist besonders zu berücksichtigen, wenn die Zusammensetzung von der eutektischen abweicht<sup>2)</sup>.

### Reduktionsverfahren

Durch die Reduktionsverfahren kann man Pu-Al-Legierungen erhalten, ohne vorher metallisches Plutonium herstellen zu müssen. Den Pu-Al-Brennstoff für Probestäbe des NRX stellte man durch Reduktion von Plutoniumdioxid und Plutoniumtrifluorid mit flüssigem Aluminium her<sup>5)14)</sup>.

Die Reduktion von  $\text{PuO}_2$  durch flüssiges Aluminium mit Kryolith als Flußmittel läuft bei Temperaturen von 1050 bis 1200 °C ab<sup>2)5)8)14)15)</sup>. Das Verfahren ist analog zur Herstellung von U-Al-Legierungen entwickelt worden<sup>16)</sup>. Anfangs wurden  $\text{PuO}_2$  und Kryolith als Pulver gemischt, in Al-Hülsen gepreßt und bei 1050 °C in die Al-Schmelze eingebracht. Die Schmelze wurde dann noch 15 min unter Rühren auf 1100 °C gehalten und in eine Graphitform gegossen<sup>14)</sup>. Bei einem neueren Verfahren brachte man eine Mischung von  $\text{PuO}_2$  und Kryolith in einen kalten Graphittiegel, fügte Aluminium sowie Kryolith hinzu und erhitze 15 min lang bei 1200 °C an Luft<sup>5)</sup>.

Die Reduktion von  $\text{PuF}_3$  durch flüssiges Aluminium im Überschuß ist bei Temperaturen von 900 - 1100 °C im Vakuum ( $10^{-4}$  Torr) <sup>5)14)</sup> oder unter Argon-Atmosphäre <sup>17)</sup> durchgeführt worden. Bei 900 °C läuft dieses Verfahren schneller ab als bei höheren Temperaturen, da sich das leicht flüchtige  $\text{AlF}$  bildet, während bei 1000 °C und darüber das stabile  $\text{AlF}_3$  gebildet wird <sup>14)</sup>.

Bei der Reduktion von  $\text{PuF}_4$  mit Ca und J <sup>18)</sup> kann man durch Zusatz von feinen Al-Körnern <sup>19)</sup> Al-Pu-Legierungen erhalten (Pu-reiche Legierungen mit 0,27 - 0,97 w/o Al).

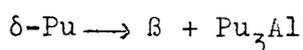
### Phasendiagramm

Vom System Pu-Al liegen drei Gesamtdiagramme vor (Ellinger u.a., Los Alamos <sup>49)</sup>, Coffinberry u.a., Los Alamos <sup>20)</sup> und Bochvar u.a., UdSSR <sup>21)</sup>, siehe Fig. 1, 2 und 3). Abramson u.a. <sup>17)</sup> veröffentlichten ein Teildiagramm der Al-reichen Seite, Waldron u.a. <sup>22)</sup> sowie Elliott u. Larson <sup>27)</sup> eines der Pu-reichen Seite (siehe Fig. 4, 5 und 6). Ellinger u.a. <sup>49)</sup> klärten durch umfangreiche neue Messungen einen Teil der Unstimmigkeiten in den Phasendiagrammen der einzelnen Autoren.

Al löst praktisch kein Pu (0,26 w/o bzw. 0,03 a/o bei 600 °C <sup>4)</sup>). Dagegen sind bis zu 14,5 a/o Al in  $\delta$ -Pu löslich (Fig.1). Nach Fig. 2 und 5 lösen sich bis zu 13 a/o Al in  $\delta$ -Pu. Die höchste Löslichkeit von Al in  $\xi$ -Pu beträgt nach Fig. 1 bzw. 3 etwa 13 a/o Al bei 788 bzw. 805 °C, nach Fig. 5 jedoch nur 5,5 a/o bei 720 °C .

Der Schmelzpunkt des Plutoniums wird durch ca. 5 a/o Al bereits stark erhöht (nach Fig. 5 von 640 auf 720 °C).

Zusätze von 2 - 2,5 bzw. 8 a/o Al stabilisieren die  $\delta$ -Phase des Plutoniums bei Raumtemperatur (siehe Fig. 5 und <sup>49)</sup> bzw. Fig.2). Gschneidner u.a. <sup>23)</sup> leiteten ab, daß 3wertige Elemente dann die  $\delta$ -Phase des Plutoniums stabilisieren, wenn ihre Atomradien zwischen -15 % und + 8 % von dem Radius des  $\delta$ -Pu abweichen. Für Aluminium ist diese Differenz -12,9 %. In dem von Bochvar u.a. <sup>21)</sup> veröffentlichten Diagramm reicht das  $\delta$ -Gebiet nicht bis zu Zimmertemperatur, sondern endet bei 175 °C, wo bei 6,7 a/o Al eine eutektoide Reaktion



stattfinden soll. Diese Unstimmigkeit ist wohl zum Teil darauf zurückzu-

führen, daß die Umwandlung der Pu-Phasen langsam vor sich geht und es daher schwierig ist, bei tiefen Temperaturen das Gleichgewichtsgefüge zu erhalten. Die russischen Autoren <sup>21)</sup> versuchten, das Gleichgewicht durch Anwendung hoher Drücke herbeizuführen und fanden dabei den eutektoiden Zerfall des  $\sigma$ -Mischkristalles. Nach Meinung von Waldron <sup>24)</sup> ist es zweifelhaft ob der gewünschte Gleichgewichtszustand wirklich erreicht wurde. Im Anschluß an unveröffentlichte amerikanische Arbeiten, die auf Bridgman zurückgehen, wurden  $\sigma$ -stabilisierte Pu-Legierungen in Los Alamos nochmals von Elliott u.a. <sup>25)</sup> unter hohem Druck bei 24 °C untersucht. Die Deutung der Meßergebnisse führt auf ein Zweiphasenfeld  $\alpha + \sigma$ , das sich von 0 bis 4,5 a/o Al erstreckt. Von 4,5 bis ca. 13 a/o schließt sich das Einphasengebiet  $\sigma$  an, das hier von höheren Temperaturen bis Raumtemperatur herunterreicht.  $\text{Pu}_3\text{Al}$  wurde nicht gefunden. Dies ist im Einklang mit <sup>20)</sup> und <sup>22)</sup> und steht im Gegensatz zu dem von den russischen Autoren <sup>21)</sup> gefundenen eutektoiden Zerfall. Spätere Untersuchungen von Elliott u.a. <sup>26)</sup> an  $\sigma$ -Pu mit 3,5 a/o Al, das bis zu 10 °K abgekühlt wurde, scheinen die amerikanischen und englischen Diagramme <sup>20)22)</sup> ebenfalls zu bestätigen. Ellinger u.a. <sup>49)</sup> fanden auch an 10 Jahre alten Proben kein Anzeichen für den in dem russischen Diagramm eingezeichneten eutektoiden Zerfall des  $\sigma$ -Plutoniums bei 175 °C.

Die Aufteilung der Phasenfelder im Bereich der  $\sigma'$ -Phase ist aus Fig. 6 ersichtlich <sup>27)</sup>.

Die intermetallische Verbindung Pu-Al entsteht durch eine peritektoider Reaktion zwischen der Verbindung  $\text{PuAl}_2$  und der  $\sigma$ -Phase bei  $590 \pm 5$  °C <sup>49)</sup>. Bochvar u.a. <sup>21)</sup> und Ellinger u.a. <sup>49)</sup> geben die Gitterkonstante für Pu-Al an (s. Tabelle). Bei  $193 \pm 3$  °C soll PuAl in  $\text{Pu}_3\text{Al}$  und  $\text{PuAl}_2$  zerfallen <sup>49)</sup>. Durch röntgenographische Untersuchung von 10 Jahre alten Proben wurde diese Annahme bestätigt. Beim Wiedererwärmen einer Probe mit 30 a/o Al bildete sich oberhalb  $193 \pm 3$  °C wieder PuAl.

Auf der Al-reichen Seite wird das Diagramm durch die kongruent schmelzende Verbindung  $\text{PuAl}_2$  und die inkongruent schmelzenden Verbindungen  $\text{PuAl}_3$  und  $\text{PuAl}_4$  bestimmt. Das Eutektikum zwischen  $\text{PuAl}_4$  und Al liegt nach Fig. 1 bei 2 a/o Pu und  $652 \pm 2$  °C, nach Fig. 4 bei 13 w/o (1,66 a/o) Pu und 642 °C. Die Verbindungen treten offenbar nur stöchiometrisch auf. Abramson u.a. <sup>17)</sup> untersuchten die Umwandlung  $\text{PuAl}_3 \rightarrow \text{PuAl}_4$ . In einer Legierung mit 50,3 w/o Pu, die von 1000 °C in Öl abgeschreckt worden war, hatte sich nach 15minütigen Glühen bei 600 °C alles  $\text{PuAl}_3$  in  $\text{PuAl}_4$  umgewandelt. Das Einformen des  $\text{PuAl}_4$  beim Tempern von gegossenen Legierungen mit 20 bis

30 w/o Pu und die Umwandlung  $\text{PuAl}_3 \longrightarrow \text{PuAl}_4$  laufen rascher ab als die entsprechenden Vorgänge in den analogen Al-U-Legierungen.

### Eigenschaften Al-reicher Legierungen

Um Brennelemente vom Typ Al-PuAl<sub>4</sub> herstellen zu können, untersuchte man die Eigenschaften von Al-Pu-Legierungen mit 1 - 20 w/o (0,11 bis 2,75 a/o) Pu eingehend. Nachstehend wird über den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die Wärmeleitfähigkeit, die Härte, den Diffusionskoeffizienten, die Korrosion in Wasser und das Verhalten dieser Legierungen unter Bestrahlung berichtet.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient nimmt mit wachsendem Plutoniumgehalt geringfügig ab: Er hat den Wert  $28,7 \cdot 10^{-6}/\text{Grad}$  für reines Aluminium,  $28,1 \cdot 10^{-6}/\text{Grad}$  bei 2 w/o Pu und  $26,3 \cdot 10^{-6}/\text{Grad}$  bei 15 w/o Pu<sup>4)</sup>.

Die Wärmeleitfähigkeit von Al-Pu-Legierungen ist nach Gibney<sup>33)</sup>, der Proben bis zu 12 a/o Pu untersuchte, proportional zum Volumenanteil des freien Al in der Legierung<sup>4)</sup>.

Für die Härte werden bei Legierungen etwa gleicher Zusammensetzung je nach Art der Herstellung und Wärmebehandlung sehr verschiedene Werte angegeben. Bei Al mit 10 w/o Pu werden Härten zwischen 24 und 47<sup>4)17)34)</sup> und bei Al mit 20 w/o Pu zwischen 24 und 64 kg/mm<sup>2</sup> genannt<sup>4)17)</sup> (Vickers, DPH-Number, Prüflasten zwischen 1 und 10 kg). Festigkeit und Härte steigen bei vergleichbar hergestellten Legierungen bis zu etwa 10 w/o mit wachsendem Pu-Gehalt an<sup>4)</sup>. Bei stranggepreßtem Material liegt die Härte für 20 w/o Pu wieder etwas tiefer.

Die beiden Phasen PuAl<sub>3</sub> und PuAl<sub>4</sub> färben sich beim elektrolytischen Polieren verschieden an<sup>17)3)</sup>, ihre Mikrohärtigkeit ist sehr unterschiedlich. Im Vergleich zum Uran liegt die Mikrohärtigkeit von UAl<sub>4</sub> sehr nahe bei PuAl<sub>4</sub>, dagegen zeigt UAl<sub>3</sub> eine weitaus geringere Mikrohärtigkeit als PuAl<sub>3</sub><sup>17)</sup> (s. Tabelle).

Die Löslichkeit von Pu in Al beträgt nach Messungen von Hall bei 600 °C 0,26 w/o Pu, aus metallographischen Messungen ergab sich bei der gleichen Temperatur ein Diffusionskoeffizient von  $2,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>4)</sup>. Pallmer<sup>4)</sup> schätzte die Löslichkeit auf etwa 0,5 w/o. Er gab für den Diffusionskoeffizienten bei 600° und 570 °C die Werte  $6,4 \cdot 10^{-9}$  und  $2,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  an.

Die Beständigkeit von Pu-Al-Legierungen gegen Korrosion (Pu-Gehalt von 1,9 bis 13 w/o) wurde während 24 h in entsalztem Wasser von 350 und 360 °C untersucht <sup>35)</sup>. Legierungen mit weniger als 6 w/o Pu korrodierten stark. Ab etwa 6 w/o Pu besserte sich die Beständigkeit gegossener Proben mit wachsendem Pu-Gehalt.

Jede Bearbeitung des Materials setzte die Korrosionsbeständigkeit bedeutend herab <sup>35)</sup>. An Proben mit 10, 15 und 20 w/o Pu wurde die Korrosionstiefe in Abhängigkeit von der Zeit während 113 Stunden in ruhendem entsalztem Wasser von 340 °C gemessen. Für Legierungen mit 15 und 20 w/o erhielt man lineare Korrosionsraten von  $5 \cdot 10^{-5}$  cm/h bzw.  $1,5 \cdot 10^{-5}$  cm/h nach einem Anfangswert von  $1 \cdot 10^{-3}$  cm. Das Ergebnis für die Legierung mit 10 w/o Pu war nicht eindeutig <sup>8)</sup>.

Die Al-PuAl<sub>4</sub>-Kernbrennstoffe sind verhältnismäßig beständig gegen Bestrahlung. Dies ist bei einem Dispersionsbrennstoff, der eine Matrix mit hoher Wärmeleitfähigkeit hat, zu erwarten. Bei ca 20 % Abbrand der Pu-Atome trat nur eine geringe Volumenzunahme und praktisch keine Deformation auf, wenn die maximale Temperatur während der Bestrahlung nicht wesentlich über 400 °C lag <sup>8)</sup>. In einer Legierung mit 9,3 w/o Pu betrug z.B. die Dichteabnahme bei 380 °C nach Abbrand von 19 % aller Pu-Atome nur etwa 2 %, unter ähnlichen Umständen (11,8 w/o Pu, 16% Abbrand) bei 620 °C jedoch 6,4 % <sup>8)</sup>. Proben von Al-Pu-Brennstoffen sind bis zu 60 und 100 % Abbrand der vorhandenen Pu-Atome bestrahlt worden, ohne daß Schwierigkeiten aufgetreten wären <sup>2)4)</sup>.

Pu-ärmere Legierungen nehmen durch Bestrahlung mehr an Härte zu als Pu-reichere. Die Härtezunahme läßt sich durch 1stündiges Tempern bei 630 °C nicht immer völlig beseitigen <sup>8)</sup>.

Nach der Bestrahlung ist die Grenzschicht zwischen Brennstoff und Hülle (hier meist Al oder Zircaloy) besonders eingehend geprüft worden <sup>8)6)36)</sup>.

#### Eigenschaften Pu-reicher Legierungen

Der negative thermische Ausdehnungskoeffizient des  $\delta$ -Pu läßt sich durch Legierungselemente beeinflussen, die in der  $\delta$ -Phase löslich sind. Wegen seiner guten Löslichkeit im  $\delta$ -Pu spielt das Al neben Zr, Ce und Zn bei diesen Untersuchungen eine große Rolle <sup>13)</sup>. Um diese Erscheinung deuten zu können, sind neben der Gitterkonstanten als Funktion von Legierungs-

gehalt und Temperatur auch der elektrische Widerstand, die Thermokraft, die magnetische Suszeptibilität und die spezifische Wärme wichtige Kenngrößen<sup>12)29)26)</sup>.

Lee u.a.<sup>12)</sup> haben die Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei Legierungen von  $\delta$ -Pu mit 0 - 12 a/o Al gemessen. Fig. 7 zeigt die Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 0 - 500 °C für verschiedene Zusammensetzungen. Für Legierungen mit mehr als 3 a/o Al ist der thermische Ausdehnungskoeffizient über den ganzen Bereich positiv. Für kleinere Al-Konzentrationen ist er bei niedrigeren Temperaturen positiv, nimmt mit steigender Temperatur ab und wird bei höheren Temperaturen negativ. In Fig. 8 ist die Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für jeweils konstante Temperaturen aufgetragen. Die Gitterkonstante des  $\delta$ -Pu nimmt mit wachsendem Al-Gehalt ab. Für ca. 2,25 a/o Al tritt in den Kurven bei niedrigen Temperaturen eine Unstetigkeit auf, die mit steigender Temperatur kleiner wird.

Elliott u.a.<sup>13)</sup> untersuchten die festen Lösungen von Al, Ce, Zn und Zr in  $\delta$ -Pu und stellten fest, daß der Punkt, an dem der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient 0 wird, von der Valenzelektronen-Konzentration (electron-to-atom ratio) abhängen muß.

Der spezifische elektrische Widerstand als Funktion der Temperatur wurde von Lee u.a.<sup>12)</sup> bei Pu-Al-Legierungen mit 2,25, 3,5 und 10 a/o Al im Temperaturbereich von 100 bis 800 °K aufgenommen. Die Kurven zeigen zwischen 100 und 150 °K ein Maximum und zwischen 550 und 600 °K ein flaches Minimum. Mit wachsendem Al-Gehalt verschiebt sich das Maximum zu tieferen, das Minimum zu höheren Temperaturen. Elliott u.a.<sup>26)</sup> führten an Pu-Al-Legierungen mit 1,2 bis 10 a/o Al Messungen des elektrischen Widerstandes unterhalb von 300 °K durch (siehe hierzu auch<sup>28)29)</sup>). Die Kurven sind ähnlich wie die von Lee u.a.<sup>12)</sup> aufgenommenen. Die Wurzel aus  $\rho^*$ , dem maximalen Wert des spezifischen Widerstandes, ändert sich mit  $x(1-x)$ , wobei  $x$  den Anteil des gelösten Al in a/o bedeutet<sup>26)</sup>.

Die absolute Thermokraft ( $\frac{d\theta}{dT}$ ) einer Legierung mit 3,5 a/o Al wurde von Lee u.a.<sup>12)</sup> zwischen 100 und 650 °K bestimmt. Die Funktion  $\frac{1}{T} \frac{d\theta}{dT}$  hat für die  $\delta$ -stabilisierte Legierung einen hohen Wert bei tieferen Temperaturen und einen niedrigen Wert bei den Temperaturen, bei denen die  $\delta$ -Phase des reinen Plutoniums stabil ist. Die Kurve zeigt eine Anomalie bei 400 °K.

Werte für die paramagnetische Suszeptibilität einer Legierung mit 3,5 a/o Al zwischen 20 und 300 °K sind der gleichen Veröffentlichung <sup>12)</sup> zu entnehmen.

Über Messungen der spezifischen Wärme an einer Legierung mit 8 a/o Al unterhalb 300 °K wird von Sandenaw <sup>29)</sup> berichtet.

Nach der Arbeit von Varley <sup>30)</sup> zur Deutung des negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind die Anomalien in den physikalischen Eigenschaften des  $\delta$ -Pu und der Pu-Al-Legierungen von Rocher und Friedel <sup>31)32)</sup> diskutiert und zum Teil gedeutet worden.

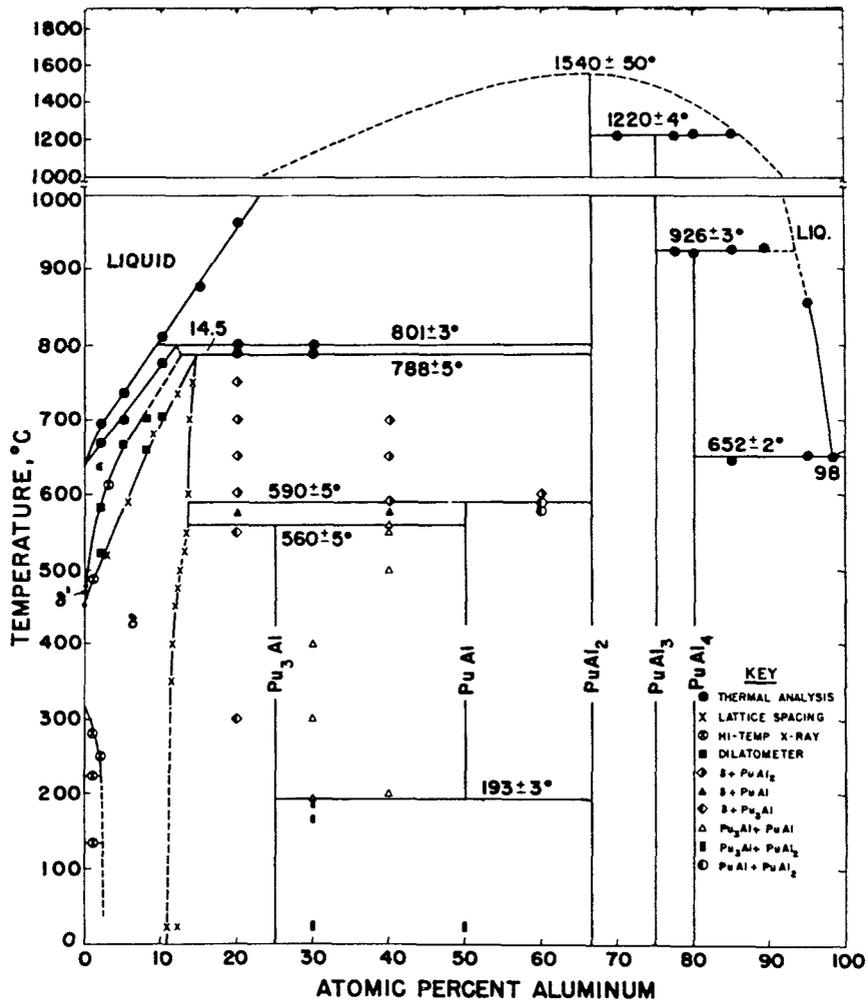


Fig.1: Pu-Al

Mit Genehmigung der North-Holland Publishing Company, Amsterdam, entnommen aus "Journal of Nuclear Materials, Vol.5, No.2, 1962, S.167; Ellinger F.H., u.a."

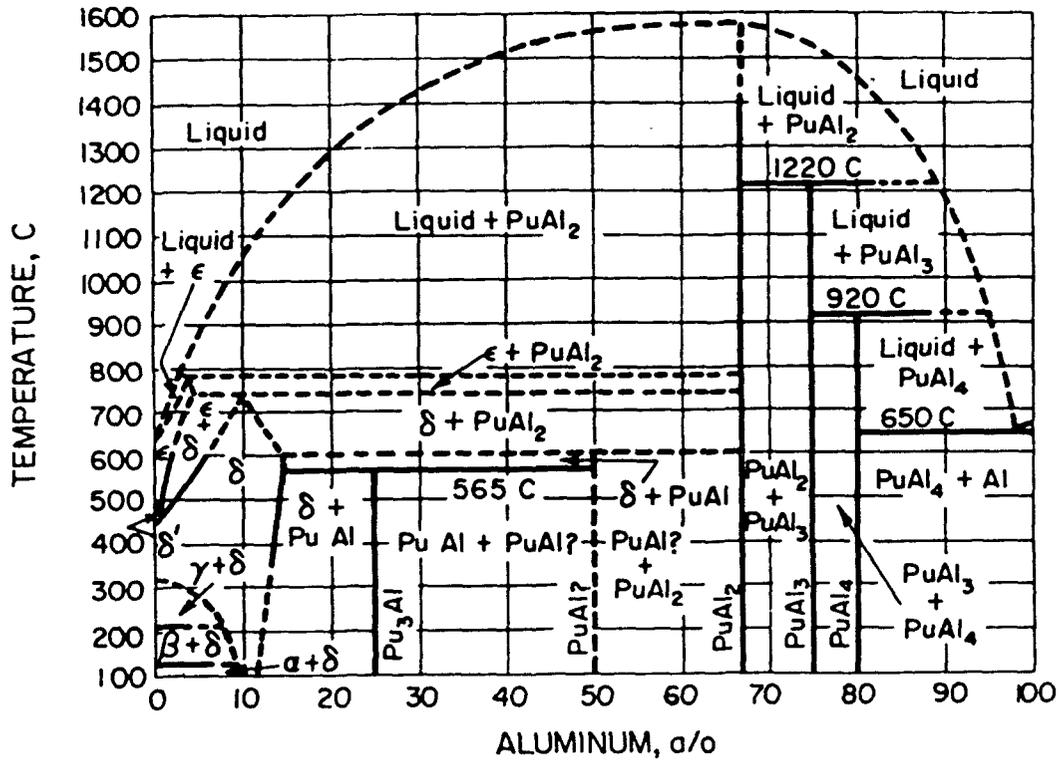


Fig.2: Pu-Al

Mit Genehmigung des Verlages John Wiley & Sons, Inc., New York, entnommen aus "Reactor Handbook, 2.ed., Vol.1, New York, 1960, S.271; Coffinberry, A.S., u.a."

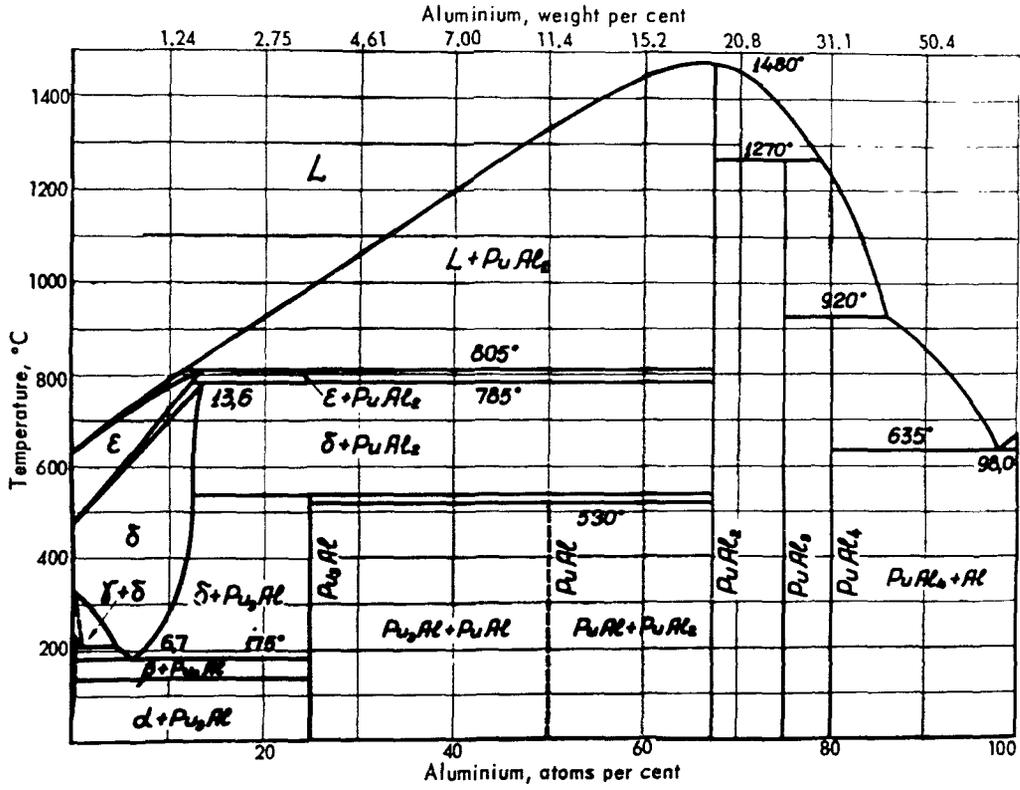


Fig. 3: Pu-Al

Mit Genehmigung des Verlages United Nations, New York,  
 entnommen aus "Proceedings of the Second United Nations International  
 Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. 6,  
 New York, 1958, S. 185; Bochvar, A. A., u. a."

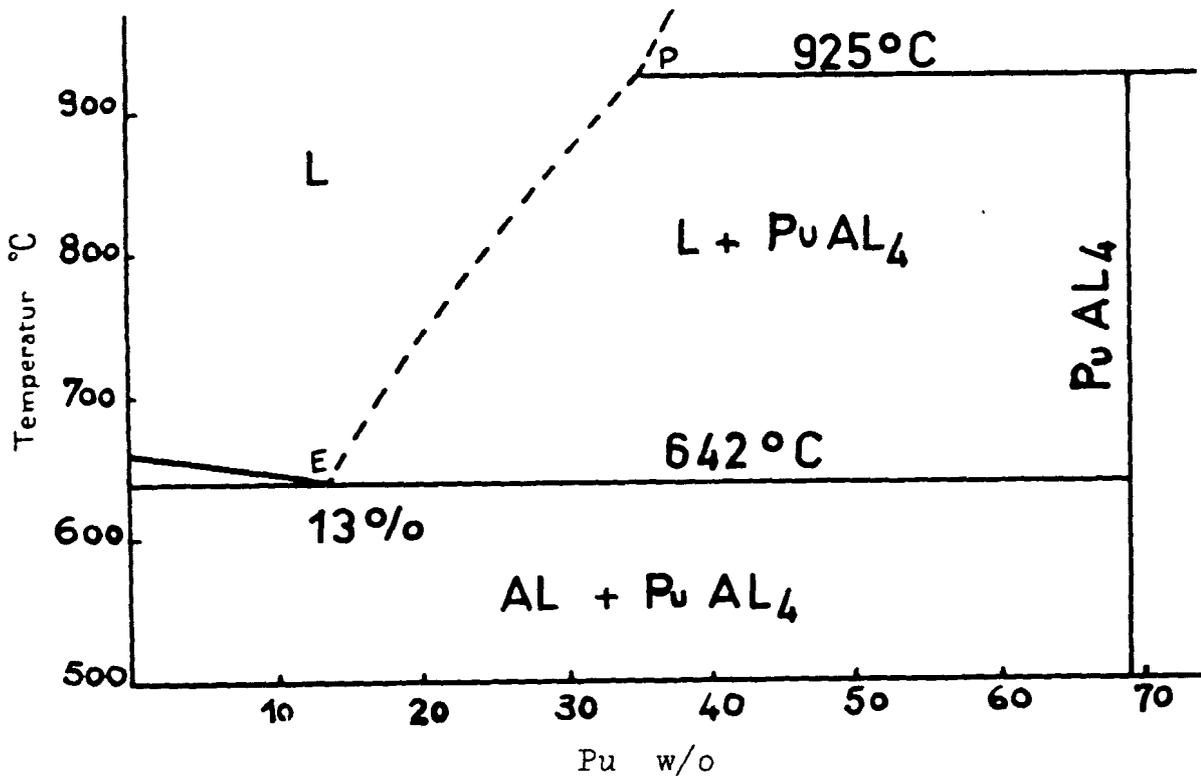


Fig.4: Pu-Al (Al-reiche Seite)

Mit Genehmigung des Verlages United Nations, New York,  
entnommen aus "Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol.6,  
New York, 1958, S.179; Abramson, R., u.a."

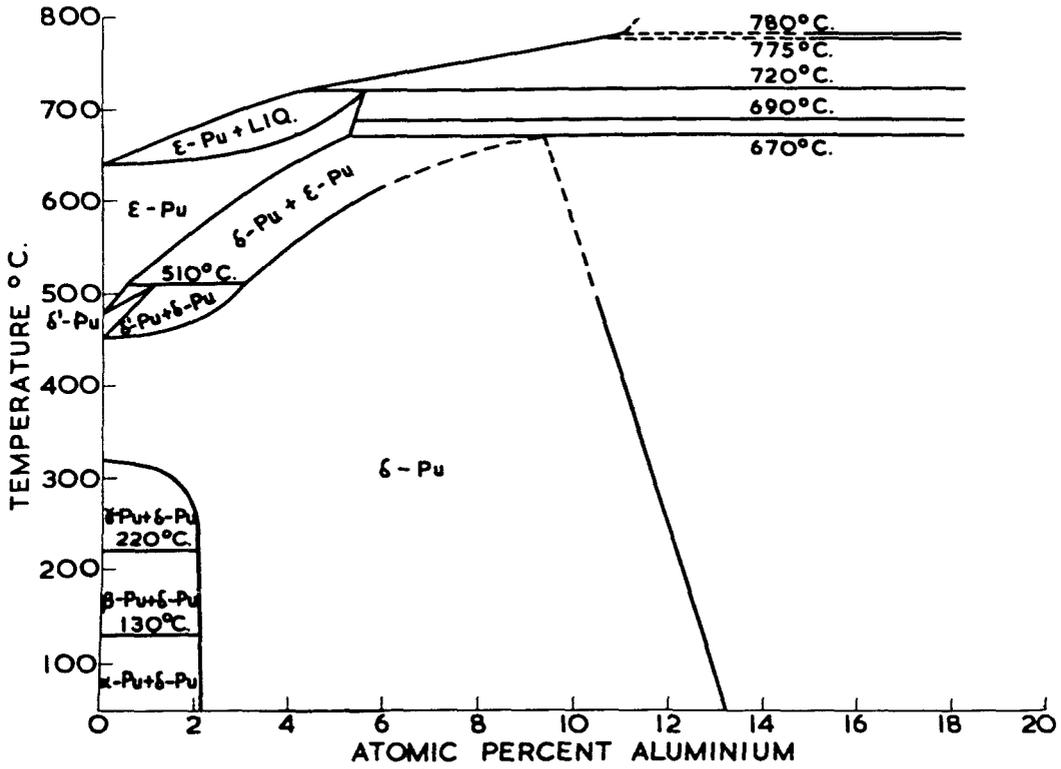


Fig.5: Pu-Al (Pu-reiche Seite)

Mit Genehmigung des Verlages United Nations, New York,  
entnommen aus "Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol.6,  
New York, 1958, S.165;Waldron, M.B., u.a."

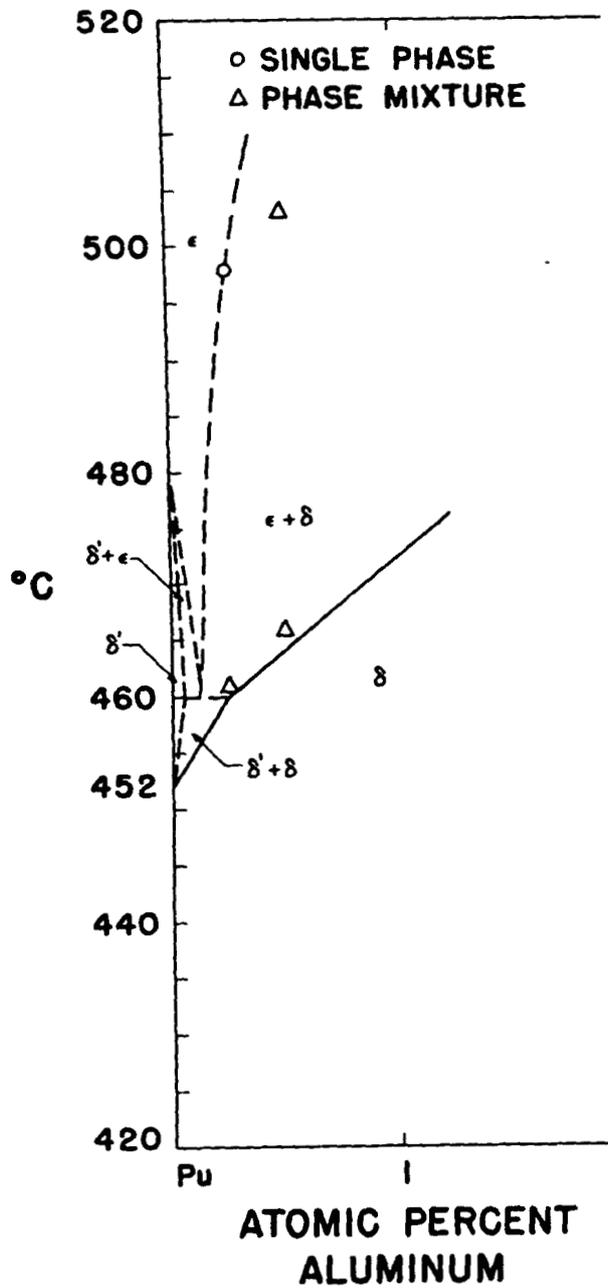


Fig.6: Pu-Al (Pu-reiche Seite)

Mit Genehmigung der University of Chicago Press, Chicago, und der Verfasser entnommen aus "Elliott, R.O., Larson, A.C.: Delta-Prime Plutonium. in: The Metal Plutonium, Chicago, 1961, S.271"

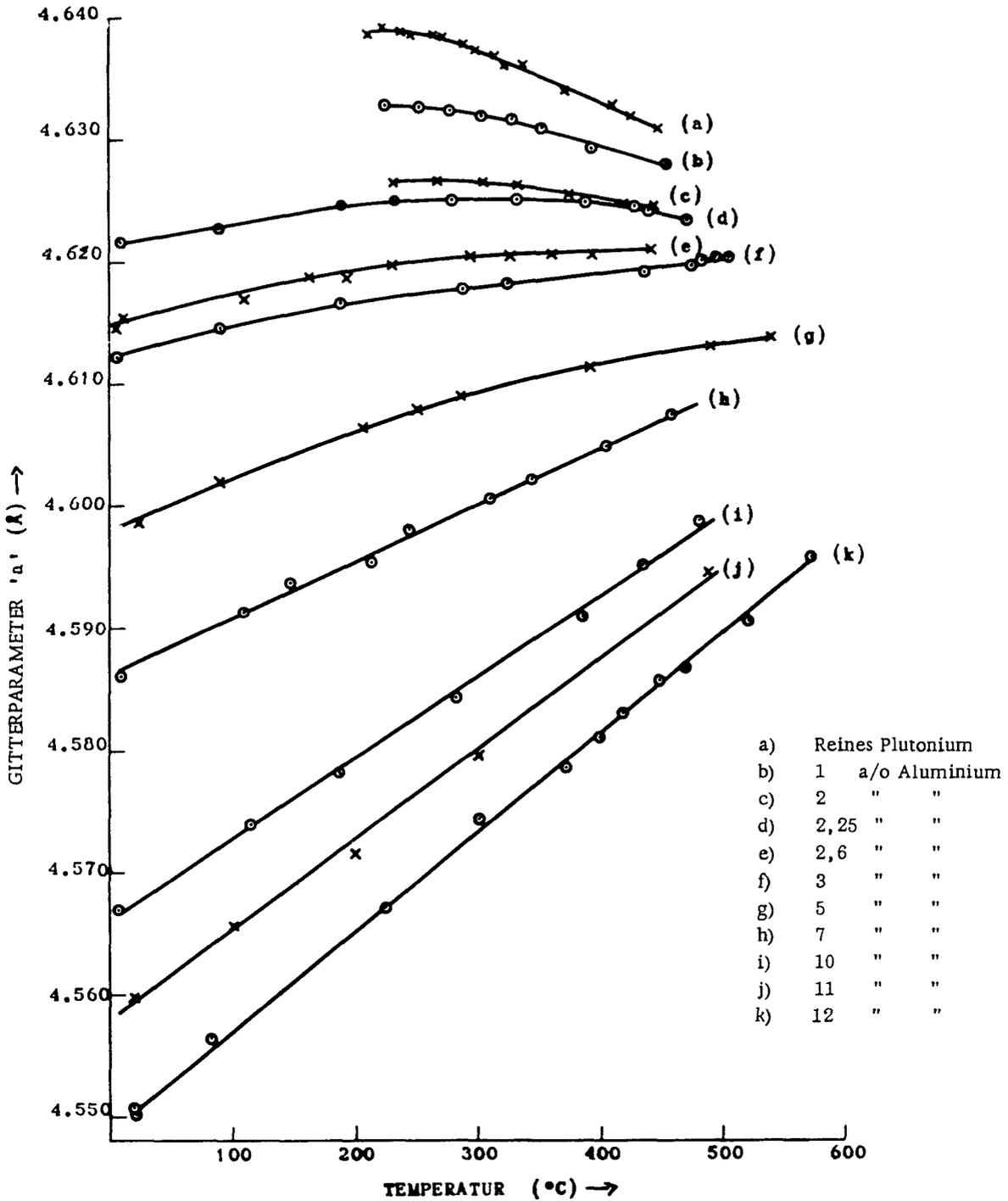


Fig.7: Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Temperatur für Legierungen von  $\delta$ -Pu mit 0-12 a/o Al

Mit Genehmigung der Cleaver-Hume Press Ltd., London, entnommen aus "Lee, J.A., u. a.: Some Properties of Plutonium and Plutonium-Rich Alloys. in: Plutonium 1960, (Ed.: Grison, Lord, Fowler), London, 1961, S.41"

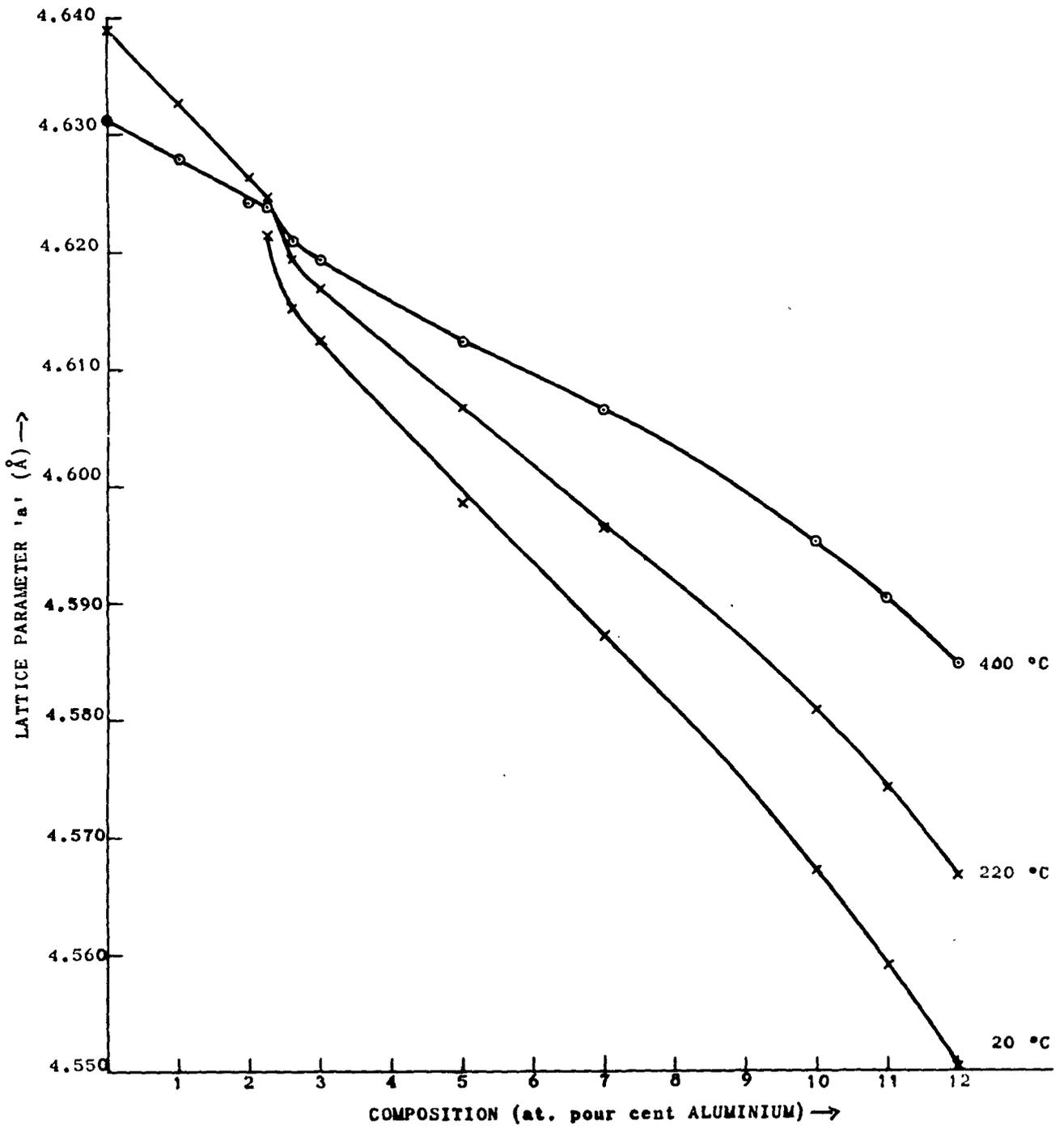


Fig.8: Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für  $\delta$ -Pu-Al-Legierungen bei 400, 220 und 20 °C

Mit Genehmigung der Cleaver-Hume Press Ltd., London,  
entnommen aus "Lee, J.A., u. a.: Some Properties of Plutonium  
and Plutonium-Rich Alloys. in: Plutonium 1960,  
(Ed.: Grison, Lord, Fowler), London, 1961, S.42"

Datenzusammenstellung Pu-Al

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte <sub>3</sub> g/cm <sup>3</sup>
Pu <sub>3</sub> Al	SrPb <sub>3</sub> <sup>44)</sup> teilweise geordnet	tetragonal	a=4,499 <sup>+0,001</sup> <sub>21)</sub> c=4,536 <sup>+0,001</sup> <sub>21)</sub>	1	P <sub>4</sub> /mmm <sup>44)</sup>	13,45 <sup>21)</sup>
		k.f.z. tetragonal	a=4,499 <sup>+0,002</sup> <sub>45)</sub> c=4,538 <sup>+0,002</sup> <sub>45)</sub> a=4,530 c=4,475 <sup>45)</sup> a=4,500 <sup>+0,001</sup> <sub>+)49)</sub> a=4,499 <sup>49)</sup> c=4,538 <sup>49)</sup>	1		13,45 <sup>45)</sup>
PuAl	MgCu <sub>2</sub>	komp. kub.	a=10,76 <sup>+0,01</sup> <sub>21)</sub>	29 <sup>49)</sup>	Fd3m	8,09 <sup>21)</sup>
PuAl <sub>2</sub>		k.r.z. k.f.z.	a=10,769 <sup>+0,001</sup> <sub>49)</sub> Pu-reich a=7,840 <sup>+0,001</sup> <sub>21)</sub> Al-reich a=7,836 <sup>+0,001</sup> <sub>21)</sub> Pu-reich a=7,838 <sup>+0,001</sup> <sub>45)</sub> Al-reich a=7,848 <sup>+0,001</sup> <sub>45)</sub> a=7,832 <sup>45)</sup> a=7,831 <sup>+0,005</sup> <sub>46)</sub> a=7,874 <sup>+0,001</sup> <sub>+)49)</sub>			
PuAl <sub>3</sub>	UAl <sub>3</sub>	hexagonal	a=6,084 <sup>+0,001</sup> <sub>21)</sub> c=14,427 <sup>+0,002</sup> <sub>21)</sub> a=6,10 <sup>+0,002</sup> <sub>47)</sub> c=14,47 <sup>+0,02</sup> <sub>47)</sub> a=6,08 <sup>+0,01</sup> <sub>46)</sub> c=14,40 <sup>+0,03</sup> <sub>46)</sub>	6	P6 <sub>3</sub> /mmc	6,89 <sup>21)</sup> 6,4 <sup>47)</sup> 6,92 <sup>46)</sup>
PuAl <sub>4</sub>	UAl <sub>4</sub>	rhomb.	a=4,387 <sup>+0,002</sup> <sub>21)</sub> b=6,262 <sup>+0,002</sup> <sub>21)</sub> c=13,714 <sup>+0,004</sup>	4	Imma	6,11 <sup>21)</sup>
		ortho-rhomb.	a=4,41 <sup>45)</sup> b=6,29 <sup>45)</sup> c=13,79	4	Imma	6,02 <sup>45)</sup>
			a=4,42 <sup>+0,02</sup> <sub>46)</sub> b=6,26 <sup>+0,02</sup> <sub>46)</sub> c=13,66 <sup>+0,03</sup>	4	Ima2 oder Imma	6,10 <sup>46)</sup>

+) gemessen an einer 10 Jahre alten Probe

Verbindung	Mikrohärte kg/mm <sup>2</sup>	Schmelzpunkt °C
Pu <sub>3</sub> Al	215	48)
	125 (DPH-Number)	44)
PuAl	410	48)
	340 (DPH-Number)	44)
PuAl <sub>2</sub>	750	1540 <sup>+50</sup> <sub>49)</sub>
	550 (DPH-Number)	1480 <sub>21)</sub>
PuAl <sub>3</sub>	535	1220 <sup>+4</sup> <sub>49)</sub>
	500 (30 u. 60 g)	1220 <sub>20)</sub>
	495 (DPH-Number)	1270 <sub>21)</sub>
PuAl <sub>4</sub>	325	926 <sup>+3</sup> <sub>49)</sub>
	380 (30 u. 60 g)	920 <sub>20)21)</sub>
	400 (DPH-Number)	925 <sub>17)</sub>

Pu-Al-Bi, Pu-Al-Bi-Si

Von den niedrig schmelzenden Metallen Bi, Pb und Tl, die sich nicht mit flüssigem Al mischen, scheint Bi die günstigsten Eigenschaften zu haben, um Pu aus Al-Pu-Legierungen zu extrahieren. Der Verteilungskoeffizient  $K_{Pu}$  (Molfraktion des Pu in Bi/Molfraktion des Pu in Al) wurde für eine bestrahlte Al-Pu-Legierung mit anfangs 19,8 w/o Pu zwischen 800 und 1050 °C gemessen.  $K_{Pu}$  nahm dabei von etwa 7,6 auf 6 ab <sup>42)</sup>. In einem anderen Bericht <sup>43)</sup> werden kleinere Werte genannt. Für die Temperaturabhängigkeit ergab sich <sup>42)</sup>:

$$\log K_{Pu} = 0,332 + 586/T \quad (T \text{ in } ^\circ K)$$

mit einer Übergangswärme von  $\Delta H = -2,7$  kcal. Der Verteilungskoeffizient  $K_{Pu}$  war für Anfangskonzentrationen von 0,76 bis 19,8 w/o von der Plutoniumkonzentration unabhängig.

Gleiche Volumina Bi extrahierten 78 % Pu, 93 % Am und den größten Teil des Spaltproduktes Ce aus der Al-Phase <sup>42)</sup>.

Aus einer Pu-Al-Legierung, die Si enthielt, ließ sich das Plutonium nicht mehr durch Bi extrahieren <sup>43)</sup>. Dagegen nahm eine Al-11 w/o Si-Legierung das Plutonium aus der Bi-Schmelze wieder auf <sup>43)</sup>. In dieser Al-Si-Legierung soll eine höhere Pu-Konzentration erreicht werden können, als ursprünglich in der Al-Legierung vorhanden war.

Pu-Al-Ni, Pu-Al-Ni-Ti, Pu-Al-Si, Pu-Al-Zr

Al-Pu-Legierungen mit niedrigem Pu-Gehalt, die in Wasser von 350 °C leicht durch Korrosion zerstört werden, sind bedeutend widerstandsfähiger, wenn man als Legierungspartner für Pu statt reinen Aluminiums korrosionsbeständige Al-Legierungen mit Si oder Ni benutzt <sup>35)37)</sup>. Die Legierungen müssen nach reaktortechnischen Gesichtspunkten ausgewählt werden.

Mit einer Al-Si-Legierung mit 12 w/o Si (fast eutektische Zusammensetzung) ließen sich ternäre Legierungen mit 2 - 15 w/o Pu herstellen, die während 24 Stunden in entsalztem Wasser von 350 °C nicht korrodierten <sup>35)</sup>. Der Si-Zusatz erschwert aber die wäßrige Aufarbeitung bestrahlter Brennstoffe außerordentlich <sup>38)</sup>. Deshalb suchte man eine Legierung, die der korrosionsfesten amerikanischen Al-Ni-Legierung-X 8001 (Al, 0,9-1,3 w/o Ni, 0,45-0,7 w/o Fe, max. 0,17 w/o Si, max. 0,15 w/o Cu <sup>39)</sup> ähnlich ist. Man wählte für Versuche am PRTR (Hanford) die Legierung Al, 1,8 w/o Pu, und 2 w/o Ni aus <sup>37)</sup>. Der Si-Gehalt dieser Legierung soll unter 0,3 w/o liegen. Höhere Nickelkonzentrationen sind unerwünscht, da die Neutronenbilanz verschlechtert wird (therm. Absorptionsquerschnitt für Ni 4,6 b <sup>3)</sup>). Geringe Ti-Zusätze (0,1 w/o) schienen die Korrosionseigenschaften der Al-Pu-Ni-Legierung nur wenig zu verändern. Variationen im Eisengehalt zwischen 0,07 und 0,5 w/o wirkten sich nur wenig aus. Dagegen hatte der pH-Wert des Wassers einen großen Einfluß <sup>37)</sup>. Die Korrosionsbeständigkeit dieser Al-Pu-Ni-Legierung war in weiten Grenzen unabhängig von den Bedingungen beim Gießen. Der Nickelgehalt ist so hoch, daß die Strukturunterschiede keinen Einfluß mehr haben <sup>37)</sup>.

Eine Al-Legierung mit 2 w/o Pu war nach Zusatz von 3 w/o Zr nicht korrosionsbeständiger als vorher <sup>37)</sup>.

Pu-Al, Pu-Al-Bi, Pu-Al-Bi-Si, Pu-Al-Ni, Pu-Al-Ni-Ti, Pu-Al-Si, Pu-Al-Zr

- 1) Freshley, M.D. 2190  
Plutonium-Aluminum Fuel Element Development  
(HW-52457 (1957) 44 S.)  
(TID-7546 (Book 1&2) Fuel Elements Conference, Paris, Nov.  
18-23, 1957 (1957) S.789-811)
- 2) Wick, O.J., Nelson, T.C., Freshley, M.D. 1723  
Plutonium Fuels Development  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
S.700 = A/Conf.15/P/1776)
- 3) Hughes, D.J., Schwartz, R.B. 5366  
Neutron Cross Sections  
(BNL-325 (2nd Ed.)(1958) V, 373 S.)(BNL-325)(2nd Ed.)(Suppl.)  
(1960) IV, 129 S.)
- 4) Thomas, I.D., Wick, O.J. 3297  
Summary of Aluminum-Plutonium Fuel Development at Hanford  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No. 37 (1960) 25 S.)  
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.764-789)
- 5) Runnalls, O.J.C., Wauchope, K.L. 2189  
The Preparation and Sheathing of Plutonium-Aluminum Fuel  
Alloys for the N.R.X. Reactor  
(AECL-514 (1957) 9 S.)
- 6) Runnalls, O.J.C. 1618  
Irradiation Experience with Rods of Plutonium-Aluminum Alloy  
(AECL-601 (1958) 22 S.)  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
S.710 = A/Conf.15/P/191)
- 7) Tate, R.E. 2623  
Fabrication of Billets Containing Plutonium for the MTR  
Fuel Elements  
(Conference on the Metal Plutonium, Chicago 1957,  
(1957) 51 S.)  
(The Metal Plutonium. - Chicago: The University of Chicago Press  
(1961) S.347-364)
- 8) Jones, T.I. 3262  
An Initial Assessment of Aluminum-Plutonium Alloys for  
Water-Cooled Power Reactors  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No. 1 (1960) 35 S.)  
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.720-744)
- 9) Jones, T.I. 3252  
The Irradiation of Aluminum-Plutonium Alloys in Zircaloy-2  
Sheathing. Pt.2: Pre-Irradiation Experiments on Aluminum-  
Plutonium Alloys  
(AECL-937 (1959) 33 S.)  
(CRFD-877 (1959) 33 S.)
- 10) Adams, R.M. 5367  
Reactor Development Program Progress Report, April 1961  
(ANL-6355 (1961) III, 70 S.)

- 11) Adams, R.M. 5128  
Reactor Development Program Progress Report, June 1961  
(ANL-6387 (1961) III, 69 S.)
- 12) Lee, J.A., Meadon, G.T., Hall, R.O.A., King, E. 3264  
Some Properties of Plutonium and Plutonium-Rich Alloys  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.4 (1960) 12 S.Text)  
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.39-50)
- 13) Elliott, R.O., Gschneidner, K.A., Kempter, C.P. 3294  
Thermal Expansion of Some Delta Plutonium Solid Solution  
Alloys  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No. 34 (1960) 22 S.)  
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.142-155)
- 14) Runnalls, O.J.C. 592  
The Preparation of Plutonium-Aluminum Alloys  
(AECL-458 (1957))
- 15) Lyon, W.L. 1702  
The Preparation and Reprocessing of Plutonium-Aluminum Alloy  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
S.697 = A/Conf.15/P/546)
- 16) Saller, H.A.  
Preparation and Properties of the Aluminum-Uranium Alloys  
(Journal of Metallurgy and Ceramics, 1, No.1 (July 1948)  
TID-65, 9 S.)
- 17) Abramson, R., Boucher, R., Fabre, R., Monti, H. 1693  
Quelques propriétés du plutonium et de l'alliage aluminium-  
plutonium  
(Deuxième Conférence internationale des nations Unies sur  
l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques,  
6 (1958) p.174 = A/Conf.15/P/327)  
(CEA-1155 (1959) 28 S.)
- 18) Maraman, W.J., Baker, R.D. 3298  
Calcium Reduction of Plutonium Halides to Metal  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.38 (1960) 23 S.)  
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.202-221)
- 19) Morgan, A.N., Emery, C.A., Rendell, C.A. 2343  
The Preparation of Plutonium Alloys in the Reduction Process  
(LA-2231 (1957) 6 S.)
- 20) Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., Kelman, L.R., 4299  
Tipton, C.R.  
Plutonium and its Alloys  
(Reactor Handbook, 2.ed., Vol. 1: Materials. - New York:  
Interscience Publ. (1960) S.248-90)
- 21) Bochvar, A.A., Konobeevskii, S.T., Kutaitsev, V.I., 1670  
Men'shikova, T.S., Chebotarev, N.T.  
Interaction of Plutonium and Other Metals in Connection  
with their Arrangement in Mendeleev's Periodic Table  
(Proceedings of the Second United Nations International Conference  
on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958) S.184-93 =  
A/Conf.15/P/2197)

- 22) Waldron, M.B., Garstone, J., Lee, J.A., Mardon, P.G., Marples, J.A.C., Poole, D.M., Williamson, G.K. 1690  
The Physical Metallurgy of Plutonium  
(Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958) S.162-69 = A/Conf.15/P/71)
- 23) Gschneidner, K.A., Elliott, R.O., Struebing, V.O. 3293  
Physical Factors Influencing the Stabilities of Plutonium Phases. Pt. 1: Delta Plutonium  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium, Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.33 (1960) 20 S.)  
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.134-142)
- 24) Waldron, M.B. 2528  
Plutonium Metallurgy in Russia  
(Nuclear Power, 4 (1959) S.111-12)
- 25) Elliott, R.O., Gschneidner, K.A. 3691  
Behavior of Some Delta-Stabilized Plutonium Alloys at High Pressures  
(Wilkinson, W.D.(Ed.): Extractive and Physical Metallurgy of Plutonium and its Alloys. - New York: Interscience Publ. (1960) S.243-62)
- 26) Elliott, R.O., Olsen, C.E., Louie, J. 5372  
Electrical Behaviour Below 300°K of Plutonium-Rich Delta-Phase Solid Solution Alloys Containing Cerium, Aluminum and Zinc. -  
Los Alamos, N.M.: Los Alamos Scientific Laboratory, University of California, o.J. (um 1961) 29 S.
- 27) Elliott, R.O., Larson, A.C. 2619  
Delta-Prime Plutonium  
(Conference on the Metal Plutonium, Chicago 1957 (1958) 25 S.)  
(The Metal Plutonium. - Chicago: The University of Chicago Press (1961) S.265-280)
- 28) Lee, J.A., Meaden, G.T., Mendelssohn, K. 4988  
The Electrical Resistivity of Plutonium, Neptunium, and Some Plutonium Alloys  
(Cryogenics, 1 (1960) No.1, S.52-53)
- 29) Sandenaw, T.A. 5370  
Heat Capacity, Thermal Expansion and Electrical Resistivity of an 8 a/o Aluminum-Plutonium (Delta-Phase Stabilized) Alloy Below 300°K  
(Physics and Chemistry of Solids, 16 (1960) S.329-36)
- 30) Varley, J.H.O. 10  
The Thermal Expansion of Pure Metals and the Possibility of Negative Coefficients of Volume Expansion  
(Proceedings of the Royal Society, London, 237A (1956) S.413-21)
- 31) Rocher, Y.A., Friedel, J. 5369  
Aspect phénoménologique de quelques propriétés de plutonium et des solutions solides plutonium-aluminium  $\delta$ .  
(Physics and Chemistry of Solids, 18 (1961) S.196-202)
- 32) Rocher, Y.A. 5368  
Effet d'impuretés non magnétiques de substitution sur les couplages magnétiques des métaux. Application à la résistivité électrique  
(Journal de physique et le radium, 22 (1961) S.367-76)

- 33) Gibney, R.B., Sandenaw, T.A. 2554  
Preliminary Report on Thermal and Electrical Conductivities  
of Some Plutonium Alloys  
(LAMS-1080 (1950) 9 S.)
- 34) Gardner, H.R., Bloomster, C.H., Jeffers, J.M. 1717  
The Tensile Properties of Pure Plutonium and Some Aluminum-  
Plutonium Alloys  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
S.686 = A/Conf.15/P/1081)
- 35) Bowen, H.C. 3375  
High Temperature Aqueous Corrosion of Aluminum-Plutonium  
and Aluminum-Silicon-Plutonium Alloys  
(HW-61345 (1959) 8 S.)
- 36) McEwen, L.H. 4658  
Plutonium Recycle Program  
(HW-65078: Unclassified Research and Development Programs  
Executed for the Division of Reactor Development and the  
Division of Research (for) April 1960 (1960) S.7-38)
- 37) Bloomster, C.H., Katayama, Y.B. 4777  
Aqueous Corrosion of Aluminum-Plutonium Alloys  
(HW-670 (1960) 18 S.)
- 38) Voiland, E.E. 1446  
Problems Associated with the Chemical Processing of Aluminum-  
Silicon-Plutonium Fuel Materials  
(HW-54819)(1958)
- 39) Metals Handbook, 8th Ed., Vol. 1, S.917  
American Society for Metals, Novelty/Ohio, 1961
- 40) Ellinger, F.H. 3669  
Review of the Intermetallic Compounds of Plutonium  
(AECU-4629 (1959) 49 S.)
- 41) Wick, O.J.  
Plutonium Fuels Development, Plutonium Metallurgy Operation  
Quarterly Report - January, February, March 1958  
(HW-57343 (1958) 23 S.)
- 42) McKenzie, D.E., Fletcher, J.W., Bruce, T. 137  
The Extraction of Plutonium from Plutonium-Aluminium Alloys  
by Molten Bismuth  
(AECL-314 (1956))
- 43) Hanford Laboratories Operation 2362  
Plutonium Recycle Program  
(HW-57636-A2: Division of Reactor Development Programs  
Monthly Report for Sept. 1958 (1958) S.1-8)
- 44) Miner, W.N. Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., 4915  
Waber, J.T., Mulford, R.N.R., Tate, R.E.  
Plutonium  
(Hampel, C.A.(Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York:  
Reinhold (1961) S.336-92)
- 45) Coffinberry, A.S., Waldron, M.B. 5  
A Review of the Physical Metallurgy of Plutonium  
(Progress in Nuclear Energy, Ser. V, Vol.1 (1956) S.354-410)

- 46) Runnalls, O.J.C. 1570  
The Crystal Structures of Some Intermetallic Compounds  
of Plutonium  
(Canadian Journal of Chemistry, 34 (1956) S.133-45)  
(AECL-267 (1956) 13 S.)
- 47) Larson, A.C., Cromer, D.T., Stambaugh, C.K. 919  
The Crystal Structure of  $\text{PuAl}_3$   
(Acta Crystallographica, 10 (1957) S.443-6)
- 48) Bochvar, A.A., Konobeevskii, S.T., Zaimovskii, A.S., 1149  
Sergeev, G.I., Kutaitsev, V.I., Pravdiuk, N.F.,  
Levitskii, B.M.  
Zur Metallkunde des Plutoniums, Urans, und ihrer Legierungen  
(Kernenergie, 2 (1959) S.625-41)  
Übers. aus (Atomnaja energija, 5 (1958) S.5-23)  
Engl. Übers. (Soviet Journal of Atomic Energy, 4 (1958) S.811-  
29)
- 49) Ellinger, F.H., Land, C.C., Miner, W.N. 5409  
The Solubility Limits of Aluminum in Delta Plutonium and  
Some Revisions of the Plutonium-Aluminum Phase Diagram  
(Journal of Nuclear Materials, 5 (1962) No.2, S.165-72)

Pu-As

Datenzusammenstellung Pu-As

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte g/cm <sup>3</sup>
PuAs	NaCl	k.f.z.	a=5,855±0,004 <sup>29)</sup>	4	Fm3m	10,39

Verbindung	Mikrohärte kg/mm <sup>2</sup> DPH-Number
PuAs	155 <sup>19)</sup>

- 19) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., Mulford, R.N.R., Tate, R.E. 4915  
 Plutonium  
 (Hampel, C.A. (Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York: Reinhold (1961) S.336-92)
- 29) Gorum, A.E. 59  
 The Crystal Structures of PuAs, PuTe, PuP and PuOSe  
 (Acta Crystallographica, 10 (1957) S.144)

Pu-Au

Datenzusammenstellung Pu-Au

Verbin- dung	Struktur- typ	Kristallgitter	Gitterkonstanten	Zahl der Mole- küle je Elemen- tarzelle	Raumgruppe	Röntgeno- graphische Dichte g/cm <sup>3</sup>
PuAu <sup>19)</sup>	-	-	-	-	-	-

Verbin- dung	Mikrohärte kg/mm <sup>2</sup> DPH-Number
PuAu <sup>19)</sup>	190 <sup>19)</sup>

19) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., 4915  
 Mulford, R.N.R., Tate, R.E.  
 Plutonium  
 (Hampel, C.A. (Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York:  
 Reinhold (1961) S.336-92)

Pu-B

Datenzusammenstellung Pu-B

Verbin- dung	Struktur- typ	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Mole- küle je Elemen- tarzelle	Raumgruppe	Röntgeno- graphische Dichte g/cm <sup>3</sup>
PuB	NaCl	kubisch	a=4,92 <sup>41)</sup>	-	-	-
PuB <sub>2</sub>	AlB <sub>2</sub>	hexagonal	a=3,18 c=3,90 <sup>41)</sup>			
PuB <sub>4</sub>		tetragonal	a=7,10 c=4,014 <sup>41)</sup>			
PuB <sub>6</sub>	CaB <sub>6</sub>	kubisch	4,115±0,001 ≤ a ≤ 4,140±0,001 <sup>41)</sup>			

41) McDonald, B.J., Stuart, W.I.  
The Crystal Structures of Some Plutonium Borides  
(Acta Crystallographica, 13 (1960) BS. 447-48)

## Pu-Be

### Allgemeines

Das System Pu-Be ist für die experimentelle Kernphysik interessant, weil sich die Verbindung  $\text{PuBe}_{13}$  zur Herstellung von Neutronenquellen reproduzierbarer Aktivität und langer Lebensdauer eignet. Die Kernreaktion  $\text{Be}^9 (\alpha, n) \text{C}^{12}$  wird durch den natürlichen  $\alpha$ -Zerfall des Pu 239 ausgelöst. Die Halbwertszeit des Pu 239 beträgt  $2,4 \cdot 10^4$  a. Im Handel sind  $\text{PuBe}_{13}$ -Neutronenquellen mit Strahlungsintensitäten von etwa  $9 \cdot 10^4$  n/s  $g_{\text{Pu}}$  erhältlich, die fast frei von  $\gamma$ -Strahlung sind. Das Neutronenspektrum ist dem der Ra-Be und Pu-Be-Quellen ähnlich <sup>1)</sup>.

Von der Tatsache, daß Be ein sehr guter Moderator für Neutronen ist, wurde offenbar bei der Anwendung von Pu-Be-Legierungen bisher noch kein Gebrauch gemacht.

### Herstellung

In der Literatur finden sich Angaben über drei verschiedene Methoden, nach denen Be-reiche Legierungen für Neutronenquellen hergestellt werden: a) direktes Legieren von Pu und Be-Metall (Verhältnis 1:13) in BeO-Tiegeln <sup>2)</sup>, wobei eine stark isotherme Reaktion bei ca. 1150 °C eintritt und zunächst ein poröser Körper entsteht, der sich erst bei 2000 °C verdichtet. b) Reduktion von  $\text{PuF}_3$  mit Überschuß an Be im Vakuum bei etwa 1100 - 1200 °C <sup>3)</sup>. c) Sintert man eine Pulvermischung aus  $\text{PuO}_2$  und Be oberhalb 850 °C, erhält man einen Mischkörper Be-BeO- $\text{PuBe}_{13}$ , Einzelheiten siehe <sup>4)</sup>.

### Phasendiagramm

Das Pu-Be-Phasendiagramm wurde erstmals von Konobeevsky 1955 in Moskau veröffentlicht <sup>5)6)</sup>. Es wurde mit Hilfe von thermischer Analyse, Röntgenfeinstrukturuntersuchung und Metallographie aufgestellt. Das amerikanische Diagramm <sup>7)</sup> stimmt damit etwa überein.

Die Umwandlungstemperaturen der verschiedenen Pu-Modifikationen werden offenbar durch Be nicht beeinflusst. Die Verbindung  $\text{PuBe}_{13}$  hat einen Existenzbereich, der sich in einer Änderung der Gitterkonstanten als Funktion des Be-Gehaltes zeigt. Für Be-reiche Verbindungen wurde von Runnalls  $a = 10,284 \text{ \AA}$  und für Be-arme  $a = 10,278 \text{ \AA}$  gefunden <sup>8)</sup>. Liegt der Anteil des Be in der Legierung beträchtlich über 92,86 a/o, erhält man eine Be-Matrix, in die  $\text{PuBe}_{13}$ -Kristalle

eingelagert sind. Dabei sind diese Kristalle in Legierungen mit einem Atomverhältnis Be:Pu = 265:1 um eine Größenordnung kleiner als diejenigen mit größerem Be-Gehalt (z.B. Be:Pu = 285) <sup>3)</sup>.

### Eigenschaften

Beim Abkühlen tritt starke Schrumpfung der Verbindung PuBe<sub>13</sub> ein. Sie ist bei 20 °C eine harte spröde Masse <sup>2)</sup>.

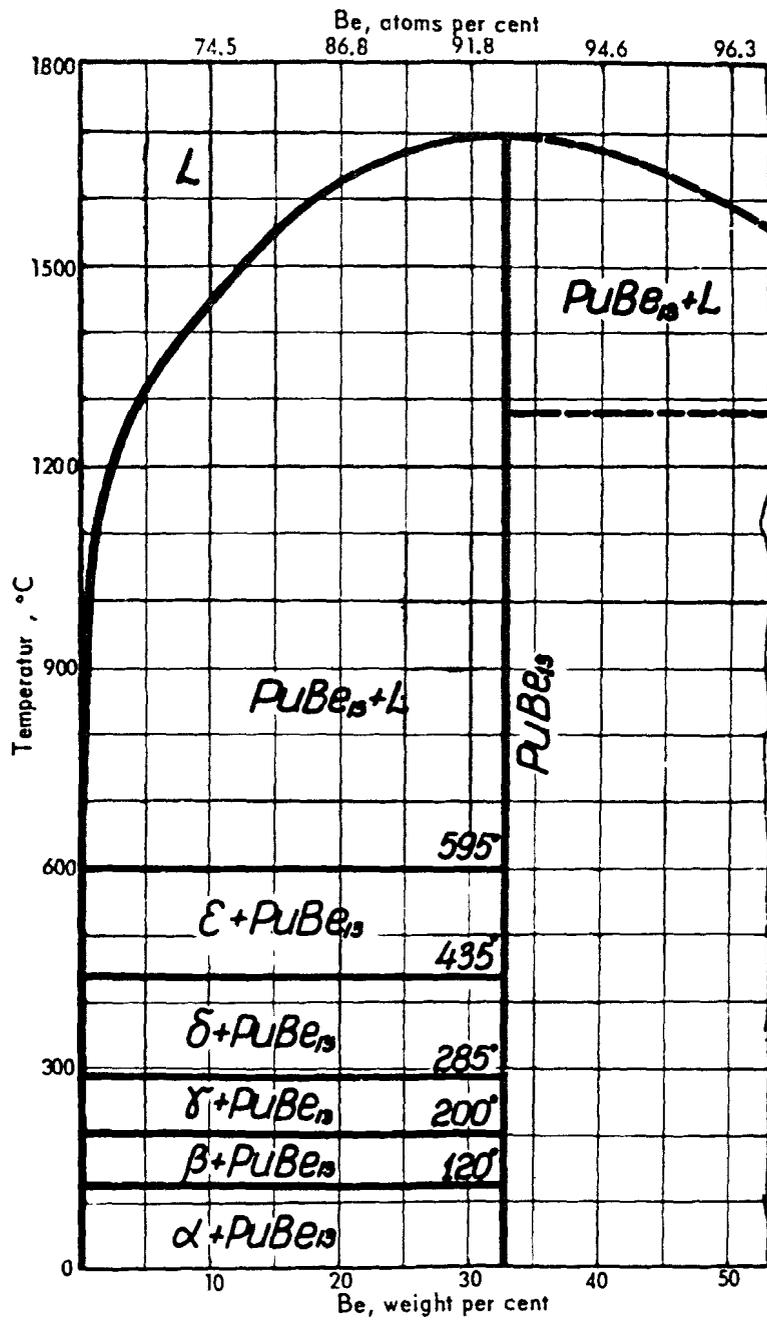


Fig.1: Pu-Be

Mit Genehmigung des Verlages United Nations, New York,  
 entnommen aus "Proceedings of the Second United Nations International  
 Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. 6,  
 New York, 1958, S.185; Bochvar, A. A., u. a."

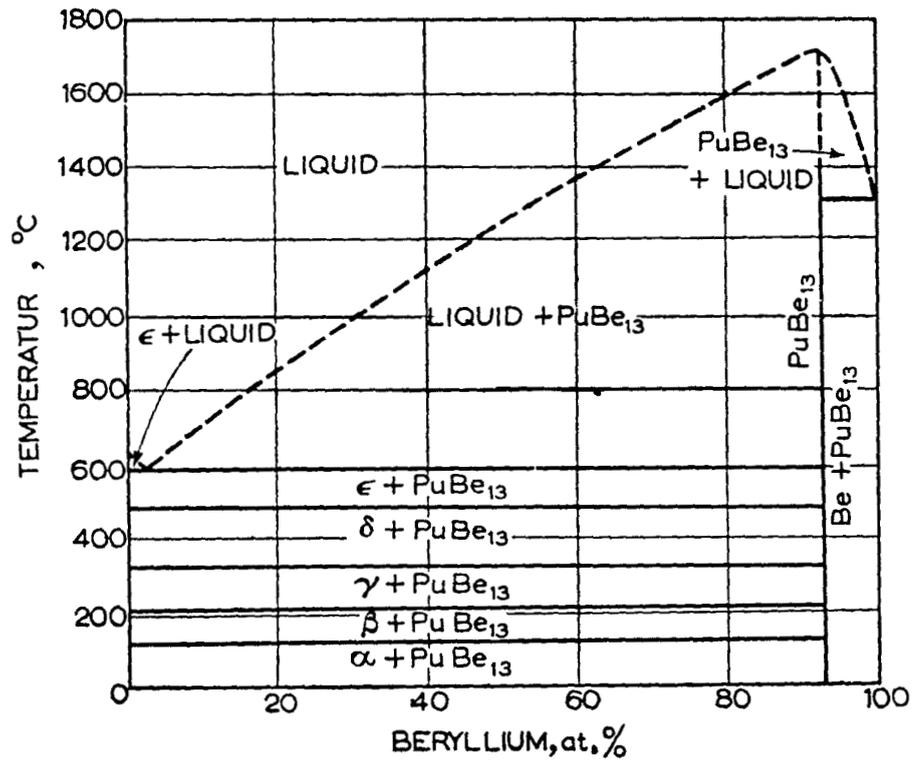


Fig.2: Pu-Be

Mit Genehmigung der Pergamon Press Ltd., Oxford,  
entnommen aus "Schonfeld, F. W., u. a.: Plutonium  
Constitutional Diagrams, in: Progress in Nuclear Energy,  
Series V, Vol. 2, (Ed.: Finniston and Howe), London, 1959, S. 580"

Datenzusammenstellung Pu-Be

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte g/cm <sup>3</sup>		
PuBe <sub>13</sub>	NaZn <sub>13</sub>	k. f. z.	a=10,274±0,002 <sup>6)</sup>	8	Fm3c	4,36 <sup>5)</sup>		
			Be-reich					
			a=10,282±0,001 <sup>9)</sup>					4,35 <sup>8)9)</sup>
			Pu-reich					
			a=10,278±0,001 <sup>8)</sup>					
			Be-reich					
			a=10,284±0,001 <sup>8)</sup>					

Verbindung	Bildungswärme $\Delta H_{298}$ kcal/Mol	Schmelzpunkt °C	Mikrohärte	Paramagnetische Suszeptibilität bei 20 °C
				$\chi_g \times 10^6 \text{ emE g}^{-1}$
PuBe <sub>13</sub>	35,7±3,4 <sup>12)</sup>	~1700 <sup>6)</sup>	947 kg/mm <sup>2</sup> <sup>5)</sup> 565 kg/mm <sup>2</sup> <sup>10)</sup> (DPH-Number)	2,4 <sup>11)</sup>

Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität:  
 $\chi_g \times 10^6 = \frac{900}{T + 80}$ <sup>11)</sup>

Pu-Be

- 1) Stewart, L. 787  
Neutron Spectrum and Absolute Yield of a Plutonium-Beryllium Source  
(The Physical Review, 98 (1955) S.740-43)
- 2) Tate, R.E., Coffinberry, A.S. 1707  
Plutonium-Beryllium Neutron Sources, their Fabrication and Neutron Yield  
(Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 14 (1958) S.427 = A/Conf.15/P/700)
- 3) Runnalls, O.J.C., Boucher, R.R. 785  
Neutron Yields from Actinide-Beryllium Alloys  
(Canadian Journal of Physics, 34 (1956) S.949-58)
- 4) Michaud, G.G., Boucher, R.R. 3338  
Neutron Sources from the Beryllium Reduction of Plutonium Dioxide  
(Canadian Journal of Physics, 38 (1960) S.555-64)  
(AECL-979 (1960) 10 S.)
- 5) Konobeevsky, S.T. 132  
Phase Diagrams of Some Plutonium Systems  
(Conference of the Academy of Science of the USSR on the Peaceful Uses of Atomic Energy, July (1955) S.207-14)
- 6) Bochvar, A.A., Konobeevskii, S.T., Kutaitsev, V.I., Men'shikova, T.S., Chebotarev, N.T. 1670  
Interaction of Plutonium and Other Metals in Connection with their Arrangement in Mendeleev's Periodic Table  
(Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958) S.184-93 = A/Conf.15/P/2197)
- 7) Schonfeld, F.W., Cramer, E.M., Miner, W.N., Ellinger, F.H. 2762  
Plutonium Constitutional Diagram  
(Progress in Nuclear Energy, 5, 2 (1959) S.579-99)
- 8) Runnalls, O.J.C. 1570  
The Crystal Structures of Some Intermetallic Compounds of Plutonium  
(Canadian Journal of Chemistry, 34 (1956) S.133-45)  
(AECL-267 (1956) 13 S.)
- 9) Coffinberry, A.S., Waldron, M.B. 5  
A Review of the Physical Metallurgy of Plutonium  
(Progress in Nuclear Energy, Ser. V, Vol. 1 (1956) S.354-410)
- 10) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., Mulford, R.N.R., Tate, R.E. 4915  
Plutonium  
(Hampel, C.A.(Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York: Reinhold (1961) S.336-92)
- 11) Konobeevsky, S.T., Zaimovsky, A.S., Levitzky, B.M., Sokursky, Y.N., Chebotarev, N.T., Bobkov, Y.V., Egorov, P.P., Nikolaev, G.N., Ivanov, A.A. 1732  
Some Physical Properties of Uranium, Plutonium and their Alloys  
(Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958) S.194 = A/Conf.15/P/2230)

- 12) Achačinskij, V.V., Kopytin, L.M.  
The Heat of Formation of  $\text{PuBe}_{13}$   
(Soviet Journal of Atomic Energy, 9 (1961) S.1051-53)  
(Übers. aus Atomnaja Energija, 9 (1960) S.504-05)

5150

## Pu-Bi

### Allgemeines

Pu-Bi-Legierungen sind als flüssige Kernbrennstoffe vorgeschlagen worden <sup>1)</sup>, u.a. für Kleinreaktoren, die zu Versuchszwecken und als Neutronenquellen dienen sollen <sup>2)</sup>. Die Möglichkeiten derartiger Legierungen wurden vor allen Dingen im Brookhaven National Laboratory in den USA studiert. Sie sind aber offenbar begrenzt. Wegen der geringen Löslichkeit des Pu in Bi (bei  $T \approx 700$  °C lösen sich erst 10 w/o Pu in Bi) kommen sie wohl nur für thermische Reaktoren in Frage <sup>1)3)</sup>. Es sind auch schon Aufschlämmungen (slurries) von PuBi in Bi erwogen worden. Allerdings scheint man für pastenartige Kernbrennstoffe Aufschlämmungen von PuO<sub>2</sub> im Eutektikum Pb - 56,3 a/o Bi (Schmelzpunkt 125 °C) zu bevorzugen <sup>4)</sup>. Die flüssigen Legierungen Pu-Bi spielen außerdem bei der pyrometallurgischen Aufarbeitung von Kernbrennstoffen eine Rolle, siehe z.B. Pu-Al-Bi.

### Herstellung

Über die Herstellung der Legierungen sind keine Angaben veröffentlicht worden.

### Phasendiagramm

Zustandsdiagramme sind von der USSR <sup>5)</sup> und von Los Alamos/USA <sup>6)</sup> veröffentlicht worden ohne nähere Angaben über experimentelle Methoden und Einzelheiten. Die Diagramme stimmen, soweit ausgeführt, im Prinzip überein. Die Temperatur der peritektischen Reaktion von PuBi<sub>2</sub> wird jedoch mit 528 °C <sup>5)</sup> und 830 °C <sup>6)</sup> sehr verschieden angegeben.

### Eigenschaften

Die Untersuchung des Systems ist schwierig, da PuBi-Legierungen sehr pyrophor sind. Aus diesem Grund hat sich die Struktur des PuBi<sub>2</sub> bisher noch nicht bestimmen lassen. Auf die Existenz dieser Verbindung wurde aus metallographischen Untersuchungen geschlossen <sup>7)</sup>.

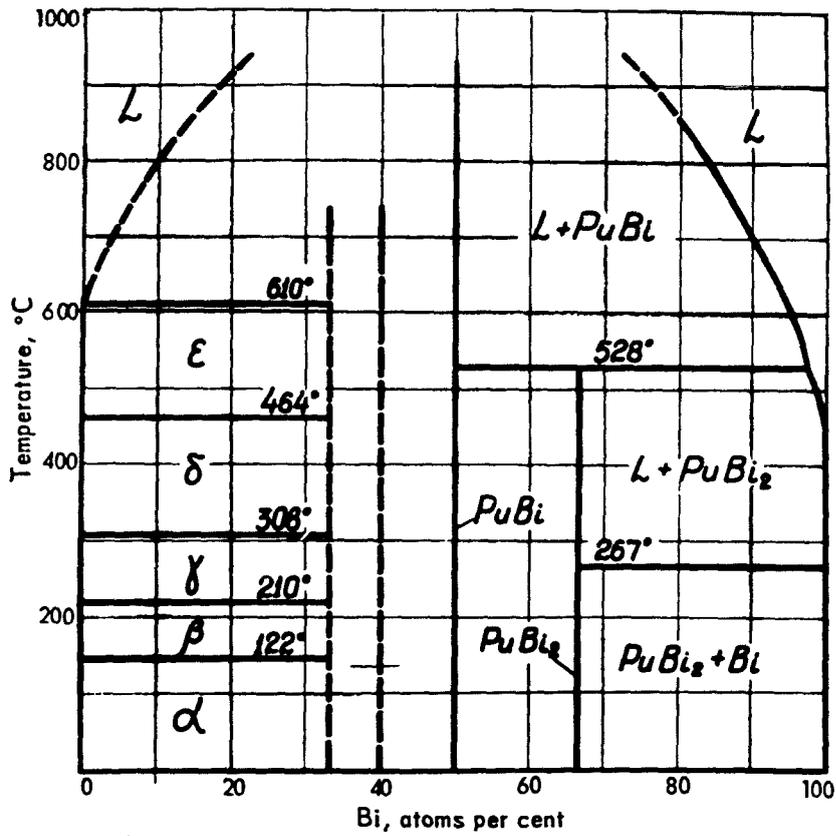


Fig.1: Pu-Bi

Mit Genehmigung des Verlages United Nations, New York,  
entnommen aus "Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. 6,  
New York, 1958, S.189; Bochvar, A.A., u.a."

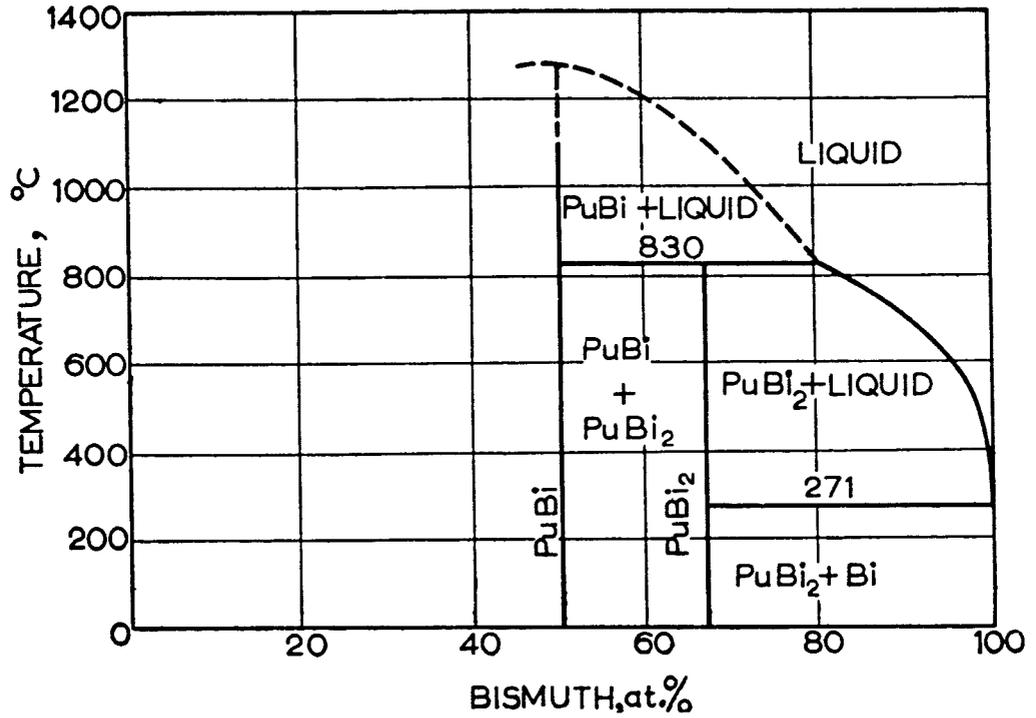


Fig.2: Pu-Bi

Mit Genehmigung der Pergamon Press Ltd., Oxford,  
entnommen aus "Schonfeld, F. W., u. a.: Plutonium Constitutional  
Diagrams, in: Progress in Nuclear Energy, Series V, Vol. 2,  
(Ed.: Finniston and Howe), London, 1959, S. 581"

Datenzusammenstellung Pu-Bi

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte <sub>3</sub> g/cm <sup>3</sup>
PuBi	NaCl	k. f. z.	$a=6,348\pm 0,002$ <sup>5)</sup>	4	Fm3m	11,63 <sup>5)</sup>
			$a=6,350\pm 0,001$ <sup>7)</sup>			11,62 <sup>7)</sup>
PuBi <sub>2</sub>	nur metallogr. festgestellt					

Verbindung	Mikrohärte kg/mm <sup>2</sup> DPH-Number
------------	--

PuBi	50-60 <sup>9)</sup>
PuBi <sub>2</sub>	120 <sup>8)</sup>
	30-100 <sup>9)</sup>

Pu-Bi

- 1) Gurinsky, D.H. 2615  
Plutonium Liquid Metal Fuel Reactor  
(Conference on the Metal Plutonium, Chicago 1957, Paper 15  
(1957) 7 S.)
- 2) Chernick, J. 103  
Small Liquid Fueled Reactor Systems  
(Nuclear Science and Engineering, 1 (1956) S.135-55)
- 3) Composition and Properties of Liquid Metal Fuels. 20-2.2: 2674  
Thorium and Plutonium  
(Lane, J.A., MacPherson, H.G., Maslan, F.(Ed.): Fluid Fuel  
Reactors. - Reading, Mass.: Addison-Wesley (1958) S.725)
- 4) McEwen, L.H. 2663  
Plutonium Recycle Program  
(HW-58019-A2: Division of Reactor Development Programs  
Monthly Report for October 1958 (1958) S.1-7)
- 5) Bochvar, A.A., Konobeevskii, S.T., Kutaitsev, V.I., 1670  
Men'shikova, T.S., Chebotarev, N.T.  
Interaction of Plutonium and Other Metals in Connection  
with their Arrangement in Mendeleev's Periodic Table  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
S.184-93 = A/Conf.15/P/2197)
- 6) Schonfeld, F.W., Cramer, E.M., Miner, W.N., Ellinger, F.H. 2762  
Plutonium Constitutional Diagrams  
(Progress in Nuclear Energy, 5, 2 (1959) S.579-99)
- 7) Coffinberry, A.S., Waldron, M.B. 5  
A Review of the Physical Metallurgy of Plutonium  
(Progress in Nuclear Energy, Ser. V, Vol. 1 (1956) S.354-410)
- 8) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., 4915  
Mulford, R.N.R., Tate, R.E.  
Plutonium  
(Hampel, C.A.(Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York:  
Reinhold (1961) S.336-92)
- 9) Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., Kelman, L.R., 4299  
Tipton, C.R.  
Plutonium and its Alloys  
(Reactor Handbook. 2.ed. Vol. 1: Materials. - New York:  
Interscience Publ. (1960) S.248-90)

Pu-Br

Datenzusammenstellung Pu-Br

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte $\text{g/cm}^3$
PuBr <sub>3</sub>	PuBr <sub>3</sub>	orthorhomb.	$a=12,57\pm 0,05 \text{ \AA}$ $b=4,11\pm 0,03 \text{ \AA}$ 10b) $c=9,13\pm 0,04 \text{ \AA}$ $a=12,62\pm 0,05 \text{ kX}$ $b=4,09\pm 0,03 \text{ kX}$ 42) $c=9,13\pm 0,04 \text{ kX}$	4	Ccmm (D <sub>2h</sub> <sup>17</sup> )	6,69

Verbindung	Bildungswärme $\Delta H_{298}$ kcal/Mol	Schmelzpunkt	Siedepunkt
PuBr <sub>3</sub>	-198,8 <sup>44)</sup>	954 °K 10b)	1785 °K 10b)

Pu-Br

- 10b) (National Nuclear Energy Ser. IV, Vol. 14B (1949) Paper 6.40, S.861-886; Paper 20.6, S.1473-1485)
- 42) Zachariasen, W.H. 1598  
Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements.  
1. New Structure Types  
(Acta Crystallographica, 1 (1948) S.265-68)
- 44) Pascard, R. 5435  
Propriétés chimiques du plutonium  
(Génie atomique. T. 4, Vol. 1.- Saclay: Inst. nat. des sciences et techn. nucl. (1961) Kap. Al-IIa, 54 S.)

## Pu-C

### Allgemeines

Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der karbidischen Brennstoffe sind in den letzten Jahren außerordentlich intensiviert worden, da man annimmt, daß neben den Oxyden besonders die Karbide als Brennstoffe für Hochtemperaturreaktoren viele Vorteile bieten können. Die Spaltstoffdichte der Karbide ist höher als die der Oxyde. Der Schmelzpunkt liegt zwar tiefer als bei den Oxyden, aber doch noch wesentlich über dem der Metalle. Das Plutoniumkarbid dürfte eine ähnlich günstige Wärmeleitfähigkeit haben wie das Urkarbid. Über das Bestrahlungsverhalten der Karbide läßt sich zur Zeit noch nicht viel sagen. Das erste vorläufige Zustandsdiagramm des Systems Pu-C (Fig.1) wurde von Mulford u.a. <sup>1)</sup> im Jahre 1960 publiziert. In einer 1949 veröffentlichten Arbeit berichtete Zachariasen <sup>2)</sup> über die Verbindungen PuC und Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub>. Später schilderten Drummond u.a. <sup>3)</sup> die Darstellung und einige Eigenschaften der Pu-Karbide. Da die Forschung auf dem Gebiet der Plutonium-Kohlenstoff-Legierungen noch sehr in den Anfängen steckt, läßt man sich in gewissem Umfang von den Erfahrungen mit dem System U-C leiten. Dies betrifft u.a. die Herstellungsmethoden, Legierungseigenschaften, Verträglichkeit mit anderen Karbiden oder schwerschmelzenden Metallen usw. Aus diesem Grund ist der Zusammenstellung über die Zwei- und Mehrstoffsysteme mit Plutonium ein Kapitel über U-C im Anhang beigelegt.

### Herstellung

Plutonium-Kohlenstoff-Legierungen sind bisher nur im Labormaßstab hergestellt worden. Hierbei wurden folgende Verfahren benutzt: die Reduktion von PuO<sub>2</sub>-Pulver mit Graphitpulver bei ca. 1400 °C, die Reaktion von Plutonium oder Plutoniumhydrid mit Graphitpulver bei 500 bis 1000 °C und das Legieren von Pu mit C in Tiegeln oberhalb von ca. 1200 °C bzw. im Lichtbogen.

Mulford u.a. <sup>1)</sup> haben PuO<sub>2</sub>-Pulver und Graphitpulver gepreßt und im Vakuum durch Erhitzen reduziert. Die Reaktion begann bei 1100 °C und lief bei etwa 1400 °C ziemlich schnell ab. Die Angaben von Pascard <sup>4)</sup> sind ähnlich. Er berichtet z.B., daß eine Charge von 50 g bei 1450 °C in 20 h umgesetzt wurde. Die Legierungsproben enthielten nebeneinander unterstöchiometrisches PuC und Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub>. Ogard u.a. <sup>5)</sup>, die die Verbindung PuC herstellen wollten, kamen zu ähnlichen Ergebnissen. Ihre Proben enthielten auch nach zweimaligem Sintern noch beträchtliche Beimischungen von Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub>. Durch Schmelzen dieser zweimal

vorgesinterten Preßkörper im Lichtbogen entstand unterstöchiometrisches PuC mit einer Dichte von  $13,4 \text{ g/cm}^3$  (98,5 % der theoretischen Dichte). Nach viermaligem Umschmelzen war es nicht mehr möglich, Beimischungen von  $\text{Pu}_2\text{C}_3$  röntgenographisch nachzuweisen. Drummond u.a. <sup>3)</sup> stellten die Verbindung  $\text{Pu}_2\text{C}_3$  durch Reduktion bei 1800 bis 1900 °C dar.

Über die Reaktion von Plutonium mit Graphitpulver ist von Drummond u.a. <sup>3)</sup> und von Pascard <sup>4)</sup> berichtet worden. Drummond u.a. haben Plutoniumhydrid bei 800 °C binnen vier Stunden und metallisches Plutonium bei 1000 °C binnen fünf Stunden mit pulverisiertem Graphit umgesetzt. Pascard fand, daß sich pulverisiertes Plutoniumhydrid, gemischt mit Graphitpulver, bereits bei 550 °C binnen 15 Stunden vollständig in  $\text{PuC} + \text{Pu}_2\text{C}_3$  umwandelt. Er empfiehlt, die Reaktion mindestens bei 800 °C ablaufen zu lassen, damit keine Metallreste zurückbleiben. Durch anschließende pulvermetallurgische Verarbeitung und Sintern im Vakuum (vier Stunden bei 1400 °C) erhielt er Proben mit 92 - 96 % der theoretischen Dichte. Statt vom Plutoniumhydrid auszugehen, kann man auch pulverisiertes Plutonium einsetzen. Um Plutoniumpulver herzustellen, wandelte Pascard metallisches Plutonium durch Einwirkung von  $\text{H}_2$  bei Temperaturen zwischen 100 und 200 °C in Plutoniumhydrid um; siehe auch Notley u.a. <sup>6)</sup>. Zersetzt man das Plutoniumhydrid bei 500 bis 550 °C, so erhält man grobkörniges Plutoniummetall, das man leicht pulverisieren kann <sup>4)</sup>.

Pu und C lassen sich in Tantaltiegeln oberhalb 1200 °C auch direkt legieren <sup>1)</sup>. Damit Pu nicht mit dem Ta reagiert, muß der Tiegel mit einer Schutzschicht aus Tantalkarbid versehen sein. Vorgeschmolzene Pu-C-Legierungen lassen sich ohne weiteres in Tantaltiegeln umschmelzen, da sich dabei der Tiegel von selbst mit einer Tantalkarbidsschicht überzieht. MgO-Tiegel sind wegen der Reaktion zwischen Kohlenstoff und MgO nicht brauchbar.

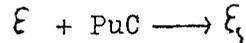
Mulford u.a. <sup>1)</sup> stellten Legierungsproben durch Lichtbogenschmelzen her. Spektral reines Graphit und Pu wurden in einem wassergekühlten Kupfertiegel unter Verwendung einer Wolframelektrode in hoch gereinigter Ar-He-Atmosphäre geschmolzen. Insbesondere bei höheren C-Gehalten ist 6 - 8maliges Umschmelzen nötig, um homogene Knopfproben zu bekommen. Ogard u.a. <sup>5)</sup> stellten durch direktes Schmelzen von Pu-Metall und Graphitstäbchen im Lichtbogen einphasige Knöpfe der Verbindung PuC mit einer Dichte von  $13,5 \text{ g/cm}^3$  (99 % der theoretischen Dichte) her. Nach fünfmaligem Umschmelzen waren im Röntgendiagramm keine Verunreinigungen mehr nachweisbar. Die metallographische Prüfung ergab Verunreinigungen von weniger als 5 %.

### Phasendiagramm

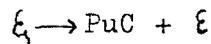
Das bei der Pu-Konferenz in Grenoble von Mulford u.a. <sup>1)</sup> veröffentlichte vorläufige Zustandsdiagramm des Systems Pu-C (Fig.1) basiert auf den Ergebnissen von thermischer Analyse, Röntgen-Pulverdiagramm, Dilatometrie und metallographischen Untersuchungen.

Die Löslichkeit von C in festem Pu ist nur sehr gering. Die Umwandlungstemperaturen von reinem Pu werden durch C nicht beeinflusst <sup>1)</sup>, s.a. <sup>7)</sup>. Ein Eutektikum zwischen reinem Pu und PuC, das nahe bei 0 a/o C liegen müßte, ließ sich metallographisch nicht bestimmen. Lediglich die Schmelzpunktserniedrigung des Plutoniums um etwa 8 °C bei C-Zusätzen deutet auf das Eutektikum hin <sup>1)</sup>.

Aus thermischer Analyse und metallographischen Befunden hat sich ergeben, daß bei 40 a/o C und 60 a/o Pu eine Phase  $\xi$  ( $\text{Pu}_3\text{C}_2$ ) vorhanden sein muß. Sie entsteht nach Mulford u.a. <sup>1)</sup> beim Abkühlen bei 575 °C nach der peritektischen Reaktion



und tritt im Schliffbild als nadel- oder plattenartiger Gefügebestandteil auf. Existenzbedingungen und Eigenschaften dieser Phase erscheinen zunächst noch unklar. Bei höheren C-Gehalten tritt die Verbindung PuC neben der  $\xi$ -Phase auf, bei niederen C-Gehalten die der Temperatur entsprechende Phase des Plutoniums. Das Pulverdiagramm der  $\xi$ -Phase ist dem des PuC ähnlich, hat sich aber noch nicht deuten lassen <sup>1)</sup>. Pascard <sup>4)</sup>, der das System Pu-C zwischen 38 und 50 a/o C untersuchte, stellte anhand der Dilatometerkurven von Proben mit 40 a/o C fest, daß die Rückbildung der  $\xi$ -Phase



beim Erwärmen im Temperaturintervall von 510 - 560 °C vor sich gehen muß. Gleichzeitig fand er in den Dilatometerkurven etwa zwischen 390 und 410 °C einen zusätzlichen Effekt, den er nicht klären konnte. Die Bildung der  $\xi_2$ -Phase beim Abkühlen geschieht nach seinen Untersuchungen sehr langsam, so daß man selbst bei einer Abkühlung um 2 °C pro Minute noch einen beträchtlichen Anteil PuC bei Zimmertemperatur vorfinden kann. Untersuchungen in Argonne <sup>8)</sup> haben ergeben, daß die Grenze für die  $\xi_2$ -Phase zwischen 45,4 und 46,8 % C liegt, also bei etwas höherem C-Gehalt, als von Mulford u.a. <sup>1)</sup> im Diagramm eingezeichnet ist.

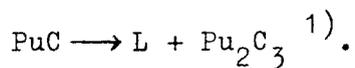
Die Verbindung PuC, die NaCl-Struktur aufweist, hat nach Pascard <sup>4)</sup> einen Existenzbereich von  $46 - 47 \pm 0,5$  a/o C, so daß ihr stets die Formel  $\text{PuC}_{1-x}$  zukommt. Am C-reichen Ende sind nur etwa 89 % aller C-Gitterplätze besetzt. Die Gitterkonstanten variieren von

$$a = 4,977_7 \pm 0,0003 \text{ für das C-reiche Ende}$$

bis zu

$$a = 4,968_2 \pm 0,0003 \text{ für das C-arme Ende.}$$

PuC schmilzt bei  $1654^\circ\text{C}$  entsprechend der peritektischen Reaktion



Bei 60 a/o C tritt stöchiometrisch die Verbindung  $\text{Pu}_2\text{C}_3$  auf. Sie schmilzt peritektisch bei  $2050^\circ\text{C}$  <sup>1)</sup>. Die experimentelle Untersuchung des C-reicheren Teils des Systems ist schwierig. Erste Ergebnisse deuten darauf hin, daß ein Karbid mit der Formel  $\text{PuC}_2$  existiert <sup>1)</sup>.

Wie bei vielen anderen Pu-Systemen, ist es auch beim System Pu-C schwierig, für bestimmte Zusammensetzungen geeignete metallographische Methoden zu finden, da die Schliffe schnell korrodieren. Mulford u.a. <sup>1)</sup> geben für Pu und Pu-reiche Pu-C-Legierungen eine Ätzmethode mit einem phosphorsäurehaltigen Elektrolyten an. Pascard <sup>4)</sup> polierte Proben mit 46, 48 und 50 a/o C basisch und ätzte sie elektrolytisch mit verdünnter  $\text{HNO}_3$ . Gute Erfahrungen sind anscheinend auch mit Ionenätzen unter Ar gemacht worden <sup>9)</sup>.

### Eigenschaften

PuC beginnt, bei  $200^\circ$  bis  $300^\circ\text{C}$  an Luft langsam zu oxydieren und brennt hell in  $\text{O}_2$  bei  $400^\circ\text{C}$  <sup>3)</sup>. Die von Drummond u.a. <sup>3)</sup> hergestellten Karbidproben waren porös und koksartig. Sie bildeten, nachdem sie aufgeschmolzen worden waren, glänzende Kügelchen, die beim Zerschlagen heftig Funken abgaben.  $\text{Pu}_2\text{C}_3$  hat ähnliche Eigenschaften wie PuC, scheint aber, wie sich bei Versuchen zum Lichtbogenschmelzen zeigte, empfindlicher gegen thermische Schockbehandlung zu sein als PuC <sup>1)</sup>. Die Härten der Verbindungen PuC und  $\text{Pu}_2\text{C}_3$  sowie der  $\xi$ -Phase sind aus der nachfolgenden Datenzusammenstellung ersichtlich.

Für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten und den spezifischen Widerstand<sup>4)</sup> wurden folgende Werte veröffentlicht<sup>4)15)17)</sup>:

<u>Ausdehnungskoeffizient <math>\alpha</math> [°C<sup>-1</sup>]</u>			
PuC <sub>1-x</sub>	2,8 · 10 <sup>-5</sup>	}	4)
$\xi$	4,0 · 10 <sup>-5</sup>		
PuC <sub>1-x</sub> + Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub> (für 48 a/o C)	1,7 · 10 <sup>-5</sup>		
Pu-C Legierung mit 50,4 a/o C	1,06 · 10 <sup>-5</sup>		15)
PuC	1,08 · 10 <sup>-5</sup>		17)
Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	1,48 · 10 <sup>-5</sup>		17)

Spezifischer elektrischer Widerstand:

230  $\mu\Omega\text{cm}$  (bei 95 % der theoretischen Dichte)  
mit positivem Temperaturkoeffizienten 4)

Der Widerstand ändert sich zwischen 38 und 50 a/o C nur wenig mit dem Kohlenstoffgehalt. Pascard deutet an, daß sich die magnetischen Eigenschaften des PuC von denen des UC unterscheiden.

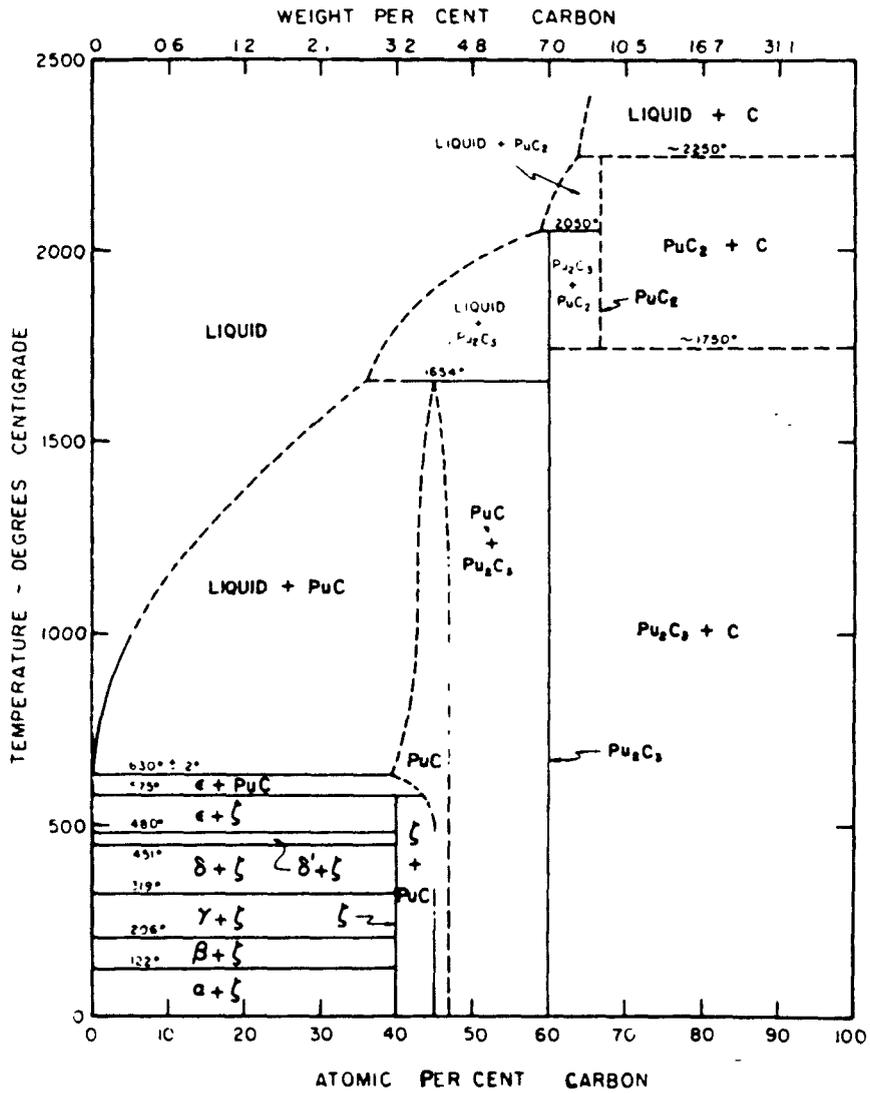


Fig.1: Pu-C

Mit Genehmigung der Cleaver-Hume Press Ltd., London,  
 entnommen aus "Mulford, R.N.R., u.a.: The Plutonium-Carbon  
 System. in: Plutonium 1960  
 (Ed.: Grison, Lord, Fowler), London, 1961, S.303"

Datenzusammenstellung Pu-C

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte g/cm <sup>3</sup>					
PuC	NaCl	k.f.z.	a=4,966±0,004 <sup>10)</sup>	4	Fm3m	13,6 <sup>10)</sup>					
			a=4,97±0,01 <sup>11)</sup>	4	Fm3m	13,6 <sup>11)</sup>					
			Kohlenstoff-arm	} 1)							
			Kohlenstoff-reich								
			a=4,9737±0,0003								
			Kohlenstoff-arm	} 4)	(Legierung mit 46 a/o C)						
a=4,968 <sub>2</sub> ±0,0003											
Kohlenstoff-reich											
			(Legierung mit 50 a/o C)								
			a=4,977 <sub>7</sub> ±0,0003								
Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	k.r.z.	a=8,129±0,001 <sup>11)</sup>	8	I43d	12,70 <sup>11)</sup>					
			Kohlenstoff-arm				} 1)				
			a=8,1258±0,0003								
			Kohlenstoff-reich								
			a=8,1317±0,0003				} 4)	(Legierung mit 48a/o C)			
			Kohlenstoff-arm								
a=8,129 <sub>1</sub> ±0,0003											

Verbindung	Schmelzpunkt °C	Bildungswärme kcal/Mol	Mikrohärte *) kg/mm <sup>2</sup>
PuC	1654 <sup>1)</sup>	- 25 <sup>12)</sup>	600 (DPH-Number) <sup>13)</sup> 750 <sup>9)</sup>
Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	2050 <sup>1)</sup>		805 (DPH-Number) <sup>13)</sup> 900 <sup>9)</sup>

\*) Weit ere Härtewerte für Legierungen der Zusammensetzung zwischen 40 und 50 a/o C siehe <sup>1)</sup> und <sup>15)</sup>.

## Pu-C-U

### Allgemeines

Das Dreistoffsystem Pu-C-U ist für Brutreaktoren und für Leistungsreaktoren interessant, bisher ist aber nur wenig darüber veröffentlicht worden. Man kennt das Randsystem U-C und weiß auch, wie im vorhergehenden Abschnitt erläutert ist, einiges über das Randsystem Pu-C. Darüber hinaus liegen einige Angaben zu dem quasibinären System UC-PuC vor (siehe auch Fig. 2).

Im folgenden wird über die Herstellung der Uran-Plutonium-Monokarbid, über das quasibinäre System PuC-UC und über einige Eigenschaften der Mischkarbid berichtet.

### Herstellung

Man hat in den letzten Jahren versucht, Uranium-Plutonium-Mischkarbid gemäß den beim Plutoniumkarbid angewandten Verfahren im Labormaßstab herzustellen. Dabei ist man nach folgenden Methoden vorgegangen: Reduktion von pulverisiertem  $\text{PuO}_2 + \text{UO}_2$  bzw.  $(\text{Pu,U})\text{O}_2$  durch Graphitpulver, Reaktion von Plutoniumhydrid + Uranhydrid mit Graphitpulver, Schmelzen einer U-Pu-Legierung mit Graphit im Lichtbogen. Man kann auch die Komponenten UC + PuC im Lichtbogen zusammenschmelzen.

Ogard u.a. <sup>5)</sup> beschreiben die Reduktion von pulverisiertem  $\text{PuO}_2 + \text{UO}_2$  durch Graphitpulver. Die drei Pulver wurden gemischt, durchweg ohne Binder und Gleitmittel, bei Drücken zwischen 6 und 15  $\text{Mp/cm}^2$  kaltgepreßt und im Vakuum mit Induktionsheizung erhitzt. Die Reaktion begann zwischen 1100 und 1200 °C und lief hauptsächlich zwischen 1250 und 1450 °C ab. Das Reaktionsprodukt wurde anschließend bei 1850 °C gesintert bis der Anfangsdruck ( $1 - 5 \times 10^{-5}$  Torr) wieder erreicht war. Das Produkt war zwar porös, aber es bestand aus nahezu einphasigem Uran-Plutonium-Monocarbid mit nur geringen Verunreinigungen. Durch Mahlen, Pressen und Sintern wurde die Dichte der Proben bis zu  $12,85 \text{ g/cm}^3$  (94,5 % der theoretischen Dichte) erhöht. Ogard u.a. stellten einphasige Mischkarbid der Zusammensetzungen  $(\text{U}_{0,7}\text{Pu}_{0,3})\text{C}_{0,95}$ ;  $(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})\text{C}_{0,95}$  und  $(\text{U}_{0,9}\text{Pu}_{0,1})\text{C}_{0,95}$  her, die weniger als 5 % Verunreinigung an  $\text{Pu}_2\text{C}_3$  enthielten. Lediglich bei Proben mit stöchiometrischem C-Gehalt, nämlich  $(\text{U}_{0,9}\text{Pu}_{0,1})\text{C}_{1,0}$  fanden sie eine 15 %ige Verunreinigung an Sesquikarbid.

Im Argonne National Laboratory <sup>16)</sup> versuchte man, die Reduktion des Gemischs aus  $\text{PuO}_2$  und  $\text{UO}_2$  direkt mit Petrolpech durchzuführen.

Pascard <sup>4)</sup> teilt mit, daß sich bei der Reduktion des Mischoxyds  $(\text{Pu,U})\text{O}_2$  durch Graphitpulver bei  $1700^\circ\text{C}$  als Reaktionsprodukt eine Mischung von  $(\text{U,Pu})\text{C}$ ,  $(\text{U,Pu})_2\text{C}_3$ ,  $\text{UC}_2$  und  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  ergeben hat. Er vermutet, daß man bei einer Erhöhung der Temperatur auf etwa  $1900^\circ\text{C}$  die einheitliche feste Lösung  $(\text{U,Pu})\text{C}$  erhalten kann.

Außerdem stellte Pascard <sup>4)</sup> die Mischkarbide aus U-Hydrid, Pu-Hydrid und Graphitpulver her. Die Reaktion fand zwischen  $900$  und  $1100^\circ\text{C}$  statt und lieferte ein einphasiges Reaktionsprodukt, das nochmals gemahlen, mit  $0,5$  w/o Ni-Pulver und  $1,5$  w/o Naphthalin gemischt und unter einem Druck von  $3\text{ Mp/cm}^2$  kalt gepreßt wurde. Anschließend wurde vier Stunden im Vakuum bei  $1450^\circ\text{C}$  nahe dem Schmelzpunkt von Ni gesintert. Die Dichte der Proben erreichte im Mittel  $96\%$  der theoretischen Dichte. Es wurden Proben mit  $6$  und  $30\%$  PuC untersucht.

Man kann auch eine U-Pu-Legierung mit Graphit oder aber die beiden Karbide UC und PuC im Lichtbogen zusammenschmelzen. Die entstehenden Karbidkörper haben etwa  $98 - 99\%$  der theoretischen Dichte <sup>9)</sup>.

### Phasendiagramm

Pascard <sup>4)</sup> hat Angaben über das quasibinäre System PuC-UC veröffentlicht. Die beiden Komponenten haben sehr verschiedene Schmelzpunkte: Schmelzpunkt UC  $2450^\circ\text{C}$ , Schmelzpunkt PuC  $1654^\circ\text{C}$ . Beide Karbide haben gleiche Struktur und nahezu gleiche Gitterkonstanten, so daß man vollständige Mischbarkeit erwarten darf. Da aber PuC nur mit Kohlenstoffüberschuß und UC stöchiometrisch vorkommt, können die Gitterkonstanten der Mischkarbide der Vegard'schen Regel nicht gehorchen, siehe Fig. 3. Auf der PuC-reichen Seite biegt die Kurve waagrecht ab, da hier der im stöchiometrischen Verhältnis vorliegende Kohlenstoff nicht mehr in das Mischkristall-Gitter eingebaut, sondern wahrscheinlich als  $\text{Pu}_2\text{C}_3$  ausgeschieden wird, das  $\text{U}_2\text{C}_3$  in Lösung enthält. Unter der Voraussetzung, daß eine lineare Extrapolation erlaubt ist, hätte nach Fig. 3 stöchiometrisches PuC eine Gitterkonstante von etwa  $4,989 \pm 0,003 \text{ \AA}$ . Für PuC-Gehalte von weniger als  $64$  M/o tritt kein Sesquikarbid mehr auf, und man hat einen einphasigen  $(\text{U,Pu})\text{C}$ -Mischkristall.

Damit liegen die für schnelle Reaktoren interessanten Legierungen im einphasigen Bereich. Angaben über die Solidus- und Liquidusfläche in der Umgebung des quasibinären Systems, die für die Anwendung der Karbide als Hochtemperaturbrennstoffe wichtig sind, sind noch nicht veröffentlicht worden.

#### Eigenschaften

Über die sonstigen physikalischen Eigenschaften der Mischkarbide liegen noch kaum Angaben vor. Der elektrische Widerstand im System UC-PuC bei Raumtemperatur als Funktion der Zusammensetzung ist in Fig. 4 dargestellt.

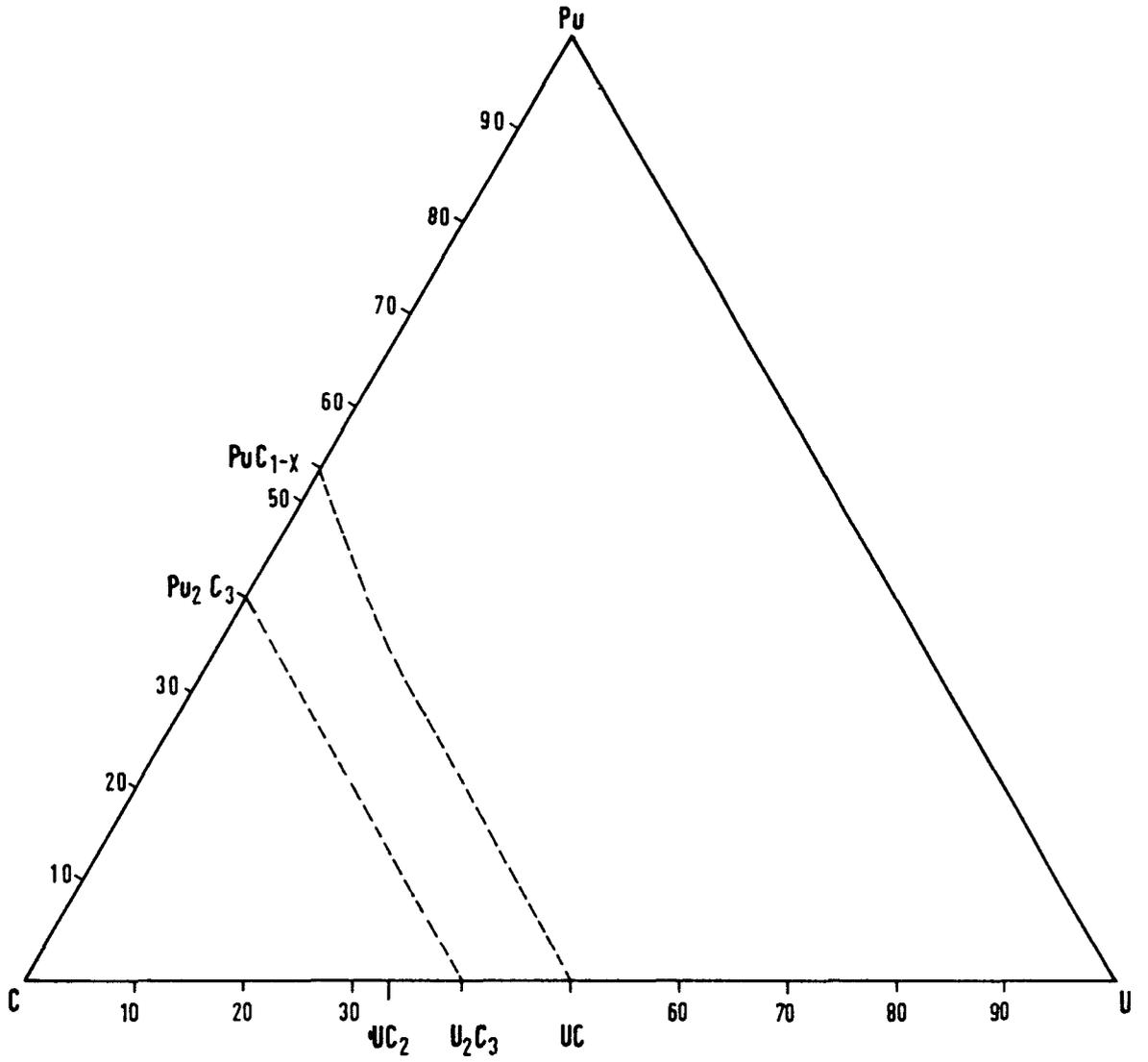


Fig.2: Pu-C-U

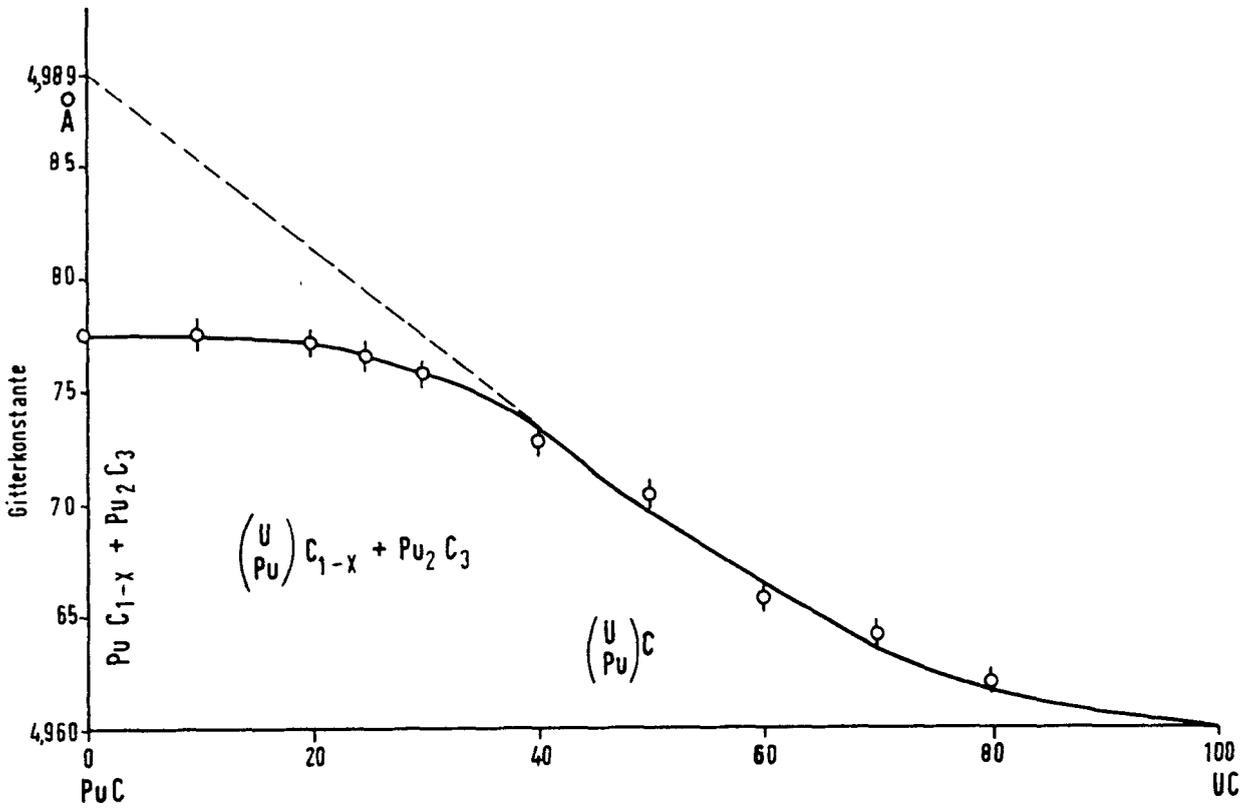


Fig.3: Gitterkonstante im System PuC-UC als Funktion der Zusammensetzung, nach Pascard <sup>4)</sup>

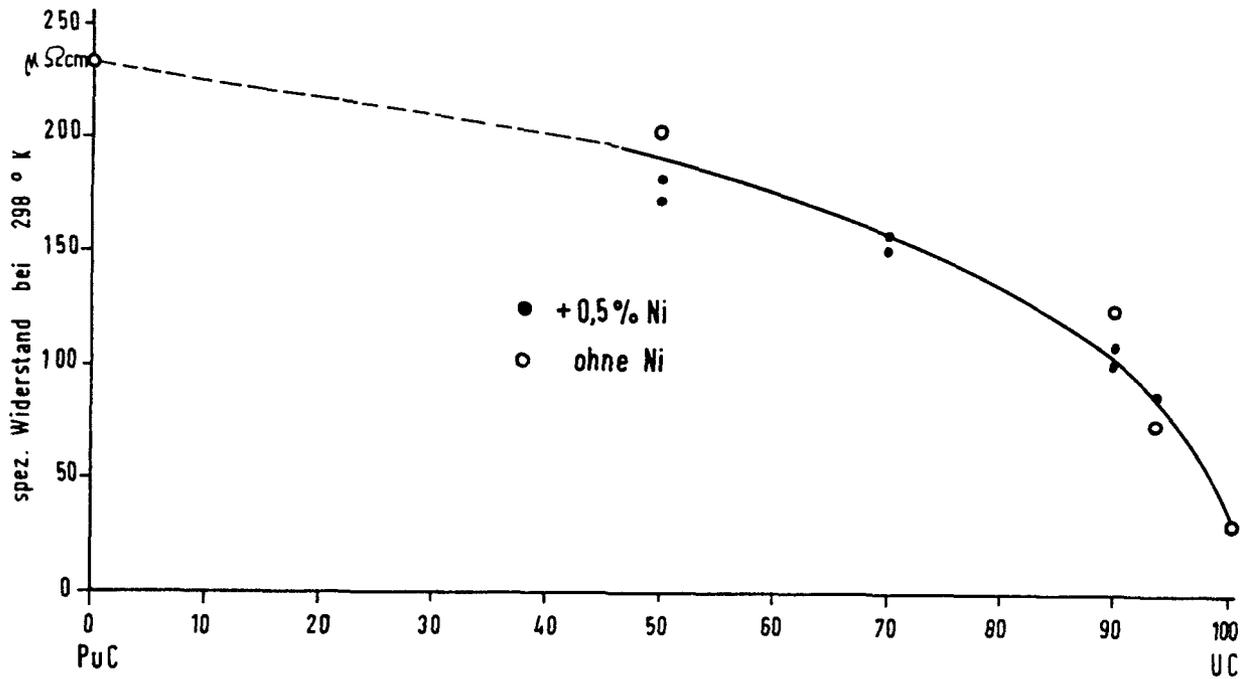


Fig.4: Spezifischer elektrischer Widerstand im System PuC-UC nach Pascard 4)

Pu-C, Pu-C-U

- 1) Mulford, R.N.R., Ellinger, F.H., Hendrix, G.S.,  
Albrecht, E.D. 3292  
The Plutonium-Carbon System  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.32 (1960) 17 S. Text)
- 2) Zachariassen, W.H. 765  
The Crystal Structure of Plutonium Nitride and Plutonium  
Carbide  
(National Nuclear Energy Ser.IV, 14B (1949) S.1448-50)
- 3) Drummond, J.L., McDonald, B.J., Oeckenden, H.M., Welch, G.A. 759  
The Preparation and Properties of Some Plutonium Compounds.  
Part VII. Plutonium Carbides  
(Journal of the Chemical Society, 4 (1957) S.4785-89)
- 4) Pascard, R. 5154  
Etudes préliminaires sur le système Pu-C et les solutions  
solides UC-PuC  
(4. Plansee Seminar, Reutte/Tirol, 20.-24. Juni 1961,  
Bericht 35)
- 5) Ogard, A.E., Pritchard, W.C., Douglass, R.M., Leary, J.A. 5136  
Powder Metallurgy of Pu Fuel Materials  
(4. Plansee Seminar, Reutte/Tirol, 20.-24. Juni 1961,  
Bericht 34)
- 6) Notley, M.J., North, J.M., Mardon, P.G., Waldron, M.B. 5032  
Powder Metallurgy Studies Involving Plutonium  
(4. Plansee Seminar, Reutte/Tirol, 20.-24. Juni 1961,  
Bericht 33)
- 7) Elliott, R.O., Larson, A.C. 2619  
Delta-Prime Plutonium  
(Conference on the Metal Plutonium, Chicago 1957, Paper 26  
(1958) 25 S.)
- 8) Adams, R.M. (coord.) 4969  
Reactor Development Program Progress Report February 1961  
(ANL-6328 (1961) 80 S.)
- 9) Palfreyman, M., Russell, L.E.  
Studies in the Uranium-Plutonium-Carbon System  
(4. Plansee Seminar, Reutte/Tirol, 20.-24. Juni 1961,  
Diskussionsbeitrag)
- 10) Bochvar, A.A., Konobeevskii, S.T., Kutaitsev, V.I.,  
Men'shikova, T.S., Chebotarev, N.T. 1670  
Interaction of Plutonium and Other Metals in Connection  
with their Arrangement in Mendeleev's Periodic Table  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
S.184-93 = A/Conf.15/P/2197)
- 11) Coffinberry, A.S., Waldron, M.B. 5  
A Review of the Physical Metallurgy of Plutonium  
(Progress in Nuclear Energy, Ser.V, Vol.1 (1956) S.354-410)

- 12) Brewer, L., Bromley, L., Gilles, P.W., Lofgren, N.L. 942  
The Thermodynamic Properties and Equilibria at High  
Temperatures of the Compounds of Plutonium  
(National Nuclear Energy Ser.IV, 14B (1949) S.861-86)
- 13) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., 4915  
Mulford, R.N.R., Tate, R.E.  
Plutonium  
(Hampel, C.A. (Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York:  
Reinhold (1961) S.336-92)
- 14) Reactor Development Program. Progress Report, August 1960 4118  
(ANL-6215 (1960))
- 15) Annual Report for 1960. Metallurgy Division  
(ANL-6330 (1960) 273 S.)
- 16) Reactor Development Program. Progress Report, July 1961  
(ANL-6399 (1961) S.82)
- 17) Pallmer, P.G. 5446  
Thermal Expansion of Plutonium Carbides  
(HW-72245 (1962) 8 S.)

Pu-Ca

Nach dem von Los Alamos veröffentlichten Diagramm <sup>1)</sup> sind Pu und Ca weder in festem noch in flüssigem Zustand ineinander löslich <sup>2)</sup>. Dies ermöglicht die in großem Umfang angewendete Methode der Ca-Reduktion von Pu-Fluorid bei der Herstellung von metallischem Pu mit nur sehr geringer Verunreinigung durch Ca <sup>3)</sup>.

- 1) Schonfeld, F.W., Cramer, E.M., Miner, W.N., Ellinger, F.H. 2762  
Plutonium Constitutional Diagrams  
(Progress in Nuclear Energy, 5, 2 (1959) S.579-99)
- 2) Bochvar, A.A., Konobeevskii, S.T., Kutaitsev, V.I., 1670  
Men'shikova, T.S., Chebotarev, N.T.  
Interaction of Plutonium and Other Metals in Connection  
with their Arrangement in Mendeleev's Periodic Table  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
S.184-93 = A/Conf.15/P/2197)
- 3) Maraman, W.J., Baker, R.D. 3298  
Calcium Reduction of Plutonium Halides to Metal  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.38 (1960) 23 S.)  
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.202-221)

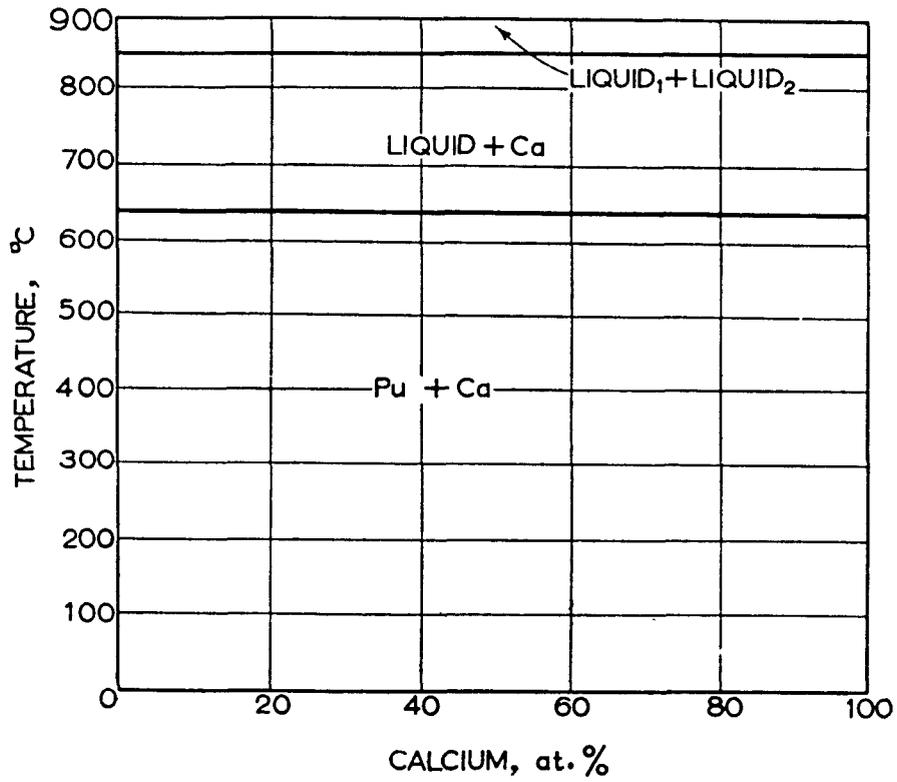


Fig.1: Pu-Ca

Mit Genehmigung der Pergamon Press Ltd., Oxford,  
entnommen aus "Schonfeld, F. W., u. a.: Plutonium  
Constitutional Diagrams. in: Progress in Nuclear Energy,  
Series V, Vol. 2,  
(Ed.: Finnieston and Howe); London, 1959, S. 582"

Pu-Cd

Als niedrigschmelzendes Metall wurde Cd für die pyrometallurgische Aufarbeitung von Brennstoffen mit in Erwägung gezogen. Deshalb wurde die Löslichkeit von Pu in Cd gemessen <sup>1)</sup>. Der Induktionsofen zur Herstellung der Legierungen ist in <sup>2)</sup> beschrieben worden.

Die Löslichkeit wächst von 0,3 w/o bei 330 °C auf fast 4 w/o bei 500 °C. Jedoch hat die Löslichkeitskurve bei 404 °C einen Knick, der vermutlich von einer peritektischen Reaktion verursacht wird. Man braucht daher für die mathematische Darstellung der Löslichkeitskurve 2 Gleichungen

$$\begin{aligned} \log x &= 6,217 - \frac{4100}{T} & 330 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 404 \text{ }^\circ\text{C} \\ \log x &= 3,456 - \frac{2240}{T} & 404 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 500 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

x ist dabei in w/o Pu einzusetzen.

Zieht man das System Ce-Cd <sup>3)</sup> zu einer Analogiebetrachtung heran, so erscheint es möglich, daß Verbindungen von der Art PuCd<sub>11</sub> und PuCd<sub>6</sub> die Löslichkeitslinien mit bestimmen <sup>1)</sup>.

Ein Zustandsdiagramm ist noch nicht veröffentlicht worden.

- 1) Wunsch, J.O., Nelson, P., Paul, R.C. 3203  
Plutonium-Cadmium and Plutonium-Americium-Cadmium  
(ANL-5959: Chemical Engineering Division Summary Report for  
October, November, December 1958 (1959) S.120-21)
- 2) Chemical Engineering Division Quarterly Report for April, May, 1152  
June 1956  
(ANL-5602 (1956))
- 3) Hansen, M.  
Constitution of Binary Alloys. 2.ed.-  
(New York: McGraw-Hill (1958) S.414)

## Pu-Ce

### Allgemeines

Das System wurde für die Metallurgie der flüssigen Pu-Brennstoffe bedeutungsvoll, als man erkannt hatte, daß sich Ce sowohl vom kernphysikalischen als auch vom metallurgischen Standpunkt aus eignet, niedrigschmelzende Eutektika von Pu mit Metallen, wie z.B. Co, Ni oder Cu, auf geringere Pu-Gehalte zu verdünnen, ohne daß die eutektischen Temperaturen stark ansteigen<sup>1)2)</sup>. Dies ist für die Reaktortechnik interessant, weil in den unverdünnten binären Eutektika der Plutonium-Gehalt sehr hoch ist. Die thermische Leistungsdichte im Core erreicht dadurch so hohe Werte, daß man die entstehende Wärme kaum noch abführen kann.

Auch als feste Kernbrennstoffe sind Pu-Ce-Legierungen vorgeschlagen worden<sup>3)</sup>, jedoch ist ihre Anwendung dann auf Maximaltemperaturen von ca. 550 °C beschränkt, denn je nach Zusammensetzung erleiden die Legierungen bei Überschreiten dieses Temperaturbereichs die mit einer starken Volumenänderung verbundene  $\delta$ - $\xi$ -Umwandlung. Grundsätzlich sind Legierungen zwischen 5 a/o und 90 a/o Ce brauchbar. Das Diagramm wurde erstmals in Genf veröffentlicht<sup>4)</sup>. Die ausführliche Beschreibung erfolgte später<sup>5)</sup>.

### Herstellung

Die Legierungen für kleine Versuchsproben wurden durch Zusammenschmelzen der Metalle in einem Vakuum-Induktionsofen (Vakuum etwa  $10^{-4}$  Torr<sup>3)</sup>) in MgO-Tiegeln hergestellt. Zum Teil wurden auch Tantaltiegel benutzt<sup>5)</sup>. Die MgO-Tiegel müssen vor Gebrauch bei 1100 bis 1200 °C entgast werden<sup>3)</sup>.

Die technische Herstellung der Legierungen kann in gleicher Weise erfolgen. Die Schmelze sollte etwa 15 Minuten oberhalb des Liquidus gehalten werden, ehe man sie vergießt oder abkühlen läßt. Die Gieß Eigenschaften sind ausgezeichnet, es können die Methoden des Gießens von reinem Al angewendet werden, z.B. auch Abguß in gekühlte Cu-Kokillen<sup>3)</sup>. Versuche, Pu-Ce-Legierungen durch Ko-Reduktion von  $\text{PuF}_4$  zusammen mit  $\text{CeF}_4$  herzustellen, waren wenig erfolgreich<sup>6)</sup>.

### Phasendiagramm

Das zur Aufstellung des Zustandsdiagramms <sup>5)</sup> benutzte Cer war mit 0,15 w/o Fe bzw. mit 0,15 w/o Mn und 0,07 w/o Cr verunreinigt. Das Pu hatte eine Reinheit von 99,8 bis 99,9 w/o. Die Untersuchung erfolgte mit thermischer Analyse, Dilatometrie, Pulveraufnahmen, Metallographie (Mikrohärte) und Dichtemessungen.

Das System ist durch ausgesprochene Randlöslichkeiten von Pu in  $\beta$ -Ce und von Ce in  $\delta$ -Pu und in geringerem Maße von Ce in  $\xi$ -Pu gekennzeichnet. Die  $\delta'$ -Phase des Pu löst weniger als 0,5 a/o Ce (siehe Fig. 1) <sup>7)</sup>, und in den übrigen Phasen des Pu ist die Löslichkeit von Ce sicher sehr gering. Das Zustandsfeld des  $\delta$ -Pu wird durch 4 - 5 a/o Ce bis auf Raumtemperatur herunter erweitert (siehe Fig. 2). Es gibt im System keine intermetallischen Verbindungen oder anderen Phasen als die der reinen Komponenten.

Nach den experimentellen Befunden <sup>5)</sup> verlaufen die Liquidus- und die Soliduslinie vom Schmelzpunkt des reinen Pu über ein Maximum zum Eutektikum bei 17,5 a/o Ce und 625 °C. Die Lage des Maximums wird mit etwa 9 a/o Ce angegeben. Eine Angabe der Temperatur fehlt.

### Eigenschaften

Für die Lösung von Ce in  $\delta$ -Pu gilt für die Gitterkonstanten die Vegard'sche Regel; für Pu in  $\beta$ -Ce gilt diese Regel mit nur geringen Abweichungen. Aus den Vegard'schen Geraden für die feste Lösung von Ce in  $\delta$ -Pu und die Lösung von Pu in  $\beta$ -Ce läßt sich entnehmen, daß das in  $\delta$ -Pu gelöste Ce in seiner dichtesten Modifikation nämlich als  $\alpha$ -Ce vorliegt, während das im  $\beta$ -Ce gelöste Pu den Atomradius des  $\delta$ -Pu hat <sup>5)</sup>. Diese Ergebnisse sind für die Legierungstheorie des Pu interessant.

Ce spielt u.a. neben Al, Zn und Zr für die Stabilisierung des  $\delta$ -Pu und bei den Untersuchungen zum negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des  $\delta$ -Pu eine Rolle.

In einer Diskussion zu <sup>5)</sup> wird die Frage einer Verunreinigung der Pu-Ce-Legierung durch die Tiegelmaterialien (MgO bzw. Ta) aufgeworfen, da Ce ein recht reaktionsfreudiges Metall ist.

Die mechanischen Eigenschaften sowohl des  $\delta$ -Pu-Mischkristalles als auch der 2-phasigen  $\delta$ -Pu +  $\alpha$ -Ce-Legierungen sind ähnlich denjenigen von Pb. Diese Legierungen können demnach leicht gezogen oder gepreßt werden. Ihre Wärmeleitfähigkeit ist besser als die des reinen Pu. Infolge der günstigen kernphysikalischen Eigenschaften des Ce ist die kritische Masse einer Legierung mit 90 a/o Ce noch relativ klein.

Die Größe  $R = \frac{\text{Gewicht des Pu in der kritischen Masse der Legierung}}{\text{Gewicht der kritischen Masse des reinen Pu}}$   
ist in diesem Falle  $R \approx 20$  <sup>3)</sup>.

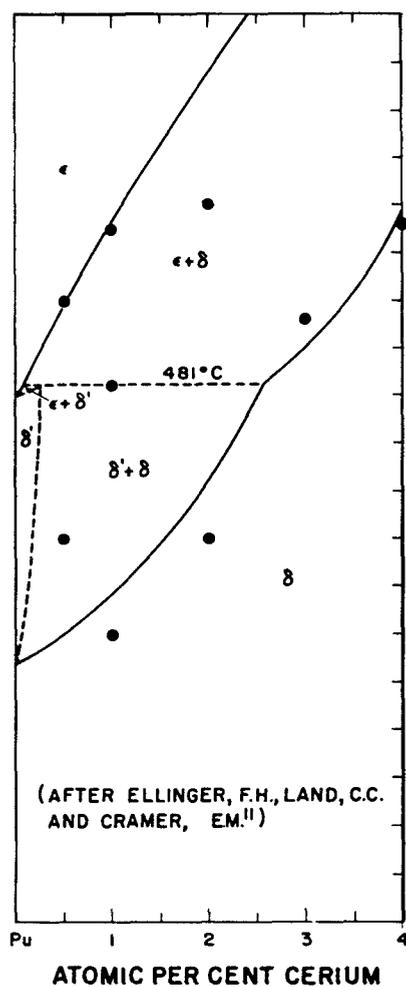


Fig.1: Pu-Ce (Pu-reiche Seite)

Mit Genehmigung der University of Chicago Press, Chicago,  
und der Verfasser entnommen aus "Elliott, R.O., Larson, A.C.:  
Delta -Prime Plutonium. in: The Metal Plutonium, Chicago, 1961, S.271"

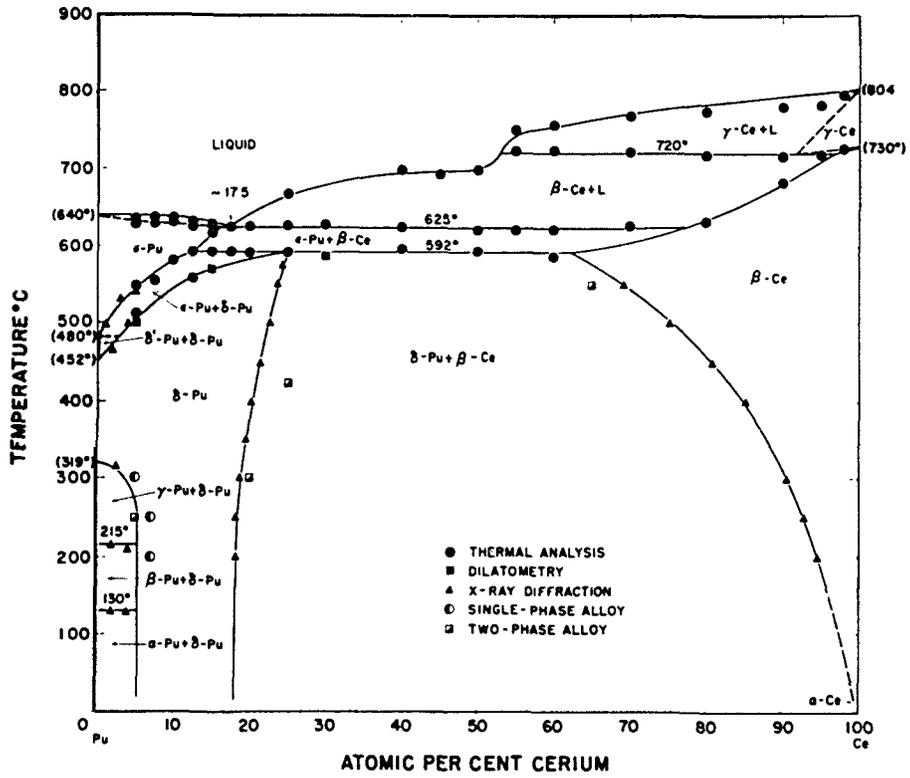


Fig.2: Pu-Ce

Mit Genehmigung der Metallurgical Society of AIME und Interscience Publishers, New York, entnommen aus "Ellinger, F.H., u.a.: Plutonium-Cerium Phase Diagram. in: Wilkinson, W.D.(Ed.): Extractive and Physical Metallurgy of Plutonium and its Alloys, New York, 1960, S.152"

## Pu-Ce-Co

### Allgemeines

Pu-Ce-Co-Legierungen mit etwa 15 - 30 a/o Co zeichnen sich dadurch aus, daß ihr Schmelzpunkt zwischen 400 und 500 °C liegt. Hierbei kann der Pu-Gehalt zwischen 0 und 88 a/o betragen <sup>2)8)</sup>. Man hat also die Möglichkeit, eine niedrig schmelzende Pu-Legierung herzustellen, deren Pu-Gehalt nach reaktor-technischen Gesichtspunkten (Kritikalität, Leistungsdichte u.a.) ausgewählt werden kann. Eine in Harwell untersuchte Pu-Ce-Co-Legierung mit 14 a/o Pu und 25 a/o Co zeigte jedoch zwei für die Verwendung als Reaktorbrennstoff ungünstige Eigenschaften: Die Legierung hat im festen Zustand einen beachtlichen negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die Schmelze greift Behältermaterialien stark an <sup>8)9)</sup>.

### Herstellung

Die drei Komponenten Pu, Ce und Co können in MgO-Tiegeln im Vakuum bei 1000 - 1200 °C <sup>2)</sup> bzw. im Lichtbogen unter Argonatmosphäre zusammengeschmolzen werden <sup>8)10)</sup>. Man kann auch PuF<sub>4</sub> mit Ca und J reduzieren und dabei Kobaltfluorid oder metallisches Kobalt zusetzen <sup>11)</sup>. Das entstehende Pu-Co kann anschließend mit Ce bei 750 °C legiert werden. Das Verfahren ist bereits im kg-Maßstab durchgeführt worden. Hierbei benutzte man Tantal-Tiegel mit einer dünnen keramischen Schutzschicht. Der Induktionsofen wurde wechselweise mit zwei Frequenzen betrieben. Das Aufheizen erfolgte mit 10 kHz, das Mischen der Schmelze mit 60 Hz. PuF<sub>4</sub> läßt sich auch unter Zusatz einer Ce-Co-Schmelze bei 800 °C reduzieren <sup>11)</sup>.

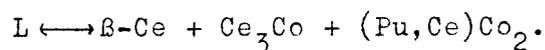
### Phasendiagramm

Die binären Randsysteme Pu-Ce und Pu-Co werden in diesem Bericht an anderer Stelle besprochen. Über das System Ce-Co liegen im Bereich von 25 - 30 a/o Co widersprechende Angaben vor. Critchley <sup>10)</sup> bestätigt die von Hansen u.a. <sup>12)</sup> angegebene Verbindung Ce<sub>3</sub>Co (siehe Fig. 3), teilt aber mit, daß die Probe mit 0,5 % Fe verunreinigt war. Bei den Forschungsarbeiten zum Lampre-Programm <sup>13)</sup> stellte man fest, daß die Verbindung im festen Zustand einen Existenzbereich von 30 - 30,8 a/o Co haben und etwa Ce<sub>9</sub>Co<sub>4</sub> entsprechen muß. Die Verbindung Ce<sub>9</sub>Co<sub>4</sub> liegt aber beinahe dort, wo nach <sup>10)</sup> und <sup>12)</sup> das Eutektikum zwischen Ce<sub>3</sub>Co und CeCo<sub>2</sub> auftreten soll.

Eine Reihe von Angaben zum Phasendiagramm Pu-Ce-Co ist in Harwell von Critchley <sup>10)</sup> sowie Poole und Nichols <sup>8)</sup> durch thermische Analyse und Filtration gewonnen worden. Bei der Filtration wurden die Legierungen auf konstanter Temperatur im Schmelzintervall gehalten. Durch Pyrexfrüthen mit 20 - 30  $\mu$  Porengröße wurden die flüssigen Phasen abfiltriert. Die getrennten festen und flüssigen Bestandteile wurden dann analysiert.

Durch die Filtrierversuche kann man erkennen, welche Phasen sich beim Abkühlen einer Legierung zuerst abscheiden. Aus der Zusammensetzung der festen und flüssigen Bestandteile kann man auf die Richtungen der Konoden im Liquidus-Solidus-Raum des Zustandsdiagramms schließen.

Coffinberry <sup>2)</sup> hat angegeben, daß die Liquidusfläche zwischen den beiden niedrigsten Eutektika der binären Randsysteme Ce-Co (ca. 16 a/o Co, Schmelzpunkt 415 °C <sup>12)</sup>) und Pu-Co (ca. 12 a/o Co, Schmelzpunkt 405 °C <sup>15)</sup>), eine tiefe Rinne bildet (siehe Fig. 4). In England wurde, wie Poole u.a. <sup>9)</sup> zusammenfassend berichten, der Verlauf der Liquidusfläche am Ce-reichen Ende dieser Rinne genauer untersucht (siehe Fig. 5). Bei 4 a/o Pu, 23,5 a/o Co und 72,5 a/o Ce soll sich bei einer Temperatur von 400 °C ein ternärer eutektischer Punkt befinden. Von diesem Punkt führen zwei eutektische Rinnen zu den niedrig schmelzenden Eutektika des Systems Ce-Co. Die dritte führt bei etwa 20 a/o Pu, 25 a/o Co und 55 a/o Ce mit einer Schmelztemperatur von 430 °C zu einem Sattelpunkt. Die Reaktion im ternären eutektischen Punkt lautet nach <sup>8)</sup>:



Entlang der drei eutektischen Rinnen werden beim Abkühlen folgende Komponenten ausgeschieden <sup>5)</sup>:

- (1)  $L \longleftrightarrow \beta\text{-Ce} + \text{Ce}_3\text{Co}$
- (2)  $L \longleftrightarrow \text{Ce}_3\text{Co} + (\text{Pu,Ce})\text{Co}_2$
- (3)  $L \longleftrightarrow (\text{Pu,Ce})\text{Co}_2 + \beta\text{-Ce}.$

Mit  $(\text{Pu,Ce})\text{Co}_2$  sind die Legierungen des quasibinären Systems  $\text{PuCo}_2 - \text{CeCo}_2$  gemeint. Die Verbindungen  $\text{PuCo}_2$  und  $\text{CeCo}_2$  haben  $\text{MgCu}_2$ -Struktur und sind vollständig ineinander löslich.

In Legierungen, die auf der Co-armen Seite der zum Randsystem Pu-Ce parallelen eutektischen Rinne liegen, wird gemäß Gleichung (3) beim Abkühlen zunächst  $\beta\text{-Ce}$  abgeschieden <sup>8)</sup>. Dies wurde durch metallographische Untersuchungen aus Los Alamos bestätigt <sup>14)</sup>. Um zu vermeiden, daß sich in flüssigen Brennstofflegierungen bei zufälliger Abkühlung  $\beta\text{-Ce}$  abscheidet, das unterhalb

seines Schmelzpunktes von  $804^{\circ}\text{C}$  nur schwer wieder zu lösen ist, wird vorgeschlagen, Legierungen mit etwa 2 a/o höherem Co-Gehalt zu verwenden, als dem Boden der Rinne entspricht <sup>14)</sup>. Der Co-Gehalt soll aber noch so klein gehalten werden, daß keine primäre Abscheidung von  $(\text{Pu,Ce})\text{Co}_2$  (Liquidustemperatur oberhalb  $1000^{\circ}\text{C}$ ) auftritt. In Los Alamos untersuchte man mehrere Legierungen mit 30 a/o Co und verschiedenem Pu-Gehalt <sup>14)</sup>. Aus Legierungen mit 10, 15 und 20 a/o Pu wurden beim Abkühlen kleine Mengen  $(\text{Pu,Ce})\text{Co}_2$  abgeschieden. Bei Zusammensetzungen mit 30, 35 und 40 a/o Pu war kein  $(\text{Pu,Ce})\text{Co}_2$  mehr nachweisbar. In diesen Legierungen traten primär zwei als Phasen A und B bezeichnete ternäre Verbindungen auf, deren Schmelzpunkte wahrscheinlich unterhalb von  $500^{\circ}\text{C}$  liegen. Die Phasen A und B haben etwa folgende Zusammensetzungen:

Phase A: Zwischen 25 und 35 a/o Ce, 25 und 30 a/o Co

Phase B: Zwischen 40 und 50 a/o Ce, 30 a/o Co.

Außerdem wird für das System Pu-Ce-Co eine dritte Phase C angegeben mit der Zusammensetzung

Phase C: etwa bei 10 a/o Ce, 40 a/o Co.

Ein Gebiet mit fester Löslichkeit soll zwischen  $\text{Pu}_6\text{Ce}_3\text{Co}_4$  und  $\text{Pu}_3\text{Ce}_6\text{Co}_4$  liegen. Wahrscheinlich erstreckt es sich von  $\text{Pu}_3\text{Co}$  zu  $\text{Ce}_9\text{Co}_4$  <sup>13)</sup>.

In Fig. 6 sind hauptsächlich Angaben aus den amerikanischen Arbeiten eingetragen. Die englischen Messungen sind im einzelnen aus Fig. 5 ersichtlich.

### Eigenschaften

In Harwell untersuchte man eine Pu-Ce-Co-Legierung mit 14 a/o Pu, 25 a/o Co (siehe Punkt F in Fig. 5), um festzustellen, ob sie sich als flüssiger Brennstoff eignet <sup>8)9)</sup>. Die ausgewählte Legierung hat einen Schmelzpunkt von etwa  $420^{\circ}\text{C}$  und eine für Kraftwerksreaktoren geeignete Pu-Konzentration zwischen 2 und  $3\text{ g/cm}^3$ . Man beobachtete das Erstarren der Legierung, die Dichteänderung im festen und flüssigen Zustand und bestimmte die Wärmeleitfähigkeit. Außerdem wurden die Reaktion mit Natrium, die Brennbarkeit, der Einfluß von Fissionzusätzen auf die Eigenschaften der Schmelze und die Verträglichkeit mit Behältermaterialien untersucht.

Die Legierung begann bei etwa  $420^{\circ}\text{C}$  fest zu werden. Beim Abkühlen fielen zunächst festes  $\beta\text{-Ce}$  und  $(\text{Pu,Ce})\text{Co}_2$  aus. Da die Dichten der Schmelze und der beiden festen Phasen verschieden sind, können Seigerungen vorkommen (Dichte der Schmelze  $\sim 8,5$ , des  $\beta\text{-Ce}$  7,5, des  $(\text{Pu,Ce})\text{Co}_2$   $9,4\text{ g/cm}^3$ ). Die Legierung

erstarrte entsprechend dem Phasendiagramm am ternären eutektischen Punkt bei 400 °C vollständig. Aus Legierungen am Rand der eutektischen Rinne wird bei Abkühlung primär  $\beta$ -Ce oder  $(\text{Pu,Ce})\text{Co}_2$  abgeschieden <sup>8)</sup>.

Gegossene Legierungsproben hatten bei Zimmertemperatur eine mittlere Dichte von 8,64 g/cm<sup>3</sup>. Aus Dilatometerversuchen ergab sich, daß die Legierung im festen Zustand einen beachtlichen negativen Ausdehnungskoeffizienten hat. Für den linearen Teil der Kurve erhielt man einen Ausdehnungskoeffizienten von

$$\alpha = -25 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$$

Für die flüssige Legierung wird ein Volumenausdehnungskoeffizient von

$$\gamma = 72 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$$

genannt. Beim Schmelzen ergab sich ein Volumenänderung von

$$V_m = 4 \%$$

Aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit erhielt man für die Wärmeleitfähigkeit:

$$K = 1,53 \times 10^{-4} T + 0,058 \text{ watt/cm} \cdot ^\circ\text{C}$$

(T ist in °K einzusetzen).

Die geschmolzene Legierung reagierte nur wenig mit flüssigem Natrium. Beim Erhitzen der Legierung an der Luft entzündete sie sich unmittelbar während des Schmelzens bei 420 °C. Fissiumzusätze, die einem Pu-Abbrand von etwa 5 % entsprachen, beeinflussten die eutektische Temperatur nur unbedeutend. Man konnte die Schmelze mit dem Fissiumzusatz jedoch nicht mehr unter den gewohnten Bedingungen filtrieren.

Die Schmelze hielt man 7 Tage lang in Molybdän-, Niob- und Tantal-Behältern auf einer Temperatur von 760 °C, um die Korrosion zu beobachten. Für die Versuche mußten verschlossene Behälter verwendet werden, da man festgestellt hatte, daß insbesondere bei Niob- und Tantaltiegeln die Schmelze über die Ränder kriecht. Die Molybdänbehälter wurden besonders leicht von der Schmelze angegriffen. Niobbehälter waren am beständigsten. Die Pu-Ce-Co-Legierung scheint wesentlich korrosiver zu sein, als die Legierungen Pu-Ce-Ni und Pu-Ce-Cu <sup>8)</sup>.

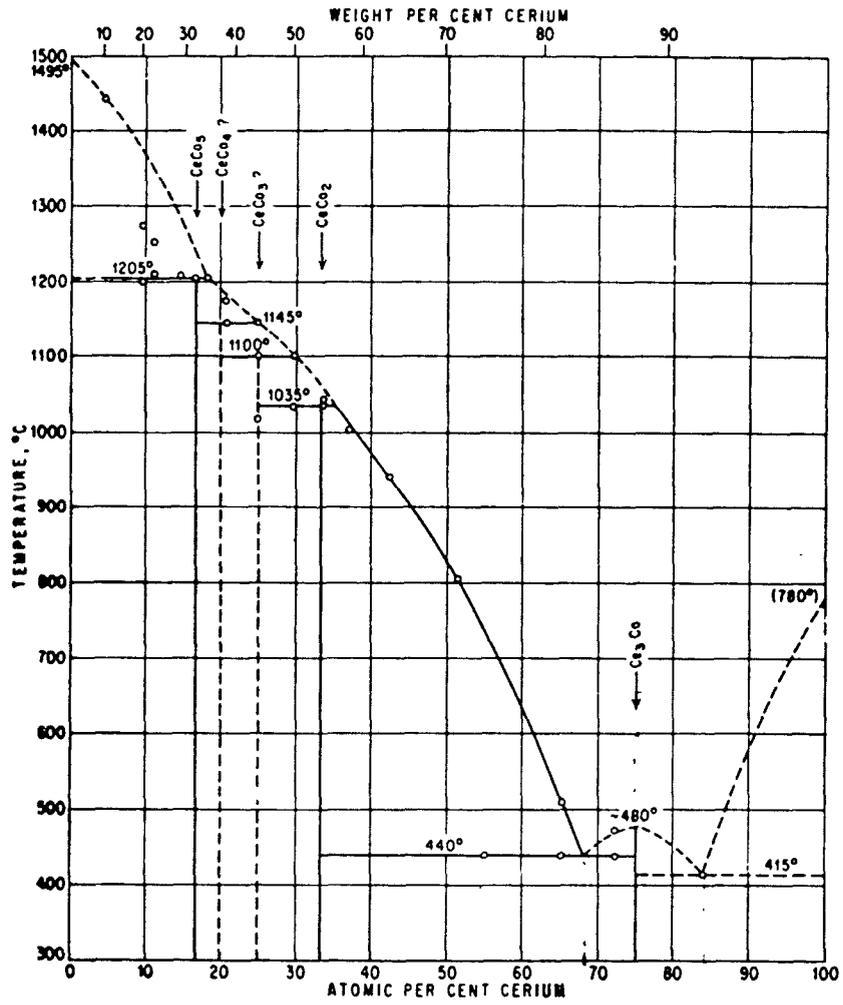


Fig. 3: Ce-Co

Mit Genehmigung der McGraw-Hill Company, New York,  
entnommen aus "Hansen, M.: Constitution of Binary Alloys,  
2. ed., New York, 1958, S. 449"

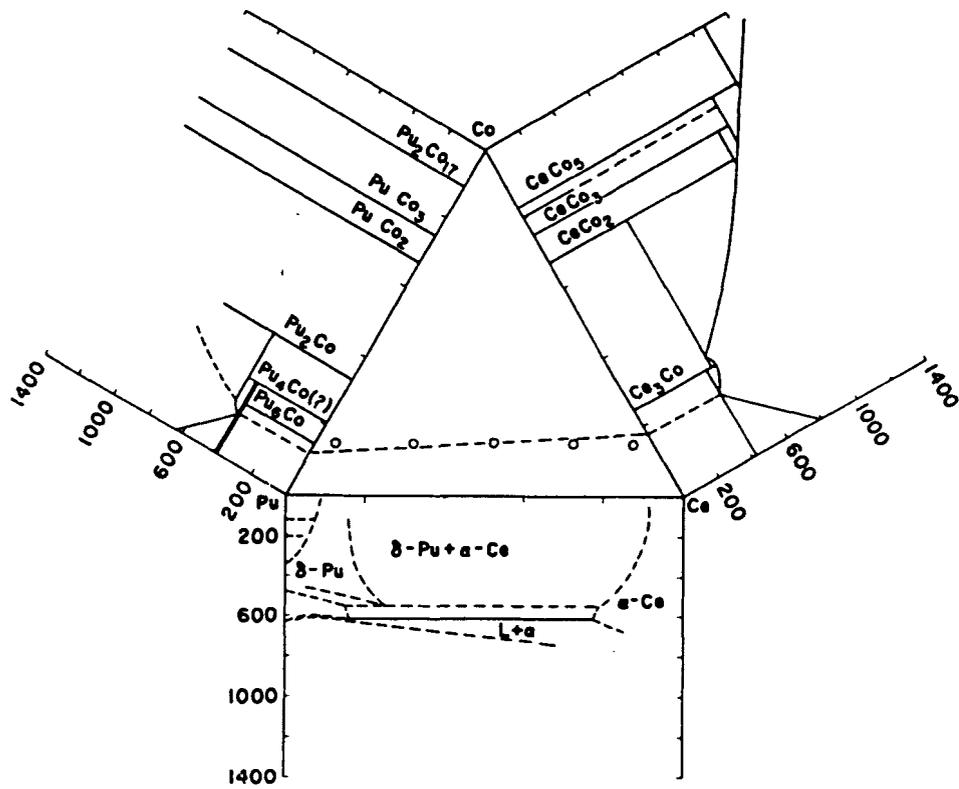


Fig.4: Pu-Ce-Co

Mit Genehmigung des Verlages United Nations, New York,  
entnommen aus "Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol.6,  
New York, 1958, S.684; Coffinberry, A.S., u.a."





Pu-Ce-Cu

Pu-Ce-Cu-Legierungen mit 10 - 30 a/o Cu schmelzen unterhalb von 500 °C, sofern der Pu-Anteil 50 a/o nicht übersteigt <sup>1)</sup>. Die drei Komponenten der Legierung können unter Vakuum in MgO-Tiegeln zwischen 1000 und 1200 °C zusammengeschmolzen werden <sup>1)</sup>. Cu bildet mit Ce ein niedrig-schmelzendes Eutektikum bei 28 a/o Cu und 415 °C <sup>12)1)</sup>. Da die eutektische Legierung zwischen Pu und Cu mit 6 a/o Cu erst bei 626 °C schmilzt <sup>17)</sup>, ist anzunehmen, daß man im Dreistoffsystem nur auf der Pu-armen Seite Legierungen findet, die niedrig schmelzen <sup>1)</sup>. Legierungen mit 55 a/o Pu - 30 a/o Ce - 15 a/o Cu und 65 a/o Pu - 22 a/o Ce - 13 a/o Cu schmelzen erst bei etwa 615 °C <sup>13)</sup>. Die rohe thermische Analyse einer Legierung mit 14 a/o Pu - 59 a/o Ce - 27 a/o Cu ergab bei 408 °C einen Haltepunkt <sup>8)</sup>. Man schloß aus dem physikalischen Verhalten der Legierung, daß sie bei dieser Temperatur mindestens zum Teil flüssig ist. Die Liquidustemperatur ist nicht ermittelt worden.

Als Behältermaterialien für die Schmelze wurden Tantal und Wolfram vorgeschlagen, da keine der Legierungskomponenten Verbindungen mit Tantal oder Wolfram bildet <sup>1)</sup>. Eine Pu-Ce-Cu-Schmelze hielt man ebenso wie die nickel- und kobalthaltigen Schmelzen 7 Tage lang in Molybdän-, Niob- und Tantalbehältern auf 760 °C, um die Korrosion zu beobachten. Niob war auch gegen diese Schmelze besonders korrosionsbeständig <sup>8)</sup>.

Pu-Ce-Fe

Verdünt man die eutektische Legierung Pu-Fe (90,5 a/o Pu, 9,5 a/o Fe, Schmelztemperatur 410 °C) durch Cer, so steigt die Schmelztemperatur mit dem Cer-Gehalt ziemlich schnell an <sup>2)</sup>. Der Boden der eutektischen Rinne, die vom Pu-Fe-Eutektikum zum Ce-Fe-Eutektikum bei 16,7 a/o Fe <sup>10)</sup> verlaufen soll, erreicht schon bald die Schmelztemperatur des Ce-Fe-Eutektikums mit 595 °C. Der vorteilhafte niedrige Schmelzpunkt der eutektischen Legierung Pu-Fe wirkt sich daher kaum aus <sup>2)</sup>.

### Pu-Ce-Ni

Pu-Ce-Ni-Legierungen mit etwa 10 - 25 a/o Ni und einem Pu-Gehalt zwischen 0 und 86 a/o schmelzen zwischen 475 und 550 °C<sup>2)</sup>. Sie kommen wie die Pu-Ce-Co-Legierungen als flüssiger Brennstoff in Frage, wobei man den Pu-Anteil nach reaktortechnischen Gesichtspunkten auswählen kann. Die nickelhaltige Schmelze hat den Vorteil, daß sie Behältermaterialien weniger angreift als die kobalthaltige Schmelze<sup>8)</sup>.

Die drei Komponenten können im Vakuum bei 1000 - 1200 °C in MgO-Tiegeln zusammengeschmolzen werden<sup>2)</sup>.

Im Diagramm Pu-Ni, das in diesem Bericht wiedergegeben ist, liegt das niedrigste Eutektikum bei 12,5 a/o Ni mit einer Schmelztemperatur von 465 °C<sup>16)</sup>, also ähnlich wie im System Pu-Co. Analog zum System Ce-Co gibt es im Randsystem Ce-Ni auf beiden Seiten der Verbindung Ce<sub>3</sub>Ni bei 65,5 a/o und 82 a/o Ce je ein Eutektikum bei 453 °C bzw. 470 °C<sup>12)</sup>.<sup>5)</sup> Man kann also erwarten, daß der hier interessierende Bereich des Dreistoffsystems Pu-Ce-Ni dem des Systems Pu-Ce-Co ähnlich ist. In Los Alamos untersuchte man vier Legierungen mit 80 a/o Pu durch thermische Analyse, Röntgen-Pulverdiagramm und metallographische Methoden<sup>14)</sup>. Man stellte fest, daß der Boden der eutektischen Rinne in der Liquidusfläche bei 80 a/o Pu und 15 a/o Ni mit einem Schmelzpunkt von 473 °C liegt. Unterhalb von 455 °C ist die Legierung vollständig fest. Die rohe thermische Analyse einer Legierung mit 14 a/o Pu und 25 a/o Ni und 61 a/o Cer, die in Harwell durchgeführt wurde<sup>8)9)</sup>, ergab Haltepunkte bei 450 und 470 °C. Aus dem physikalischen Verhalten der Legierung schloß man, daß sie bei dieser Temperatur mindestens partiell flüssig ist. Die Liquidustemperatur konnte nicht ermittelt werden.

Behälter aus Niob, Molybdän und Tantal werden durch eine Schmelze aus Pu-Ce-Ni wesentlich weniger angegriffen als durch die entsprechende Kobaltschmelze<sup>8)9)</sup>. Auch hier erwies sich Niob als besonders beständig.

Pu-Ce, Pu-Ce-Co, Pu-Ce-Cu, Pu-Ce-Fe, Pu-Ce-Ni

- 1) Coffinberry, A.S. 2983  
Plutonium-Cerium-Copper Alloys  
(U.S. Patent 2,886,504 (1959) 2 S.)
- 2) Coffinberry, A.S. 3307  
Plutonium-Cerium-Cobalt und Plutonium-Cerium-Nickel Alloys  
(U.S. Patent 2,901,345 (1958/59) 2 S.)
- 3) Coffinberry, A.S. 3489  
Plutonium-Cerium Alloy  
(U.S. Patent 2,867,530 (1959) 4 S.)
- 4) Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Cramer, E.M., Miner, W.N.,  
Ellinger, F.H., Elliott, R.O., Struebing, V.O. 3014  
The Physical Metallurgy of Plutonium and its Alloys  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
S.681-85 = A/Conf.15/P/1046)
- 5) Ellinger, F.H., Land, C.C., Cramer, E.M. 3685  
Plutonium-Cerium Phase Diagram & Discussion  
(Wilkinson, W.D.(Ed.): Extractive and Physical Metallurgy of  
Plutonium and its Alloys. - New York: Interscience Publ.  
(1960) S.149-67)
- 6) Morgan, A.N., Emery, C.A., Rendell, C.A. 2343  
The Preparation of Plutonium Alloys in the Reduction Process  
(La-2231 (1957) 6 S.)
- 7) Elliott, R.O., Larson, A.C. 2619  
Delta-Prime Plutonium  
(Conference on the Metal Plutonium, Chicago 1957, Paper 26  
(1958) 25 S.)
- 8) Poole, D.M., Nichols, J.L. 4318  
Properties of Some Plutonium Alloys of Potential Use as  
Liquid Metal Fast Reactor Fuels  
(AERE-R-3122 (1959) 20 S.)
- 9) Poole, D.M., Critchley, J.K., Davidson, J.A.C., French, P.M.,  
Hodkin, E.N., Notley, M.J.F. 3268  
Properties of Some Plutonium Fuels  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.8 (1960) 22 S.)  
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.627-649)
- 10) Critchley, J.K. 2938  
Low Melting Point Alloys of Cerium with Iron, Cobalt and  
Plutonium  
(AERE-M-488 (1959) 17 S.)
- 11) Anderson, J.W., McNeese, W.D., Leary, J.A. 4618  
Preparation and Fabrication of Plutonium Fuel Alloy for  
Los Alamos Molten Plutonium Reactor Experiment No. 1  
(LA-2439 (1960) 30 S.)
- 12) Hansen, M., Anderko, K. 4148  
Constitution of Binary Alloys. 2.ed.  
New York: McGraw-Hill 1958 XIX, 1305 S.

- 13) Glasstone, S. (ed.) 3990  
Quarterly Status Report on LAMPRE Program for Period Ending  
May 20, 1960  
(LAMS-2438 (1960) 64 S.)
- 14) Los Alamos Scientific Laboratory 4455  
Quarterly Status Report on LAMPRE Program for Period  
Ending November 20, 1960  
(LAMS-2487 (1960) 29 S.)
- 15) Chynoweth, W. 2986  
Plutonium Alloys  
(U.S. Patent 2,890,954 (1959) 2 S.)
- 16) Schonfeld, F.W., Cramer, E.M., Miner, W.N., Ellinger, F.H. 2762  
Plutonium Constitutional Diagrams  
(Progress in Nuclear Energy, 5, 2 (1959) S.579-99)
- 17) Rhinehammer, T.B., Etter, D.E., Jones, L.V. 3287  
The Plutonium-Copper Phase Diagram  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.27 (1960) 20 S.)  
(Plutonium 1960.- London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.289-300)
- 18) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., 4915  
Mulford, R.N.R., Tate, R.E.  
Plutonium  
(Hampel, C.A. (Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York:  
Reinhold (1961) S.336-92)

Pu-Cl

Datenzusammenstellung Pu-Cl

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte <sup>3</sup> g/cm <sup>3</sup>
PuCl <sub>3</sub>	UCl <sub>3</sub>	hexagonal	a=7,380±0,001 kX <sup>42)</sup> c=4,238±0,001 kX	2	C6 <sub>3</sub> /m (C <sup>2</sup> 6h)	5,70

Verbindung	Bildungswärme $\Delta H_{298}$ kcal/Mol	Freie Bildungsenergie $\Delta F_{298}$ kcal/Mol	Schmelzpunkt	Siedepunkt
PuCl <sub>3</sub>	-229,3 <sup>44)</sup>	-213,2 <sup>44)</sup>	1033±5 °K <sup>10b)</sup>	2040 °K <sup>10b)</sup>

Pu-C1

- 10b) (National Nuclear Energy Ser. IV, Vol. 14B (1949) Paper 6.40,  
S.861-886)
- 42) Zachariasen, W.H. 1598  
Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements.  
1. New Structure Types  
(Acta Crystallographica, 1 (1948) S.265-68)
- 44) Pascard, R. 5435  
Propriétés chimiques du plutonium  
(Génie atomique. T. 4, Vol. 1.- Saclay: Inst. nat. des  
sciences et techn. nucl. (1961) Kap. Al-IIa, 54 S.)

## Pu-Co

### Allgemeines

Das System Pu-Co hat bei 12 a/o Co mit 405 bzw. 408 °C das Eutektikum mit der niedrigsten Schmelztemperatur aller bisher untersuchten binären Systeme von Pu<sup>1)11)</sup>. Aus diesem Grunde wurde schon relativ früh die Möglichkeit erwogen, u.a. dieses Eutektikum als flüssigen Kernbrennstoff zu benutzen, insbesondere in einer mit Cer verdünnten Form<sup>2)</sup>. Derartige flüssige Brennstofflegierungen werden u.a. in Los Alamos untersucht (LAMPRE), einige Untersuchungen sind auch in Harwell gemacht worden<sup>3)4)5)</sup>. Es ist dabei ein besonderes Problem, metallische Behälter und Materialien zu finden, die nicht von der Schmelze angegriffen werden.

### Herstellung

Die Herstellung der Legierungen ist nicht im einzelnen beschrieben worden. Wegen der großen Unterschiede in den Schmelzpunkten von Pu und Co dürfte es zweckmäßig sein, die Legierungen nicht über metallisches Pu, sondern direkt im Reduktionsprozeß herzustellen. Dabei kann das Co gleich dem PuF<sub>4</sub>-Ca-J-Gemisch zugegeben werden<sup>6)</sup>.

### Phasendiagramm

Zum System Pu-Co liegen zwei Gesamtdiagramme vor (Schonfeld<sup>17)</sup> Fig. 1 sowie Poole u.a.<sup>7)</sup> Fig. 2). Elliott und Larson<sup>8)</sup> veröffentlichten ein Teildia-gramm der Pu-reichen Seite (Fig.3).

Co ist nur wenig in  $\delta$ -Pu und  $\epsilon$ -Pu löslich. Die Aufteilung der Phasenfelder in diesem Bereich ist in Fig. 3 wiedergegeben<sup>8)</sup>. Sonst gibt es keine Randlöslichkeiten. Pu geht mit Co sechs verschiedene Verbindungen ein, von denen nur eine, PuCo<sub>2</sub>, kongruent schmilzt<sup>7)</sup>. Neben dem oben erwähnten Eutektikum bei 12 a/o Co zwischen  $\delta$ -Pu und Pu<sub>3</sub>Co gibt es auf der Co-reichen Seite ein zweites Eutektikum zwischen PuCo<sub>3</sub> und Pu<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> bei etwa 1200 °C<sup>7)</sup>.

Auf der Pu-reichen Seite (Fig. 3) schiebt sich zwischen 405 und 415 °C, vom eutektischen Punkt ausgehend, das teilweise flüssige Zweiphasenfeld  $\delta + L$  unter die nur aus festen Phasen bestehenden Felder  $\epsilon$  und  $\delta + \epsilon$  (ähnlich wie im System Fe-Pu). Die Verbindung Pu<sub>6</sub>Co zerfällt zwischen 392 und 402 °C<sup>7)</sup> (siehe auch Fig. 1 und 2) nach einer peritektoiden Reaktion in  $\delta$ -Pu und Pu<sub>3</sub>Co.

Die Verbindungen  $\text{Pu}_6\text{Co}$ ,  $\text{Pu}_3\text{Co}$  und  $\text{Pu}_2\text{Co}$  kommen auch neben der stöchiometrischen Zusammensetzung vor (siehe Fig. 2). Der Existenzbereich des  $\text{Pu}_2\text{Co}$  ist bei etwa  $400^\circ\text{C}$  merklich nach der Pu-reichen Seite erweitert, wurde aber noch nicht näher bestimmt. Die Strukturen und Gitterkonstanten enthält die nachstehende Datenzusammenstellung.

### Eigenschaften

Die eutektische Pu-Co-Legierung mit 12 a/o Co ist, verglichen mit den entsprechenden Pu-Fe- und Pu-Ni-Legierungen, bei ca.  $600 - 700^\circ\text{C}$  gegenüber Ta als Behältermaterial außerordentlich korrosiv <sup>10)</sup>. Dies wird auch von anderen Autoren bestätigt <sup>3)</sup>.

Die magnetische Suszeptibilität von Pu-Co-Verbindungen bei  $20^\circ\text{C}$  sowie ihre Temperaturabhängigkeit bis ca.  $600^\circ\text{C}$  wurde untersucht <sup>12)</sup>.

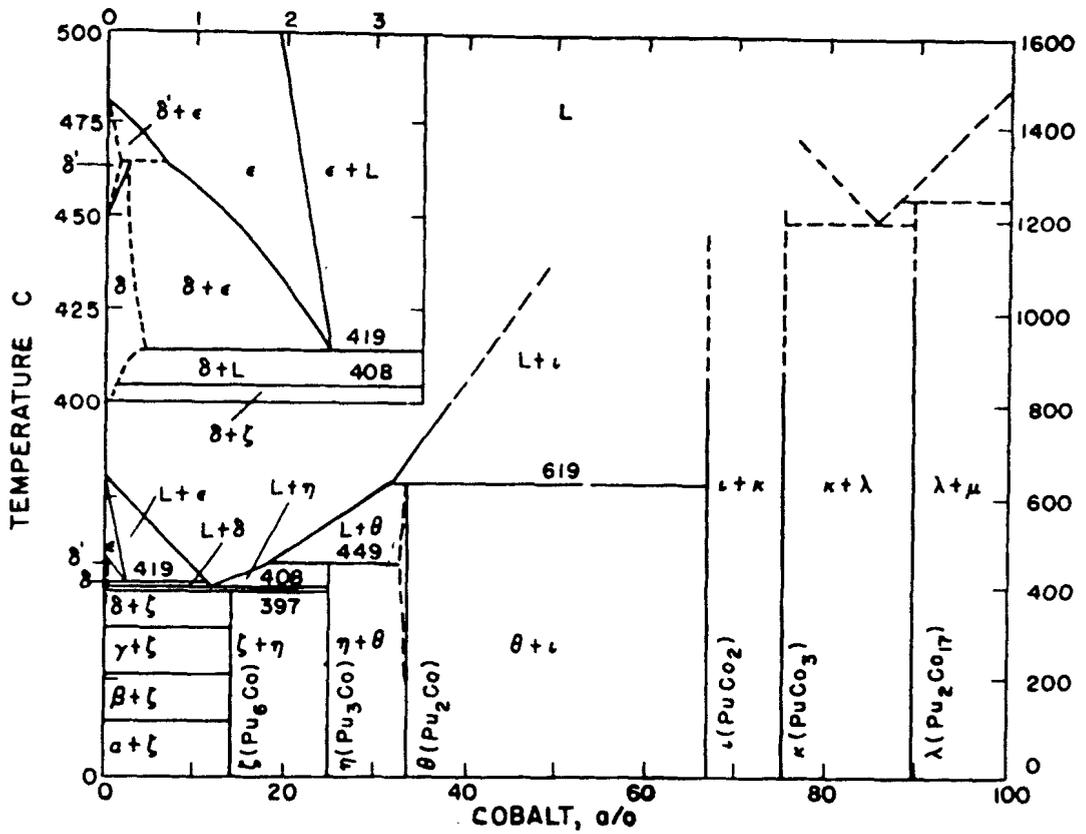


Fig.1: Pu-Co

Mit Genehmigung der University of Chicago Press, Chicago,  
 entnommen aus "Schonfeld, F. W.: Plutonium Phase Diagrams  
 at Los Alamos. in: The Metal Plutonium, Chicago, 1961, S. 242"

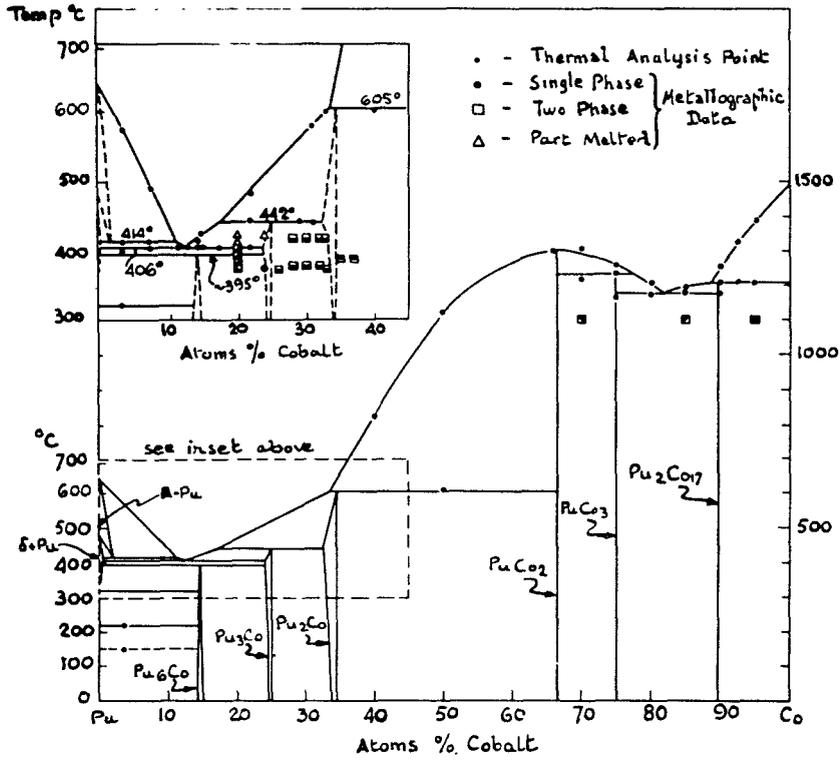


Fig.2: Pu-Co

Mit Genehmigung der Cleaver-Hume Press Ltd., London,  
 entnommen aus "Poole, D.M., u.a.: Phase Diagrams of Some  
 Plutonium Alloy Systems. in: Plutonium 1960,  
 (Ed.: Grison, Lord, Fowler), London, 1961, S.274"

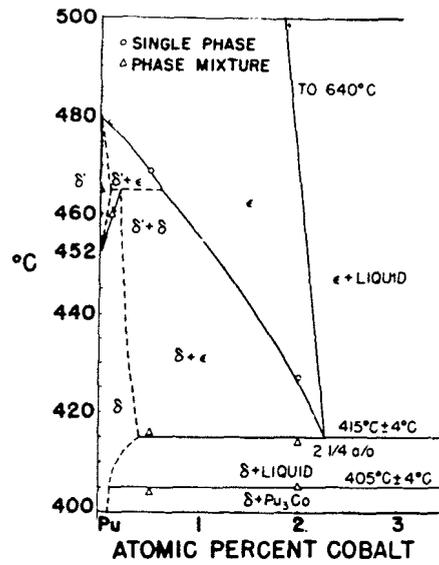


Fig. 3: Pu-Co  
(Pu-reiche Seite)

Mit Genehmigung der University of Chicago Press, Chicago,  
und der Verfasser entnommen aus "Elliott, R.O., Larson, A.C.:  
Delta-Prime Plutonium. in: The Metal Plutonium, Chicago, 1961, S. 273"

Datenzusammenstellung Pu-Co

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte <sup>3)</sup> g/cm <sup>3</sup>
Pu <sub>6</sub> Co	U <sub>6</sub> Mn	t. r. z.	a=10,45 <sup>+0,01</sup> c=5,32 <sup>+0,01</sup> 13)	4	I4/mcm	17,06 <sup>13)</sup>
			a=10,46 <sup>+0,02</sup> c=5,33 <sup>+0,01</sup> 9)			17,00 <sup>9)</sup>
Pu <sub>3</sub> Co		orthorhomb.	a=3,470 b=10,939 c=9,196 } 16)	4	Cm cm wahrscheinlich	14,76 <sup>16)</sup>
			c=9,169 15)			
Pu <sub>2</sub> Co	Fe <sub>2</sub> P	hexagonal	Pu-reich a=3,501 <sup>+0,003</sup> b=11,03 <sup>+0,03</sup> c=9,23 <sup>+0,015</sup> } 7)	3	P321	14,0 <sup>9)</sup>
			Co-reich a=3,477 <sup>+0,003</sup> b=10,99 <sup>+0,03</sup> c=9,20 <sup>+0,015</sup> } 7)			
PuCo <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	k. f. z.	Pu-reich a=7,902 <sup>+0,004</sup> c=3,549 <sup>+0,002</sup> } 9)	8	Fd3m	13,35 <sup>13)</sup>
			Co-reich a=7,762 <sup>+0,003</sup> c=3,649 <sup>+0,002</sup> } 7)			
PuCo <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	hexagonal oder rhomb.	Pu-reich a=7,803 <sup>+0,008</sup> c=3,606 <sup>+0,005</sup> } 7)	2	P6 <sub>3</sub> /mmc	10,10
			Co-reich a=7,732 <sup>+0,008</sup> c=3,654 <sup>+0,005</sup> } 7)			
Pu <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	hexagonal	Pu-reich a=7,083 <sup>+0,01</sup> Co-reich a=7,066 <sup>+0,01</sup> } 13)	8	Fd3m	13,35 <sup>13)</sup>
			a=7,075 <sup>+0,005</sup> 14)			
PuCo <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	hexagonal oder rhomb.	Pu-reich a=7,081 <sup>+0,001</sup> 9)	2	P6 <sub>3</sub> /mmc	10,10
			a=7,095 <sup>+0,005</sup> 7)			
Pu <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	hexagonal	a=5,003 <sup>+0,007</sup> c=24,42 <sup>+0,06</sup> } 7)	2	P6 <sub>3</sub> /mmc	10,10
			a=8,635 <sup>+0,010</sup> α=33° 40' ± 4' } 7)			
Pu <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	hexagonal	a=8,325 <sup>+0,002</sup> c=8,104 <sup>+0,003</sup> 16)	2	P6 <sub>3</sub> /mmc	10,10

Verbindung	Mikrohärte kg/mm <sup>2</sup> DPH-Number	Paramagnetische Suszeptibilität bei 20 °C	
		$\chi_g \times 10^6$	emE g <sup>-1</sup>

Pu <sub>6</sub> Co	165	2,3	
Pu <sub>3</sub> Co	170	2,5	
Pu <sub>2</sub> Co	245	2,4	
PuCo <sub>2</sub>	625	10,5	12)
PuCo <sub>3</sub>	420		
Pu <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	620		11)

Pu-Co

- 1) Chynoweth, W. 2986  
Plutonium Alloys  
(U.S. Patent 2,890,954 (1959) 2 S.)
- 2) Coffinberry, A.S. 3307  
Plutonium, Cerium-Cobalt and Plutonium-Cerium-Nickel Alloys  
(U.S. Patent 2,901,345 (1958/59) 2 S.)  
(B.F. 1,233,199 (1958/60) 4 S.)  
(It. Patent 612,546 (1958/60))
- 3) Poole, D.M., Critchley, J.K., Davidson, J.A.C., French, P.M., 3268  
Hodkin, E.N., Notley, M.J.F.  
Properties of Some Plutonium Fuels  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.8 (1960) 22 S.)
- 4) Critchley, J.K. 2938  
Low Melting Point Alloys of Cerium with Iron, Cobalt and  
Plutonium  
(AERE-M-488 (1959) 17 S.)
- 5) Poole, D.M., Nichols, J.L. 4318  
Properties of Some Plutonium Alloys of Potential Use as  
Liquid Metal Fast Reactor Fuels  
(AERE-R-3122 (1959) 20 S.)
- 6) Morgan, A.N., Emery, C.A., Rendell, C.A. 2343  
The Preparation of Plutonium Alloys in the Reduction Process  
(LA-2231 (1957) 6 S.)
- 7) Poole, D.M., Bale, M.G., Mardon, P.G., Marples, J.A.C., 3266  
Nichols, J.L.  
Phase Diagrams of Some Plutonium Alloy Systems  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.6 (1960) 17 S.)
- 8) Elliott, R.O., Larson, A.C. 2619  
Delta-Prime Plutonium  
(Conference on the Metal Plutonium, Chicago 1957, Paper 26  
(1958) 25 S.)
- 9) Coffinberry, A.S., Waldron, M.B. 5  
A Review of the Physical Metallurgy of Plutonium  
(Progress in Nuclear Energy, Ser. V, Vol. 1 (1956) S.354-410)
- 10) Bidwell, R.M. 3015  
Molten Plutonium Fuel Development (Metallurgy)  
(Proceedings of the 1957 Fast Reactor Information Meeting,  
Held at Chicago, Ill., November 20-21, 1957 (1959) S.172-78)
- 11) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., 4915  
Mulford, R.N.R., Tate, R.E.  
Plutonium  
(Hampel, C.A. (Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York:  
Reinhold (1961) S.336-92)

- 12) Konobeevsky, S.T., Zaimovsky, A.S., Levitsky, B.M., 1732  
Sokursky, Y.N., Chebotarev, N.T., Bobkov, Y.V., Egorov, P.P.,  
Nikolaev, G.N., Ivanov, A.A.  
Some Physical Properties of Uranium, Plutonium and their Alloys  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
S.194 = A/Conf.15/P/2230)
- 13) Bochvar, A.A., Konobeevskii, S.T., Kutaitsev, V.I., 1670  
Men'shikova, T.S., Chebotarev, N.T.  
Interaction of Plutonium and Other Metals in Connection  
with their Arrangement in Mendeleev's Periodic Table  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
S.184-93 = A/Conf.15/P/2197)
- 14) Runnalls, O.J.C. 1570  
The Crystal Structures of Some Intermetallic Compounds of  
Plutonium  
(Canadian Journal of Chemistry, 34 (1956) S.133-45)  
(AECL-267 (1956) 13 S.)
- 15) Schonfeld, F.W., Cramer, E.M., Miner, W.N., Ellinger, F.H. 2762  
Plutonium Constitutional Diagrams  
(Progress in Nuclear Energy, 5, 2 (1959) S.579-99)
- 16) Ellinger, F.H. 3669  
Review of the Intermetallic Compounds of Plutonium  
(AECU-4629 (1959) 49 S.)
- 17) Schonfeld, F.W.  
Plutonium Phase Diagrams Studied at Los Alamos  
(Coffinberry, A.S., Miner, W.N. (Ed.): The Metal Plutonium.-  
Chicago: The University of Chicago Press (1961) S.240-254)

Pu-Cr

Das Diagramm wurde mehrmals veröffentlicht <sup>1)2)</sup>. Das System ist vom einfachen eutektischen Typ. Das Eutektikum liegt bei etwa 2,2 a/o Cr und 615 °C <sup>1)</sup>.

Vom gleichen Typ sind die Diagramme von Pu mit den verwandten Übergangsmetallen Mo und W sowie V, Nb und Ta <sup>2)</sup>. Dabei zeigt die Lage der Eutektika einen Zusammenhang mit den Ordnungszahlen dieser Elemente.

Weitere Angaben über das System Pu-Cr sind offenbar nicht veröffentlicht worden.

- 1) Bochvar, A.A., Konobeevskii, S.T., Kutaitsev, V.I., 1670  
Men'shikova, T.S., Chebotarev, N.T.  
Interaction of Plutonium and Other Metals in Connection  
with their Arrangement in Mendeleev's Periodic Table  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
S.184-93 = A/Conf.15/P/2197)
- 2) Schonfeld, F.W., Cramer, E.M., Miner, W.N., Ellinger, F.H. 2762  
Plutonium Constitutional Diagrams  
(Progress in Nuclear Energy, 5, 2 (1959) S.579-99)

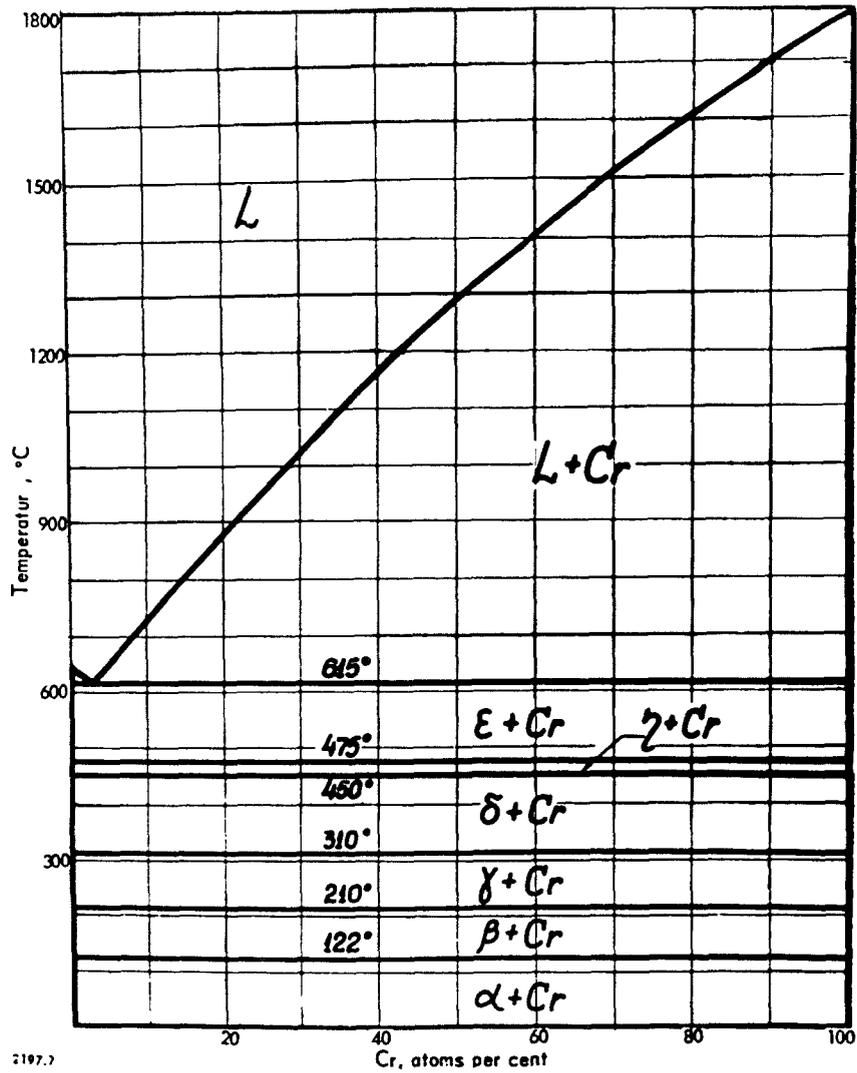


Fig.1: Pu-Cr

Mit Genehmigung des Verlages United Nations, New York, entnommen aus "Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol.6, New York, 1958, S.190; Bochvar, A.A., u.a."

Pu-Cs

Es liegen keine Angaben über dieses System vor. Vermutlich sind hier, wie auch bei den anderen Alkalimetallen Li, Na, K <sup>1)2)</sup>, die Komponenten weder in festem noch in flüssigem Zustand mischbar. Diese Metalle reduzieren die meisten Pu-Verbindungen <sup>3)</sup>.

- 1) Schonfeld, F.W., Cramer, E.M., Miner, W.N., Ellinger, F.H. 2762  
Plutonium Constitutional Diagrams  
(Progress in Nuclear Energy, 5,2 (1959) S.579-99)
- 2) Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., Kelman, L.R., 4299  
Tipton, C.R.  
Plutonium and its Alloys  
(Reactor Handbook. 2.ed., Vol. 1: Materials. - New York:  
Interscience Publ. (1960) S.286)
- 3) Bochvar, A.A., Konobeevski, S.T., Kutaitsev, V.I., 1670  
Men'shikova, T.S., Chebotarev, N.T.  
Interaction of Plutonium and Other Metals in Connection  
with their Arrangement in Mendeleev's Periodic Table  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
S.184-93 = A/Conf.15/P/2197)

## Pu-Cu

### Allgemeines

Im Zuge der Diskussion des Legierungsverhaltens von Pu veröffentlichten Bochvar u.a. 1958 als Beispiel für Cu und "ähnliche Metalle" ein Phasendiagramm Pu-Cu <sup>1)</sup> ohne Angaben über weitere Einzelheiten. Bei der systematischen Suche nach niedrigschmelzenden Pu-Legierungen für flüssige Kernbrennstoffe hat das System Pu-Cu als Randsystem der Dreistofflegierung Pu-Ce-Cu Bedeutung erlangt <sup>2)</sup>. Es ist deshalb unabhängig von <sup>1)</sup> nochmals in den USA aufgestellt und beschrieben worden <sup>3)</sup>. Es gibt Unterschiede zwischen beiden Diagrammen (siehe Fig. 1 und 2).

Als weitere Anwendungsmöglichkeit ist vorgeschlagen worden, Brennelemente aus Pu-Cu-Legierungen anstelle von Dispersionsbrennelementen auf der Basis Al-PuAl<sub>4</sub> zu verwenden, wenn man höhere Betriebstemperaturen erreichen will <sup>4)</sup>. Die folgenden Bemerkungen basieren hauptsächlich auf der Arbeit <sup>3)</sup>.

### Herstellung

Für die Untersuchung des Zweistoffsystems erfolgte die Herstellung der Legierungen durch Aufschmelzen entsprechender Mengen von metallischem Pu und Cu in Ta-Kapseln <sup>3)</sup>. Nachdem die Oberfläche des Pu-Metalls vorher mechanisch unter He-Atmosphäre gesäubert worden war, wurden die Ta-Kapseln unter Argonatmosphäre zugeschweißt. Die Metalle wurden induktiv bis 1200 °C aufgeheizt und dann noch zur besseren Durchmischung geschüttelt. Es sind auch Cu-Pu-Legierungen nach der Reduktionsmethode hergestellt worden <sup>5)</sup>. Über die technische Herstellung dieser Legierungen liegen keine Angaben vor.

### Phasendiagramm

Das zur Untersuchung <sup>3)</sup> benutzte Material bestand aus Cu von 99,999 % Reinheit und Pu-Metall mit etwas weniger als 600 ppm Verunreinigungen (250 ppm Si, 200 ppm Fe, 50 ppm Ni, 40 ppm Mn, 15 ppm Al und <20 ppm Cr).

Das Zustandsdiagramm ist im Hinblick darauf, daß bei Pu-Legierungen sehr oft Schwierigkeiten bei der Metallographie und der Herstellung von gut auswertbaren Pulverdiagrammen auftreten, zunächst allein mit Hilfe der Differentialthermoanalyse aufgestellt worden. Dazu wurde ein automatisch regi-

strierendes Gerät mit Programmheizung entwickelt.

Die Randlöslichkeiten in diesem System sind gering. Das  $\xi$ -Pu löst nach <sup>3)</sup> maximal etwa 3 a/o Cu bei 626 °C. Die nach <sup>1)</sup> vorhandene geringe Löslichkeit von Pu in Cu bei etwa 880 °C ist offenbar von <sup>3)</sup> nicht untersucht worden.

Die Phasenumwandlungen des Pu werden durch Cu beeinflusst. Die Temperatur der  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung wird bei geringen Cu-Gehalten um etwa 10 Grad erhöht und die der  $\delta$ - $\delta'$  und  $\delta'$ - $\xi$ -Umwandlung merklich bzw. um etwa 20 Grad gesenkt. Außerdem werden fast 10 Grad unterhalb der  $\alpha$ - $\beta$  und mehr als 30 Grad oberhalb der  $\gamma$ - $\delta$ -Umwandlung weitere thermische Effekte gefunden, die sich auf Grund der thermischen Analyse allein nicht deuten lassen. Die wichtigsten Punkte und Reaktionsisothermen des Diagramms liegen folgendermaßen:

a/o Cu	Temp. °C	Art der Reaktion
6,0	626	Eutektikum Pu + PuCu <sub>2</sub>
66,7	865	Kongruenter Schmelzpunkt von PuCu <sub>2</sub>
70,5	849	Eutektikum PuCu <sub>2</sub> + PuCu <sub>4</sub>
75	906	Peritektikum
80,0	906	Inkongruenter Schmelzpunkt von PuCu <sub>4</sub>
81,0	954	Kongruenter Schmelzpunkt von Pu <sub>4</sub> Cu <sub>17</sub>
84,6	926	Inkongruenter Schmelzpunkt von Pu <sub>2</sub> Cu <sub>11</sub>
85,5	926	Peritektikum
91,0	881	Eutektikum Pu <sub>2</sub> Cu <sub>11</sub> + Cu.

Für die Temperaturen wird eine Genauigkeit von  $\pm 3$  Grad angegeben.

Von den im Diagramm Fig. 1 angegebenen Verbindungen PuCu<sub>2</sub>, PuCu<sub>4</sub> und PuCu<sub>6</sub> werden nur PuCu<sub>2</sub> und PuCu<sub>4</sub> direkt von <sup>3)</sup> bestätigt (siehe Fig. 2). Die nach <sup>1)</sup> kongruent schmelzende Verbindung PuCu<sub>6</sub> hat nach <sup>3)</sup> die Zusammensetzung Pu<sub>2</sub>Cu<sub>11</sub> und schmilzt inkongruent. Dicht neben dem nach beiden Arbeiten <sup>1)</sup> und <sup>3)</sup> inkongruent schmelzenden PuCu<sub>4</sub> erscheint nach <sup>3)</sup> eine kongruent schmelzende Cu-reichere Verbindung etwa der Zusammensetzung Pu<sub>4</sub>Cu<sub>17</sub>. Zu einem kritischen Vergleich beider Diagramme gehören weitere Untersuchungen (möglichst mit anderen Methoden als nur der Differentialthermoanalyse) und genauere Angaben über die experimentellen Methoden von <sup>1)</sup>. Die von Los Alamos <sup>6)</sup> vermuteten Verbindungen PuCu, PuCu<sub>3</sub> und PuCu<sub>7</sub> werden weder von <sup>1)</sup> noch von <sup>3)</sup> bestätigt.

Eigenschaften

PuCu<sub>2</sub> kommt nur in stöchiometrischer Zusammensetzung vor. Die Härte der intermetallischen Verbindungen liegt wesentlich über derjenigen von Cu <sup>3)</sup>:

	Vickershärte kg/mm <sup>2</sup>
Cu	89 - 98 Vickers
Pu <sub>4</sub> Cu <sub>17</sub>	425 - 454
PuCu <sub>4</sub>	373 - 413
PuCu <sub>2</sub>	317 - 319 <sup>3)</sup>

Aus dem Mound Laboratory wurden folgende Werte veröffentlicht: <sup>8)</sup>

Atom % Cu	Identifizierte Phase	Vickers-Härte VHN
81,8 langsam abgekühlt	Pu <sub>4</sub> Cu <sub>17</sub>	322 - 413
	Pu <sub>2</sub> Cu <sub>11</sub>	193 - 309
83,3 langsam abgekühlt	Pu <sub>4</sub> Cu <sub>17</sub>	390 - 464
	Pu <sub>2</sub> Cu <sub>11</sub>	240 - 320
83,3 geglüht	Pu <sub>4</sub> Cu <sub>17</sub>	345 - 429
	Pu <sub>2</sub> Cu <sub>11</sub>	177 - 322
84,6 langsam abgekühlt	Pu <sub>4</sub> Cu <sub>17</sub>	317 - 454
	Pu <sub>2</sub> Cu <sub>11</sub>	193 - 254
84,6 geglüht	Pu <sub>4</sub> Cu <sub>17</sub>	376 - 397
	Pu <sub>2</sub> Cu <sub>11</sub>	123 - 157
88,0 langsam abgekühlt	Pu <sub>2</sub> Cu <sub>11</sub>	105 - 283
	Cu	112
88,0 geglüht	Pu <sub>2</sub> Cu <sub>11</sub>	227 - 327
	Cu	114 - 117 <sup>8)</sup>

Hampel <sup>7)</sup> gibt folgenden Wert an für PuCu<sub>2</sub>:

250 Mikrohärte  
DPH-Number <sup>7)</sup>

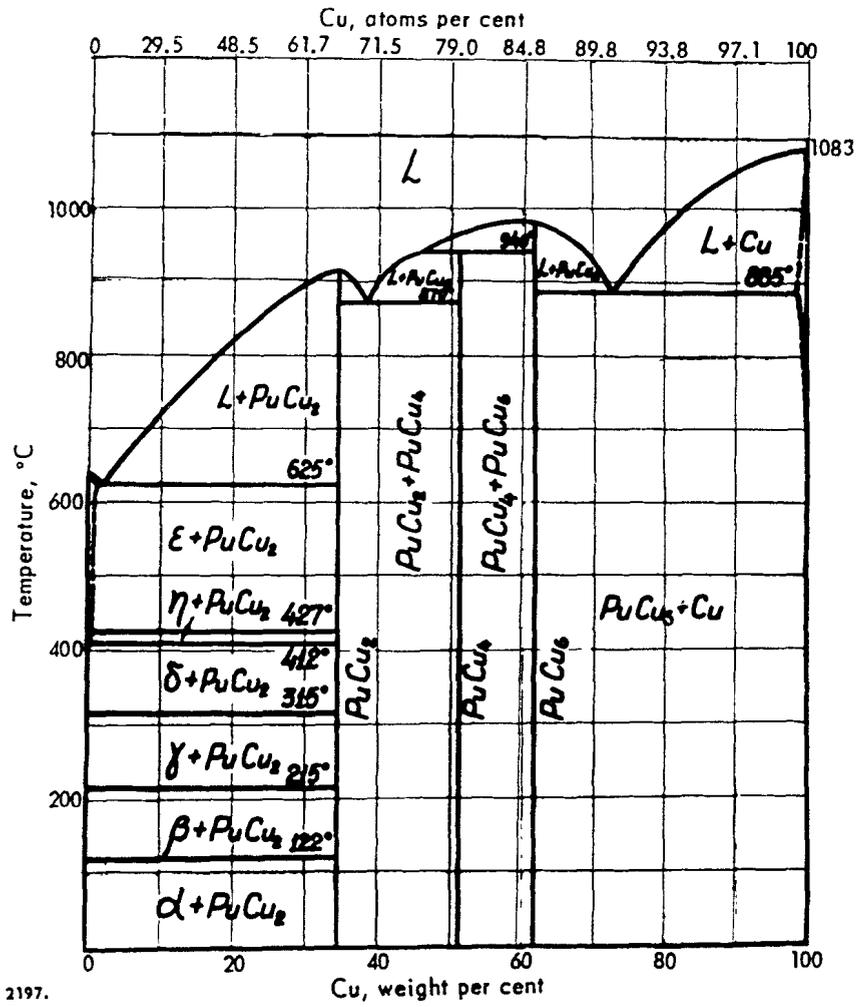


Fig. 1: Pu-Cu

Mit Genehmigung des Verlages United Nations, New York,  
 entnommen aus "Proceedings of the Second United Nations International  
 Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. 6,  
 New York, 1958, S. 185: Bochvar, A.A., u. a."

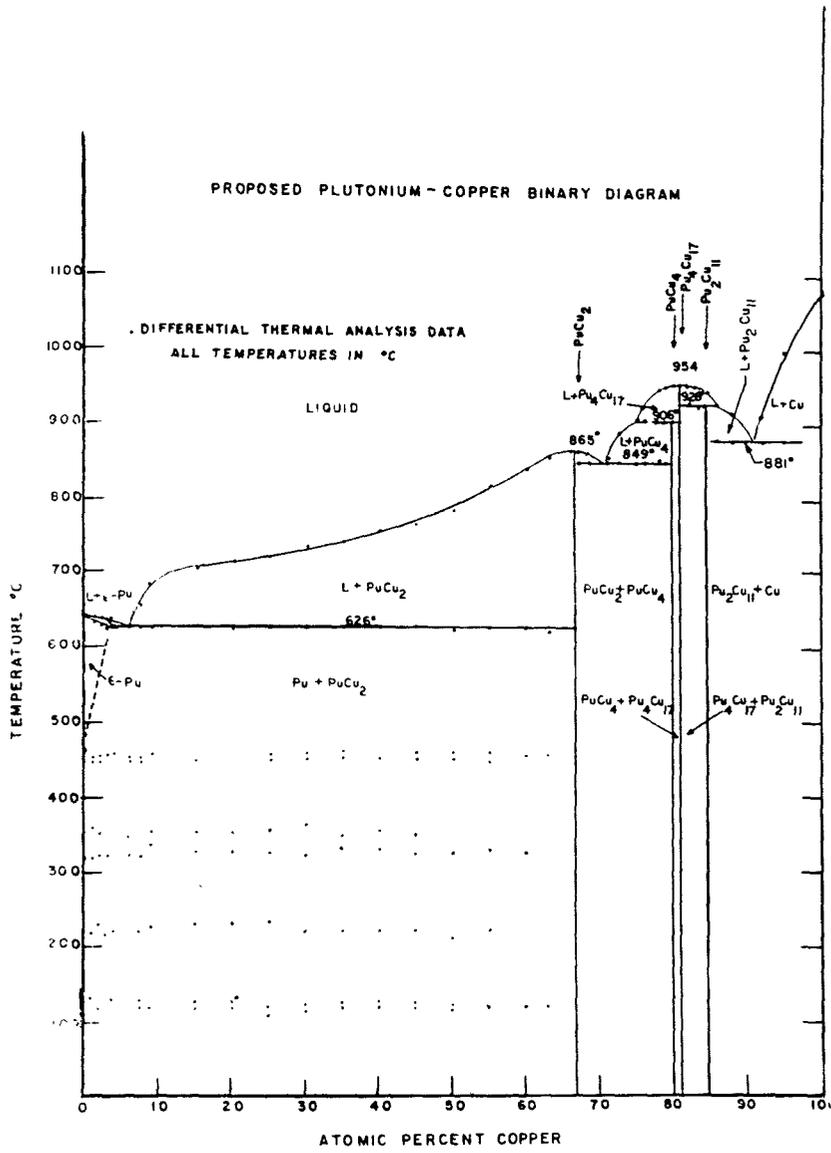


Fig.2: Pu-Cu

Mit Genehmigung der Cleaver-Hume Press Ltd., London,  
entnommen aus "Rhinehammer, T.B., u.a.: The Plutonium-  
Copper Phase Diagram. in: Plutonium 1960,  
(Ed.: Grison, Lord, Fowler), London, 1961, S. 295"

Pu-Cu

- 1) Bochvar, A.A., Konobeevskii, S.T., Kutaitsev, V.I.,  
Men'shikova, T.S., Chebotarev, N.T.  
Interaction of Plutonium and Other Metals in Connection  
with their Arrangement in Mendeleev's Periodic Table  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
S.184-93 = A/Conf.15/P/2197) 1670
- 2) Coffinberry, A.S. 2983  
Plutonium-Cerium-Copper Alloys  
(U.S. Patent 2,886,504 (1959) 2 S.)
- 3) Rhinehammer, T.B., Etter, D.E., Jones, L.V. 3287  
The Plutonium-Copper Phase Diagram  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.27 (1960) 20 S.)  
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.289-300)
- 4) Tate, R.E. 2337  
Plutonium Fuel Elements  
(Paper read at the First International Symposium on Nuclear  
Fuel Elements, Columbia University, January 1959 (1959) 70 Bl.)  
(Ref. in Nuclear Engineering, 4 (1959) S.131-32)  
(Hausner, H.H., Schumar, J.F.: Nuclear Fuel Elements. -  
New York: Reinhold (1959) S.110-43) 3322
- 5) Morgan, A.N., Emery, C.A., Rendell, C.A. 2343  
The Preparation of Plutonium Alloys in the Reduction Process  
(LA-2231 (1957) 6 S.)
- 6) Coffinberry, A.S., Waldron, M.B. 5  
A Review of the Physical Metallurgy of Plutonium  
(Progress in Nuclear Energy, Ser.V, Vol.1 (1956) S.354-410)
- 7) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T.,  
Mulford, R.N.R., Tate, R.E. 4915  
Plutonium  
(Hempel, C.A. (Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York:  
Reinhold (1961) S.336-92)
- 8) Mound Laboratory Progress Report for November 1960 5189  
(MLM-1107 (1960) 14 S.)

Pu-F

Die Fluoride spielen eine zentrale Rolle bei der Herstellung von metallischem Pu und werden auch als Kernbrennstoff in Betracht gezogen.

Metallisches Pu wurde schon im Anfang der Pu-Chemie durch die Ca-Reduktion von  $\text{PuF}_4$  dargestellt <sup>1)</sup>. Neuerdings ist hochreines Pu-Metall (analysierte Verunreinigungen 65 ppm) durch Hochtemperaturelektrolyse von  $\text{PuF}_4$  bei 400 - 470 °C hergestellt worden <sup>2)</sup>.

Im Anschluß an das "molten salt reactor experiment" <sup>3)</sup>, bei dem als Brennstoff eine Lösung von  $\text{UF}_4$  in  $\text{NaF} - \text{ZrF}_4$  diente, ist die Möglichkeit untersucht worden, ähnliche Brennstoffe mit  $\text{PuF}_3$  herzustellen, da diese Verbindung auch bei höheren Temperaturen stabil ist. Als Lösungsmittel wurden Salzschnmelzen aus  $\text{LiF}$  bzw.  $\text{NaF}$  und  $\text{BeF}_2$  benutzt <sup>4)5)6)</sup>. Die Phasendiagramme dieser Systeme sind u.a. in dem Übersichtsbericht <sup>7)</sup> angegeben, der sich vorwiegend mit Fluoridsystemen beschäftigt, die U und Th enthalten. Die quasibinären Systeme  $\text{NaF} - \text{BeF}_2$  und  $\text{LiF} - \text{BeF}_2$  haben bei etwa 50 M/o niedrigschmelzende Eutektika (etwa 350 °C). Die Löslichkeit des  $\text{PuF}_3$  in diesen Systemen ist relativ gering, soll jedoch für den Betrieb eines solchen Reaktors mit Pu 239 als Spaltstoff ausreichend sein. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von  $\text{PuF}_3$  im System  $\text{LiF} - \text{BeF}_2$  wurde bestimmt; das System  $\text{LiF} - \text{BeF}_2$  löst z.B. im Bereich von 51,7 bis 71,3 M/o  $\text{LiF}$  bei 660 °C zwischen 0,7 und 1,4 M/o  $\text{PuF}_3$  <sup>5)6)</sup>. Bei den binären Systemen  $\text{LiF} - \text{PuF}_3$  und  $\text{NaF} - \text{PuF}_3$  liegt die Temperatur des eutektischen Punktes recht hoch, nämlich bei 743 bzw. 727 °C <sup>4)6)</sup>.

Fluor bildet mit Pu die Verbindungen  $\text{PuF}_3$ ,  $\text{PuF}_4$  und  $\text{PuF}_6$ . Die Verbindung  $\text{PuF}_5$  konnte nicht nachgewiesen werden.  $\text{PuF}_6$  ist die flüchtigste aller Pu-Verbindungen. Sie schmilzt schon bei 50,75 °C und hat dabei einen Dampfdruck von 511 Torr. Der Siedepunkt liegt bei 62,3 °C <sup>8)</sup>. Die Eigenschaften sind ähnlich wie die des  $\text{UF}_6$ , das jedoch bei Normaldruck keine flüssige Phase hat.

Die Möglichkeit, bei der Aufbereitung von Brennelementen U und Pu als Hexafluoride über die Gasphase abzutrennen, ist mehrfach untersucht worden <sup>9-14)</sup>.

Datenzusammenstellung Pu-F

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte g/cm <sup>3</sup>
PuF <sub>3</sub>	LaF <sub>3</sub>	hexagonal	a=4,087±0,001 c=7,240±0,001 <sup>15)</sup>	2 <sup>15)</sup>	-	9,32 <sup>15)</sup>
PuF <sub>4</sub>	ZrF <sub>4</sub>	monoklin	a=12,59±0,06 b=10,55±0,05 <sup>15)</sup> c=8,26±0,05 β=126°10'±40'	12 <sup>15)</sup>	C2/c <sup>15)</sup>	7,0±0,2 <sup>16)</sup>
PuF <sub>6</sub>						

Verbindung	Bildungswärme ΔH <sub>298</sub> kcal/Mol	Freie Bildungsenergie ΔF <sub>298</sub> kcal/Mol	Schmelzpunkt °C	Schmelzwärme kcal/Mol	Siedepunkt
PuF <sub>3</sub>	-374,6 <sup>18)</sup> -375±1 <sup>16)</sup>	-357,2 <sup>18)</sup>	1425±3 <sup>16)</sup>	13 <sup>16)</sup>	2460 °K <sup>17)</sup>
PuF <sub>4</sub>	-424 <sup>18)</sup>	-402,5 <sup>18)</sup>	1037 <sup>8)</sup>		
PuF <sub>6</sub>			50,75 <sup>8)</sup>	4,71 <sup>8)</sup>	62,3 °C <sup>8)</sup>

Diese Daten sind den Zusammenfassungen<sup>8) 15) 16) 18)</sup> entnommen, wo Hinweise auf die Originalliteratur zu finden sind.

Pu-F

- 1) Maraman, W.J., Baker, R.D. 3298  
Calcium Reduction of Plutonium Halides to Metal  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.38 (1960) 23 S.)
- 2) Blumenthal, B., Brodsky, M.B. 3263  
The Preparation of High Purity Plutonium  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.3 (1960) 20 S.)
- 3) Briant, R.C., Weinberg, A.M. 4319  
Molten Fluorides as Power Reactor Fuels  
(Nuclear Science and Engineering, 2 (1957) S.797-803)
- 4) The System LiF-PuF<sub>3</sub> 2874  
(ORNL-2684: Molten-Salt Reactor Project Quarterly Progress  
Report for Period Ending January 31, 1959 (1959) S.98-99)
- 5) Barton, C.J. 3396  
Solubility of Plutonium Trifluoride in Fused-Alkali Fluoride-  
Beryllium Fluoride Mixtures  
(The Journal of Physical Chemistry, 64 (1960) S.306-09)
- 6) Barton, C.J., Friedman, H.A., Insley, H., Redman, J.D., 4317  
Strehlow, R.A., Thoma, R.E., Weaver, C.F.  
High Temperature Phase Equilibrium Studies:  
Phase Relations in the System LiF-PuF<sub>3</sub>  
Solubility of PuF<sub>3</sub> in Fused Alkali Fluoride-Beryllium Fluoride  
Mixtures Phase Equilibria in the Systems NaF-PuF<sub>3</sub> and NaF-CeF<sub>3</sub>  
(ORNL-2931: Reactor Chemistry Division Annual Progress  
Report for Period Ending January 31, 1960 (1960) S.11-17)
- 7) Grimes, W.R., Cuneo, D.R. 4301  
Molten Salts as Reactor Fuels  
(Reactor Handbook. 2.ed., Vol.1: Materials. - New York:  
Interscience Publ. (1960) S.425-73)
- 8) Katz, J.J., Seaborg, G.T. 4590  
Compounds of Plutonium  
(Katz, J.J., Seaborg, G.T.: The Chemistry of the Actinide  
Elements. - London: Methuen (1957) S.272-92)
- 9) Steindler, M.J., Steidl, D.V., Steunenberg, R.K. 2213  
The Fluorination of Plutonium Tetrafluoride  
(ANL-5875 (1958) 29 S.)
- 10) Steunenberg, R.K., Steindler, M.J. 2631  
Fluoride Volatilization Separation Processes. A. Laboratory  
Investigations. 1. Plutonium Fluoride Studies. a. Introduction  
(ANL-5924: Chemical Engineering Division Summary Report for  
July, August, September 1958 (1958) S.22-25)
- 11) Steunenberg, R.K. 3198  
Plutonium Fluoride Studies  
(ANL-5959: Chemical Engineering Division Summary Report for  
October, November, December 1958 (1959) S.21)
- 12) Trevorow, L.E., Shinn, W.A. 3200  
Thermal-Decomposition Product of Plutonium Hexafluoride  
(ANL-5959: Chemical Engineering Division Summary Report for  
October, November, December 1958 (1959) S.26)

- 13) Trevorrow, L.E., Shinn, W.A. 3201  
Decomposition of Plutonium Hexafluoride at Room Temperature  
(ANL-5959: Chemical Engineering Division Summary Report for  
October, November, December 1958 (1959) S.26-27)
- 14) Trevorrow, L., Shinn, W.A. 3202  
The Vapor-Phase Transfer of Plutonium Hexafluoride at Room  
Temperature  
(ANL-5959: Chemical Engineering Division Summary Report for  
October, November, December 1958 (1959) S.27-28)
- 15) Zachariasen, W.H. 810  
X-Ray Diffraction Studies of Fluorides of Plutonium and  
Neptunium; Chemical Identity and Crystal Structure  
(National Nuclear Energy Ser. IV, 14B (1949) S.1462-72)
- 16) Cunningham, B.B. 992  
Preparation and Properties of the Compounds of Plutonium  
(National Nuclear Energy Ser. IV, 14A (1954) S.375-93)
- 17) Brewer, L., Bromley, L., Gilles, P.W., Lofgren, N.L. 942  
The Thermodynamic Properties and Equilibria at High Temperatures  
of the Compounds of Plutonium  
(National Nuclear Energy Ser. IV, 14B (1949) S.861-86)
- 18) Pascard, R. 5435  
Propriétés chimiques du plutonium  
(Génie atomique. T.4, Vol.1.- Saclay: Inst.nat.des sciences  
et techn.nucl.(1961) Kap.A1-IIa, 54 S.)

## Pu-Fe

### Allgemeines

Pu-Fe-Legierungen sind als feste und flüssige Brennstoffe interessant. Mikrostrukturen der eisenreichen Seite des Systems mit weniger als 5 a/o Pu zeigen die Verbindung  $\text{PuFe}_2$  eingelagert in einer Eisenmatrix <sup>1)</sup>. Die Dispersionslegierungen Fe- $\text{PuFe}_2$  sind ein zur Legierung Al- $\text{PuAl}_4$  analoger Kernbrennstoff, der aber höhere Betriebstemperaturen zuläßt. Diese Legierungen sind gegen Strahlung relativ beständig und schmelzen erst bei mehr als 1000 °C. Legierungen mit 15 und 25 a/o Pu wurden hinsichtlich ihres Oxydationsverhaltens und ihrer Härte geprüft <sup>2)</sup>. Das Eutektikum auf der Pu-reichen Seite des Systems bei etwa 9,5 a/o Pu ist ebenfalls eingehend untersucht worden. Die eutektische Legierung, die schon bei 410 °C schmilzt, wird als flüssiger Kernbrennstoff bei den ersten Versuchen in dem schnellen Reaktor-experiment Lampre <sup>3)</sup> benutzt, obwohl ihr Spaltstoffgehalt sehr hoch ist.

### Herstellung

Für die Herstellung von Legierungen zur Untersuchung des Zustandsdiagramms wurden Pu und Fe im Lichtbogen in einer mit Zr gegetterten Ar-Atmosphäre geschmolzen. Das Eisen war chemisch rein (99,9 w/o), der Reinheitsgrad des Pu ist nicht angegeben <sup>4)</sup>.

Legierungen mit 2,28 - 2,55 w/o Fe (Umgebung der eutektischen Legierung) sind durch Ca-Reduktion von  $\text{PuF}_4$  unter Zugabe von grobem Eisenpulver hergestellt worden <sup>5)</sup>. Die Herstellung der Core-Brennelemente von LAMPRE I ist genauer beschrieben worden <sup>6)</sup>. Auch dabei wurde die Pu-10 a/o Fe-Legierung durch gemeinsame Reduktion von  $\text{PuF}_4$  und Eisenspänen hergestellt. Die Legierung wurde dann zu Stäben vergossen, auf der Drehbank bearbeitet und anschließend in sehr gut gesäuberte, tiefgezogene Ta-Hülsen unter Inertgas eingeschweißt.

### Phasendiagramm

Es sind je ein Zustandsdiagramm von Harwell <sup>4)</sup> (Fig. 1 und 2), von Los Alamos <sup>7)</sup> (Fig. 3) und aus der UdSSR <sup>8)9)</sup> (Fig. 4) veröffentlicht worden. Die englischen Arbeiten konzentrierten sich nach Veröffentlichung des russischen Diagramms hauptsächlich auf die Pu-reiche Seite des Systems, sie sind ausführlich beschrieben worden <sup>4)</sup>. Bei diesen Untersuchungen wurden thermische

Analyse, Pulverdiagramme, Metallographie, Dilatometrie und chemische Analysen angewendet. Es gibt zwei Verbindungen,  $\text{Pu}_6\text{Fe}$  und  $\text{PuFe}_2$ , die gleiche Strukturen wie  $\text{U}_6\text{Fe}$  bzw.  $\text{UFe}_2$  aufweisen.  $\text{Pu}_6\text{Fe}$  kommt stöchiometrisch vor, bei  $\text{PuFe}_2$  lassen sich kleine Abweichungen von der Stöchiometrie durch Gitterkonstantenänderungen nachweisen. Die Pu-reiche Seite des Systems zeigt Löslichkeit von Fe in  $\delta$ -Pu und  $\xi$ -Pu. Der Einfluß von Fe auf die  $\delta'$ -Phase wurde gesondert untersucht <sup>10)</sup> (Fig. 5). Neben dem Eutektikum zwischen  $\delta$ -Pu und  $\text{Pu}_6\text{Fe}$  bei ca. 10 a/o Fe und 410 °C tritt von etwa 0,2 bis ca. 1,5 a/o Fe die seltene Erscheinung auf, daß sich ein Zweiphasenfeld  $\delta$ -Pu + L unter die Zustandsfelder von nur festen Komponenten ( $\delta$ ,  $\delta + \xi$  und  $\xi$ ) schiebt, d.h. der eutektische Zerfall von  $\xi$ -Pu erfolgt teilweise über die flüssige Phase. (Die Verhältnisse sind analog zum System Pu-Co) Die Verbindung  $\text{PuFe}_2$  schmilzt kongruent bei etwa 1240 °C, die  $\alpha - \gamma$ -Umwandlung des Eisens wird durch Pu nicht beeinflußt, und  $\alpha$ -Fe löst vermutlich im Gegensatz zu  $\gamma$ -Fe kein Pu.

### Eigenschaften

$\text{PuFe}_2$  ist ebenso wie  $\text{UFe}_2$  ferromagnetisch, sein Curiepunkt liegt bei 360 °C <sup>11)</sup>.

$\text{Pu}_6\text{Fe}$  ist plastisch und läßt sich bei 350 °C zu Drähten ziehen, wobei eine Textur [001] parallel zur Drahtachse auftritt <sup>8)</sup>.

Die Härte von eisenreichen Pu-Fe-Legierungen (0 bis 20 a/o Pu) steigt bei gegossenem Material mit dem Pu-Gehalt von ca. 100 auf 420 Vickers an <sup>2)</sup>.

Fe-reiche Legierungen lassen sich, abgesehen von den erforderlichen Schutzmaßnahmen (Glove-boxes), normal verarbeiten <sup>12)</sup>. Auf der Pu-reichen Seite ist die eutektische Legierung (10 a/o Fe) dagegen sehr spröde und verhält sich etwa wie Gußeisen <sup>6)</sup>. Die Oxydation von Legierungen mit 15 und 25 a/o Pu wurde bei 450 °C untersucht <sup>2)</sup>.

Die Viskosität  $\eta$  der eutektischen Legierung nimmt von 22,4 Centipoise bei 433 °C auf 6,14 Centipoise bei 808 °C ab mit einer Aktivierungsenergie von 5,237 kcal/Mol. Sowohl  $\eta$  als auch die Aktivierungsenergie sind gegenüber anderen flüssigen Metallen recht groß <sup>13)</sup>.

Die Volumendehnung zweier Legierungen von nahezu eutektischer Zusammensetzung (2,36 und 2,25 w/o Fe) wurde zwischen 20 °C und 700 °C bestimmt. Beim Schmelzen tritt eine Kontraktion auf, die thermische Ausdehnung in der flüssigen Phase ist beträchtlich <sup>14)</sup>.

Wegen des Eutektikums bei 410 °C ist die Verwendung von Umhüllungsmaterial auf der Basis von Eisenlegierungen für Pu-haltige Kernbrennstoffe u.U. gefährlich. Die Verträglichkeit von U-Pu-Mo-Legierungen mit rostfreiem Stahl wurde an zwei verschiedenen Stellen untersucht. Die Ergebnisse fielen je nach Art der Versuchsführung (mit oder ohne Anwendung von Druck) verschieden aus <sup>2)15)</sup>.

Die anfänglichen Korrosionsversuche mit besonderer Versuchsanordnung (tipping plutonium apparatus, "Ti Pu-Test" <sup>16)</sup>) zeigten, daß genügend reines Ta als Behältermaterial für das Fe-Pu-Eutektikum bei ca. 600 °C geeignet zu sein scheint, während das Eutektikum des Systems Pu-Co recht korrosiv ist. Bei höheren Temperaturen ist ein verhältnismäßig geringer Massetransport von den heißen nach den kühleren Teilen der Behälter zu beobachten, wobei Ta als  $Fe_7Ta_6$  transportiert wird <sup>16)</sup>.

Das Korrosionsproblem ist inzwischen von zwei Seiten aus angefaßt worden. Einerseits ist der Einfluß der Technologie der Ta- und Ta-W-Legierungen (z.B. Reinheit, Art der Herstellung und Verarbeitung) auf das Korrosionsverhalten untersucht worden <sup>17)18)19)20)</sup>. Andererseits hat sich ergeben, daß geringe Zusätze zu dem Pu-10 a/o Fe-Eutektikum dessen korrosiven Angriff auf das Behältermaterial verstärken oder abschwächen können. Während Ca und Mg die Korrosion verstärken, haben C, wenn es in Form von PuC vorliegt, sowie Al und Si einen günstigen Einfluß <sup>21)</sup>, siehe auch <sup>29)</sup>.

Das Problem der Ta-Korrosion ist daneben in einer umfangreichen Arbeit vom Battelle Memorial Institute <sup>22)</sup> untersucht worden. Man prüfte den Einfluß von Legierungszusätzen bis maximal 6 w/o auf das Korrosionsverhalten von Tantal und die mechanischen Eigenschaften dieser Ta-Legierungen.

Diese binären Legierungen wurden unter folgenden Gesichtspunkten zusammengestellt:

- a) Legierungselemente, die in Ta vollständig löslich sind
- b) Legierungselemente, die auf Zwischengitterplätzen befindliche Verunreinigungen binden. Dies kann auf zweierlei Art geschehen:
  - durch Bildung stabiler Verbindungen (Hydride, Karbide, Nitride, Oxyde);
  - durch Ausschlacken der Verunreinigungen während des Schmelzprozesses.

Unter die Gruppe a) fallen W, Hf, Rh, Ti, Y, Zr und unter b) die Elemente Al, Be, C, La, Sc, Th, Ti, U, Y, Zr.

Auf diese Weise ist es möglich, Ta-Legierungen von guten Korrosionseigenschaften und verbesserten mechanischen Eigenschaften herzustellen.

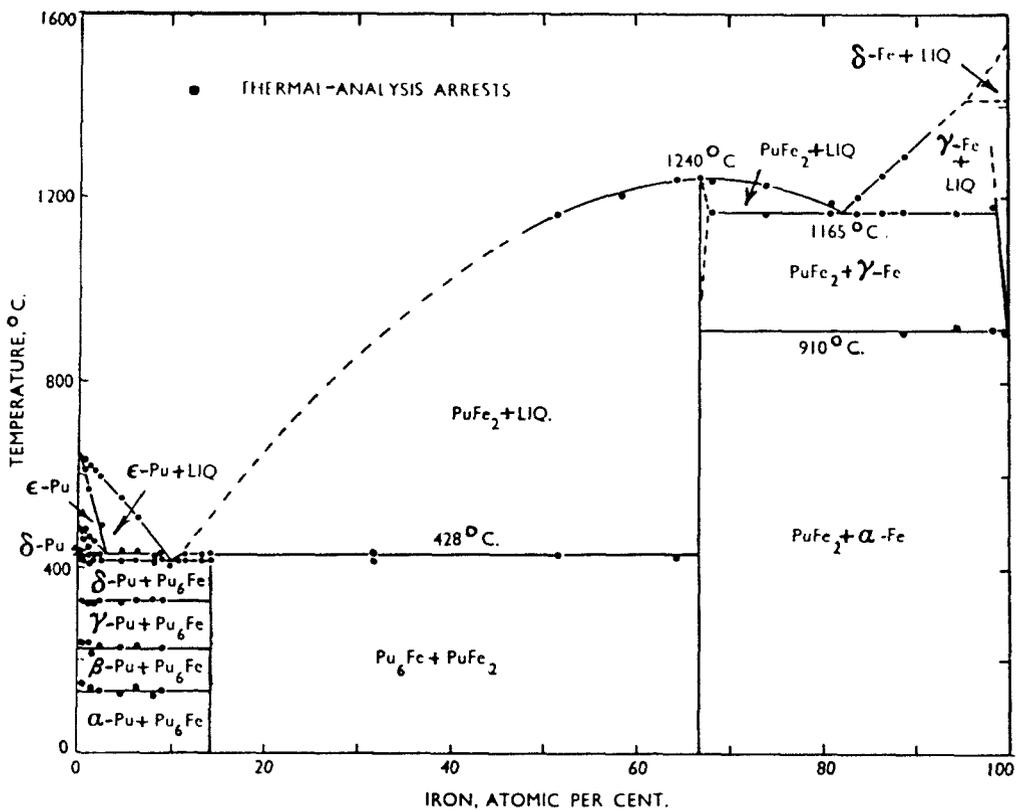


Fig. 1: Pu-Fe

Mit Genehmigung des Institute of Metals, London,  
 entnommen aus "Mardon, P. G., u. a.: The Plutonium-Iron System.  
 in: The Journal of the Institute of Metals, Vol. 86, 1957/58, S. 167"

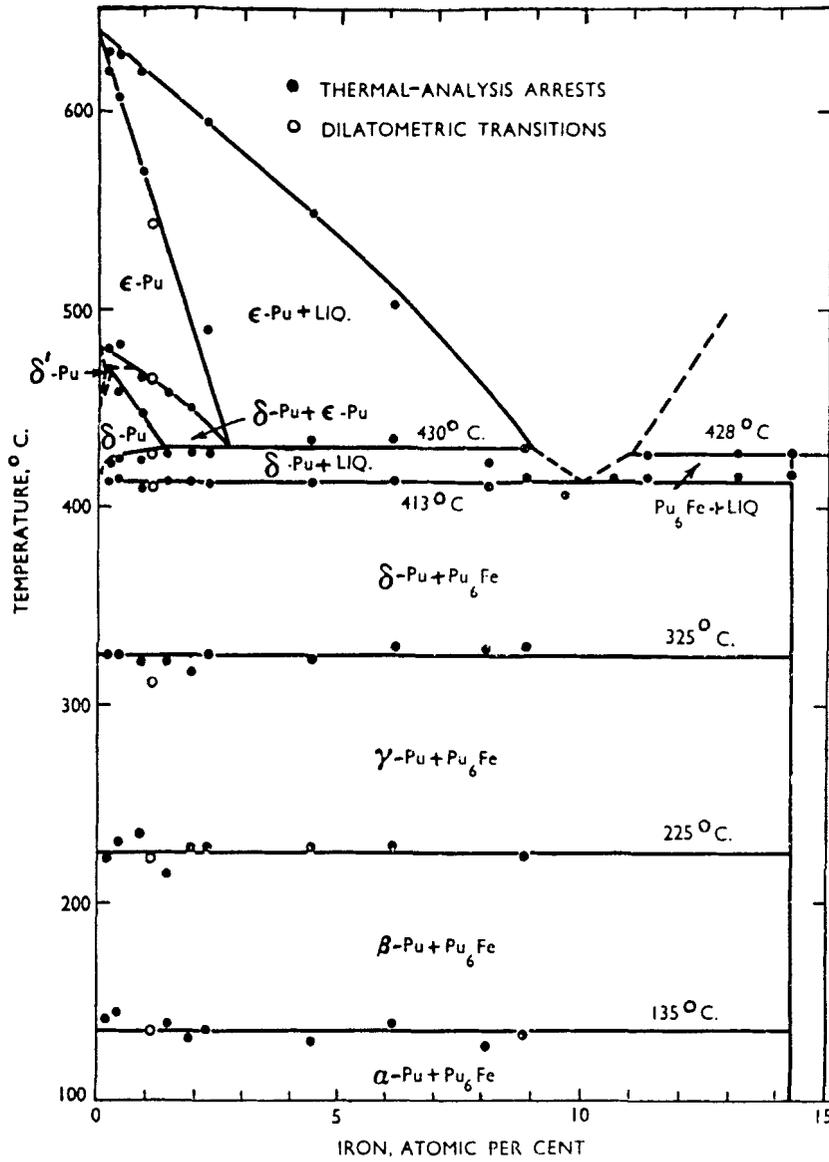


Fig.2: Pu-Fe (Pu-reiche Seite)

Mit Genehmigung des Institute of Metals, London,  
entnommen aus "Mardon, P.G., u.a.: The Plutonium-Iron System.  
in: The Journal of the Institute of Metals, Vol. 86, 1957/58, S. 168"

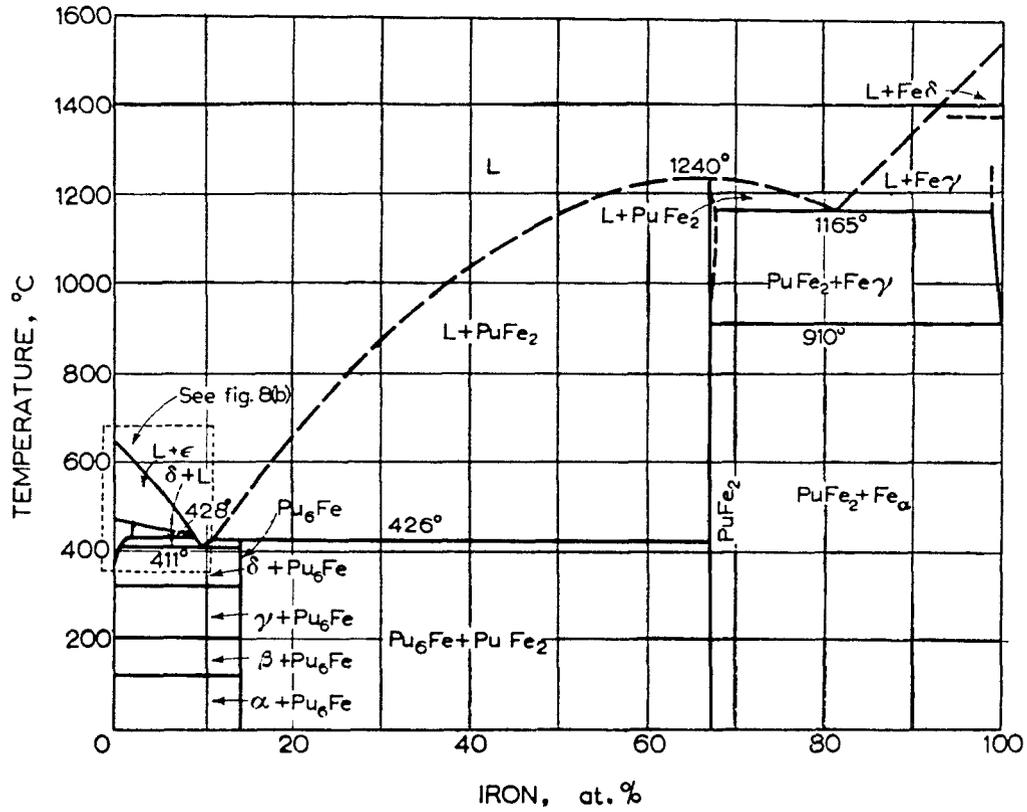


Fig.3: Pu-Fe

Mit Genehmigung der Pergamon Press Ltd., Oxford,  
 entnommen aus "Schonfeld, F. W., u. a.: Plutonium  
 Constitutional Diagrams, in: Progress in Nuclear Energy,  
 Series V, Vol. 2,  
 (Ed.: Finnieston and Howe), London, 1959, S. 585"

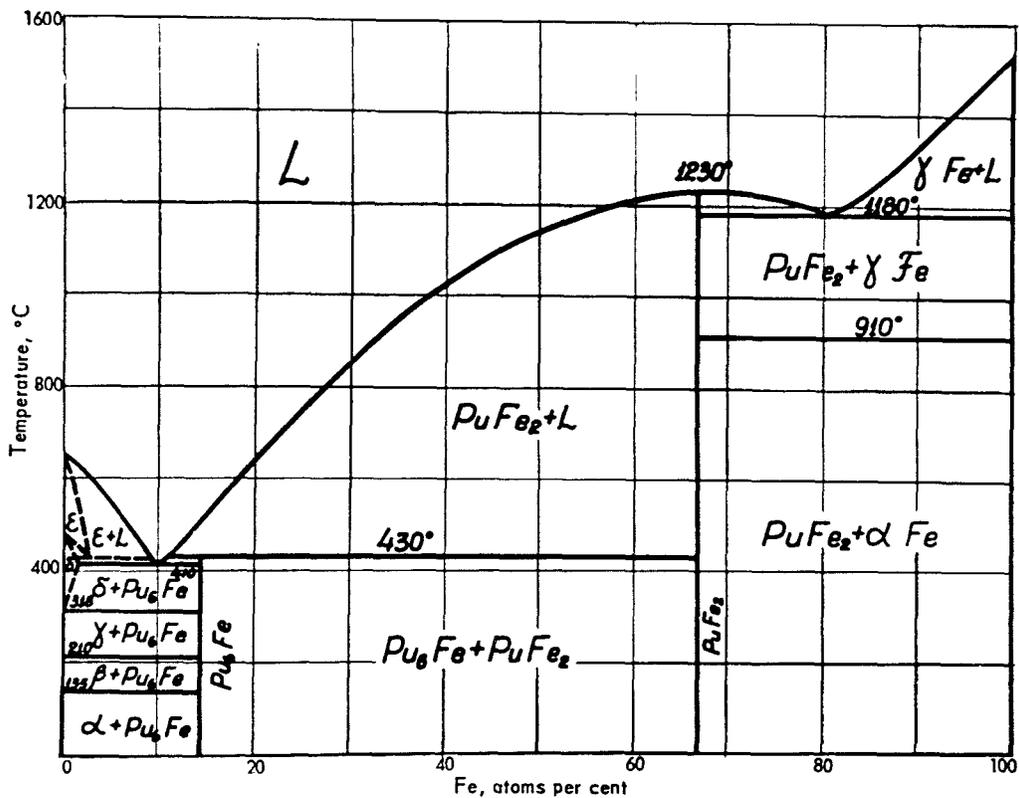


Fig.4: Pu-Fe

Mit Genehmigung des Verlages United Nations, New York,  
 entnommen aus "Proceedings of the Second United Nations International  
 Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol.6,  
 New York, 1958, S.190; Bochvar, A.A., u.a."

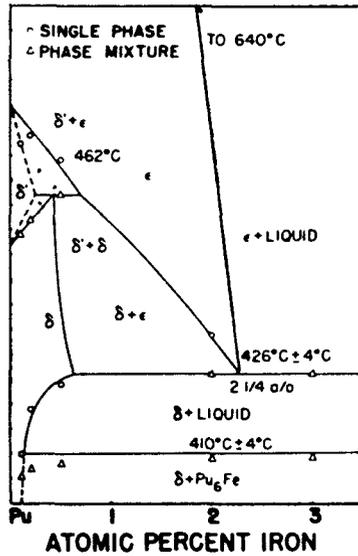


Fig.5: Pu-Fe (Pu-reiche Seite)

Mit Genehmigung der University of Chicago Press, Chicago,  
und der Verfasser entnommen aus "Elliott, R.O., Larson, A.C.:  
Delta-Prime Plutonium. in: The Metal Plutonium, Chicago, 1961, S. 273"

Datenzusammenstellung Pu-Fe

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte g/cm <sup>3</sup>
Pu <sub>6</sub> Fe	U <sub>6</sub> Mn	t.r.z.	a=10,403 c=5,347	4	I4/mcm	17,10 <sup>9)</sup>
			a=10,41±0,01 c=5,359±0,004			17,04 <sup>23)</sup>
			a=10,404±0,004 c=5,355±0,002			17,07 <sup>24)</sup>
			a=10,40±0,02 c=5,345±0,005			
			a=10,405±0,005 c=5,349±0,003			
PuFe <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	k.f.z.	a=7,178	8	Fd3m	12,59 <sup>9)</sup>
			Pu-reich a=7,191±0,001			12,53 <sup>23)</sup>
			a=7,150±0,005			12,74
			a=7,190±0,005			12,53 <sup>26)</sup>
			Pu-reich a=7,189±0,002			
			Fe-reich a=7,177±0,004			
			abgeschreckt bei 1150 °C <sup>25)</sup>			

Verbindung	Schmelzpunkt °C	Mikrohärte kg/mm <sup>2</sup>
Pu <sub>6</sub> Fe		260 <sup>8)</sup>
		200 (DPH-Number) <sup>27)</sup>
PuFe <sub>2</sub>	1230 <sup>9)</sup>	636 <sup>8)</sup>
	1240±5 <sup>25)</sup>	560 (DPH-Number) <sup>27)</sup>
Eutektikum 2,5 w/o Fe		230
Eutektikum 50 w/o Fe		473 <sup>8)</sup>

Pu-Fe-Fs

Eine eutektische Pu-Fe-Legierung, die als Kernbrennstoff verwendet wird, ändert mit steigendem Abbrand ihre Zusammensetzung. Der Pu-Gehalt nimmt ab, und dafür entstehen Spaltprodukte, die zum Teil in der flüssigen Legierung gelöst sind.

Bei der pyrometallurgischen Aufbereitung derartiger Brennstoffe entfernt man nur die nichtmetallischen sowie die reaktionsfähigsten metallischen Spaltprodukte und läßt die übrigen Spaltprodukte zu einer festen Gleichgewichtskonzentration auflaufen, während der Brennstoffzyklus mehrfach durchschritten wird. Zur Einstellung dieser Gleichgewichtskonzentration muß teilweise neuer Spaltstoff zugeführt werden. Für den Spaltproduktanteil wird das Symbol Fs (Fissium) verwendet.

Die Eigenschaften einer derartigen Pu-Fe-Fs-Legierung sind für den gesamten Brennstoffzyklus (metallurgisches und kernphysikalisches Verhalten der Legierung, Eigenschaften bei der Aufbereitung, Angriff auf Behältermaterial, Zähigkeit usw.) wichtig und werden deshalb zunächst an synthetischen Pu-Fe-Fs-Legierungen untersucht, ehe ein solcher Reaktor in Betrieb genommen werden kann.

Mit dem Pu-Fe-Eutektikum (10 a/o Fe) als Ausgangslegierung ist z.B. für 10 % Abbrand nach 130 Tagen schneller Spaltung folgende Zusammensetzung der Pu-Fe-Fs-Legierung errechnet und für Aufbereitungsversuche hergestellt worden <sup>28)</sup>.

Element	w/o	
Zr	0,82	
Mo	0,74	
Ru	1,28	
La <sup>+</sup> )	1,31	+ ) La ist im Überschuß als
Ce	0,74	Ersatz für weitere seltene
Fe	2,76	Erden aufgenommen.
C	0,01	
O	0,01	
Pu	92,33	

Benutzt man als Extraktionsmittel eine 68 a/o Ca -32 a/o Mg-Legierung, so wird La sehr gut und Ce teilweise extrahiert, die anderen Elemente nicht <sup>28)</sup>.

Pu-Fe, Pu-Fe-Fs

- 1) Waldron, M.B. 5437  
The Use of Plutonium in Reactors  
(Nuclear Power, Vol.6 (1961) No.63, S.58-62)
- 2) Poole, D.M., Critchley, J.K., Davidson, J.A.C., French, P.M., 3268  
Hodkin, E.N., Notley, M.J.F.  
Properties of Some Plutonium Fuels  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.8 (1960) 22 S.)
- 3) Kiehn, R.M. 575  
LAMPRE, a Molten Plutonium Fueled Reactor Concept  
(LA-2112 (1957))
- 4) Mardon, P.G., Haines, H.R., Pearce, J.H., Waldron, M.B. 987  
The Plutonium-Iron System  
(The Journal of the Institute of Metals 86 (1957/58) S.166-71)  
(Journal of the British Nuclear Energy Conference, 3 (1958) .  
S.252-58)
- 5) Morgan, A.N., Emery, C.A., Rendell, C.A. 2343  
The Preparation of Plutonium Alloys in the Reduction Process  
(LA-2231 (1957) 6 S.)
- 6) Preparation and Fabrication of Plutonium Fuel Alloys for 4618  
LAMPRE-I (Pu-Fe-Eutektikum)  
(LA-2439)
- 7) Schonfeld, F.W., Cramer, E.M., Miner, W.N., Ellinger, F.H. 2762  
Plutonium Constitutional Diagrams  
(Progress in Nuclear Energy, 5, 2(1959) S.579-99)
- 8) Konobeevsky, S.T. 132  
Phase Diagrams of Some Plutonium Systems  
(Conference of the Academy of Science of the USSR on the  
Peaceful Uses of Atomic Energy, July (1955) Bd.3, S.207-14)
- 9) Bochvar, A.A., Konobeevskii, S.T., Kutaitsev, V.I., 1670  
Men'shikova, T.S., Chebotarev, N.T.  
Interaction of Plutonium and Other Metals in Connection  
with their Arrangement in Mendeleev's Periodic Table  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
S.184-93 = A/Conf.15/P/2197)
- 10) Elliott, R.O., Larson, A.C. 2619  
Delta-Prime Plutonium  
(Conference on the Metal Plutonium, Chicago 1957, Paper 26  
(1958) 25 S.)
- 11) Konobeevsky, S.T., Zaimovsky, A.S., Levitsky, B.M., 1732  
Sokursky, Y.N., Chebotarev, N.T., Bobkov, Y.V., Egorov, P.P.,  
Nikolaev, G.N., Ivanov, A.A.  
Some Physical Properties of Uranium, Plutonium and their  
Alloys  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
S.194-203 = A/Conf.15/P/2230)

- 12) Waldron, M.B., Adwick, A.G., Lloyd, H., Notley, M.J.,  
Poole, D.M., Russell, L.E., Sayers, J.B. 1721  
Plutonium Technology for Reactor Systems  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
S.690-96 = A/Conf.15/P/1452)
- 13) Wittenberg, L.J., Jones, L.V., Ofte, D. 3288  
The Viscosity of a Liquid Plutonium-Iron Eutectic Alloy  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.28 (1960) 24 S.)
- 14) Knight, F.W. 3289  
Cubic Expansion of Plutonium and Plutonium Iron Eutectic  
Between Room Temperature and 700 to 800 °C  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.29 (1960) 25 S.)
- 15) Mouchnino, M. 3281  
Essais de compatibilité entre l'acier inoxydable et les  
alliages U Pu Mo  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
19-22 avril 1960, Mémoire No.21 (1960) 22 S.)
- 16) Bidwell, R.M. 3015  
Molten Plutonium Fuel Development (Metallurgy)  
(Proceedings of the 1957 Fast Reactor Information Meeting,  
held at Chicago, Ill., November 20-21, 1957 (1959) S.172-78)
- 17) Hanks, G.S., Taub, J.M.  
Fabrication of Tantalum Capsules for LAMPRE-I Reactor  
(LAMS-2434 (1960))
- 18) Glasstone, S. 3990  
Quarterly Status Report on LAMPRE Program for Period Ending  
May 20, 1960  
(LAMS-2438 (1960) S.50-52)
- 19) Glasstone, S. 4621  
Quarterly Status Report on LAMPRE Program for Period Ending  
August 20, 1960  
(LAMS-2462 (1960) S.19-22)
- 20) Quarterly Status Report on LAMPRE Program for Period Ending 4455  
November 20, 1960  
(LAMS-2487 (1960) S.20-24)
- 21) Quarterly Status Report on LAMPRE Program for Period Ending 4455  
November 20, 1960  
(LAMS-2487 (1960) S.16)
- 22) Drennen, D.C., Langston, M.E., Slunder, C.J., Dunleavy, J.F.,  
Hall, A.M. 4776  
Development of Container Materials for LAMPRE Applications  
(BMI-1500 (1961) 46 S.)
- 23) Coffinberry, A.S., Waldron, M.B. 5  
A Review of the Physical Metallurgy of Plutonium  
(Progress in Nuclear Energy, Ser.V, Vol.1 (1956) S.354-410)
- 24) Ellinger, F.H. 3669  
Review of the Intermetallic Compounds of Plutonium  
(AECU-4629 (1959) 49 S.)

- 25) Waldron, M.B., Garstone, J., Lee, J.A., Mardon, P.G., 1690  
Marples, J.A.C., Poole, D.M., Williamson, G.K.  
The Physical Metallurgy of Plutonium  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
S.162-69 = A/Conf.15/P/71)
- 26) Runnalls, O.J.C. 1570  
The Crystal Structures of Some Intermetallic Compounds of  
Plutonium  
(Canadian Journal of Chemistry, 34 (1956) S.133-45)  
(AECL-267 (1956) 13 S.)
- 27) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., 4915  
Mulford, R.N.R., Tate, R.E.  
Plutonium  
(Hampel, C.A.(Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed.-  
New York: Reinhold (1961) S.336-92)
- 28) Leary, J.A., Benz, R., Bowersox, D.F., Bjorklund, C.W., 1695  
Johnson, K.W.R., Maraman, W.J., Mullins, L.J., Reavis, J.G.  
Pyrometallurgical Purification of Plutonium Reactor Fuels  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 17(1958)  
A/Conf.15/P/529)
- 29) Quarterly Status Report on LAMPRE Program for Period Ending 4964  
February 20, 1961  
(LAMS-2531 (1961) 26 S.)

Pu-Ga

Datenzusammenstellung Pu-Ga

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe
$\alpha$ -Pu <sub>3</sub> Ga (Tieftemp.)	teilw. geord. SrPb <sub>3</sub>	tetragonal	a=4,471 c=4,530 <sup>19)</sup>	1	P4/mmm
$\beta$ -Pu <sub>3</sub> Ga (Hochtemp.)	teilw. geord. AuCu <sub>3</sub>	kubisch (einfach)	a=4,505 <sup>19)</sup>	1	Pm3m
Pu <sub>5</sub> Ga <sub>3</sub>	-	-	-	-	-
PuGa	-	-	-	-	-
PuGa <sub>2</sub>	AlB <sub>2</sub>	hexagonal	a=4,246 c=4,119 <sup>19)</sup>	1	P6/mmm
PuGa <sub>3</sub>	Ni <sub>3</sub> Sn	hexagonal	a=6,30 c=4,54 <sup>19)</sup>	2	P6 <sub>3</sub> /mmc

Verbindung	Röntgenographische Dichte g/cm <sup>3</sup>	Mikrohärte kg/mm <sup>2</sup> DPH-Number
$\alpha$ -Pu <sub>3</sub> Ga (Tieftemp.)	14,42	150
$\beta$ -Pu <sub>3</sub> Ga (Hochtemp.)	14,29	
Pu <sub>5</sub> Ga <sub>3</sub>	-	325
PuGa	-	265
PuGa <sub>2</sub>	9,77	370
PuGa <sub>3</sub>	9,48	19)

Pu-Ga

- 19) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., 4915  
Mulford, R.N.R., Tate, R.E.  
Plutonium  
(Hampel, C.A. (Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York:  
Reinhold (1961) S.336-92)

Pu-Ge

Datenzusammenstellung Pu-Ge

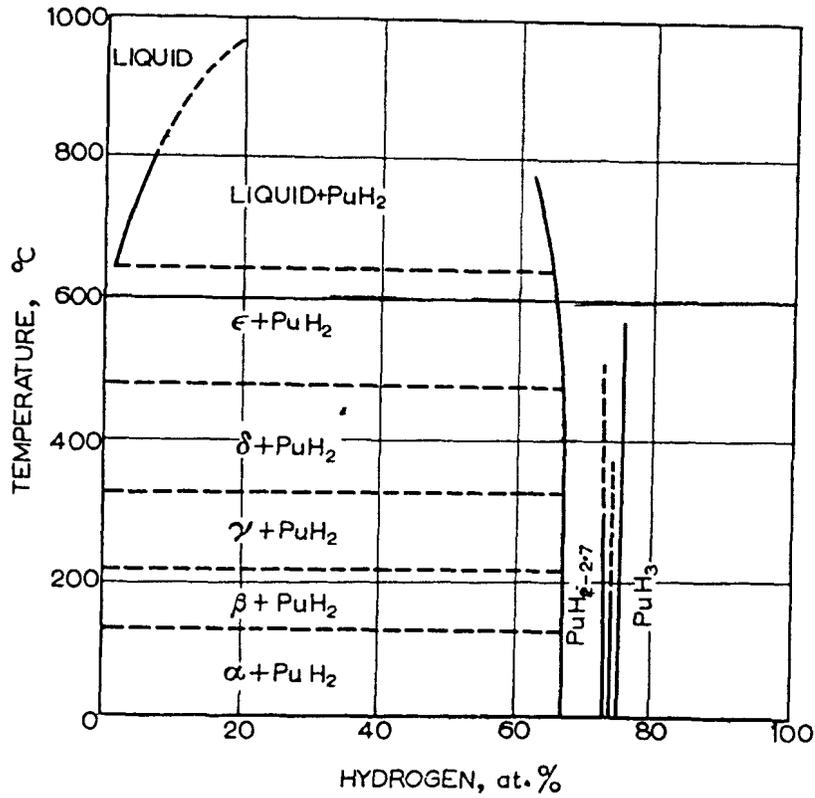
Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte <sub>3</sub> g/cm
Pu <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub>	Pseudo-AlB <sub>2</sub>	hexagonal	Pseudozelle a=3,975±0,002 32) c=4,198±0,002 32)	1/2	P6/mmm	10,06
PuGe <sub>2</sub>	ThSi <sub>2</sub>	t.r.z.	Ge-reich a=4,102±0,002 32) c=13,81±0,01 32)	4	I4/amd	10,98
PuGe <sub>3</sub>	geord. AuCu <sub>3</sub>	kubisch	a=4,223±0,001 32)	1	Pm3m	10,07
Pu <sub>3</sub> Ge <sup>19)</sup>	-	-	-	-	-	-
Pu <sub>3</sub> Ge <sub>2</sub> <sup>8)</sup>	-	-	-	-	-	-

Verbindung	Mikrohärte kg/mm <sup>2</sup> DPH-Number
Pu <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub>	405 19)
PuGe <sub>2</sub>	450 19)
PuGe <sub>3</sub>	335 19)
Pu <sub>3</sub> Ge	360 19)
Pu <sub>3</sub> Ge <sub>2</sub> <sup>8)</sup>	

Pu-Ge

- |     |   |      |
|-----|---|------|
| 8)  | Ellinger, F.H.<br>Review of the Intermetallic Compounds of Plutonium<br>(AECU-4629 (1959) 49 S.)  | 3669 |
| 19) | Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T.,<br>Mulford, R.N.R., Tate, R.E.<br>Plutonium<br>(Hampel, C.A. (Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York:<br>Reinhold (1961) S.336-92)                      | 4915 |
| 32) | Coffinberry, A.S., Ellinger, F.H.<br>The Intermetallic Compounds of Plutonium<br>(Proceedings of the International Conference on the Peaceful<br>Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, 9 (1956) S.138-46 =<br>A/Conf.9/P/826) | 809  |

Pu-H



Pu-H

Mit Genehmigung der Pergamon Press, Oxford,  
entnommen aus "Schonfeld, F. W., u. a.: Plutonium  
Constitutional Diagrams. in: Progress in Nuclear Energy Series V, Vol. 2,  
(Ed.: Finnieston, Howe), London, 1959, S. 584"

Datenzusammenstellung Pu-H

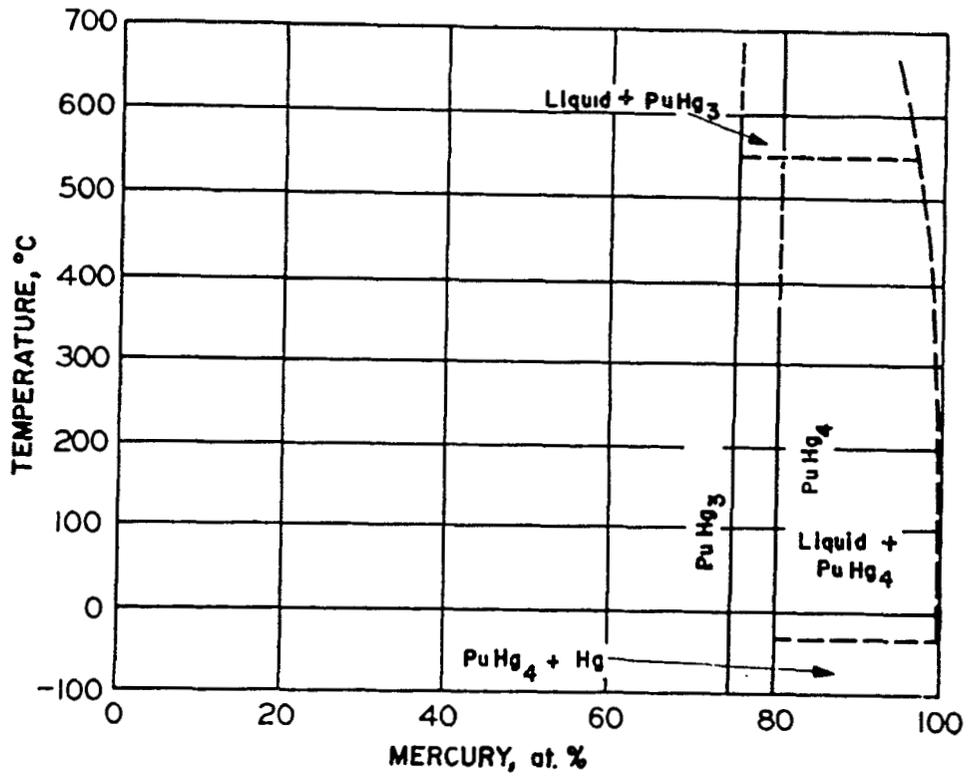
Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte g/cm <sup>3</sup>
PuH <sub>2,0</sub> bis 2.7	CaF <sub>2</sub>	k.f.z.	PuH <sub>2,0</sub> a=5,359±0,001 PuH <sub>2,5</sub> a=5,34±0,01 <sup>32)</sup>	4	Fm3m	10,40
PuH <sub>3</sub>	PuH <sub>3</sub>	hexagonal	a=3,78±0,01 c=6,76±0,01 <sup>32)</sup>	2	P6 <sub>3</sub> /mmc	9,61

Verbindung	Mikrohärte kg/mm <sup>2</sup> DPH-Number	Bildungswärme ΔH <sub>298</sub> kcal/Mol	Schmelzpunkt °C
PuH <sub>2</sub>	145 <sup>19)</sup>	-37,4 -32,5	44) 33) bei 870 <sup>19)</sup> Zers. Druck =1 atm.
PuH <sub>3</sub>		-37,0	33)

Pu-H

- 19) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., 4915  
Mulford, R.N.R., Tate, R.E.  
Plutonium  
(Hampel, C.A. (Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York:  
Reinhold (1961) S.336-92)
- 32) Coffinberry, A.S., Ellinger, F.H. 809  
The Intermetallic Compounds of Plutonium  
(Proceedings of the International Conference on the Peaceful  
Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, 9(1956) S.138-46 =  
A/Conf.9/P/826)
- 33) Bagley, K.O. 4602  
Plutonium  
(McIntosh, A.B., Heal, T.J.(Ed.): Materials for Nuclear  
Engineers. - London: Temple Pr. (1960) S.64-111)
- 44) Pascard, R. 5435  
Propriétés chimiques du plutonium  
(Génie atomique. T.4, Vol.1. - Saclay: Inst. nat. des sciences  
et techn. nucl. (1961) Kap. A1-II a, 54 S.)

Pu-Hg



Pu-Hg

Mit Genehmigung der Pergamon Press, Oxford,  
entnommen aus "Schonfeld, F.W., u. a.: Plutonium  
Constitutional Diagrams. in: Progress in Nuclear Energy Series V, Vol. 2,  
(Ed.: Finniston, Howe), London, 1959, S. 589"

Datenzusammenstellung Pu-Hg

Verbin- dung	Struktur- typ	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Mole- küle je Elemen- tarzelle	Raumgruppe	Röntgeno- graphische Dichtg g/cm <sup>3</sup>
PuHg <sub>3</sub>	UHg <sub>3</sub>	hexagonal	-	1/2	P6 <sub>3</sub> /mmc <sup>32)</sup>	-
PuHg <sub>4</sub>	UHg <sub>4</sub>	Pseudo- k.r.z.	3,61	2 je Pseudo- zelle <sup>19)</sup>	-	-

- 19) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., Mulford, R.N.R., Tate, R.E. 4915  
Plutonium  
(Hampel, C.A. (Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York: Reinhold (1961) S.336-92)
- 32) Coffinberry, A.S., Ellinger, F.H. 809  
The Intermetallic Compounds of Plutonium  
(Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, 9 (1956) S.138-46 = A/Conf.9/P/826)

Pu-In

Datenzusammenstellung Pu-In

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte g/cm <sup>3</sup>
Pu <sub>3</sub> In	teilw. geord.	kubisch	a=4,703±0,002 <sup>32)</sup>	1	Pm3m <sup>19)</sup>	13,3
	AuCu <sub>3</sub>	-	a=4,702±0,001 <sup>1)</sup>	-	-	13,28
PuIn <sub>3</sub>	teilw. geord.	-	a=4,607±0,001 <sup>1)</sup>	1	Pm3m <sup>19)</sup>	9,9
AuCu <sub>3</sub>						

Verbindung	Mikrohärte kg/mm <sup>2</sup> DPH-Number
------------	--

Pu <sub>3</sub> In	185 <sup>19)</sup>
--------------------	--------------------

Pu-In

- 1) Bochvar, A.A., Konobeevskii, S.T., Kutaitsev, V.I. 1670  
Men'shikova, T.S., Chebotarev, N.T.  
Interaction of Plutonium and Other Metals in Connection  
with their Arrangement in Mendeleev's Periodic Table  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
S.184-93 = A/Conf.15/P/2197)
- 19) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., 4915  
Mulford, R.N.R., Tate, R.E.  
Plutonium  
(Hampel, C.A. (Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York:  
Reinhold (1961) S.336-92)
- 32) Coffinberry, A.S., Ellinger, F.H. 809  
The Intermetallic Compounds of Plutonium  
(Proceedings of the International Conference on the Peaceful  
Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, 9 (1956) S.138-46 =  
A/Conf.9/P/826)

Pu-J

Datenzusammenstellung Pu-J

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte g/cm <sup>3</sup>
PuJ <sub>3</sub>	PuBr <sub>3</sub>	orthorhomb.	a=13,9±0,1 b=4,29±0,04 10b) c=9,90±0,10	4	Ccmm (D <sub>2h</sub> <sup>17</sup> )	6,9

Verbindung	Bildungswärme ΔH <sub>298</sub> kcal/Mol	Schmelzwärme kcal/Mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt
PuJ <sub>3</sub>	-155 <sup>10a)</sup> geschätzt	12 <sup>10a)</sup>	777 <sup>10a)</sup> geschätzt	1650 °K ~ 1380 °C <sup>10b)</sup> geschätzt

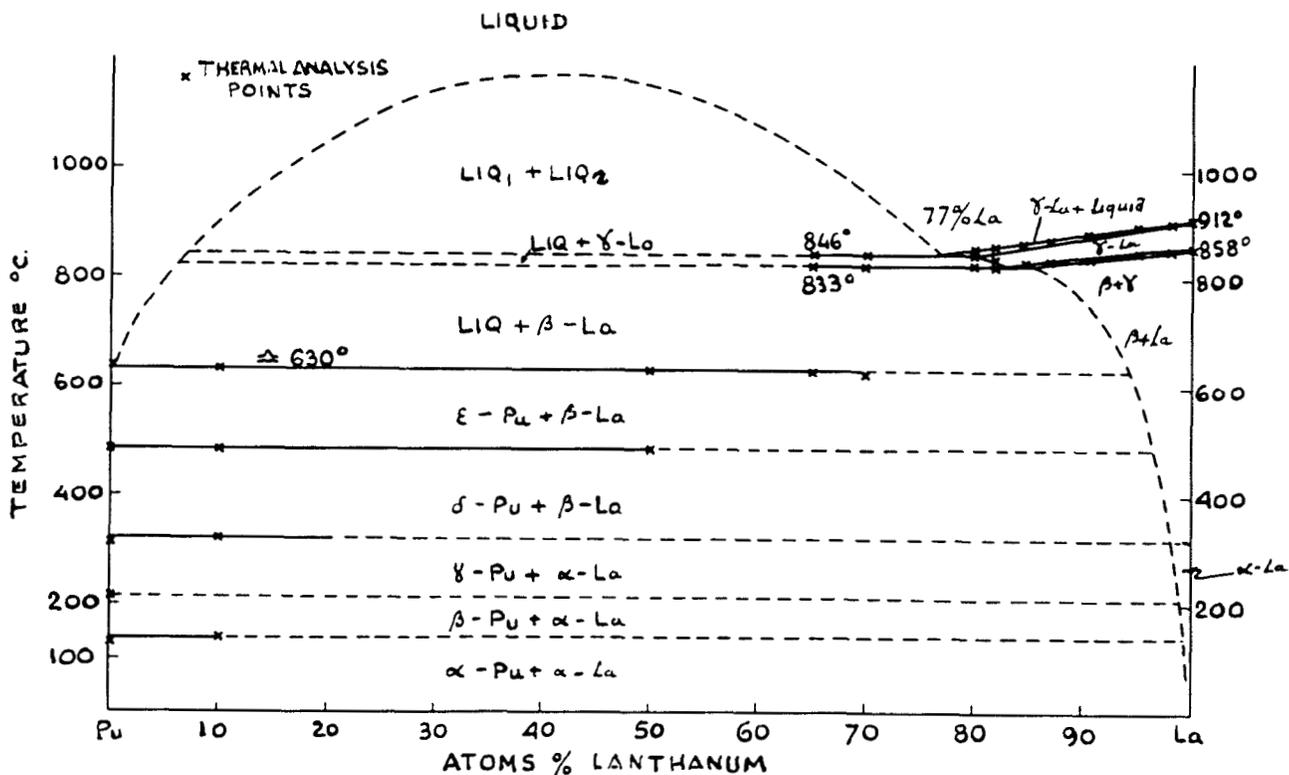
10a) (National Nuclear Energy Ser. IV, Vol. 14A (1949) S.371-434)

10b) (National Nuclear Energy Ser. IV, Vol. 14B (1949) Paper 6.40, S.861-886; Paper 20.6, S.1473-1485)

Pu-K

siehe Pu-Na

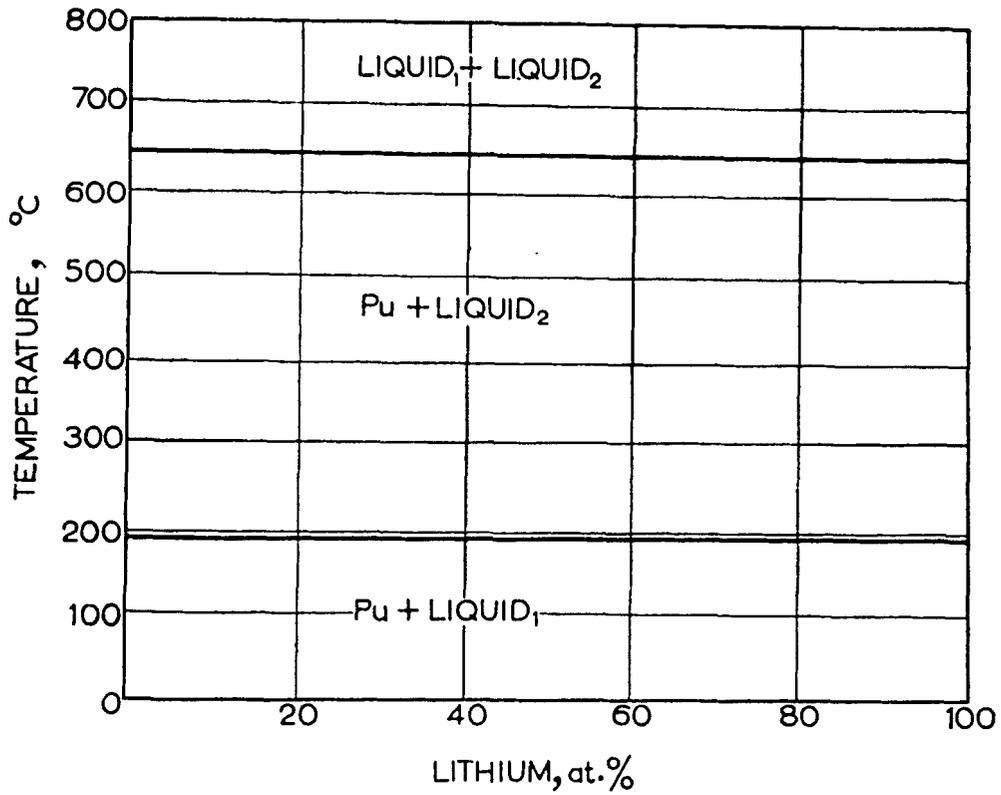
Pu-La



Pu-La

Mit Genehmigung der Cleaver-Hume Press, London,  
 entnommen aus "Poole, D. M., u. a.: Phase Diagrams of  
 Some Plutonium Alloy Systems. In: Plutonium 1960,  
 (Ed.: Grison, Lord, Fowler), London, 1961, S. 279"

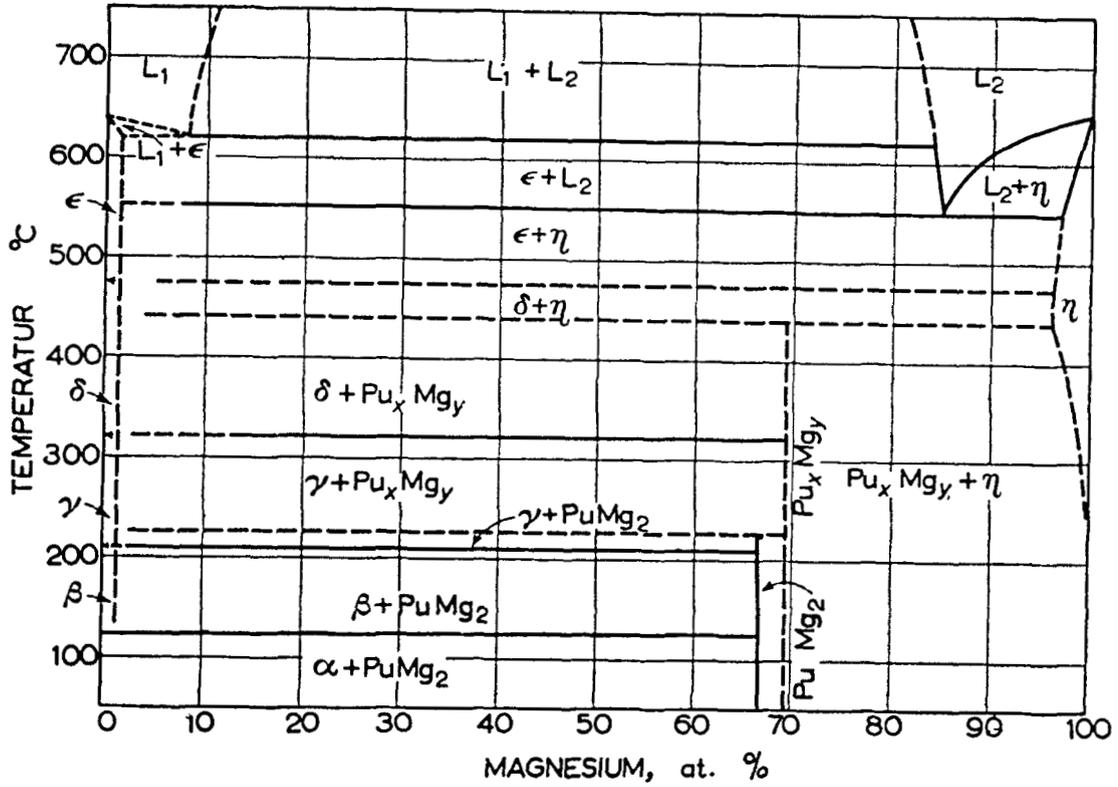
Pu-Li



Pu-Li

Mit Genehmigung der Pergamon Press, Oxford,  
entnommen aus "Schonfeld, F. W., u. a.: Plutonium  
Constitutional Diagrams. in: Progress in Nuclear Energy, Series V, Vol. 2,  
(Ed.: Finnieston, Howe), London, 1959, S. 587"

Pu-Mg



Pu-Mg

Mit Genehmigung der Pergamon Press, Oxford,  
 entnommen aus "Schonfeld, F. W., u. a.: Plutonium  
 Constitutional Diagrams. in: Progress in Nuclear Energy, Series V, Vol. 2,  
 (Ed.: Finnieston, Howe), London, 1959, S. 587"

Datenzusammenstellung Pu-Mg

Verbin- dung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Mole- küle je Elemen- tarzelle	Raumgruppe	Röntgeno- graphische Dichte g/cm <sup>3</sup>
PuMg <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	k.f.z.	a=7,34±0,01 <sup>8)</sup>	4	Fm3m	4,83
PuMg <sub>x</sub> x=2	-	hex.	a=13,8±0,1 c=9,7±0,1 <sup>8)</sup>	-	-	-

8) Ellinger, F.H.  
Review of the Intermetallic Compounds of Plutonium  
(AECU-4629 (1959) 49 S.)

Pu-Mn

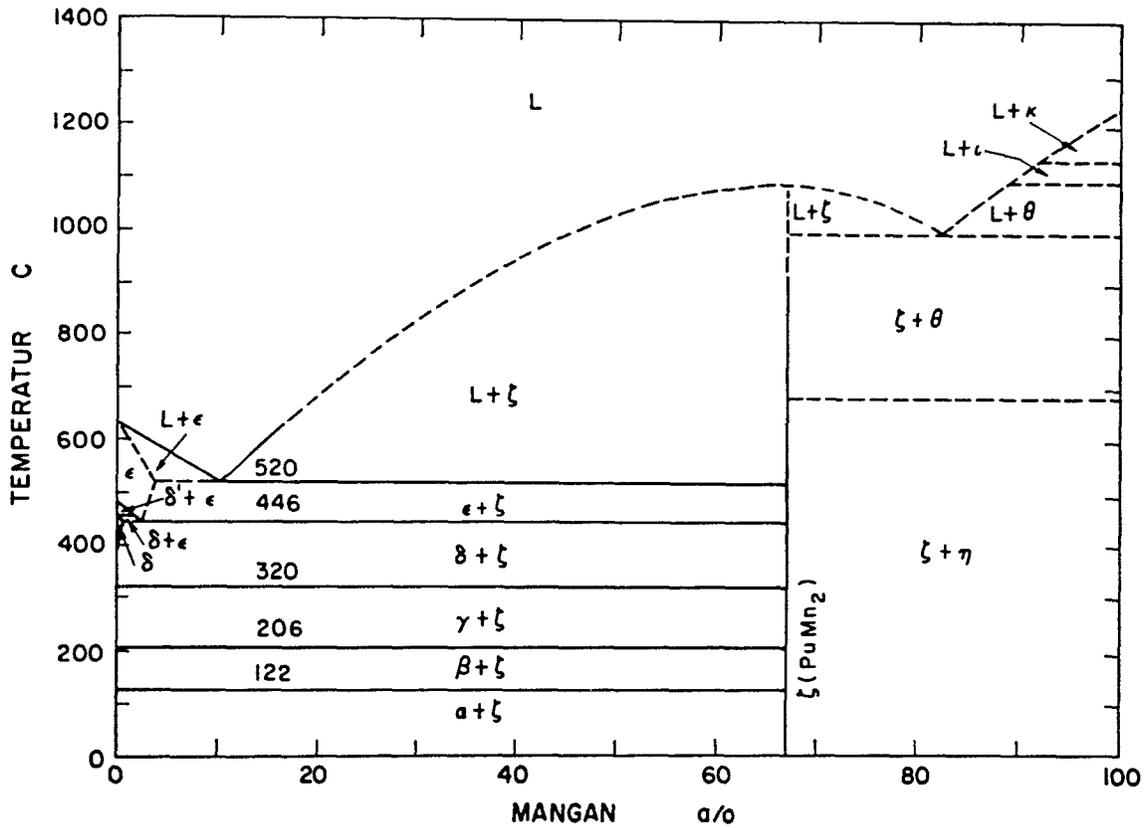


Fig.1: Pu-Mn

Mit Genehmigung der University of Chicago Press, Chicago,  
und des Verfassers entnommen aus "Schonfeld, F.W.: Plutonium  
Phase Diagrams Studied at Los Alamos. in: The Metal Plutonium,  
Chicago, 1961, S.244"

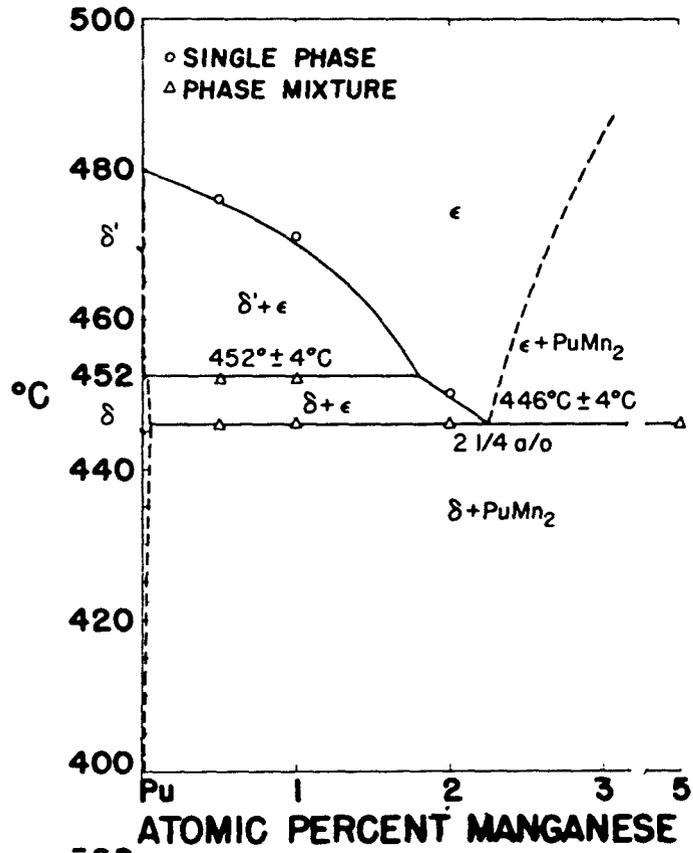


Fig.2: Pu-Mn (Pu-reiche Seite)

Mit Genehmigung der University of Chicago Press, Chicago,  
und der Verfasser entnommen aus "Elliott, R.O., Larson, A.C.:  
Delta-Prime Plutonium. in: The Metal Plutonium, Chicago, 1961, S. 273"

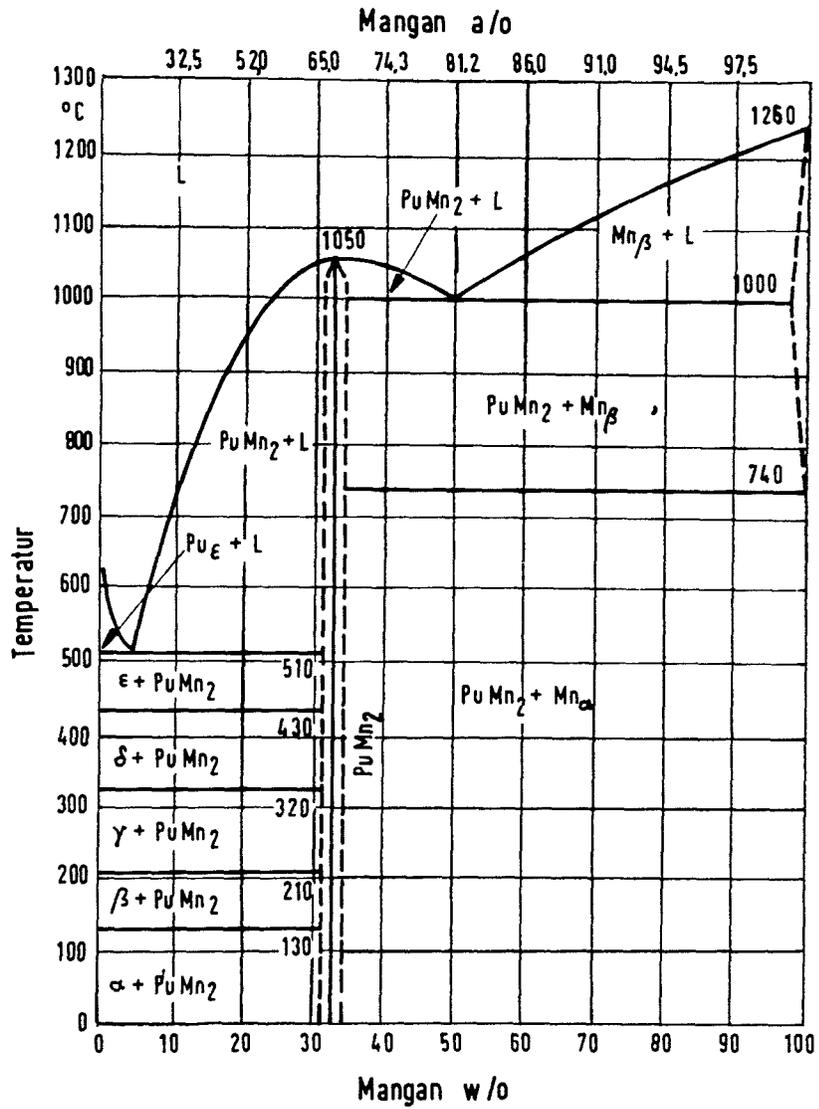


Fig. 3: Pu-Mn (UdSSR)

Mit Genehmigung des Verlages John Wiley & Sons, Inc., New York, entnommen aus "Coffinberry, A.S., u.a.: Plutonium and its Alloys. in: Tipton, C.R.(Ed.): Reactor Handbook. 2.ed. Vol.1: Materials, New York, Interscience Publ., Inc., 1960, S.289"

Datenzusammenstellung Pu-Mn

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte <sub>3</sub> g/cm <sup>3</sup>
PuMn <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	k.f.z.	Pu-reich	8 <sup>1)</sup>	Fd3m <sup>1)</sup>	12,00 <sup>1)</sup>
			a=7,29			
			Mn-reich <sup>1)</sup>			
			a=7,26			
Pu-reich	32)	11,95				
a=7,292±0,001 <sup>32)</sup>						
a=7,290±0,005 <sup>6)</sup>	11,96 <sup>6)</sup>					

Verbindung	Mikrohärte kg/mm <sup>2</sup> DPH-Number	Paramagnetische Suszeptibilität bei 20 °C	
		$\chi_g \times 10^6$ emE g <sup>-1</sup>	$\chi_a \times 10^6$ emE g-at <sup>-1</sup>
PuMn <sub>2</sub>	550-570 <sup>4)</sup> 470 <sup>19)</sup>	7,8	930 <sup>13)</sup>
Eutektikum 2,3 w/o Mn	280-330 <sup>4)</sup>		
Eutektikum 50 w/o Mn	760-820 <sup>4)</sup>		

Pu-Mn

- 1) Bochvar, A.A., Konobeevskii, S.T., Kutaitsev, V.I., Men'shikova, T.S., Chebotarev, N.T. 1670  
Interaction of Plutonium and Other Metals in Connection with their Arrangement in Mendeleev's Periodic Table (Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958) S.184-93 = A/Conf.15/P/2197)
- 4) Wilkinson, W.D., Murphy, W.F. 1569  
Metallurgy of Plutonium (Wilkinson, W.D., Murphy, W.F.: Nuclear Reactor Metallurgy (1958) S.191-209)
- 6) Runnalls, O.J.C. 1570  
The Crystal Structures of Some Intermetallic Compounds of Plutonium (AECL-267) (1956) 13 S.)
- 13) Konobeevsky, S.T., Zaimovsky, A.S., Levitsky, B.M., Sokursky, Y.N., Chebotarev, N.T., Bobkov, Y.V., Egorov, P.P., Nikolaev, G.N., Ivanov, A.A. 1732  
Some Physical Properties of Uranium, Plutonium and their Alloys (Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958) S. 194 = A/Conf.15/P/2230)
- 19) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., Mulford, R.N.R., Tate, R.E. 4915  
Plutonium (Hampel, C.A. (Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York: Reinhold (1961) S.336-92)
- 32) Coffinberry, A.S., Ellinger, F.H. 809  
The Intermetallic Compounds of Plutonium (Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, 9 (1956) S. 138-46 = A/Conf.9/P/826)

Pu-Mo

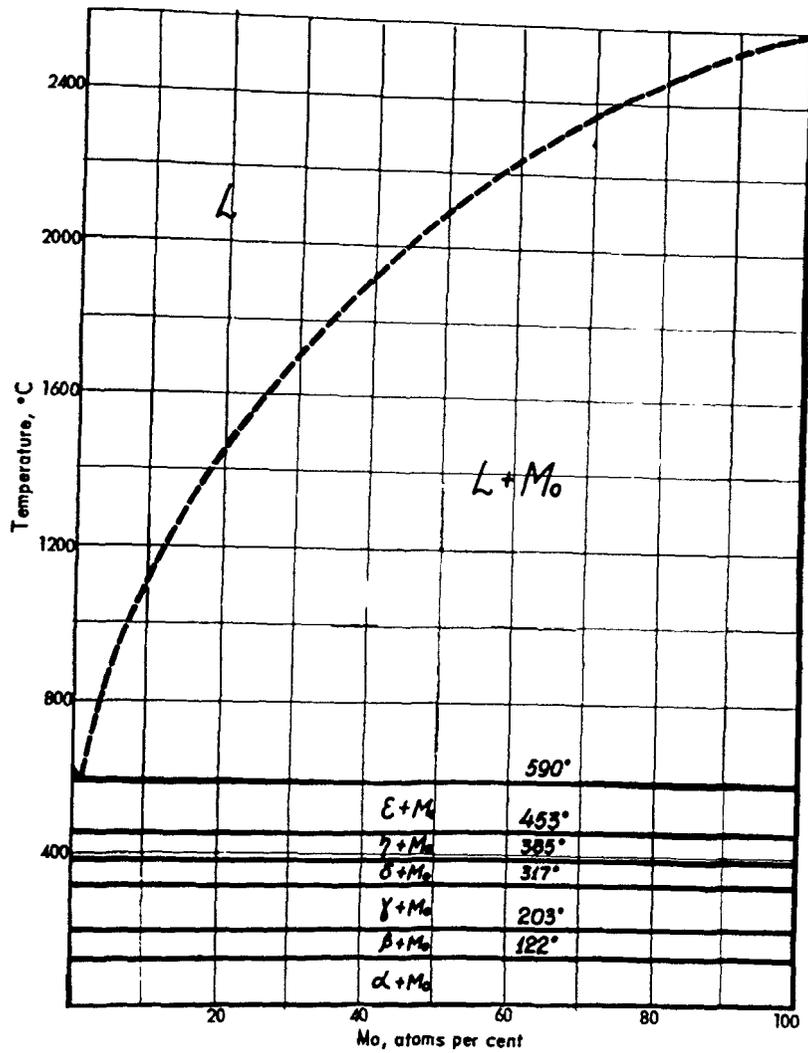


Fig.1: Pu-Mo

Mit Genehmigung des Verlages United Nations, New York,  
entnommen aus "Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. 6,  
New York, 1958, S. 191; Bochvar, A.A., u.a."

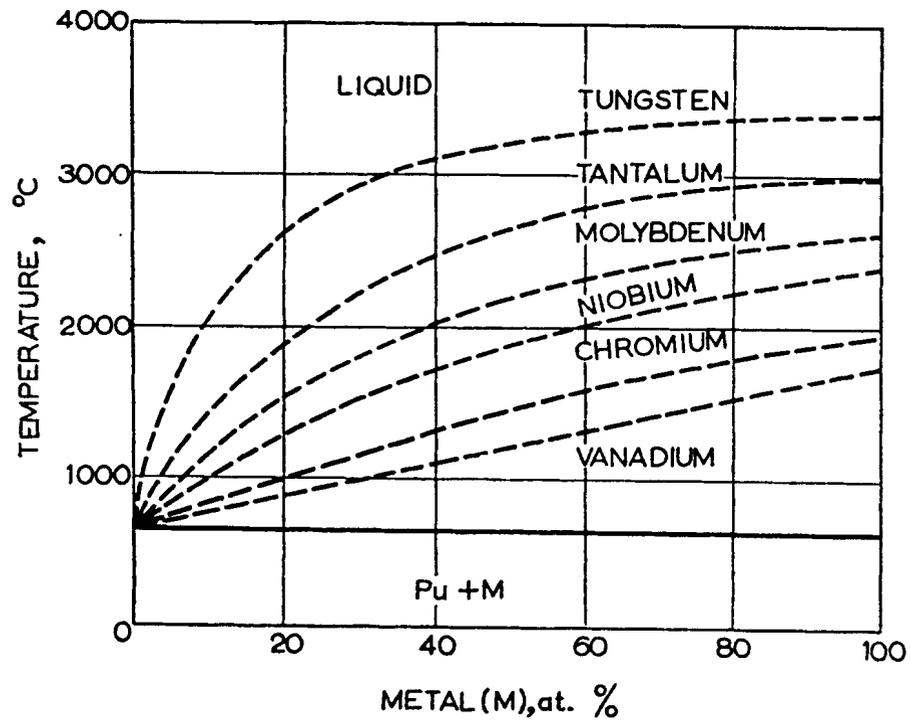


Fig.2: Pu-Mo und  
Pu-V, Pu-Cr, Pu-Nb, Pu-Ta, Pu-W

Mit Genehmigung der Pergamon Press, Oxford,  
entnommen aus "Schonfeld, F. W., u.a.: Plutonium  
Constitutional Diagrams. in: Progress in Nuclear Energy, Series V, Vol.2,  
(Ed.: Finnieston, Howe), London, 1959, S.583"

Pu-N

Datenzusammenstellung Pu-N

Verbin- dung	Struktur- typ	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Mole- küle je Elemen- tarzelle	Raumgruppe	Röntgeno- graphische Dichte g/cm <sup>3</sup>
PuN	NaCl	k. f. z.	a=4,908±0,001 <sup>8)</sup> a=4,905±0,001 <sup>21)</sup>	4	Fm3m	14,22 <sup>8)</sup> 14,23 <sup>10b)</sup>

Verbin- dung	Mikrohärte kg/mm <sup>2</sup> DPH-Number	Freie Bildungsenergie ΔH <sub>298</sub> kcal/Mol
PuN	580 <sup>19)</sup>	-95 <sup>10b)</sup>

Pu-N

- 8) Ellinger, F.H. 3669  
Review of the Intermetallic Compounds of Plutonium  
(AECU-4629 (1959) 49 S.)
- 10b) (National Nuclear Energy Ser. IV, Vol.14B (1949) Paper 6.40,  
S.861-886)
- 19) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., 4915  
Mulford, R.N.R., Tate, R.E.  
Plutonium  
(Hampel, C.A. (Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York:  
Reinhold (1961) S.336-92)
- 21) Carbon Plutonium and Isomorphous Nitrogen Plutonium 2719  
(Structure Reports, 12 (1949) S.48-49)

Pu-Na

Natrium und Kalium sind mit Plutonium weder im flüssigen noch im festen Zustand mischbar <sup>1)</sup>. Beim Lampre Programm (Direct Contact Core) war vorgesehen flüssiges Natrium in direktem Kontakt mit flüssigem Plutonium-Brennstoff als Kühlmittel zu benutzen. Kühlmittel und Brennstoff lassen sich auf Grund der verschiedenen Dichte trennen <sup>2)</sup>.

- 1) Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., Kelman, L.R., 4299  
Tipton, C.R.  
Plutonium and its Alloys  
(Reactor Handbook. 2.ed., Vol. 1: Materials. - New York:  
Interscience Publ. (1960) S.248-90)
- 2) Glasstone, S. (Ed.) 3990  
Quarterly Status Report on LAMPRE Program for Period  
Ending May 20, 1960  
(LAMS-2438 (1960) 64 S.)

Pu-Nb

siehe Fig. 2 zu Pu-Mo:

Phasendiagramme von Pu-Mo, Pu-V, Pu-Cr, Pu-Nb, Pu-Ta und Pu-W

Pu-Ni

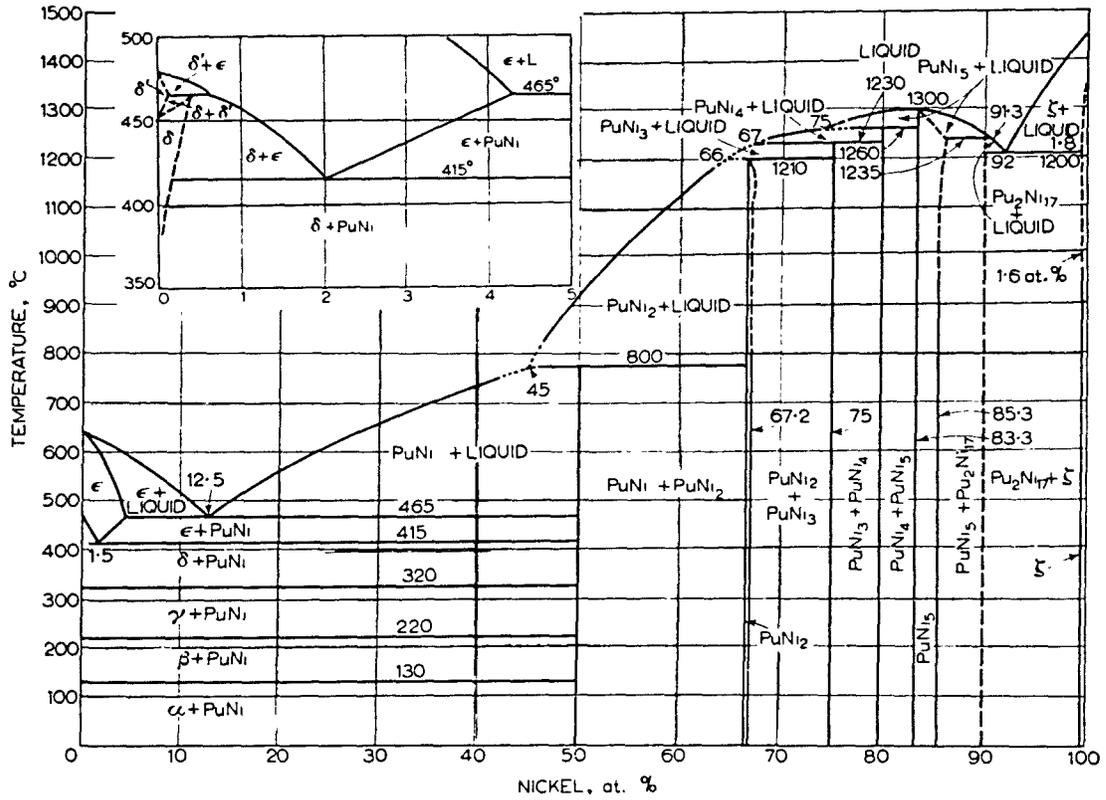


Fig.1: Pu-Ni

Mit Genehmigung der Pergamon Press, Oxford,  
 entnommen aus "Schonfeld, F.W., u. a.: Plutonium  
 Constitutional Diagrams. In: Progress in Nuclear Energy, Series V, Vol.2,  
 (Ed.:Finniston, Howe), London, 1959, S.590"

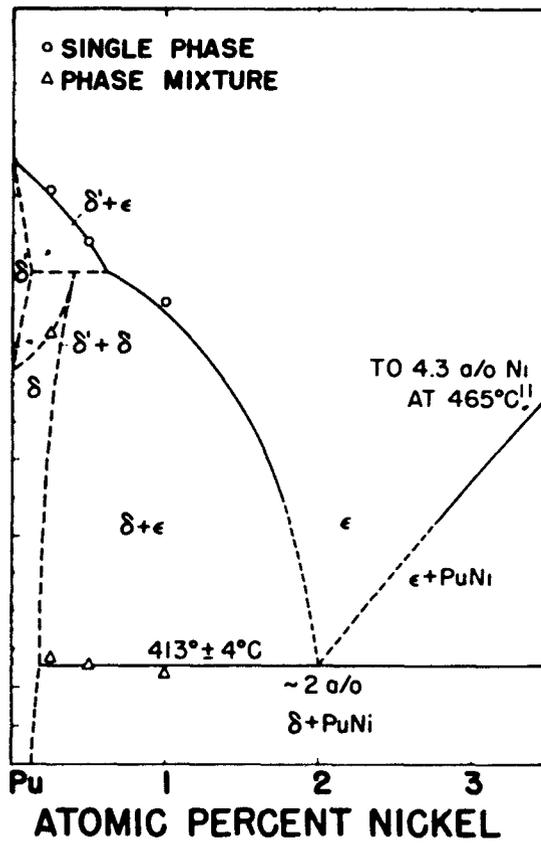


Fig.2: Pu-Ni (Pu-reiche Seite)

Mit Genehmigung der University of Chicago Press, Chicago,  
und der Verfasser entnommen aus "Elliott, R.O., Larson, A.C.:  
Delta-Prime Plutonium. in: The Metal Plutonium, Chicago, 1961, S.273"

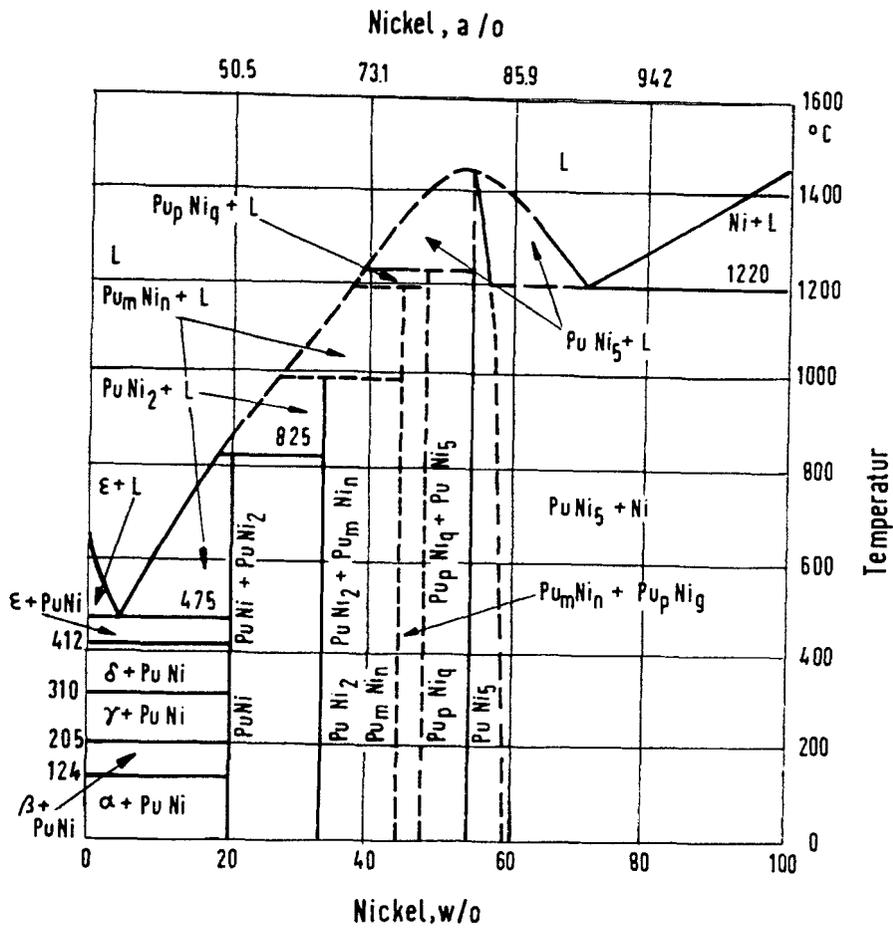


Fig. 3: Pu-Ni (UdSSR)

Mit Genehmigung des Verlages John Wiley & Sons, Inc., New York, entnommen aus "Coffinberry, A. S., u. a.: Plutonium and its Alloys. in: Tipton, C. R. (Ed.): Reactor Handbook. 2. ed., Vol. 1: Materials, New York, Interscience Publ., Inc., 1960, S. 289"

Datenzusammenstellung Pu-Ni

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte <sub>g</sub> g/cm <sup>3</sup>
PuNi	TlJ	orthorhomb.	a=3,59±0,01 b=10,21±0,02 c=4,22±0,01 } 27)	4	Cmcm	12,9 27)
PuNi <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	k.f.z.	a=7,14 1) Pu-reich a=7,141±0,001 Ni-reich a=7,115±0,001 a=7,16±0,01 6)	8 8	Fd3m Fd3m	13,1 1) 13,1 5)
PuNi <sub>3</sub>		rhomboedrisch	a=6,22 α=33°,44' 28)	8 3	Fd3m R3m	12,90 6) 11,8 28)
PuNi <sub>4</sub>	PuNi <sub>4</sub>	monoklin	a=4,87±0,01 b=8,46±0,02 c=10,27±0,02 β=100,0°±0,1 } 39)	6	C2/m	11,3 39)
PuNi <sub>5</sub>	CaZn <sub>5</sub>	hexagonal	Pu-reich a=4,872±0,002 c=3,980±0,001 Ni-reich a=4,861±0,002 c=3,982±0,001 a=4,875±0,005 c=3,970±0,005 6)	1 1	P6/mmm P6/mmm	10,8 5) 10,82 6)
Pu <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	hexagonal	a=8,29±0,02 c=8,01±0,02 5) a=8,30±0,01 c=8,00±0,01 6)	2 2	P6 <sub>3</sub> /mmc P6 <sub>3</sub> /mmc	10,3 5)

Verbindung	Mikrohärte kg/mm <sup>2</sup> DPH-Number	Paramagnetische Suszeptibilität bei 20 °C	
		$\chi_g \times 10^6$ emE g <sup>-1</sup>	$\chi_a \times 10^6$ emE g-at <sup>-1</sup>
PuNi	250 19)	2,4	490
PuNi <sub>2</sub>	580 19)	1,9	220
PuNi <sub>3</sub>	485 19)	2,7	280
PuNi <sub>4</sub>	225 19)	3,6	350
PuNi <sub>5</sub>	525 19)	4,8	430
Pu <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	500 19)	15,4 b)	1200 13)

b) bestimmt aus der Suszeptibilität der PuNi<sub>5</sub> + Pu<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> Legierung

Pu-Ni

- 1) Bochvar, A.A., Konobeevskii, S.T., Kutaitsev, V.I.,  
Men'shikova, T.S., Chebotarev, N.T. 1670  
Interaction of Plutonium and Other Metals in Connection  
with their Arrangement in Mendeleev's Periodic Table  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
S.184-93 = A/Conf.15/P/2197)
- 5) Schonfeld, F.W., Cramer, E.M., Miner, W.N., Ellinger, F.H. 2762  
Plutonium Constitutional Diagrams  
(Progress in Nuclear Energy, 5,2 (1959) S.579-99)
- 6) Runnalls, O.J.C. 1570  
The Crystal Structures of Some Intermetallic Compounds of  
Plutonium  
(AECL-267 (1956) 13 S.)
- 19) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., 4915  
Mulford, R.N.R., Tate, R.E.  
Plutonium  
(Hampel, C.A. (Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York:  
Reinhold (1961) S.336-92)
- 27) Cromer, D.T., Roof, R.B. 4989  
The Crystal Structure of PuNi  
(Acta crystallographica, 12 (1959) S.942-43)
- 28) Cromer, D.T., Olsen, C.E. 4746  
The Crystal Structures of PuNi<sub>3</sub> and CeNi<sub>3</sub>  
(Acta crystallographica, 12 (1959) S.689-94)
- 39) Cromer, D.T., Larson, A.C. 5318  
The Crystal Structure of PuNi<sub>4</sub>  
(Acta crystallographica, 13 (1960) S.909-12)

Pu-Np

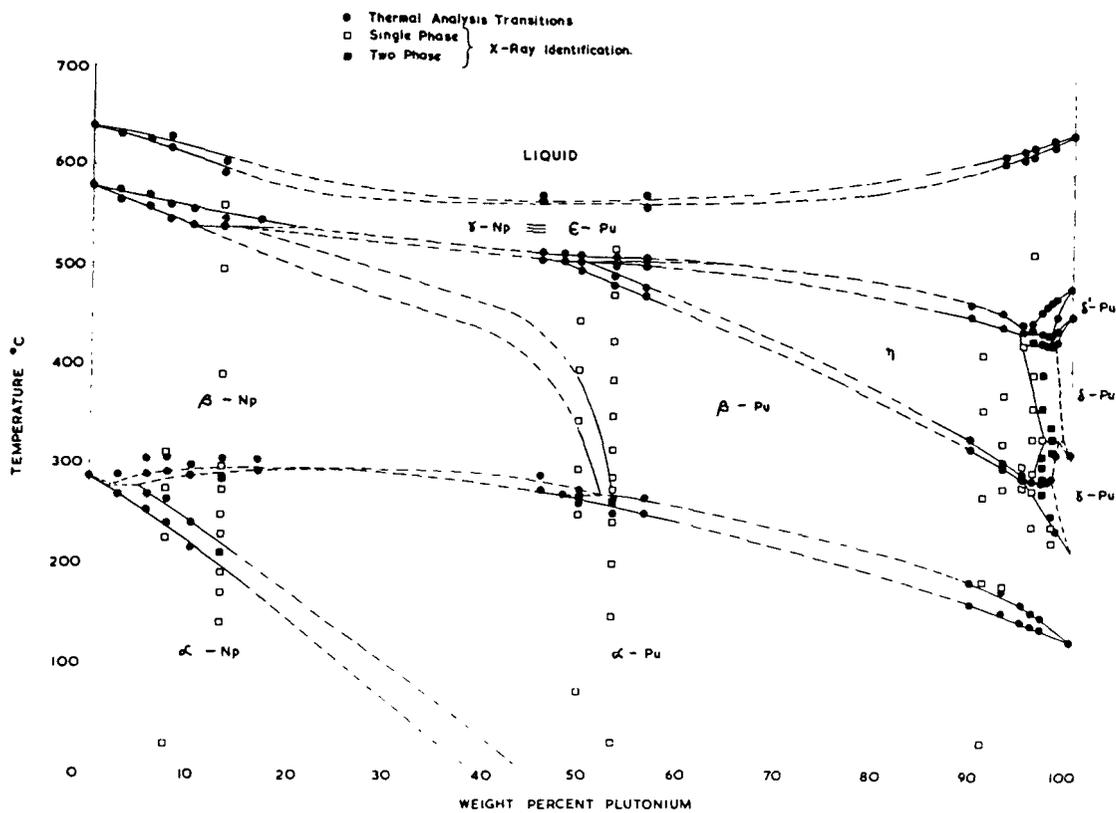


Fig.1: Pu-Np

Mit Genehmigung der Cleaver-Hume Press, London,  
entnommen aus "Poole, D.M., u.a.: Phase Diagrams of  
Some Plutonium Alloy Systems. in: Plutonium 1960,  
(Ed.: Grison, Lord, Fowler), London, 1961, S.271"

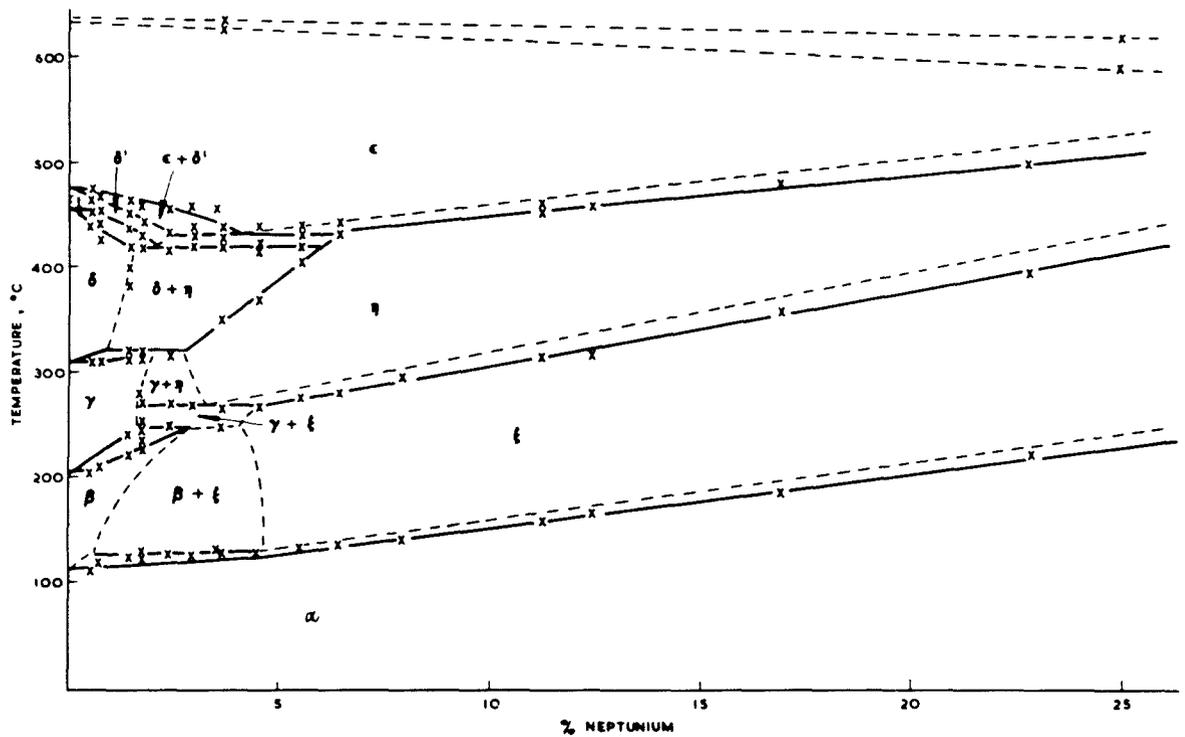


Fig.2: Pu-Np (Pu-reiche Seite)

Mit Genehmigung der Cleaver-Hume Press, London,  
entnommen aus "Cope, R.G., u.a.: The Plutonium-Ruthenium  
and Plutonium-Neptunium Binary Phase Diagrams. in: Plutonium 1960,  
(Ed.: Grison, Lord, Fowler), London, 1961, S.288"

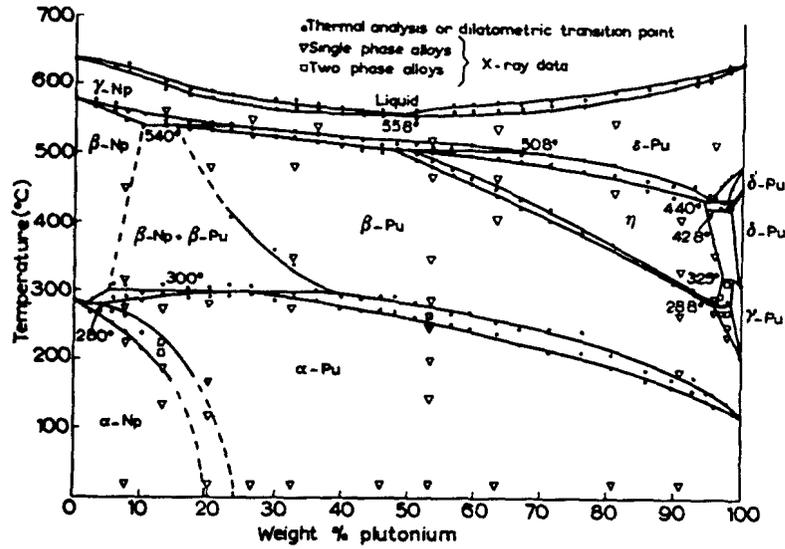


Fig. 3: Pu-Np

Mit Genehmigung der Elsevier Publishing Company, Amsterdam, entnommen aus "Mardon, P.G. u.a.: Constitution Studies on the Neptunium-Plutonium Alloy System. In: Journal of the Less-Common Metals, 3 (1961) S. 282"

## Pu-O

### Allgemeines

Die Ergebnisse der ersten Arbeiten über Herstellung und Eigenschaften der Plutoniumoxyde wurden von Westrum <sup>1)</sup> zusammenfassend geschildert.  $\text{PuO}_2$  ist das stabilste der Plutoniumoxyde, es ist das Endprodukt bei der Verbrennung der meisten Plutoniumverbindungen in Luft <sup>1)</sup>. Die Verbindung  $\text{PuO}_2$  zeichnet sich durch ihren hohen Schmelzpunkt aus (2280 °C in Helium <sup>2)</sup>). Plutoniumdioxyd läßt sich zu einem strahlenbeständigen Brennstoff verarbeiten. Das pulverförmige  $\text{PuO}_2$  kann gepreßt und gesintert werden um soweit wie möglich die theoretische Dichte zu erreichen. Die Sinterkörper bleiben jedoch porös und können bis zu einem relativ hohen Abbrand gasförmige Spaltprodukte aufnehmen. Hochgesintertes  $\text{PuO}_2$  ist reaktionsträge und greift auch bei hohen Temperaturen einige Canmaterialien nicht an <sup>3)</sup>. Die Wärmeleitfähigkeit des Plutoniumdioxys dürfte analog zum Urandioxyd allerdings wesentlich schlechter sein als die der Karbide.  $\text{PuO}_2$  läßt sich in wäßrigen Lösungsmitteln nur schwer lösen, wodurch die Aufbereitung schwierig wird <sup>4)</sup>. In der Literatur wird nur über wenige Eigenschaften des Plutoniumdioxys berichtet, die sich auf die Anwendung als Brennstoff beziehen, obgleich die Eigenschaften des  $\text{PuO}_2$  und die Technologie bisher wohl besser zu übersehen sein dürften als die aller anderen hochschmelzenden Plutoniumverbindungen <sup>4)</sup>.

In Amerika, England und Frankreich werden die Mischoxyde  $(\text{Pu,U})\text{O}_2$  sowie Dispersionen von  $\text{PuO}_2$  in Urandioxyd, in metallischen Matrixmaterialien, in Graphit, Zirkondioxyd, Berylliumoxyd oder auch Magnesiumoxyd auf ihre Eignung als Reaktor-brennstoff geprüft <sup>5)6)7)8)9)</sup>. Auch Brennstoffpasten von  $\text{PuO}_2$  im flüssigen Wismuth-Blei-Eutektikum sowie Aufschlämungen von  $\text{PuO}_2$  in Wasser sind diskutiert worden <sup>10)11)</sup>. In Rußland baute man einen Reaktor, den BR-5, der allein mit  $\text{PuO}_2$  als Brennstoff betrieben wird <sup>3)12)13)</sup>. Die Brennelemente des BR-5 enthalten das zu Tabletten gepreßte und gesinterte  $\text{PuO}_2$  in dünnen Röhrchen aus rostfreiem Stahl unter Heliumatmosphäre <sup>3)</sup>. Der BR-5 (5 MW thermisch) wurde als Versuchsreaktor für den Leistungsreaktor BN-50 (50 MW elektrisch) gebaut, bei dem  $\text{PuO}_2$  vermutlich zusammen mit  $\text{UO}_2$  als Brennstoff verwandt werden soll <sup>14)15)</sup>. Bei dem Reaktor EFOR, den man in Idaho/USA bauen will, ist  $\text{PuO}_2$ - $\text{UO}_2$  als Brennstoff vorgesehen <sup>14)</sup>.

## Herstellung

Über die Herstellung folgender Plutonium-Sauerstoff-Verbindungen wird in der Literatur berichtet:

$\text{PuO}_2$ ,  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  kubisch,  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  hexagonal und  $\text{PuO}$ .

Das Plutoniumdioxid kann durch Oxydation von metallischem Plutonium und durch thermische Zersetzung zahlreicher Plutoniumverbindungen in Luft, im Vakuum oder in inerter Atmosphäre hergestellt werden <sup>1)16)17)</sup>. Vorwiegend werden die Oxalate des III- und IV-wertigen Plutoniums, das Peroxyd und das Hydroxyd benutzt <sup>17)18)19)</sup>. Fällung, Art der Trocknung und Temperatur von Trocknung und Kalzination beeinflussen die Verarbeitbarkeit der  $\text{PuO}_2$ -Pulver und die Eigenschaften der daraus hergestellten Proben entscheidend <sup>16)18)19)</sup>.

Holley u.a. <sup>17)</sup> zersetzten die Oxalate und Peroxyde durch langsames Erhitzen von 25 °C auf etwa 700 °C. Die Oxalate sollen auf mindestens 900 °C erhitzt werden, um den Kohlenstoff zu entfernen. In allen Fällen wird Glühen bei 1000 °C bis zur Gewichtskonstanz empfohlen.

Harrison u.a. <sup>18)</sup> haben mit 7 verschieden hergestellten Sorten von  $\text{PuO}_2$  gearbeitet:  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  wurde bei 150 °C und 250 °C kalziniert, Plutoniumoxalat bei 200, 300, 400, und 650 °C. Außerdem wurde die letzte Probe bei 800 °C rekalkiniert.

Bel <sup>19)</sup> hat die Peroxyd- und Oxalatniederschläge bei niedrigen Temperaturen (150 °C) sorgfältig getrocknet, bei 900 °C an Luft thermisch zersetzt und bei 1500 °C drei Stunden unter Wasserstoffatmosphäre gesintert. Das Plutoniumdioxid aus dem Oxalat erreichte 92%, das aus dem Peroxyd 77% der theoretischen Dichte. Die Gitterkonstante war in beiden Fällen 5,396 Å.

Ogard <sup>7)</sup> hat Plutonium(IV)peroxyd bei 950 °C bis zur Gewichtskonstanz kalziniert und erhielt als Produkt  $\text{PuO}_{2,00 \pm 0,04}$ .

Drummond u.a. <sup>16)</sup> zeigten, daß die Verbrennung von Sulfat, Nitrat, Chlorid, Fluorid, Oxalat, Jodat und Hydroxyd bei 870 °C zu  $\text{PuO}_2$  von verschiedener

Farbe und Beschaffenheit führt. Das Primär entstandene  $\text{PuO}_2$  wies je nach Ausgangsstoff einen anderen Sauerstoffgehalt auf, während die Pulverdiagramme stets die gleiche Gitterkonstante von  $5,396 \text{ \AA}$  ergaben. Durch Glühen bis  $1180 \text{ }^\circ\text{C}$  erreichten alle Pulver die Zusammensetzung  $\text{PuO}_{2,002+0,008}$ .

Björklund und Staritzky <sup>20)</sup> erhielten durch thermische Zersetzung des Oxalats von III- und IV-wertigem Plutonium bei niedrigen Temperaturen ein nahezu amorphes Plutoniumdioxid. Das Gitter enthielt noch Fremdionen, das  $\text{PuO}_2$  war reaktionsfähig, was sich z.B. in relativ guter Löslichkeit in  $\text{HCl-KJ}$  äußerte. Bei höheren Kalzinierungstemperaturen waren die  $\text{PuO}_2$ -Kristallite besser ausgebildet. Das  $\text{PuO}_2$  wurde mit steigender Kalzinierungstemperatur reaktionsträger.

Francis und Sowden <sup>21)</sup> verglichen Teilchengröße, spezifische Oberfläche und Dichte von Plutoniumdioxidpulvern, die aus Nitrat, Jodat, Sulfat, Hydroxyd und Oxalat unter verschiedenen Bedingungen hergestellt waren. Die  $\text{PuO}_2$ -Pulver aus Nitraten, Jodaten und Sulfaten bestanden aus Partikeln von etwa  $1 \mu$  Durchmesser und schienen für Aufschlämmungen geeignet zu sein. Das Oxalatverfahren ergab pseudomorphe Partikel, wobei die Teilchengröße deutlich von den Herstellungsbedingungen abhing. Die spezifische Oberfläche wurde von der Art der Fällung und der Kalzinierungstemperatur beeinflusst. Alle Pulver sinterten zusammen, wenn sie bei höheren Temperaturen kalziniert wurden. Dabei änderte sich die spezifische Oberfläche des aus dem Sulfat hergestellten Pulvers am wenigsten. Aus dem Hydroxyd erhielt man ein einheitlich grobes Pulver, das zur Herstellung von Cermets geeignet sein soll.

Eine Methode zur Herstellung hochreinen Plutoniumdioxids ist von Rein <sup>22)</sup> beschrieben worden. Aus dem in unterchloriger Säure gelösten Plutonium wurden die Verunreinigungen an schweren Elementen durch Elektrolyse an einer Hg-Kathode abgeschieden. Danach wurde das Plutonium als Peroxyd gefällt, wobei die Verunreinigungen an leichten Elementen in der Lösung zurückblieben. Garner <sup>23)</sup> gibt an, daß sich durch Kalzinieren von  $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  ein sauberes  $\text{PuO}_2$  herstellen läßt, wenn das Oxalat mit besonderer Vorsicht getrocknet und kalziniert wird.

Das hexagonale  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  ließ sich durch Reduktion von  $\text{PuO}_2$  mit etwa 20 % Überschuß an Plutoniummetall (Späne) in einem geschlossenen Tantaltiegel bei  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  herstellen <sup>17)</sup>. Hierbei entstand ein schwarzer Sinterkörper,

bei höheren Temperaturen bildeten sich flache Kristalle. Noch vorhandenes überschüssiges Plutoniummetall kann aus einem offenen Tiegel bei 1800 - 1900 °C im Vakuum verdampft werden. Für die Reduktion des  $\text{PuO}_2$  kann man auch Plutoniumhydridpulver benutzen.

Das kubische  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  ist durch Erhitzen von Plutoniumdioxid in Gegenwart von Tantal oder Iridium zwischen 1500 und 1800 °C im Vakuum hergestellt worden <sup>1)17)</sup>.

Plutoniummonoxyd wurde bisher noch nicht rein dargestellt. Man hat es häufig als Oberflächenfilm auf Plutoniummetall gesehen <sup>17)</sup>. Bei der Reduktion von  $\text{PuO}_2$  mit Bariummetall und von  $\text{PuOCl}$  und  $\text{PuF}_3$  mit Bariumdampf bzw. Lithiumdampf soll  $\text{PuO}$  im Reaktionsprodukt enthalten gewesen sein <sup>1)17)24)</sup>.

#### Phasendiagramm

Holley u.a. <sup>17)</sup> veröffentlichten das in Fig. 1 dargestellte vorläufige Phasendiagramm, das die Verbindungen  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  hexagonal,  $\text{Pu}_2\text{O}_{3+x}$  kubisch und  $\text{PuO}_2$  enthält. Viele Proben von  $\text{PuO}_2$  mit metallischem Pu wurden auf verschiedene Temperaturen erhitzt und abgeschreckt. Anschließend wurden die Phasenfelder durch metallographische Untersuchungen und Röntgendiagramme bestimmt.

Die Löslichkeit von Sauerstoff in Plutonium ist gering ( $25 \pm 10$  ppm bei 580 bzw. 1000 bis 1150 °C <sup>17)</sup>).

$\text{PuO}$  konnte weder metallographisch noch durch Röntgenanalyse nachgewiesen werden. An Stelle des Plutoniummonoxyds traten Mischungen von Pu und hexagonalem  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  auf <sup>17)</sup>.

Das hexagonale  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  kommt bis zu Temperaturen von etwa 2000 °C nur stöchiometrisch vor. Über 2000 °C kann es auch mit etwas höherem Sauerstoffgehalt auftreten <sup>17)</sup>.

Außer dem hexagonalen  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  gibt es die kubische Phase  $\text{Pu}_2\text{O}_{3+x}$ , die zwi-

schen  $\text{PuO}_{1,5}$  und  $\text{PuO}_{1,6}$ <sup>17)</sup> (vielleicht auch bei  $\text{PuO}_{1,62}$ <sup>25)</sup>) liegen soll. Bei kubischem  $\text{Pu}_2\text{O}_{3+x}$  im Gleichgewicht mit hexagonalem  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  variierte die Gitterkonstante zwischen 10,98 und 11,01 Å, bei kubischem  $\text{Pu}_2\text{O}_{3+x}$  im Gleichgewicht mit  $\text{PuO}_2$  bei Temperaturen von 1250 bis 1800 °C zwischen 10,98 und 11,00 Å<sup>17)</sup>.

Für die Gitterkonstante von  $\text{PuO}_2$  wird meistens der Wert von  $5,396 \pm 0,001$  Å angegeben<sup>2)16)17)</sup>. Bei  $\text{PuO}_2$ , das zwischen 1250 und 1800 °C im Gleichgewicht mit kubischem  $\text{Pu}_2\text{O}_{3+x}$  war, beobachtete man eine Zunahme der Gitterkonstanten (5,40 bis 5,42 Å)<sup>17)</sup>, was Sauerstoffüberschuß andeutet.  $\text{PuO}_2$  hat nach dem Aufschmelzen ebenfalls Sauerstoffdefizit und damit eine größere Gitterkonstante als zuvor (5,409<sup>25)</sup>, 5,42 bis 5,47 Å<sup>17)</sup>.

Kubisches  $\text{Pu}_2\text{O}_{3+x}$  und  $\text{PuO}_2$  scheinen strukturverwandt zu sein<sup>17)</sup>. Das Gitter des  $\text{Pu}_2\text{O}_{3+x}$  könnte durch Verdopplung der Gitterkonstante von  $\text{PuO}_2$ , Entfernen einiger O-Atome und geringe Verschiebung einiger Pu-Atome zustande kommen.  $\text{PuO}_2$  und  $\text{Pu}_2\text{O}_{3+x}$  sind aber getrennte Phasen. Sie kommen je nach dem Sauerstoffgehalt nebeneinander vor bzw. gehen sprunghaft ineinander über<sup>17)</sup>.

Der Schmelzpunkt von  $\text{PuO}_2$  in Helium ist verschiedentlich untersucht worden. Pijanowski und de Luca<sup>26)</sup> nennen eine Schmelztemperatur von  $2295 \pm 30$  °C in He, Chikalla<sup>2)25)</sup> 2280 °C in He. Chikalla teilt mit, daß sich als Schmelzprodukt  $\text{PuO}_{2-x}$  ergab, da beim Schmelzen Sauerstoff entweicht. Er hat vorgeschlagen, unter einem Gleichgewichtsdruck von Sauerstoff den Schmelzpunkt für  $\text{PuO}_{2,00}$  neu zu bestimmen, da man bisher nur einen Pseudoschmelzpunkt ermitteln konnte. Russell u.a.<sup>27)</sup> berichten, daß  $\text{PuO}_2$ - $\text{UO}_2$  mit mehr als 70 %  $\text{PuO}_2$  beim Lichtbogenschmelzen unter Argon teilweise zu kubischem  $\text{Pu}_2\text{O}_{3+x}$  reduziert worden ist.

Bei Schmelzversuchen in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre ergaben sich größere Abweichungen. Pijanowski und de Luca<sup>26)</sup> nennen eine Schmelztemperatur von 2210 °C unter  $\text{H}_2$ , konnten aber die Schmelzprobe, die 2 Phasen zu enthalten schien, nicht analysieren. McEwen<sup>28)</sup> stellte fest, daß  $\text{PuO}_2$  in trockenem Wasserstoff bei 1500 °C nicht reduziert wurde. Russell u.a.<sup>27)</sup> teilen mit, daß  $\text{PuO}_2$  in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre schon bei 800 - 1000 °C teilweise zu  $\text{Pu}_2\text{O}_{3+x}$  reduziert

wird. Die kubische Phase des Sesquioxids trat auch auf, wenn Pulvermischungen  $\text{PuO}_2\text{-UO}_2,13$  in  $\text{H}_2$  bei  $1650^\circ\text{C}$  gesintert wurden <sup>27)</sup>. Chikalla <sup>2)</sup> sinterte  $\text{PuO}_2$ -Pulver, das durch Kalzinieren von Oxalat in Luft bei  $300^\circ\text{C}$  hergestellt worden war, 4 Stunden bei  $1600^\circ\text{C}$  in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre und erhielt einphasiges  $\text{PuO}_2$  mit einer Gitterkonstanten von  $5,3950 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ . Eine aus dem Peroxyd hergestellte Probe von  $\text{PuO}_2$  wurde 3 h in Wasserstoff auf  $1300^\circ\text{C}$  erhitzt und wurde dabei ebenfalls nicht reduziert <sup>2)</sup>. Bei später durchgeführten Schmelzversuchen unter Vakuum bzw.  $380 \text{ mm He} - 380 \text{ mm H}_2$  <sup>25)</sup> fand Chikalla Spuren von kubischem bzw. hexagonalem  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ , allerdings überwiegend die Phase  $\text{PuO}_2$  (siehe dazu auch <sup>42)</sup>). La Fontaine <sup>29)</sup> hat Sinterversuche mit zwei verschiedenen  $\text{PuO}_2$ -Pulvern bei  $1400^\circ\text{C}$  durchgeführt. Das eine Pulver war in Los Alamos durch Kalzinieren von  $\text{PuF}_4$  bei  $800^\circ\text{C}$  hergestellt, das andere war aus Oxalat gewonnen worden. Bei beiden Pulvern war nach Sinterzeiten von 1-4 h in einer Atmosphäre von gereinigtem und gut getrocknetem  $\text{H}_2$  etwa 25 % des  $\text{PuO}_2$  zu  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  reduziert. Russell u.a. <sup>27)</sup> vermuten, daß der Feuchtigkeitsgehalt der Wasserstoffatmosphäre und die Verunreinigungen in den verwendeten Oxydpulvern (besonders C-Reste) großen Einfluß auf die Versuchsergebnisse haben.

Neben dem stöchiometrischen  $\text{PuO}_2$  gibt es ein Plutoniumdioxid mit Sauerstoffüberschuß. Holley u.a. <sup>17)</sup> oxydierten kubisches  $\text{Pu}_2\text{O}_{3+x}$  zu  $\text{PuO}_{2+x}$  mit einer Gitterkonstanten von  $5,3820 \pm 0,0004 \text{ \AA}$  auf. Das Gitter hat sich bei Sauerstoffüberschuß kontrahiert. Höhere Plutoniumoxyde sind nicht beständig <sup>17)</sup>.

### Eigenschaften

Messungen der optischen Eigenschaften von hexagonalem  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  und  $\text{PuO}_2$ , des Brechungsindex von  $\text{PuO}_2$  und daraus abgeleitete Werte für die Dielektrizitätskonstante, sowie Messungen der magnetischen Suszeptibilität werden bei Holley u.a. <sup>17)</sup> erwähnt.

Für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\text{PuO}_2$  nennen Holley u.a. <sup>17)</sup> den von Mardon und Waldron <sup>37)</sup> für Temperaturen zwischen 0 und  $500^\circ\text{C}$  ermittelten Wert:

$$\alpha = (9,0 \pm 1,0) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}.$$

Brett und Russell <sup>38)</sup> untersuchten die thermische Ausdehnung von  $\text{PuO}_{2,00}$ ,  $\text{PuO}_{1,77}$  ( $\text{PuO}_2 + \text{Pu}_2\text{O}_{3+x}$ ),  $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  und zum Vergleich von Saphir, Beryllium und rostfreiem Stahl zwischen 0 und 1000 °C in Argon-Atmosphäre. Zu dem Wert des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Mardon und Waldron <sup>37)</sup> nennen sie vergleichsweise

$$\alpha = 9,3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}.$$

Sie stellten fest, daß der Ausdehnungskoeffizient in der Reihenfolge  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$  steigt, während die Schmelztemperaturen in dieser Reihenfolge abnehmen. Für den Ausdehnungskoeffizienten von  $\text{PuO}_{1,77}$  fanden sie eine Unregelmäßigkeit im Temperaturbereich zwischen 600 und 700 °C. Messungen der relativen Längenänderung von  $\text{PuO}_{2,00}$  bis  $\text{PuO}_{1,69}$  ergaben, daß für  $\text{PuO}_{1,93}$  bis  $\text{PuO}_{1,77}$  eine Abweichung bei 630 - 750 °C auftritt. Man vermutet, daß sich beim Erwärmen der Proben zwischen 650 und 750 °C aus einer bei niedrigen Temperaturen zweiphasigen Mischung eine einzige Phase bilden könnte. Eine weitere Unregelmäßigkeit war für  $\text{PuO}_{1,93}$  bis  $\text{PuO}_{1,69}$  bei ca. 300 °C zu erkennen (siehe dazu auch <sup>25)</sup>).

Chikalla <sup>2)</sup> fand bei der Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Vakuumdilatometer ebenfalls Unregelmäßigkeiten zwischen 600 und 700 °C. Er benutzte gepreßte und in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre gesinterte  $\text{PuO}_2$ -Proben, bei denen röntgenographisch kein Sesquioxid nachweisbar war. Er vermutet, daß die Meßergebnisse druckabhängig sind <sup>39)</sup> und hält für möglich, daß die Probe im Vakuum zu  $\text{PuO}_2$  und  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  reduziert worden ist. Die Meßergebnisse von Brett und Russel <sup>38)</sup> für den Ausdehnungskoeffizienten von  $\text{PuO}_2$  bei verschiedenen Temperaturen enthält Tabelle 1, die Werte von Chikalla <sup>2)</sup> für verschiedene Temperaturbereiche sind aus Tabelle 2 zu ersehen.

Tab. 1: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von  $\text{PuO}_2$  bei verschiedenen Temperaturen (Diskussion zu 38)

Temperatur	$\frac{dl}{L_0 \cdot dt} \times 10^6 / ^\circ\text{C}$
100	7,47
200	8,13
300	9,90
400	9,90
500	10,20
600	11,20
700	11,10
800	11,20
900	11,62
1000	12,33

Tab. 2: Mittlerer linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von  $\text{PuO}_2$  für verschiedene Temperaturbereiche

Temperatur ( $^\circ\text{C}$ )	$\alpha \times 10^6 / ^\circ\text{C}$	
75-100	9,04	2)
25-500	10,02	
75-775	11,16	
775-950	14,38	

Bildungswärme und freie Energie der Bildung sind für die Plutoniumoxyde der nachfolgenden Datenzusammenstellung zu entnehmen.

Die freie Energie der Bildung für  $\text{PuO}_2$  läßt sich schreiben:

$$\Delta F^0 = - 253480 - 3,45 T \log T + 52,48 T \text{ [cal/Mol]} \quad 17).$$

Der Dampfdruck von  $\text{PuO}_2$  wurde von Phipps u.a. <sup>40)</sup> mit einer Knudsen-Zelle aus Tantal gemessen. Mulford und Lamar <sup>41)</sup> wiederholten die Messung mit einer Wolfranzelle, um eine Reduktion des  $\text{PuO}_2$  durch Tantal zu vermeiden.  $\text{PuO}_2$  verdampft kongruent. Unter der Annahme, daß hauptsächlich  $\text{PuO}_2$ -Moleküle in der Gasphase über dem festen  $\text{PuO}_2$  vorhanden sind, kann der Dampfdruck des  $\text{PuO}_2$  zwischen 2000 und 2400  $^\circ\text{K}$  durch die Formel wiedergegeben werden:

$$\log p \text{ [atm]} = - (29240 \pm 530)/T + (8,072 \pm 0,239) \quad 41).$$

Aus der korrigierten Dampfdruckformel erhielt man für die Verdampfungswärme  $133,8 \pm 2,4$  kcal/Mol und für die Verdampfungsentropie  $36,9 \pm 1,1$  cal/Mol<sup>°C</sup>. Mit einigen zusätzlichen Annahmen ergab sich für die Dissoziationsenergie von PuO<sub>2</sub> bei 0 °K ein Wert von 13,5 eV.

Die charakteristische Temperatur des PuO<sub>2</sub> wurde bestimmt, indem die Abnahme der Intensität von Röntgenbeugungsbildern mit steigender Proben temperatur gemessen wurde <sup>53)</sup>. Es ergab sich  $\theta = 415$  °K.

Über die chemischen Eigenschaften des PuO<sub>2</sub> geben Holley u.a. <sup>17)</sup> ebenfalls eine kurze Übersicht. PuO<sub>2</sub> kann durch eine Mischung von HF + H<sub>2</sub> bei 400 - 600 °C in PuF<sub>3</sub> und durch HF + O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>-freien HF bei gleichen Temperaturen in PuF<sub>4</sub> überführt werden. PuO<sub>2</sub> ist in den meisten Lösungsmitteln nur wenig löslich. Die besten Lösungsmittel sind: 85 - 100 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (bei 200 °C), 10 mol. HNO<sub>3</sub> - 0,05 mol. HF und 5 - 6 mol. HJ.

Die Reaktion von Plutoniumdioxid mit Th, U, Zr, Fe, Al und Mg wurde von Waldron <sup>6)</sup> und später von Poole u.a. <sup>9)</sup> untersucht. PuO<sub>2</sub> in einer Matrix aus Eisen, austenitischem rostfreiem Stahl oder Niob zeigte nach 100 h bei 1400 °C keine Reaktion, außer daß ein kleiner Teil des PuO<sub>2</sub> zu Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduziert worden war. Die übrigen Metalle reagierten mit PuO<sub>2</sub> bei niedrigeren Temperaturen nach kürzeren Zeiten. Ogard, Pritchard u.a. <sup>7)44)</sup> untersuchten PuO<sub>2</sub>-Mo-Cermets und stellten fest, daß PuO<sub>2</sub> mit Mo während 12 h bei 1600 bzw. 1650 °C nicht reagierte.

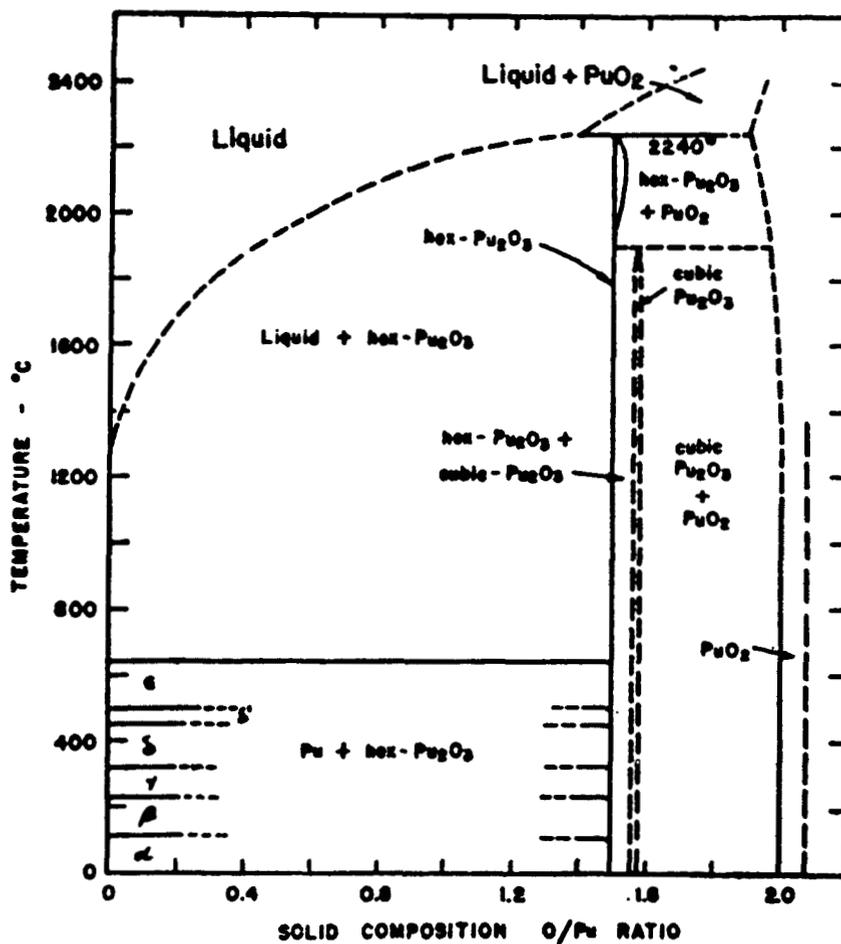


Fig.1: Pu-O

Mit Genehmigung des Verlages United Nations, New York,  
entnommen aus "Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol.6,  
New York, 1958, S.218: Holley, C.E., u.a."

Datenzusammenstellung Pu-O

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte g/cm <sup>3</sup>
PuO	NaCl	k. f. z.	a=4,96 <sup>+0,01</sup> Å <sup>30)</sup> a=4,948 <sup>+0,002</sup> kX <sup>24)</sup>	4	Fm3m	13,9
Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hex.	a=3,827 Å <sup>2)</sup> c=8,451 Å <sup>2)</sup> a=3,841 <sup>+0,006</sup> Å <sup>30)</sup> c=5,958 <sup>+0,005</sup> Å <sup>30)</sup> a=3,840 <sup>+0,004</sup> Å <sup>32)</sup> c=5,957 <sup>+0,006</sup> Å <sup>31)</sup>	1	P3ml	11,47
Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pu <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	k. r. z.	a=11,01 <sup>+0,01</sup> Å <sup>31)</sup> Pu-reich a=11,04 <sup>+0,02</sup> Å <sup>34)</sup> O-reich a=11,00 <sup>+0,02</sup> Å <sup>34)</sup>	16 16	- Ia3	- 10,2
PuO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	k. f. z.	a=5,3960 <sup>+0,0003</sup> Å <sup>30)</sup>	4	Fm3m	11,46
			a=5,386 <sup>+0,001</sup> kX <sup>24)</sup>	4	-	11,44 <sup>+0,01</sup>
			a=5,396 <sup>+0,001</sup> Å <sup>2)17)16)</sup>			
			+) a=5,396 <sup>+0,001</sup> Å			

+) Für das kubische Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und PuO<sub>2</sub> wurden unterschiedliche Werte der Gitterkonstanten gemessen <sup>17)</sup> (siehe S. 179).

Verbindung	Mikrohärte kg/mm <sup>2</sup>	Schmelzpunkt °C	Bildungswärme ΔH <sub>298</sub> kcal/Mol	Freie Bildungsenergie ΔF <sub>298</sub> kcal/Mol
PuO			-115 <sup>36)</sup> -130 bis -140 <sup>24)</sup>	-110 <sup>36)</sup>
Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	235 <sup>35)</sup>	2240 <sup>33)</sup>	-387 <sup>24)</sup>	-369 <sup>36)</sup>
Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pu <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1020 <sup>35)</sup>			
PuO <sub>2</sub>	105 <sup>35)</sup>	2400 <sup>33)</sup>	-246 <sup>36)</sup>	-234 <sup>36)</sup>
		2210 i. H <sub>2</sub> <sup>26)</sup>	-251 <sup>24)</sup>	-240,400( <sup>+0,800</sup> ) bei 298,16 °K <sup>17)</sup>
		2295 <sup>+30</sup> i. He <sup>26)</sup>	-252,900( <sup>+0,500</sup> ) bei	
		2280 i. He <sup>2)</sup>	298,16 °K <sup>17)</sup>	

PuO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Eine Pulvermischung von 66 M/o PuO<sub>2</sub> und 34 M/o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde 8 Stunden unter Wasserstoffatmosphäre bei 1500 °C gesintert<sup>8)</sup>. Man erhielt als einphasiges Reaktionsprodukt PuAlO<sub>3</sub>. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag bei 1810 °C. Durch 8stündiges Sintern der gleichen Mischung bei 1100 °C unter Wasserstoffatmosphäre erhielt man nebeneinander Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PuO<sub>2</sub> und PuAlO<sub>3</sub>. Die Reaktion begann also schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen.

PuO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub>

Allgemeines

Die Uran-Plutonium-Mischoxyde sind als Brennstoff für schnelle Brutreaktoren von großem Interesse <sup>45)</sup>. Man erwartet, bei den Mischoxyden ähnlich hohe Abbrände wie beim UO<sub>2</sub> (50 000 MWD/t und mehr <sup>46)47)</sup>) erreichen zu können. Die Mischkristalle (Pu,U)O<sub>2</sub> können nach wäßrigen Verfahren aufbereitet werden, da sie sich im Gegensatz zu PuO<sub>2</sub> relativ gut in HNO<sub>3</sub> lösen <sup>4)</sup>. Aufbereitung und Herstellung neuer Brennelemente lassen sich bei den Mischoxyden mit einer geringeren Zahl von Verfahrensstufen verwirklichen als bei metallischem Brennstoff <sup>48)</sup>. Wegen des vermutlich hohen Abbrands kann man mit Aufbereitungsanlagen relativ kleiner Kapazität auskommen. Es scheint, als ob die Kernenergiegewinnung mit Oxydreaktoren in nicht zu ferner Zukunft wirtschaftlich sein könnte.

Herstellung

(Pu,U)O<sub>2</sub>-Mischkristallpulver können durch gleichzeitige Fällung von U- und Pu-Verbindungen mit anschließender Kalzinierung <sup>19)49)50)51)</sup> sowie durch Sintern der gemischten UO<sub>2</sub>- und PuO<sub>2</sub>-Pulver <sup>2)18)27)</sup> hergestellt werden. Auch eine Kombination beider Methoden ist möglich <sup>2)</sup>.

Mulford und Ellinger <sup>49)</sup> ließen die Pu(IV)- und U(VI)haltige Nitratlösung in heißes Ammoniumhydroxyd eintropfen, wobei ein pH-Wert größer als 8 eingehalten wurde. Der aus einer Mischung von Pu(OH)<sub>4</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bestehende Niederschlag wurde bei 70 °C an Luft getrocknet, anschließend langsam in H<sub>2</sub> bis 1000 °C erhitzt und einige Zeit bei dieser Temperatur kalziniert. Das entstandene (Pu,U)O<sub>2</sub>-Mischkristallpulver ließ man im Ofen unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre abkühlen. In einem Patent der USAEC <sup>50)</sup> wird eine etwas abgeänderte Methode der gleichzeitigen Fällung aus Pu(IV)- und U(VI)-haltiger Nitratlösung mit anschließender Kalzinierung ausführlich beschrieben. Brett u.a. <sup>51)</sup> entwickelten ein Verfahren zur Herstellung dichter PuO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub>-Kugeln für Bestrahlungselemente. Durch Mitfällung hergestelltes (Pu,U)O<sub>2</sub>-Pulver mit 1 M/o PuO<sub>2</sub> hatte nach 2stündigem Sintern bei 1550 °C in H<sub>2</sub>-Atmosphäre eine Dichte von 10,6 g/cm<sup>3</sup> <sup>51)</sup>, während UO<sub>2,13</sub> bei 1650 °C in H<sub>2</sub> 10,0 g/cm<sup>3</sup> erreichte. Das (Pu,U)O<sub>2</sub>-Pulver hatte eine spezifische Oberfläche von 5 m<sup>2</sup>/g <sup>51)</sup>.

Bel<sup>19)</sup> fällte U und Pu gemeinsam als Peroxyde oder Oxalate aus. Die Niederschläge wurden gewaschen, getrocknet, unterhalb 400 °C kalziniert und bei 900 °C in H<sub>2</sub> reduziert. Anschließend wurden die Proben bei 1200, 1500 oder 1600 °C gesintert. Das aus den Peroxyden hergestellte (Pu,U)O<sub>2</sub> erreichte bei 1500 °C eine maximale Dichte von 95 % der theoretischen, das aus den Oxalaten gewonnene (Pu,U)O<sub>2</sub> erreichte dieselbe Dichte bei 1600 °C.

Chikalla<sup>2)</sup>, Harrison u.a.<sup>18)</sup> sowie Brett und Russell<sup>38)</sup> haben PuO<sub>2</sub>- und UO<sub>2</sub>-Pulver gepreßt und unter H<sub>2</sub>, Argon, CO<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub>-Atmosphäre zu (Pu,U)O<sub>2</sub>-Mischkristallen gesintert. Die Sinterereigenschaften von Pulvermischungen PuO<sub>2</sub> + UO<sub>2</sub> unterscheiden sich erheblich von denen der (Pu,U)O<sub>2</sub>-Pulver und der Pulver, die aus einer Mischung von UO<sub>2</sub> + (Pu,U)O<sub>2</sub> bestehen. Über die ausführlichen experimentellen Untersuchungen zum Sinterverhalten soll deshalb nachstehend berichtet werden.

### Sinterung

Die Sinterung der Pulver ist ein umfangreiches technologisches Sondergebiet. Im folgenden wird über einige interessante Teilergebnisse berichtet.

Chikalla<sup>2)</sup> hat als Vorstudie für eine eventuelle Beladung des PRTR mit 90 % UO<sub>2</sub>, 10 % PuO<sub>2</sub>, das Sinterverhalten von UO<sub>2</sub>, dem PuO<sub>2</sub> entweder in Form der physikalischen Mischung oder als (Pu,U)O<sub>2</sub> zugesetzt war, geprüft. Er kam zu folgendem Ergebnis: Zusatz von PuO<sub>2</sub> in Pulverform bis zu 1 M/o setzte die Sinterfähigkeit von UO<sub>2</sub> (PWR-grade) bedeutend herab. Bei weiterer Erhöhung des PuO<sub>2</sub>-Gehalts bis auf 10 w/o fiel die Sinterdichte beinahe linear ab. Wurde das PuO<sub>2</sub> in Form der durch Mitfällung entstandenen festen Lösung (U/Pu~5/1) dem UO<sub>2</sub> beigefügt, stieg die Sinterdichte mit steigendem PuO<sub>2</sub>-Gehalt bis zu 10 w/o. Fig. 2 zeigt die Sinterdichte von UO<sub>2</sub> für verschiedene Zusätze von PuO<sub>2</sub> als Funktion der Sinterzeit bei einer Sintertemperatur von 1400 °C. Die untere Kurvenschar gilt für die Pulvermischung, die obere ergab sich, wenn die durch Mitfällung entstandene feste Lösung (Pu,U)O<sub>2</sub> zugesetzt wurde.

Im Hinblick auf schnelle Reaktoren untersuchte Chikalla<sup>2)</sup> auch Mischungen von PuO<sub>2</sub> + UO<sub>2</sub> mit höherem PuO<sub>2</sub>-Gehalt. Die Sinterdichte zeigte in Abhängig-

keit von der Zusammensetzung ein Minimum bei etwa 20 w/o, dann stieg sie mit zunehmendem Pu-Gehalt an (siehe Fig. 3).

Chikalla <sup>2)</sup> verglich auch die Sinterdichte von  $(\text{Pu,U})\text{O}_2$ , das durch 8stündiges Sintern bei  $1600^\circ\text{C}$  aus einer Pulvermischung entstanden war, mit der Sinterdichte von Pulvermischungen (Fig.4). Die Dichte des Mischkristallpulvers  $(\text{Pu,U})\text{O}_2$  nahm bis zu etwa 28 w/o  $\text{PuO}_2$  mit steigendem  $\text{PuO}_2$ -Gehalt zu, während die Dichte der Pulvermischung bis zu etwa dem gleichen  $\text{PuO}_2$ -Gehalt abnahm. Bei höheren  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationen verliefen die Kurven genau umgekehrt. Für die Pulvermischungen waren die Sinterdichten bei allen Zusammensetzungen kleiner als die der Komponenten  $\text{PuO}_2$  und  $\text{UO}_2$ .

Russell u.a. <sup>27)</sup> haben mit den Pulvermischungen Sinterversuche in Argon und Wasserstoff durchgeführt. Sie stellten im Gegensatz zu Chikalla <sup>2)</sup> fest, daß Zusätze von  $< 1$  M/o  $\text{PuO}_2$  das Sinterverhalten von  $\text{UO}_{2,13}$  in Argon eventuell verbessern können. Bei größeren Zusätzen von  $\text{PuO}_2$  fiel die Dichte ab. Im Wasserstoff war etwa ab 40 M/o  $\text{PuO}_2$  wieder ein Anstieg zu verzeichnen.

Harrison u.a. <sup>18)</sup> untersuchten das Sinterverhalten der gemischten Oxyde ausführlich, da sie möglichst dichte, feste Lösungen von  $\text{PuO}_2$  in  $\text{UO}_2$  durch Sintern herstellen wollten. Bei Mischungen von 0 bis 25%  $\text{PuO}_2$  mit 100 bis 75 %  $\text{UO}_2$  verfolgten sie den Einfluß der Sintertemperatur ( $1300$  bis  $1600^\circ\text{C}$ ), Sinterzeit (0,1 bis 8 h), Sinteratmosphäre ( $\text{H}_2$  trocken und naß,  $\text{CO}_2$  trocken und naß,  $\text{N}_2$  naß,  $\text{Ar} + 1\%$   $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  im Verhältnis 1000:1 bis 1:1), des Bindemittels, der Art der Herstellung des  $\text{PuO}_2$  und der Mahldauer von  $\text{UO}_2 + \text{PuO}_2$  in der Kugelmühle (1 bis 64 h). Nach dem Sintern wurden die Dichte, das Metall-Sauerstoff-Verhältnis und der Lösungsgrad des  $\text{PuO}_2$  bestimmt. Zur Bestimmung des Lösungsgrades behandelte man die Proben 16 h bei  $80^\circ\text{C}$  mit 8 n  $\text{HNO}_3$ . Dabei löste sich der Mischkristall  $(\text{Pu,U})\text{O}_2$ , wenn er weniger als 60 %  $\text{PuO}_2$  enthielt, während das  $\text{PuO}_2$ -reichere Material übrig blieb.

Unter anderem wurden folgende Ergebnisse festgestellt:

Die Sinterdichte fiel bei Zugabe von  $\text{PuO}_2$  zu  $\text{UO}_2$  sowohl in  $\text{H}_2$  als auch in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre. Für  $\text{UO}_2$ , 99 %  $\text{UO}_2 + 1\%$   $\text{PuO}_2$  und 90%  $\text{UO}_2 + 10\%$   $\text{PuO}_2$  scheint eine Sinteratmosphäre, die etwas stärker reduzierend wirkt als  $\text{CO}_2$ , besser geeignet zu sein.

Für Zusammensetzungen von 10 %  $\text{PuO}_2$  in  $\text{UO}_2$  wurde die maximale Dichte bei einer Sintertemperatur von  $1400^\circ\text{C}$  in  $\text{CO}_2$  nach 4 h erreicht, bei  $1600^\circ\text{C}$  fiel die Dichte schon ab 0,1 h mit der Zeit ab. Die höchste Dichte von  $10,88\text{ g/cm}^3$  wurde bei  $1400^\circ\text{C}$  unter  $\text{CO}_2$  nach einer Sinterzeit von 4 h erzielt, nachdem die Pulvermischung vorher 16 h in der Kugelmühle gemahlen worden war.

Mit wachsender Mahldauer, Sintertemperatur und Sinterzeit ging mehr  $\text{PuO}_2$  in Lösung.

Eine Erhöhung der Kalzinierungstemperatur des Pu-Oxalates verringerte die Löslichkeit des  $\text{PuO}_2$  in  $\text{UO}_2$ .

Bei den höchsten Sinterdichten betrug die Korngröße  $20\ \mu$  und weniger, das Kornwachstum schien in reduzierender Atmosphäre behindert worden zu sein.

### Phasendiagramm

Mulford und Ellinger <sup>49)</sup> stellten fest, daß  $\text{PuO}_2$  und  $\text{UO}_2$  eine lückenlose Mischkristallreihe bilden, deren Gitterkonstante sich im wesentlichen linear mit der Zusammensetzung ändert. Einige Meßwerte wichen etwas nach unten ab. Die Mischkristallproben waren durch gleichzeitige Fällung von Plutoniumhydroxyd und Ammoniumdiuranat hergestellt worden. Chikalla <sup>2)</sup> bestätigt, daß  $\text{PuO}_2$  und  $\text{UO}_2$  lückenlos mischbar sind und daß die Gitterkonstanten der Vegardschen Regel folgen (siehe Fig. 5). Zu diesen Messungen wurden Mischkristallproben benutzt, die durch Sintern einer Mischung von  $\text{PuO}_2$ - und  $\text{UO}_2$ -Pulver entstanden waren. Die Messungen von Russell <sup>27)</sup> an gemischten Oxyd-Pulvern, die bei  $1600$ ,  $1650$  und  $1760^\circ\text{C}$  gesintert waren, zeigten Abweichungen von der Vegardschen Regel. Bei Uran-reichen Legierungen sind die Abweichungen positiv, bei Plutonium-reichen negativ.

Die Liquiduskurve des Systems  $\text{PuO}_2$ - $\text{UO}_2$  wurde von Pijanowski und de Luca <sup>26)</sup> in Wasserstoff und in Helium bestimmt (Fig. 6). Die Liquiduskurve in Helium zeigt bei etwa 10 M/o  $\text{PuO}_2$  ein Maximum. Chikalla <sup>2)</sup> veröffentlichte 1960 eine Liquiduskurve, die dieses Maximum nicht enthielt. Bei neueren Messungen <sup>25)</sup> kam Chikalla aber zu einem ähnlichen Ergebnis wie Pijanowski und de Luca <sup>26)</sup>. Die zuletzt gemessene Liquiduskurve (siehe Phasendiagramm Fig. 7) zeigt für 10 w/o  $\text{PuO}_2$  ein Maximum bei  $2825^\circ$  und fällt dann kontinuierlich mit steigendem  $\text{PuO}_2$ -Gehalt.

Die Gitterkonstanten von geschmolzenem  $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$  nahmen linear mit dem  $\text{PuO}_2$ -Gehalt ab, waren aber größer als erwartet <sup>25)</sup>. Vermutlich hat sich das Gitter aufgeweitet, weil beim Schmelzen Sauerstoff verloren geht.

Russell u.a. <sup>27)</sup> fanden, daß nach dem Lichtbogenschmelzen in Argon-Atmosphäre bei Zusammensetzungen mit mehr als 70 %  $\text{UO}_2$  folgende Phasen vorhanden waren: die feste Lösung  $(\text{Pu,U})\text{O}_2$ , eine feste Lösung von kubischem  $\text{Pu}_2\text{O}_{3+x}\text{-UO}_2$ , und kubisches  $\text{Pu}_2\text{O}_{3+x}$ .

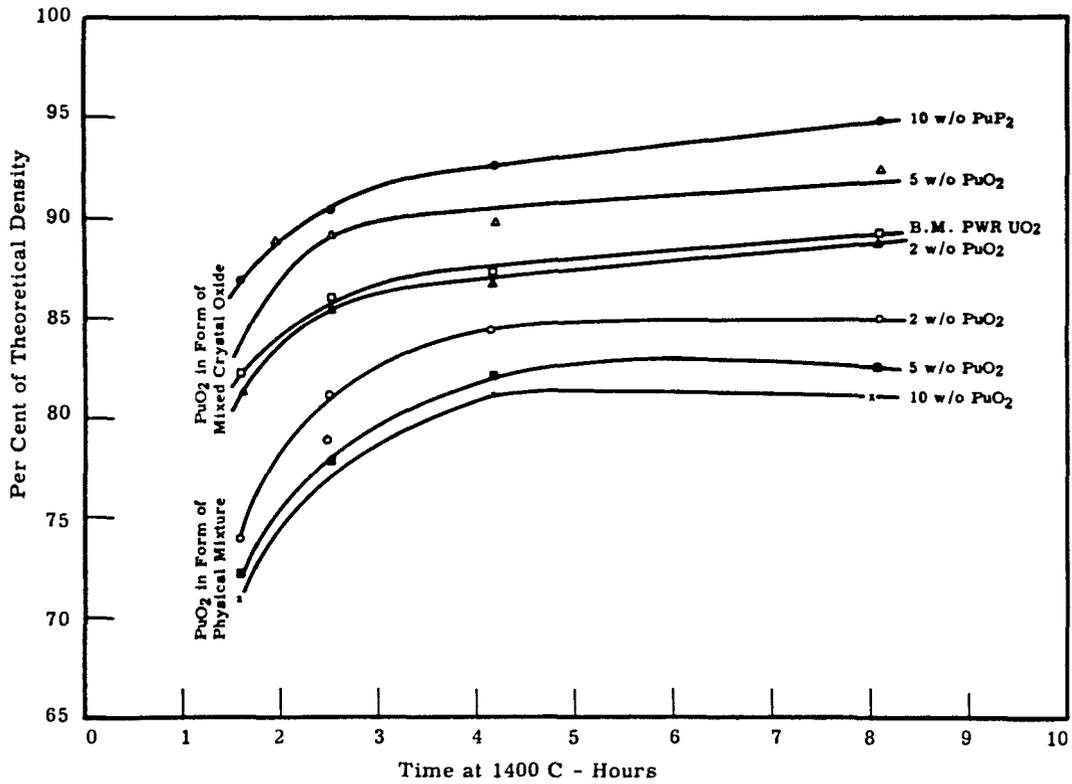
McEwen <sup>8)</sup> teilt mit, daß Proben, die 40 %  $\text{PuO}_2$  enthielten, nach 75stündigem Sintern in  $\text{H}_2$  bei 1300 und 1500 °C im wesentlichen noch einphasig waren und eine Gitterkonstante von 5,439 Å aufwiesen. Eine Ebene konnte bei den röntgenographischen Untersuchungen nicht identifiziert werden. Die Teile der Proben, die direkt mit dem Mo-Tiegel in Berührung waren, zeigten im Pulverdiagramm Fremdlinien, die evtl. auf eine U-Pu-Mo-Reaktion zurückgeführt werden können.

### Eigenschaften

Bei der Oxydation von festen Lösungen  $(\text{Pu,U})\text{O}_2$  <sup>27)</sup> entstand eine einzige Phase mit einer Gitterkonstanten von etwa 5,40 Å, die in Luft zwischen 700 und 900 °C stabil war, sofern der Gehalt an  $\text{PuO}_2$  oberhalb von 60 % lag.

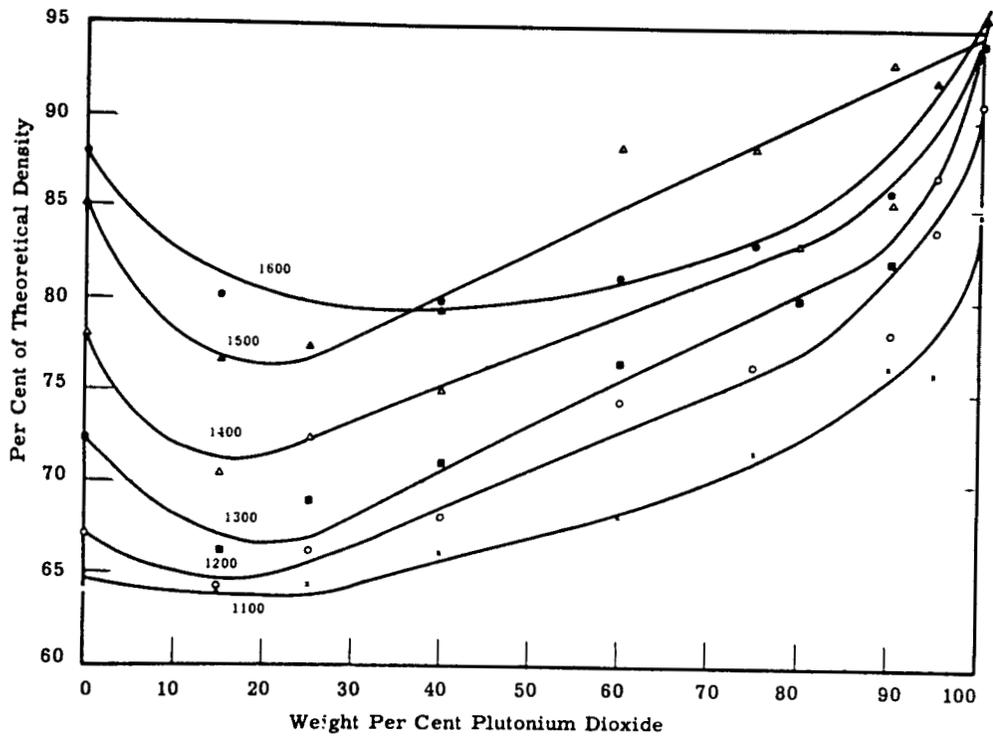
Durch Kaltpressen und Sintern wurden Cermets aus rostfreiem Stahl und 50 v/o  $(\text{Pu,U})\text{O}_2$  hergestellt <sup>54)</sup>. Man fand keine Anzeichen für eine Reaktion zwischen den Mischoxyden und der Matrix aus rostfreiem Stahl.

Das Bestrahlungsverhalten von Mischkristallen  $(\text{Pu,U})\text{O}_2$  in  $\text{UO}_2$ -Pulver wurde im MTR bei einem Fluß von etwa  $1,2 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$  bis zu etwa  $1,6 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$  <sup>52)</sup> untersucht. Das Pulver war in Zircaloy-Hülsen eingefüllt und hatte eine Dichte von  $4,7 \text{ g/cm}^3$ . Der Brennstoff wanderte während der Bestrahlung in der Brennelementhülse an die Stellen des höchsten Flusses und sinterte dort zu einem Hohlzylinder, der an der Innenwand der Hülse anlag.



**Fig.2:** Sinterdichte von UO<sub>2</sub> mit verschiedenen Zusätzen von PuO<sub>2</sub> als Oxydpulver<sup>2</sup> oder Mischkristall in Abhängigkeit von der Sinterzeit (Sintertemperatur 1400 °C)

Mit Genehmigung der Cleaver-Hume Press, London,  
entnommen aus "Chikalla, T.D.: Studies on the Oxides of  
Plutonium. in: Plutonium 1960,  
(Ed.: Grison, Lord, Fowler), London, 1961, S.464"



**Fig.3:** Sinterdichte einer Mischung von  $UO_2 + PuO_2$  als Funktion des  $PuO_2$ -Gehalts bei verschiedenen Sintertemperaturen (Sinterzeit 1 Stunde)

Mit Genehmigung der Cleaver-Hume Press, London,  
entnommen aus "Chikalla, T.D.: Studies on the Oxides of  
Plutonium. in: Plutonium 1960,  
(Ed.: Grison, Lord, Fowler), London, 1961, S.465"

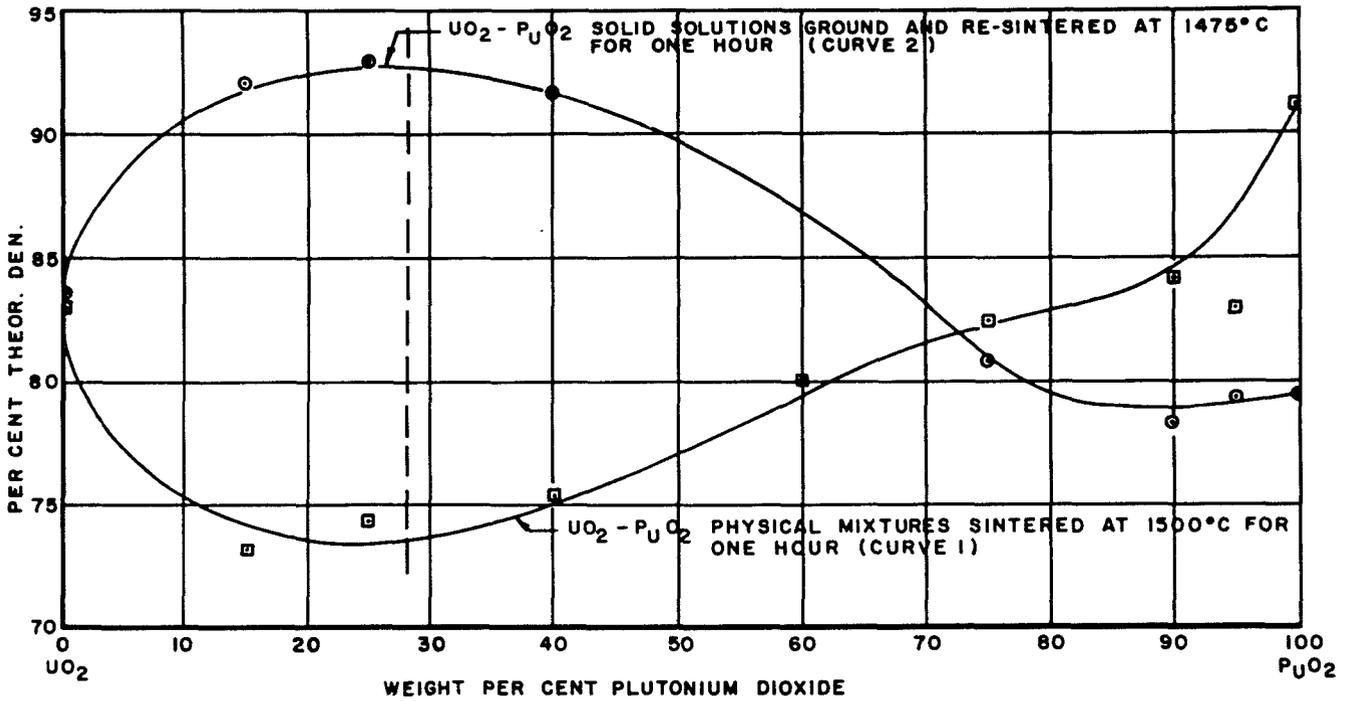
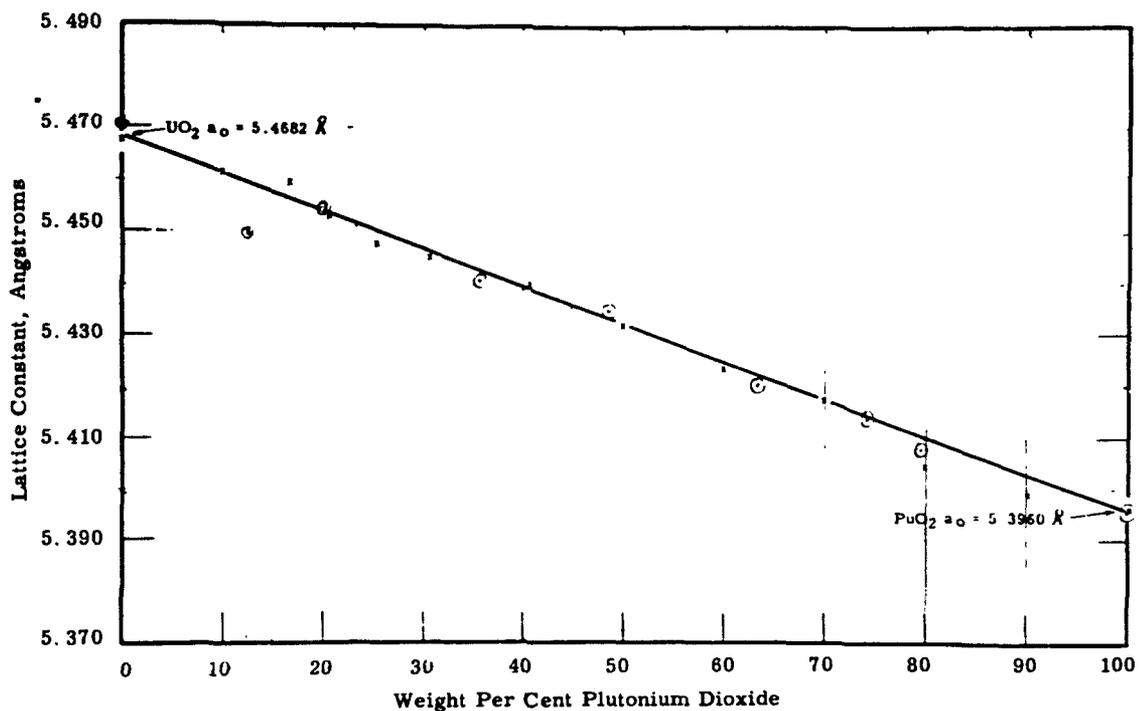


Fig. 4: Sinterdichte von Mischkristallen  $(Pu,U)O_2$  und von Pulvermischungen  $PuO_2 + UO_2$  in Abhängigkeit vom  $PuO_2$ -Gehalt

Mit Genehmigung der Cleaver-Hume Press, London,  
entnommen aus "Chikalla, T.D.: Studies on the Oxides of  
Plutonium. in: Plutonium 1960,  
(Ed.: Grison, Lord, Fowler), London, 1961, S.469"



**Fig.5:** Vegardsches Gesetz für das System UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>  
x Meßpunkte Chikalla <sup>2)</sup>  
o Meßpunkte Mulford u. Ellinger <sup>49)</sup>

Mit Genehmigung der Cleaver-Hume Press, London,  
entnommen aus " Chikalla, T.D.: Studies on the Oxides of  
Plutonium. in: Plutonium 1960,  
(Ed.: Grison, Lord, Fowler), London, 1961, S.468"

Meßpunkte Mulford und Ellinger <sup>49)</sup> zum Vergleich angegeben

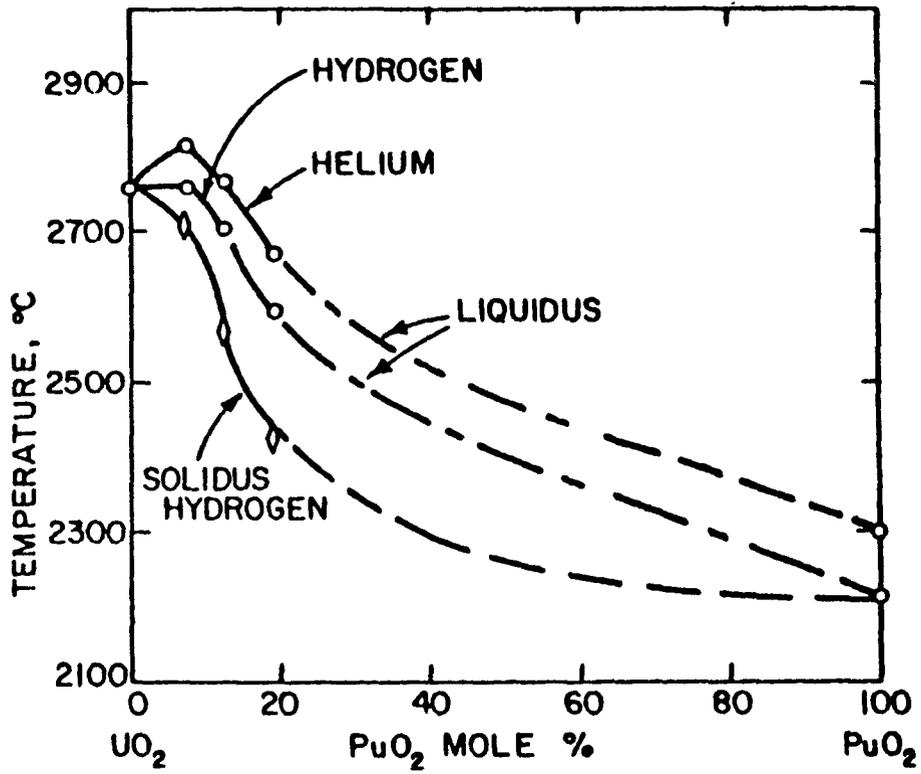


Fig.6: PuO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub>

Entnommen aus "Pijanowski, S.W., DeLuca, L.S.:  
Melting Points in the System PuO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub>.  
(KAPL-1957), 1960, S.4"

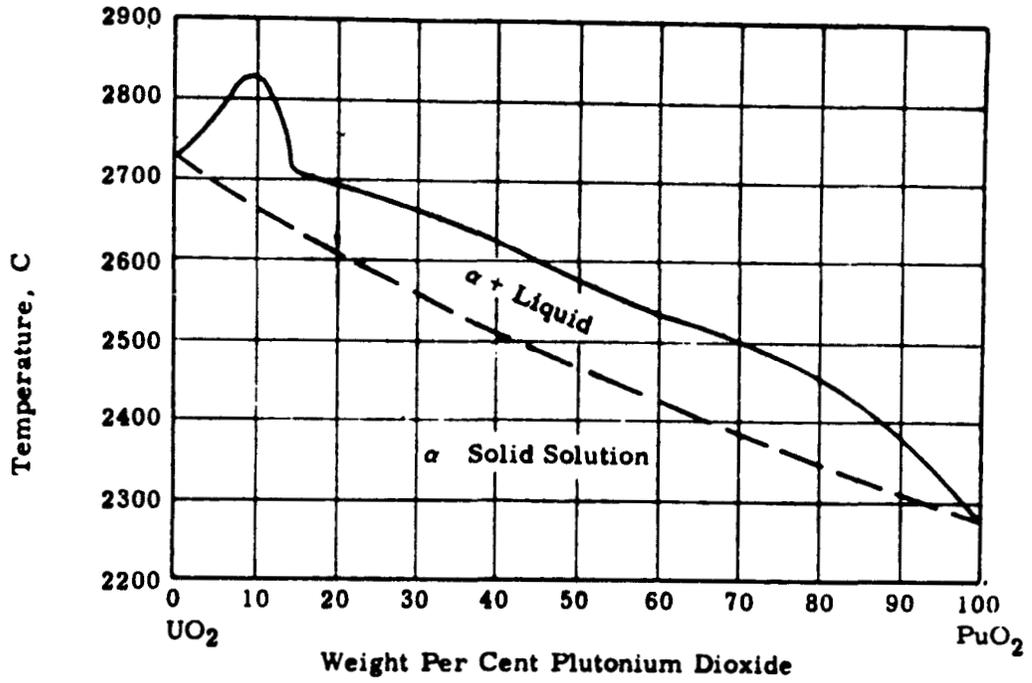


Fig. 7:  $\text{PuO}_2$ - $\text{UO}_2$

Entnommen aus "Chikalla, T.D.: The Liquidus  
for the System  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ .  
(HW-69832), 1961, S.1f"

PuO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Pulveraufnahmen von PuO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Pulvermischungen, die 8 Stunden bei 1500 °C gesintert worden waren, zeigten, daß schon 1 M/o PuO<sub>2</sub> in ZrO<sub>2</sub> eine geringe Menge des ZrO<sub>2</sub> in der tetragonalen Phase stabilisiert und damit verhindert, daß die Proben reißen. Das monokline ZrO<sub>2</sub> würde infolge der thermischen Spannungen unter diesen Bedingungen zerfallen <sup>8)</sup>.

Im Phasendiagramm des Systems PuO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> gibt es von 1 M/o bis 25 M/o PuO<sub>2</sub> die beiden Phasen monoklin und tetragonal nebeneinander. Bei 25 M/o PuO<sub>2</sub> beginnt ein Einphasengebiet mit tetragonalen ZrO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>-Mischkristallen. Die tetragonale Kristallform verschwindet jedoch mit wachsendem PuO<sub>2</sub>-Gehalt. Ab 50 M/o PuO<sub>2</sub> sind a-Achse und c-Achse gleich, d.h. es tritt nur noch das kubisch-flächenzentrierte Gitter auf <sup>8)</sup>.

Pu-O, PuO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PuO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

- 1) Westrum, E.F., Jr., Robinson, H.P. 805  
The Heat of Formation of Plutonium Oxychloride  
(National Nuclear Energy Ser. IV, 14B (1949) S.930-36)
- 2) Chikalla, T.D. 3295  
Studies on the Oxides of Plutonium  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.35 (1960) 51 S.)  
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.455-496)
- 3) Leipunsky, A.I., Grabin, V.G., Aristarkhov, N.N.,  
Bondarenko, I.I., Kazachovsky, O.D., Lubimtsev, O.L.,  
Pashkov, S.A., Pinkhasik, M.S., Renne, K.K.,  
Stavissky, U.Y., Ukraintsev, F.A., Usachev, L.N.  
Experimental Fast Reactors in the Soviet Union  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 9 (1958)  
S.348 = A/Conf.15/P/2129)
- 4) Tate, R.E. 3322  
Plutonium Fuel Elements  
(Nuclear Fuel Elements. - New York: Reinhold (1959) S.110-43)
- 5) Dietrich, J.R., Zinn, W.H. (Ed.)  
Solid Fuel Reactors  
Reading, Mass.: Addison-Wesley Publ. Comp., Inc. (1958) S.799
- 6) Waldron, M.B., Adwick, A.G., Lloyd, H., Notley, M.J.,  
Poole, D.M., Russell, L.E., Sayers, J.B. 1721  
Plutonium Technology for Reactor Systems  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
S.690-96 = A/Conf.15/P/1452)
- 7) Ogard, A.E., Pritchard, W.C., Douglass, R.M., Leary, J.A. 5136  
Powder Metallurgy of Pu Fuel Materials  
(4. Plansee Seminar, Reutte/Tirol, 20.-24. Juni 1961,  
Berichte 34)
- 8) McEwen, L.H. 4659  
Plutonium Ceramics Research  
(HW-65078: Unclassified Research and Development Programs  
Executed for the Division of Reactor Development and the  
Division of Research (for) April 1960 (1960) S.39-40)
- 9) Poole, D.M., Critchley, J.K., Davidson, J.A.C., French, P.M.,  
Hodkin, E.N., Notley, M.J.F. 3268  
Properties of Some Plutonium Fuels  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.8 (1960) 22 S.)  
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.627-649)
- 10) McEwen, L.H. 2663  
Plutonium Recycle Program  
(HW-58019-A2: Division of Reactor Development Programs Monthly  
Report for October 1958 (1958) S.1-17)

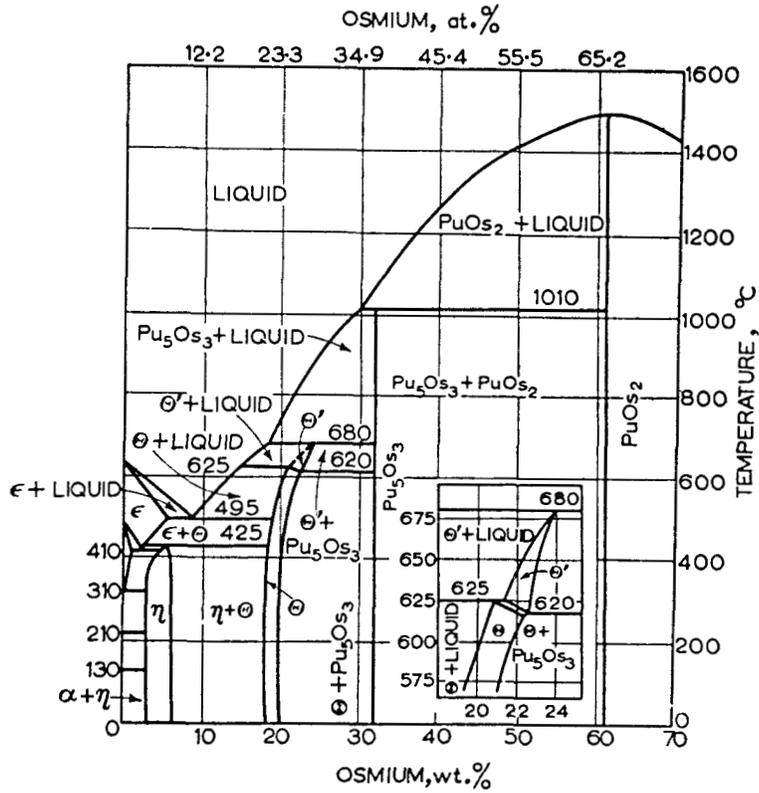
- 11) Dawson, J.K., Cox, B., Murdoch, R., Sowden, R.G.  
Some Chemical Problems of Homogeneous Aqueous Reactors  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 7 (1958)  
S.22-33 = A/Conf.15/P/46)
- 12) Matthews, R.R.  
Soviet Fast Reactor-BR 5  
(Nuclear Engineering, Vol.4 (Oct. 1959) S.359-60)
- 13) McIntosh, A.B., Grainger, L. 5439  
Plutonium Fuel and Nuclear Power  
(Journal of the British Nuclear Energy Society, 1 (1962)  
S.3-13; 141-44)
- 14) Symposium on Power Reactor Experiments, Vienna, 23-27 October  
1961. Vol. 1.-  
(Vienna: Int. Atomic Energy Agency (1962)
- 15) World Reactor Chart (3rd Ed.)  
(Nuclear Power, Vol.7 (1962) No.69, S.66)
- 16) Drummond, J.L., Welch, G.A. 737  
The Preparation and Properties of Some Plutonium Compounds.  
Part VI. Plutonium Dioxide  
(Journal of the Chemical Society, 4 (1957) S.4781-5)
- 17) Holley, C.E., Mulford, R.N.R., Huber, E.J., Head, E.L., 1708  
Ellinger, F.H., Bjorklund, C.W.  
Thermodynamics and Phase Relationships for Plutonium  
Oxides  
(Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
12 S. = A/Conf.15/P/701)
- 18) Harrison, J.D.L., Foster, E., Russell, L.E., 4914  
The Sintering Behaviour of Mixed  $UO_2$  and  $PuO_2$  Powders  
(4. Plansee Seminar, Reutte/Tirol, 20.-24. Jüni 1961,  
Bericht 16)
- 19) Bel, A. 3283  
Frittage d'oxyde d'uranium et de plutonium  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.23 (1960) 8 S. Text)  
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.449-455)
- 20) Bjorklund, C.W., Staritzky, E. 1463  
Some Observations on the Reactivity of Plutonium Dioxide  
(LA-1869 (1954))
- 21) Francis, K.E., Sowden, R.G. - 2849  
The Microstructure of Plutonium Dioxide Prepared by Various  
Methods  
(AERE-R-2939 (1959) 12 S.)
- 22) Rein, J.E., Langhorst, A., Elliott, M.C. 2813  
The Preparation of High-Purity Dioxide and Plutonium(III)  
Chloride Solution  
(LA-2291 (1953) 27 S.)
- 23) Garner, C.S. 2704  
Method of Making Plutonium Dioxide  
(U.S. Patent 2,868, 620 (1959) 2 S.)

- 24) Cunningham, B.B. 993  
Preparation and Properties of the Compounds of Plutonium. 8.9  
(National Nuclear Energy Ser. IV, 14A (1954) S.393-411)
- 25) Chikalla, T.D. 5445  
The Liquidus for the System  $UO_2$ - $PuO_2$   
(HW-69832 (1961) 22 S.)
- 26) Pijanowski, S.W., DeLuca, L.S. 4872  
Melting Points in the System  $PuO_2$ - $UO_2$   
(KAPL-1957 (1960) 5 S.)
- 27) Russell, L.E., Brett, N.H., Harrison, J.D.L., 4582  
Williams, J., Adwick, A.G.  
Observations on Phase Equilibria and Sintering Behaviour  
in the  $PuO_2$ - $UO_2$  System  
(AERE-R-3519 (1960) 21 S.)
- 28) McEwen, L.H. 3556  
Plutonium Recycle Program  
(HW-62362: Unclassified Research and Development Programs  
Executed for the Division of Reactor Development and the  
Division of Research, September 1959 (1959) S.1-29)
- 29) La Fontaine  
Private Mitteilung
- 30) Coffinberry, A.S., Ellinger, F.H. 809  
The Intermetallic Compounds of Plutonium  
(Proceedings of the International Conference on the Peaceful  
Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, 9 (1956) S.138-46 =  
A/Conf.8/P/826)
- 31) Mooney, R.C.L., Zachariasen, W.H. 806  
Crystal Structure Studies of Oxydes of Plutonium  
(National Nuclear Energy Ser. IV, 14B (1949) S.1442-47)
- 32) Templeton, D.H., Dauben, C.H. 454  
The Crystal Structures of  $NpC$  and  $Pu_2O_3$   
(UCRL-1886 (1952) 6 S.)  
(AECD-3443 (1952) 6 S.)
- 33) Schonfeld, F.W., Cramer, E.M., Miner, W.N., Ellinger, F.H. 2762  
Plutonium Constitutional Diagrams  
(Progress in Nuclear Energy, V, 2 (1959) S.579-99)
- 34) Ellinger, F.H. 3669  
Review of the Intermetallic Compounds of Plutonium  
(AECU-4629 (1959) 49 S.)
- 35) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., 4915  
Mulford, R.N.R., Tate, R.E.  
Plutonium  
(Hampel, C.A. (Ed.): Rare Metals Handbook. 2. ed. -  
New York: Reinhold (1961) S.336-92)
- 36) Pascard, R. 5435  
Propriétés chimiques du plutonium  
(Génie atomique. T.4, Vol.1. - Saclay: Int. nat. des  
sciences et techn. nucl. (1961) Kap. A1-IIa, 54 S.)
- 37) Mardon, P.G., Waldron, M.B. 1583  
An Estimation of the Coefficient of Thermal Expansion of  
 $PuO_2$  Between 0 and 500 °C.  
(AERE-M/M-171 (1957) 4 S.)

- 38) Brett, N.H., Russell, L.E. 3265  
The Thermal Expansion of  $\text{PuO}_2$  and Some Other Actinide  
Oxides Between Room Temperature and  $1000^\circ\text{C}$   
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.5 (1960) 16 S. Text)  
(Plutonium 1960.- London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S. 397-410)
- 39) Chikalla, T.D.  
Diskussionsbeitrag zu "Physical Properties of the Oxide"  
(Grison, E., Lord, W.B.H., Fowler, R.D.(Ed.): Plutonium 1960  
London: Cleaver-Hume Press Ltd. (1961) S.429)
- 40) Phipps, T.E., Sears, G.W., Simpson, O.C. 1309  
The Volatility of Plutonium Dioxide  
(National Nuclear Energy Series IV, 14B (1949) S.704-23)  
(Journal of Chemical Physics, 18 (1950) S.724-34)
- 41) Mulford, R.N.R., Lamar, L.E. 3291  
The Volatility of Plutonium Oxide  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.31 (1960) 18 S. Text)  
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S. 411-429)
- 42) Atwood, J.M., Smjeller, W.A. (Ed.) 5000  
Plutonium Recycle Program Annual Report, Fiscal Year 1960  
(HW-67000 (1960) 89 S.)
- 43) Wilkinson, W.D. 3677  
Introduction to Plutonium Metallurgy  
(Wilkinson, W.D. (Ed.): Extractive and Physical Metallurgy  
of Plutonium and its Alloys. - New York: Interscience Publ.  
(1960) S.1-22)
- 44) Pritchard, W.C., Johnson, K.A., Leary, J.A., Maraman, W.J. 5315  
Compaction and Sintering of  $\text{PuO}_2$ -Mo Powder Mixtures  
(LA-2621 (1961) 45 S.)
- 45) Stanford, R.E.L., Henning, R.J. 3285  
Plutonium Fuel Systems for the Next Large Fast Breeder  
Power Reactors  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.25 (1960) 22 S. Text)  
Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.598-626)
- 46) Fast Breeder Reactor Program 3657  
(TID-8523 (1960) 12 S.)
- 47) Wensch, G.W.  
Diskussionsbeitrag zu "Plutonium a Fuel for Fast Neutron Piles"  
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.623)
- 48) Davidson, J.K., Miller, R.S., Smith, D.J. 3335  
Fast Oxide Breeder - Fuel Cycle and Cost  
(Nucleonics, 17 (1959) No.1, S.88-93)
- 49) Mulford, R.N.R., Ellinger, F.H. 2533  
 $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$  Solid Solutions  
(Journal of the American Chemical Society, 80 (1958) S.2023)
- 50) Fuel Element Composition and Process of Making Same 4500  
(Brit. Patent 847,013 (1957)(1960) 2 S.)

- 51) Brett, N.H., Harrison, J.D.L., Russell, L.E. 3269  
The Production of  $\text{PuO}_2$ - $\text{UO}_2$  Irradiation Pellets  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.9 (1960) 19 S. Text)  
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.430-448)
- 52) Bates, J.L., Roake, W.E. 3797  
Irradiation Testing of Plutonium - Uranium Oxide Nuclear Fuel  
(HW-61142 (1959) 21 S.)
- 53) Roof, R.B. 3932  
An Experimental Determination of the Characteristic  
Temperature for  $\text{PuO}_2$   
(Journal of Nuclear Materials, 2 (1960) S.39-42)
- 54) Notley, M.J., North, J.M., Mardon, P.G., Waldron, M.B. 5032  
Powder Metallurgy Studies Involving Plutonium  
(4. Plansee Seminar, Reutte/Tirol, 20.-24. Juni 1961,  
Bericht 33)

Pu-Os



Pu-Os (UdSSR)

Mit Genehmigung der Pergamon Press, Oxford,  
 entnommen aus "Schonfeld, F. W., u. a.: Plutonium  
 Constitutional Diagrams. in: Progress in Nuclear Energy, Series V, Vol. 2,  
 (Ed.: Finiston, Howe), London, 1959, S. 591"

Datenzusammenstellung Pu-Os

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte g/cm <sup>3</sup>
$\eta$	nicht ausgewert. Röntgenogramm					
$\theta$	do.					
$\theta'$	do.					
$\text{Pu}_5\text{Os}_3$	do.					
$\text{PuOs}_2$	$\text{MgZn}_2$	hexagonal	$a=5,326 \text{ kX}^{12)}$ $c=8,665 \text{ kX}$	4 <sup>12)</sup>	$\text{P6}_3/\text{mmc}^{1)}$	19,2

Verbindung	Schmelzpunkt °C
$\text{PuOs}_2$	$\sim 1500^{12)}$

- 1) Bochvar, A.A., Konobeevskii, S.T., Kutaitsev, V.I., Men'shikova, T.S., Chebotarev, N.T. 1670  
Interaction of Plutonium and Other Metals in Connection with their Arrangement in Mendeleev's Periodic Table (Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958) S.184-93 = A/Conf.15/P/2197)
- 12) Konobeevsky, S.T. 132  
Phase Diagrams of Some Plutonium Systems (Conference of the Academy of Science of the USSR on the Peaceful Uses of Atomic Energy, July (1955) S.207-14)

Datenzusammenstellung Pu-P

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte g/cm <sup>3</sup>
PuP	NaCl	k.f.z.	$a=5,644 \pm 0,004$ <sup>29)</sup>	4	Fm3m	9,87

Verbindung	Mikrohärte kg/mm <sup>2</sup> DPH-Number
------------	--

PuP	235 <sup>19)</sup>
-----	--------------------

- 19) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., Mulford, R.N.R., Tate, R.E.  
Plutonium  
(Hampel, C.A. (Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York: Reinhold (1961) S.336-92) 4915
- 29) Gorum, A.E.  
The Crystal Structures of PuAs, PuTe, PuP and PuOSe  
(Acta Crystallographica, 10 (1957) S.144) 59

Pu-Pb

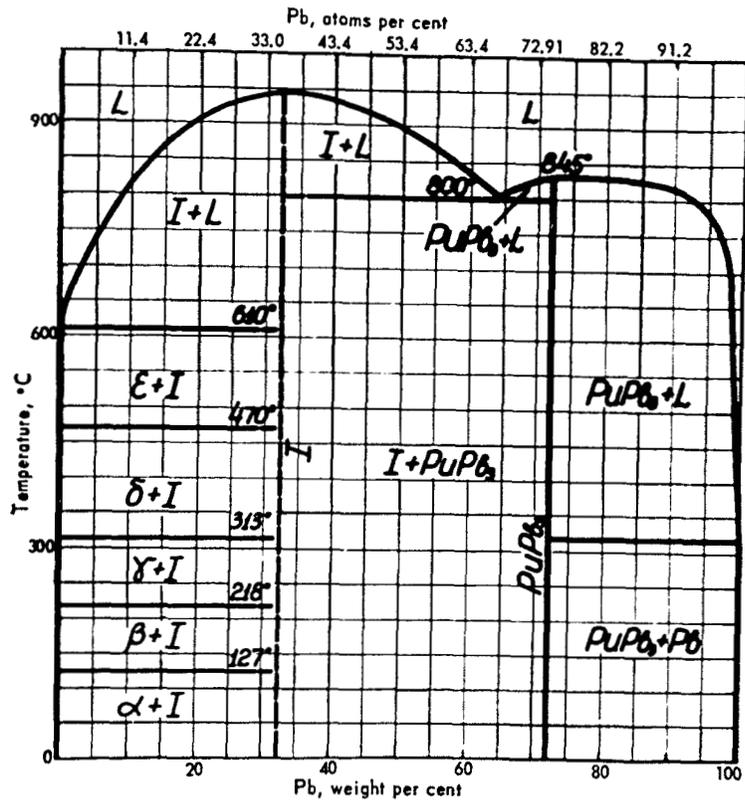


Fig.1: Pu-Pb

Mit Genehmigung des Verlages United Nations, New York,  
entnommen aus "Proceedings of the Second United Nations International  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. 6,  
New York, 1958, S.189; Bochvar, A.A., u.a."

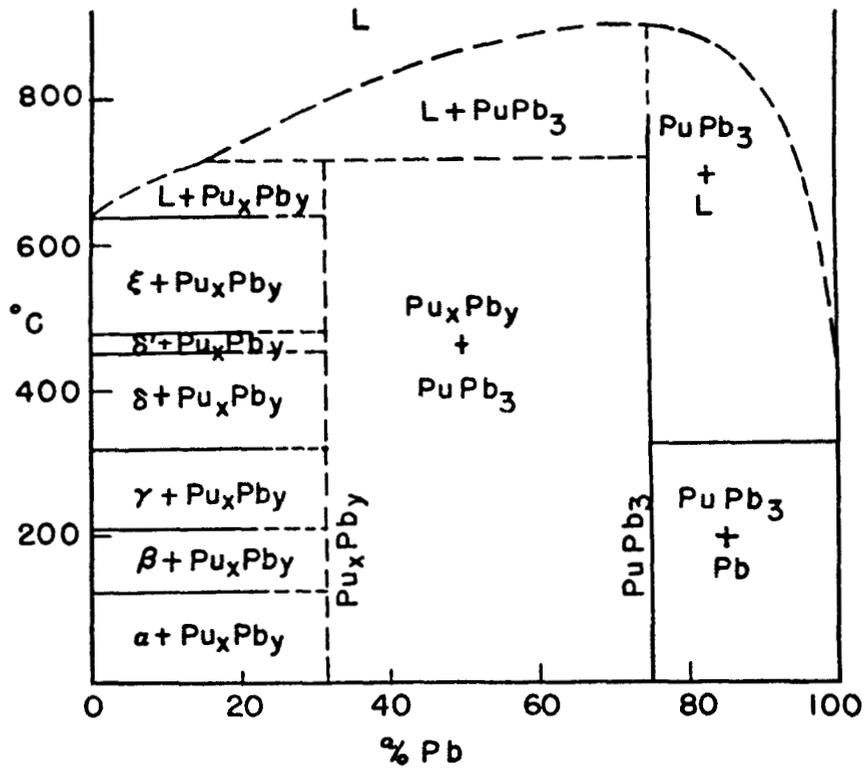


Fig.2: Pu-Pb

Mit Genehmigung der Pergamon Press, Oxford,  
entnommen aus "Schonfeld, F. W., u. a.: Plutonium  
Constitutional Diagrams. in: Progress in Nuclear Energy, Series V, Vol. 2,  
(Ed.: Finniston, Howe), London, 1959, S. 586"

Datenzusammenstellung Pu-Pb

Verbin- dung	Struktur- typ	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Mole- küle je Elemen- tarzelle	Raumgruppe	Röntgeno- graphische Dichtg g/cm <sup>3</sup>
PuPb <sub>3</sub>	ungeord. AuCu <sub>3</sub>	k. f. z.	a=4,81 <sup>1)</sup>	1	Fm3m	12,86
			a=4,808±0,001 <sup>32)</sup>		Pm3m	12,86

Verbin- dung	Schmelzpunkt °C
PuPb <sub>3</sub>	845 <sup>12)</sup>

Pu-Pb

- 1) Bochvar, A.A., Konobeevskii, S.T., Kutaitsev, V.I.,  
Men'shikova, T.S., Chebotarev, N.T. 1670  
Interaction of Plutonium and Other Metals in Connection with  
their Arrangement in Mendeleev's Periodic Table  
(Proceedings on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)  
S.184-93 = A/Conf.15/P/2197)
- 12) Konobeevsky, S.T. 132  
Phase Diagrams of Some Plutonium Systems  
(Conference of the Academy of Science of the USSR on the  
Peaceful Uses of Atomic Energy, July (1955) Bd.3, S.207-14)
- 32) Coffinberry, A.S., Ellinger, F.H. 809  
The Intermetallic Compounds of Plutonium  
(Proceedings of the International Conference on the Peaceful  
Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, 9 (1956) S.138-46 =  
A/Conf.9/P/826)

Datenzusammenstellung Pu-Re

Verbin- dung	Struktur- typ	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Mole- küle je Elemen- tarzelle	Raumgruppe	Röntgeno- graphische Dichte g/cm <sup>3</sup>
PuRe <sub>2</sub>	MgZr <sub>2</sub>	hexagonal	a=5,396±0,001 c=8,729±0,001 <sup>8)</sup>	4	P6 <sub>3</sub> /mmc	18,45

8) Ellinger, F.H.  
Review of the Intermetallic Compounds of Plutonium  
(AECU-4629 (1959) 49 S.)

Pu-Ru

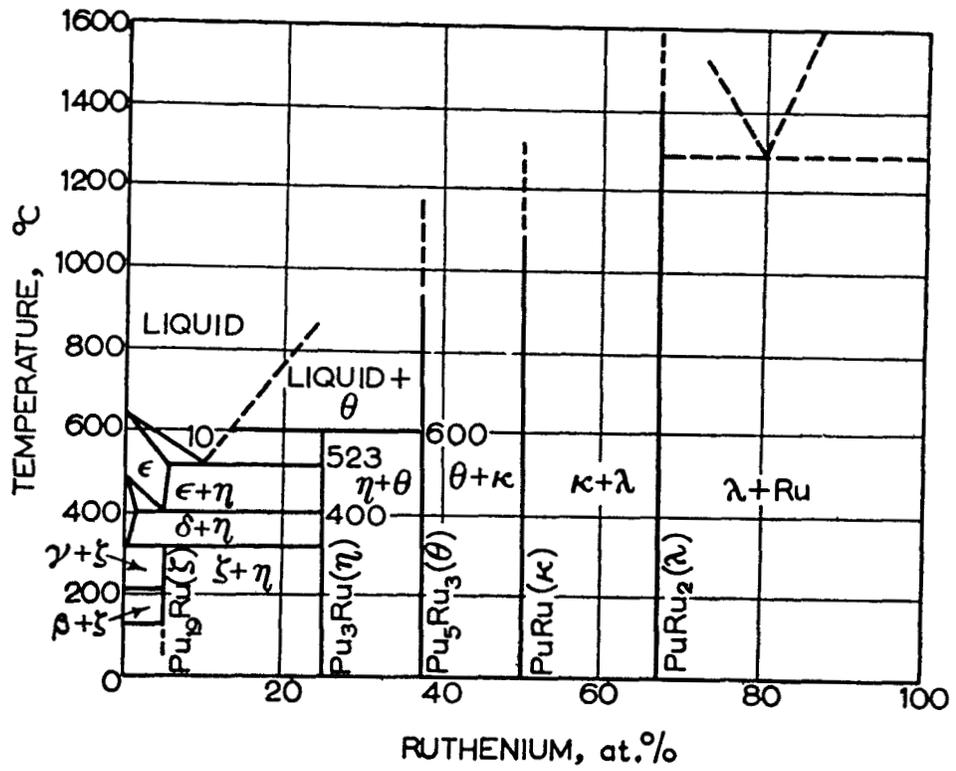
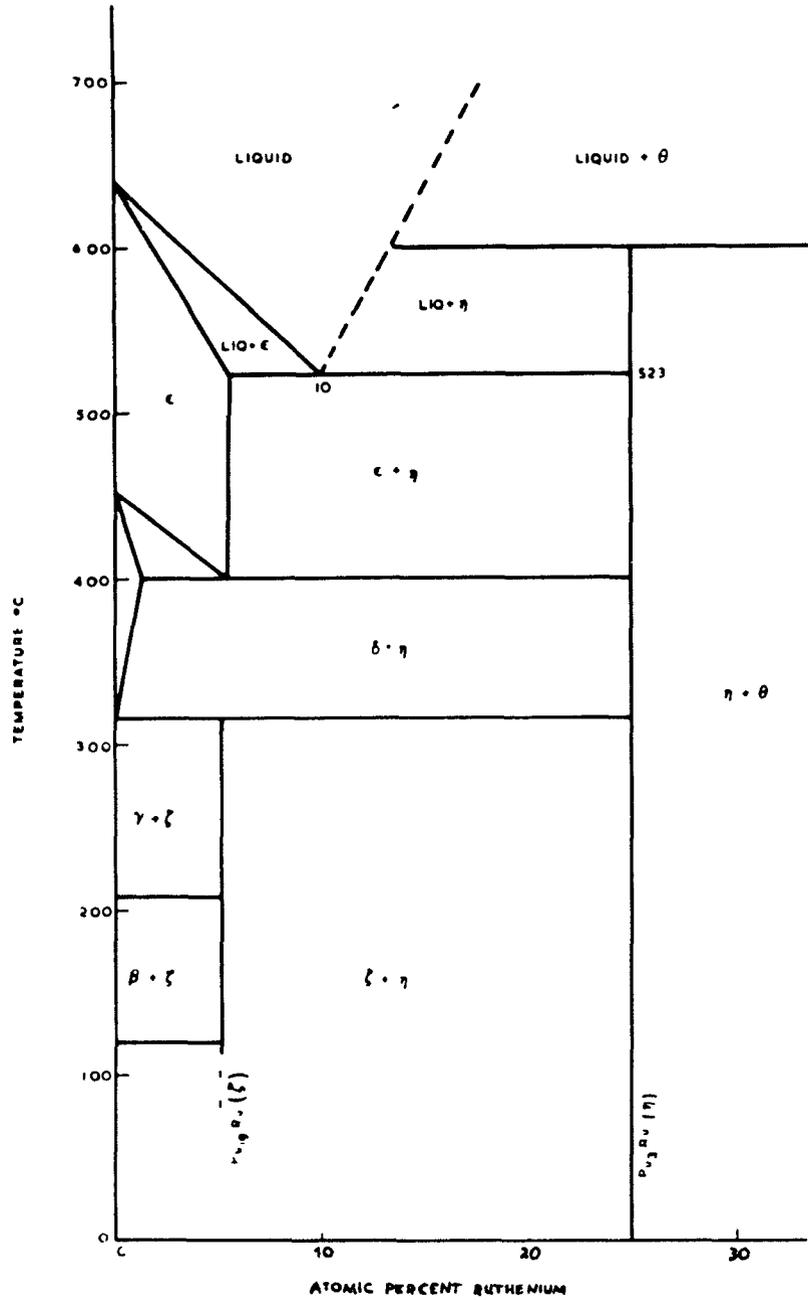


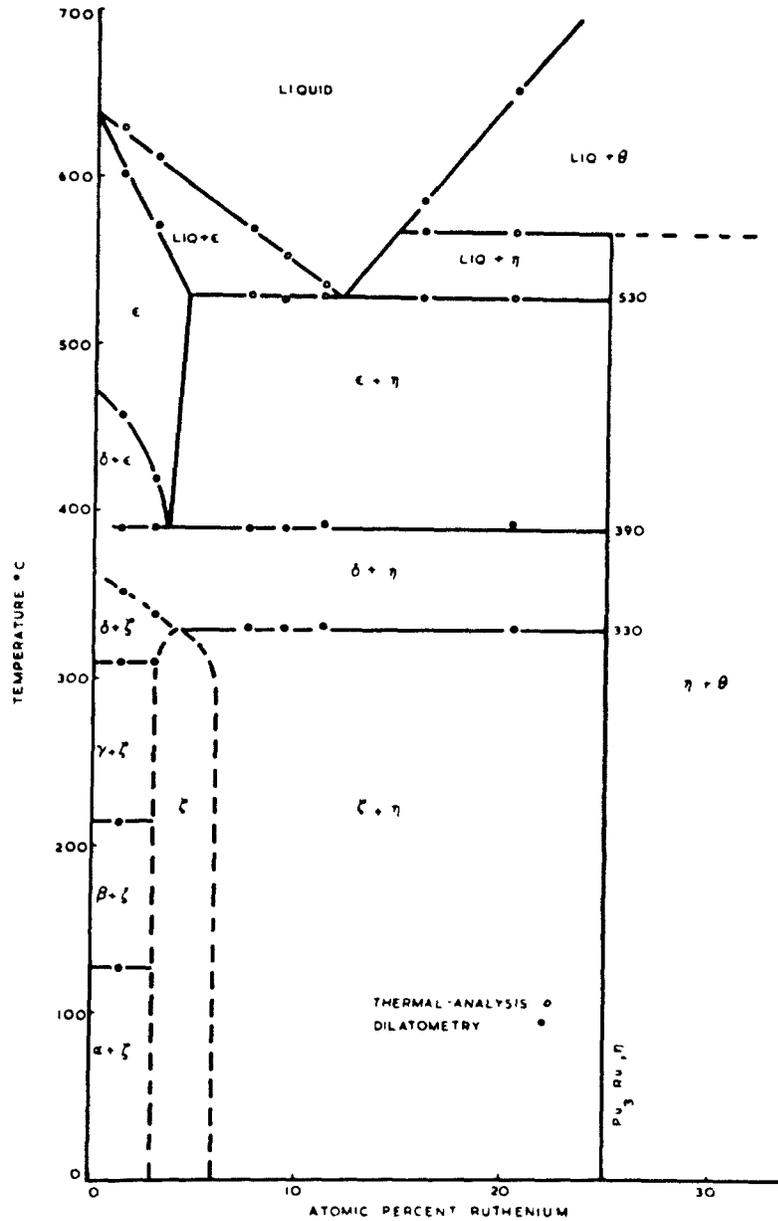
Fig.1: Pu-Ru

Mit Genehmigung der Pergamon Press, Oxford,  
 entnommen aus "Schonfeld, F.W., u.a.: Plutonium  
 Constitutional Diagrams. in: Progress in Nuclear Energy, Series V, Vol. 2,  
 (Ed.: Finnieston, Howe), London, 1959, S.593"



**Fig.2:** Pu-Ru (USA, Pu-reiche Seite)

Mit Genehmigung der Cleaver-Hume Press, London,  
entnommen aus "Cope, R.G., u. a.: The Plutonium-Ruthenium  
and Plutonium-Neptunium Binary Phase Diagrams. in: Plutonium 1960,  
(Ed.: Grison, Lord, Fowler), London, 1961, S.281"



**Fig. 3:** Pu-Ru (Pu-reiche Seite)

Mit Genehmigung der Cleaver-Hume Press, London,  
 entnommen aus "Cope, R.G., u. a.: The Plutonium-Ruthenium  
 and Plutonium-Neptunium Binary Phase Diagrams. in: Plutonium 1960,  
 (Ed.: Grison, Lord, Fowler, London, 1961, S. 283"

Datenzusammenstellung Pu-Ru

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte g/cm <sup>3</sup>
PuRu	CsCl	k primitiv	$a=3,363 \pm 0,001$ <sup>8)</sup>	1	Pm3m	14,87
PuRu <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> Mg	k. f. z.	Pu-reich $a=7,476 \pm 0,001$ <sup>8)</sup>	8	Fd3m	14,06
Pu <sub>19</sub> Ru	-	-	-	-	-	-
Pu <sub>3</sub> Ru	-	-	-	-	-	-
Pu <sub>5</sub> Ru <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-

Verbindung	Mikrohärte kg/mm <sup>2</sup> DPH-Number
PuRu	210 <sup>19)</sup>
PuRu <sub>2</sub>	390 <sup>19)</sup>
Pu <sub>19</sub> Ru	160 <sup>19)</sup>
Pu <sub>3</sub> Ru	200 <sup>19)</sup>
Pu <sub>5</sub> Ru <sub>3</sub>	250 <sup>19)</sup>

Pu-Ru

- 8) Ellinger, F.H. 3669  
Review of the Intermetallic Compounds of Plutonium  
(AECU-4629 (1959) 49 S.)
- 19) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T., 4915  
Mulford, R.N.R., Tate, R.E.  
Plutonium  
(Hampel, C.A. (Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York:  
Reinhold (1961) S.336-92)

Datenzusammenstellung Pu-S

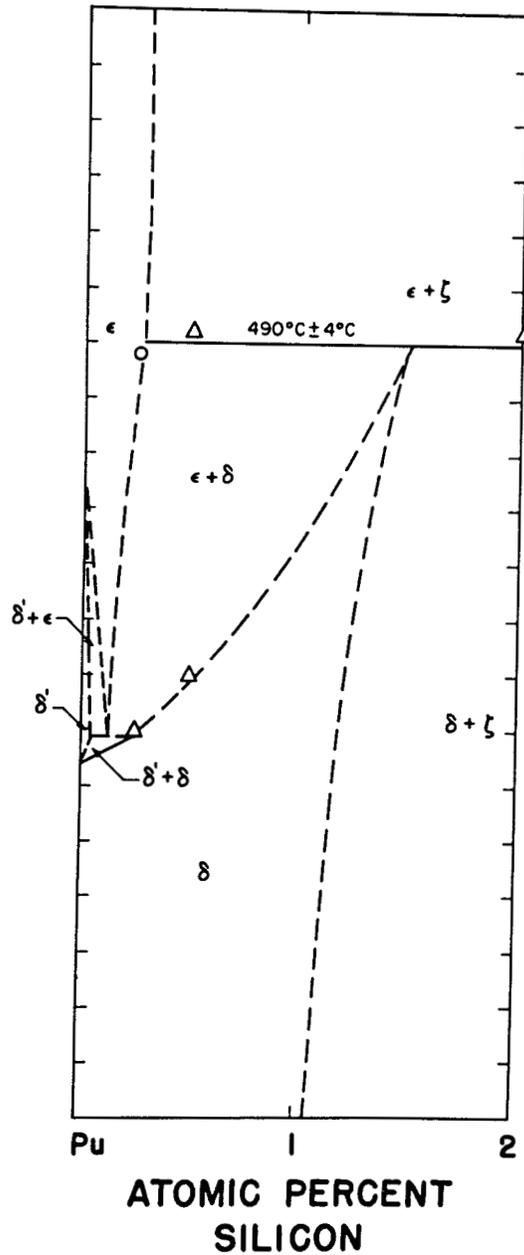
Verbindung	Struktur- typ	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Mole- küle je Elemen- tarzelle	Raumgruppe	Röntgeno- graphische Dichte g/cm <sup>3</sup>
PuS	NaCl	k.f.z.	a=5,536±0,001 <sup>21)</sup>	4 <sup>8)</sup>	Fm3m <sup>8)</sup>	10,60 <sup>21)</sup>
Pu <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -Pu <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	k.r.z.	a=8,4544±0,0005 <sup>21)</sup>	10 2/3 Pu-Atome <sup>21)</sup> 16 S-Atome	I43d-T <sub>d</sub> <sup>6</sup> 10a)	8,41-9,28 <sup>21)</sup>

Verbindung	Bildungswärme Δ H <sub>298</sub> kcal/Mol
PuS	- 286 <sup>44)</sup>
Pu <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -Pu <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	- 286 <sup>10a)</sup> geschätzt

Pu-S

- |  |      |
|--|------|
| 8) Ellinger, F.H.<br>Review of the Intermetallic Compounds of Plutonium<br>(AECU-4629 (1959) 49 S.)  | 3669 |
| 10a) (National Nuclear Energy Ser. IV, Vol.14B (1949) S.861-886)   |      |
| 21) Isotypes of NaCl (1)<br>(Structure Reports, 12 (1949) S.139-40)  | 2721 |
| Cerium Sulphide and Isotypes<br>(Structure Reports, 12 (1949) S.179-80)  | 2723 |
| 44) Pascard, R.<br>Propriétés chimiques du plutonium<br>(Génie atomique. T.4, Vol.1. - Saclay: Inst. nat. des sciences<br>et techn. nucl. (1961) Kap. A1-IIa, 54 S.) | 5435 |

Pu-Si



Pu-Si (Pu-reiche Seite)

Mit Genehmigung der University of Chicago Press, Chicago,  
und der Verfasser entnommen aus "Elliott, R.O., Larson, A.C.:  
Delta-Prime Plutonium, in: The Metal Plutonium, Chicago, 1961, S.271"

Datenzusammenstellung Pu-Si

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte g/cm <sup>3</sup>
Pu <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> ?	nicht ausgewert. Röntgenogramm					
Pu <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	"					
PuSi	FeB	orthorhomb.	a=5,727±0,005 b=7,933±0,003 5) c=3,847±0,001	4	Pbnm	10,15
Pu <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	Pseudo-AlB <sub>2</sub>	hexagonal	Pseudozelle a=3,975±0,002 2) c=4,198±0,002 a=3,876±0,002 5) c=4,090±0,002	1/2	P6/mmm	8,77
β-PuSi <sub>2</sub>	AlB <sub>2</sub>	hexagonal	a=3,884±0,003 23) c=4,082±0,003	1	P6/mmm	9,18
α-PuSi <sub>2</sub>	ThSi <sub>2</sub>	t. r. z.	Si-reich a=3,967±0,001 5) c=13,72±0,03 a=3,98±0,01 21) c=13,58±0,05	4	I4 <sub>1</sub> /amd	9,08 5) 9,12 21)

Verbindung	Mikrohärte kg/mm <sup>2</sup> DPH-Number
PuSi	500 19)

Pu-Si

- |  |      |
|--|------|
| 2) Coffinberry, A.S., Waldron, M.B.<br>A Review of the Physical Metallurgy of Plutonium<br>(Progress in Nuclear Energy, Ser. V., Vol.1 (1956)<br>S.354-410)  | 5    |
| 5) Schonfeld, F.W., Cramer, E.M., Miner, W.N., Ellinger, F.H.,<br>Plutonium Constitutional Diagrams<br>(Progress in Nuclear Energy, 5, 2 (1959) S.579-99)  | 2762 |
| 19) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T.,<br>Mulford, R.N.R., Tate, R.E.<br>Plutonium<br>(Hampel, C.A. (Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York:<br>Reinhold (1961) S.336-92) | 4915 |
| 21) Silicon Uranium and Isotopes<br>(Structure Reports, 12 (1949) S.123-27)  | 2720 |
| 23) Runnalls, O.J.C., Boucher, R.R.<br>The Crystal Structure of $\beta$ -PuSi.<br>(Acta Crystallographica, 8 (1955) S.592)   | 827  |

Datenzusammenstellung Pu-Sn

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte g/cm <sup>3</sup>
PuSn <sub>3</sub>	geord. AuCu <sub>3</sub>	kub.	a=4,630±0,001 <sup>32)</sup>	1	Pm3m	9,96

32) Coffinberry, A.S., Ellinger, F.H.  
 The Intermetallic Compounds of Plutonium  
 (Proceedings of the International Conference on the Peaceful  
 Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, 9 (1956) S.138-46 =  
 A/Conf.9/P/826)

TABELLENANHANG

\*

Übersicht I:

Einige Eigenschaften des metallischen Plutoniums und Urans

\* Mit Ergänzungen von H.H. Stamm, Institut für Radiochemie, und G. Engelsing, Literaturabteilung.

Plutonium

Kristallgitter	$\alpha$ : monoklin $\beta$ : monoklin $\gamma$ : orthorhombisch	$\delta$ : kubisch flächenzentriert $\delta'$ : tetragonalzentriert $\epsilon$ : kubisch raumzentriert (27)
Gitterkonstante	$\alpha$ : $a=6,1835^{+0,0005} \text{ \AA}$ $b=4,8244^{+0,0005} \text{ \AA}$ $c=10,973^{+0,001} \text{ \AA}$ $\beta=101,80^{+0,02} \text{ }^\circ$ } (27)	$\gamma$ : $a=3,1587^{+0,0004} \text{ \AA}$ $b=5,7682^{+0,0004} \text{ \AA}$ $c=10,162^{+0,002} \text{ \AA}$ } (27)
	$\beta$ : $a=9,227^{+0,002} \text{ \AA}$ $b=10,449^{+0,005} \text{ \AA}$ $c=7,824^{+0,002} \text{ \AA}$ $\beta=92,54^{+0,02} \text{ }^\circ$ } (93 $^\circ\text{C}$ ) (27)	$\delta$ : $a=4,626^{+0,001} \text{ kX}$ (420 $^\circ\text{C}$ ) (27) $\delta'$ : $a=3,339^{+0,003} \text{ \AA}$ (477 $^\circ\text{C}$ ) $c=4,446^{+0,007} \text{ \AA}$ (477 $^\circ\text{C}$ ) } (27) $\epsilon$ : $a=3,635^{+0,01} \text{ kX}$ (530 $^\circ\text{C}$ ) (27)
Zahl der Atome je Elementarzelle	$\alpha$ : 16 $\beta$ : 34 $\gamma$ : 8 $\delta$ : 4 $\delta'$ : 4 $\epsilon$ : 2 } (29)	
Theoretische Dichte g/cm <sup>3</sup>	$\alpha$ : 19,816 <sup>±</sup> 0,006 (21 $^\circ\text{C}$ ) $\beta$ : 17,77 (150 $^\circ\text{C}$ ) $\gamma$ : 17,14 <sup>±</sup> 0,01 (235 $^\circ\text{C}$ ) $\delta$ : 15,92 (320 $^\circ\text{C}$ ) $\delta'$ : 16,00 (465 $^\circ\text{C}$ ) $\epsilon$ : 16,51 (490 $^\circ\text{C}$ ) (7)	
Schmelzpunkt $^\circ\text{C}$	634 <sup>±</sup> 5 (dilatometrisch) 641 <sup>±</sup> 2 (therm. Analyse) 625 (calorimetrisch) 635 } (29) 635 } (20)	
Spez. elektr. Widerstand $\mu \Omega \cdot \text{cm}$	$\alpha$ : 145-150 $\beta$ : 108-117 $\gamma$ : 107-115 $\delta$ : 100-108 $\delta'$ : 103 $\epsilon$ : 111-123 (niedrigste und höchste Werte aus (27))	
Wärmeleitfähigkeit cal/cm · s · $^\circ\text{C}$	$\alpha$ : 0,0105 (12) $\beta$ : 0,045 (450 $^\circ\text{K}$ ) $\gamma$ : 0,055 (550 $^\circ\text{K}$ ) $\delta$ : 0,070 (650 $^\circ\text{K}$ ) $\epsilon$ : 0,080 (800 $^\circ\text{K}$ ) } (27)	
Therm. Ausdehnungskoeffizient $10^{-6} / ^\circ\text{C}$	$\alpha$ : 46,85 <sup>±</sup> 0,05 + (0,0559 <sup>±</sup> 0,0004) · t (-186-100 $^\circ\text{C}$ ) $\beta$ : 33,86 <sup>±</sup> 0,11 (133-197 $^\circ\text{C}$ ) $\gamma$ : 34,7 <sup>±</sup> 0,7 (210-310 $^\circ\text{C}$ ) $\delta$ : -8,6 <sup>±</sup> 0,3 (320-440 $^\circ\text{C}$ ) $\delta'$ : -16 <sup>±</sup> 28 (465-485 $^\circ\text{C}$ ) $\epsilon$ : 36,5 <sup>±</sup> 1,1 (490-550 $^\circ\text{C}$ ) } (7)	
Härte kg/mm <sup>2</sup>	255-275 (Vickers-Härte) (10 kg Belastung) (29) 250-283 (DPH) (10 kg Belastung) (14)	

Uran

Kristallgitter	$\alpha$ : orthorhombisch $\beta$ : tetragonal $\gamma$ : kubisch raumzentriert (14)(18)	
Gitterkonstante	$\alpha$ : $a=2,8541 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ } (25 °C) (18) $b=5,8692 \pm 0,0015 \text{ \AA}$ } $c=4,9563 \pm 0,0004 \text{ \AA}$ } $\beta$ : $a=10,759 \pm 0,001 \text{ \AA}$ } (720 °C) (18) $b=5,656 \pm 0,001 \text{ \AA}$ } $\gamma$ : $a=3,525 \text{ \AA}$ (805 °C) (18)	
Zahl der Atome je Elementarzelle	$\alpha$ : 4 } $\beta$ : 30 } (18) $\gamma$ : 2 }	
Theoretische Dichtg g/cm <sup>3</sup>	$\alpha$ : 19,04 (25 °C) $\alpha$ : 19,04 (25 °C) $\beta$ : 18,11 (720 °C) $\beta$ : 18,17 (662 °C) $\gamma$ : 18,06 (805 °C) (18) $\gamma$ : 17,94 (772 °C) (14)	
Schmelzpunkt °C	1132 <sup>±</sup> 1 (18)	
Spez. elektr. Widerstand $\mu \Omega \cdot \text{cm}$	30-40 (2)	
Wärmeleit- fähigkeit cal/cm · s · °C	0,07 (200 °C) 0,09 (600 °C) 0,11 (750 °C) (11) 0,058-0,12 (100-1000 °C) (2) 0,045-0,050 (stranggepreßt) } (18) 0,060-0,065	
Therm. Ausdehn- ungskoeffizient $10^{-6} / ^\circ\text{C}$	mittl. Werte (stranggepreßt): $\alpha$ : 18,8 (20-600 °C) $\beta$ : 22 $\gamma$ : 16,9 (unter 900 °C) (18) $\beta$ : 23,4 (a; 665-770 °C) 6,0 (c; 665-770 °C) $\gamma$ : 22,5 (14)	
Härte kg/mm <sup>2</sup>	200 (Knoop-Härte) (2) 205 <sup>±</sup> 7 (Vickers-Härte) (40 kg Belastung) (18)	
	Transformationstemperaturen siehe nächste Seite	

	Pu	U
Transforma- tionstempe- raturen	$\alpha \rightarrow \beta : 122$ $\beta \rightarrow \gamma : 211$ $\gamma \rightarrow \delta : 315$ $\delta \rightarrow \delta' : 440$ $\delta' \rightarrow \epsilon : 460_{(14)}$	$\alpha \rightarrow \beta : 662$ $\beta \rightarrow \gamma : 769_{(14)}$
$^{\circ}\text{C}$	$\alpha \rightarrow \beta : 122 - 142$ $\beta \rightarrow \gamma : 208 - 238$ $\gamma \rightarrow \delta : 306 - 325$ $\delta \rightarrow \delta' : 440 - 464$ $\delta' \rightarrow \epsilon : 460 - 485$ (niedrigste und höchste Werte aus (29))	$\alpha \rightarrow \beta : 668 - 676$ $\beta \rightarrow \gamma : 774 - 787_{(18)}$

Übersicht II:

Einige Eigenschaften hochschmelzender Plutonium- und Uranverbindungen

	UO <sub>2</sub>		PuO <sub>2</sub>	
Gitterkonstante	5,460 Å (3)		5,3960 <sup>±</sup> 0,0003 Å (10)	
Theoretische Dichte g/cm <sup>3</sup>	10,97 (3) 10,95 (20)		11,46 (10)	
Schmelzpunkt °C	2750 <sup>±</sup> 40 (3) 2800 (20) 2700 <sup>±</sup> 30 (24) 2730 (in Helium) (16)		2280 (in Helium) (16) 2295 <sup>±</sup> 30 (in Helium) (23)	
Spez. elektr. Widerstand μ Ω · cm				
Wärmeleitfähigkeit cal/cm · s · °C	0,02 (20 °C) (20) 0,018 (100 °C) 0,012 (400 °C) 0,008 (700 °C) (3)		0,0065 (816 °C) (34)	
Therm. Ausdehnungskoeffizient 10 <sup>-6</sup> / °C	6,95 (100 °C) 10,30 (200 °C) 10,50 (400 °C) 10,65 (600 °C) 11,80 (800 °C) 11,80 (1000 °C) (22)	8,15 (25-400 °C) 8,93 (25-900 °C) 9,87 (225-925 °C) (16) 9,2 (27-400 °C) 10,8 (400-800 °C) 12,6 (800-1260 °C) (3)	7,47 (100 °C) 8,13 (200 °C) 9,90 (400 °C) 11,20 (600 °C) 11,20 (800 °C) 12,33 (1000 °C) (22)	9,04 (75-100 °C) 10,02 (25-500 °C) 11,16 (75-775 °C) 14,38 (775-950 °C) (16)
Härte kg/mm <sup>2</sup>			105 (DPH-Number) (25)	

	UC	PuC
Gitterkonstante	$4,9598^{+0,0003} \text{ \AA} \quad (1)$ $4,961 \text{ \AA} \quad (3)$ $4,9592^{+0,0001} \text{ \AA}$ $(\text{UC}_{0,83})_5 \quad (9)$	$4,968^{+0,0003} \text{ \AA}$ (Legierung mit 46 a/o C) (5) $4,977^{+0,0003} \text{ \AA}$ (Legierung mit 50 a/o C) (5)
Theoretische Dichte g/cm <sup>3</sup>	13,63 (3)(4)	13,6 (1)
Schmelzpunkt °C	$2500^{+25} \quad (4)$ $2495^{+30} \quad (13b)$ 2400 (1) 2350 (19) $2280^{+30} \quad (24)$ $2315^{+100} \quad (3)$ 2375 (20)	1654 (17)
Spez. elektr. Widerstand $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	35-40 (2)	230 bei 95 % der theoret. Dichte (5)
Wärmeleitfähigkeit cal/cm · s · °C	$0,078 \quad (20 \text{ } ^\circ\text{C})$ $0,080 \quad (60 \text{ } ^\circ\text{C})$ $0,074 \quad (115 \text{ } ^\circ\text{C})$ $0,061 \quad (145 \text{ } ^\circ\text{C})$ $0,050 \quad (265 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (1)$	
Therm. Ausdehnungskoeffizient $10^{-6} / ^\circ\text{C}$	$10,98^{+0,08} \quad (20-690 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (9)$ $(\text{UC}_{0,83})$ $11,4 \quad (20-950 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (2)$ $9,9 \quad (20-93 \text{ } ^\circ\text{C})$ $11,5 \quad (20-871 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (3)$	$28 \quad (\text{PuC}_{1-x}) \quad (5)$ $10,6 \quad (50,4 \text{ a/o C}) \quad (31)$ 10,8 (30)
Härte kg/mm <sup>2</sup>	750-800 (Vickers-H.) (1) 700 (Knoop-Härte) (13a) 800 (Knoop-Härte) (2)	600 (DPH-Number) (25) 750 (26)

	$U_2C_3$	$Pu_2C_3$
Gitterkonstante	$8,0885^{+0,0005} \text{ \AA} \quad (1)$	(Legierung mit 48 a/o C) $8,129^{+0,0003} \text{ \AA} \quad (5)$ $8,1258^{+0,0003} \text{ \AA} \quad (C\text{-arm}) \quad (17)$ $8,1317^{+0,0003} \text{ \AA} \quad (C\text{-reich}) \quad (17)$
Theoretische Dichte g/cm <sup>3</sup>	12,88 (4)(1)	12,7 (4)(6)(1)
Schmelzpunkt °C	zerfällt bei 1775 (1) zerfällt bei 1750-1820 (4)	2050 (17)
Spez. elektr. Widerstand $\mu \Omega \cdot \text{cm}$	210 (13)	
Wärmeleitfähigkeit cal/cm · s · °C		
Therm. Ausdehnungskoeffizient $10^{-6} / ^\circ\text{C}$		14,8 (30)
Härte kg/mm <sup>2</sup>	1100 (Knoop-Härte) (2)(13)	805 (DPH-Number) (25) 900 (26)

	UC <sub>2</sub>	PuC <sub>2</sub> ?
Gitterkonstante	a=3,509 <sup>±</sup> 0,003 Å (1) c=5,980 <sup>±</sup> 0,005 Å (1)	
Theoretische Dichte g/cm <sup>3</sup>	11,68 (4)(1)	
Schmelzpunkt °C	2445 (4) 2500 (14) 2350-2400 (7)	~ 2250 (17) (Legierung mit 68 u. 69 a/o)
Spez. elektr. Widerstand μ Ω·cm	120-130 (2)	
Wärmeleitfähigkeit cal/cm·s·°C	0,079 (45 °C) (1)	
Therm. Ausdehnungskoeffizient 10 <sup>-6</sup> / °C	16,56 <sup>±</sup> 0,23 (a) (20-935 °C; 10,43 (c) UC <sub>1,82</sub> (9) 12,5 (20-235 °C) (33)	
Härte kg/mm <sup>2</sup>	500 (Knoop-Härte) (1)(2)	

	UN	PuN
Gitterkonstante	4,880 Å (3)	4,908 <sup>+</sup> <sub>0,001</sub> Å (32) 4,905 <sup>+</sup> <sub>0,001</sub> Å (21)
Theoretische Dichte g/cm <sup>3</sup>	14,32 (3)	14,23 <sup>+</sup> <sub>0,01</sub> (15a)
Schmelzpunkt °C	2480 <sup>+</sup> <sub>30</sub> (24) 2650 <sup>+</sup> <sub>100</sub> (3)	
Spez. elektr. Widerstand μ Ω · cm		
Wärmeleitfähigkeit cal/cm · s · °C	0,02 (3)	
Therm. Ausdehnungskoeffizient 10 <sup>-6</sup> / °C	4,8 (20-982 °C) (3)	
Härte kg/mm <sup>2</sup>	607 (KHN) (3)	580 (DPH-Number) (25)

	US	PuS
Gitterkonstante	$5,484 \pm 0,002 \text{ \AA} \quad (8)$	$5,536 \pm 0,001 \text{ \AA} \quad (21)$
Theoretische Dichte <sub>g</sub> g/cm <sup>3</sup>	10,87 (8)	10,60 (15b)
Schmelzpunkt °C	> 2000 (8)	
Spez. elektr. Widerstand $\mu \Omega \cdot \text{cm}$		
Wärmeleit- fähigkeit cal/cm · s · °C		
Therm. Ausdeh- nungskoeffizient $10^{-6} / ^\circ\text{C}$		
Härte <sub>2</sub> kg/mm <sup>2</sup>		

Literatur zu Übersicht I und II

- (1) Rough, F.A., Chubb, W. (Ed.)  
An Evaluation of Data on Nuclear Carbides  
(BMI-1441 (1960) 100 S.)
- (2) Progress in Carbide Fuels. Notes from the Second AEC Uranium Carbide Meeting, Held at Battelle Memorial Institute March 22 and 23, 1960  
(TID-7589 (1960) 90 S.)
- (3) Keller, D.L., Fackelmann, J.M., Speidel, E.O., Paprocki, S.J.  
Powder Metallurgy of Uranium Carbide and Uranium Nitride  
(4. Plansee Seminar, Reutte/Tirol, 20.-24. Juni 1961, Bericht 24)
- (4) Nuclear Engineering Data Sheet No. 15. Uranium Carbide  
(Nuclear Engineering, 5 (1960) S. 354)
- (5) Pascard, R.  
Etudes préliminaires sur le système Pu-C et les solutions solides UC-PuC  
(4. Plansee Seminar, Reutte/Tirol, 20.-24. Juni 1961, Bericht 35)
- (6) Ogard, A.E., Pritchard, W.C., Douglass, R.M., Leary, J.A.  
Powder Metallurgy of Plutonium Fuel Materials  
(4. Plansee Seminar, Reutte/Tirol, 20.-24. Juni 1961, Bericht 34)
- (7) Reactor Handbook. 2.ed. Vol. 1: Materials. Ed. by C.R. Tipton.  
-New York: Interscience Publ. (1960) XV, 1207 S.
- (8) Rough, F.A., Bauer, A.A.  
Constitutional Diagrams of Uranium and Thorium Alloys. -  
Reading, Mass.: Addison-Wesley 1958. VI, 153 S.)  
= (BMI-1300)
- (9) Ferguson, I.F., Street, R.S., Waters, T.N.  
High Temperature X-Ray Diffraction Studies. Part 2.  
Uranium Monocarbide and Uranium Dicarbid  
(AERE-M-819 (1961) 8 S.)
- (10) Coffinberry, A.S., Ellinger, F.H.  
The Intermetallic Compounds of Plutonium  
(Proceedings of the International Conference on the Peaceful  
Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, 9 (1956) S. 138-46  
A/Conf. 8/P/826)
- (11) Argonne National Laboratory  
Annual Report for 1959. Metallurgy Division  
(ANL-6099 (1959) 170 S.)
- (12) Wilkinson, W.D.(Ed.)  
Extractive and Physical Metallurgy of Plutonium and its Alloys. -  
New York: Interscience Publ. 1960. X., 314 S.

- (13) Chubb, W., Rough, F.A.  
Research on Uranium Carbide and Uranium Carbide-Base Fuel  
Materials at Battelle Memorial Institute  
(TID-7603: Proceedings of the Uranium Carbide Meeting  
Held at Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee,  
December 1-2, 1960, S.12-24)
- (13a) Taylor, K.M.  
Status of Carbide Fuel Development at the Carborundum  
Company  
(TID-7603: Proceedings of the Uranium Carbide Meeting,  
Held at Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn.,  
December 1-2, 1960, S.26-33)
- (13b) Witteman, W.G., Leitnaker, J.M., Bowman, M.G.  
Studies Within the System UC-UC<sub>2</sub> at Los Alamos Scientific  
Laboratory  
(TID-7603: Proceedings of the Uranium Carbide Meeting,  
Held at Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn.,  
December 1-2, 1960, S.48-51)
- (14) McIntosh, A.B., Heal, T.J.(Ed.)  
Materials for Nuclear Engineers. -  
London: Temple Pr. 1960. IX, 373 S.
- (15a) Zachariasen, W.H.  
The Crystal Structure of Plutonium Nitride and Plutonium  
Carbide  
(National Nuclear Energy Ser.IV, 14B (1949) S.1448-50, Paper 20.2)
- (15b) Zachariasen, W.H.  
Crystal Structure Studies of Sulfides of Plutonium and  
Neptunium  
(National Nuclear Energy Series. IV, 14B (1949) S.1454-61)
- (16) Chikalla, T.D.  
Studies on the Oxides of Plutonium  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.35 (1960) 51 S.)  
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr.(1961) S.455-85)
- (17) Mulford, R.N.R., Ellinger, F.H., Hendrix, G.S., Albrecht, E.D.  
The Plutonium-Carbon System  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No.32 (1960) 17 S.Text)  
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.301-11)
- (18) Bernard, J., Boudouresques, B.  
Propriétés physiques et mécaniques de l'uranium  
(Génie Atomique. T.4, Vol.1. - Saclay: Inst.nat.des sciences  
et techn.nucl. (1961) Kap. A2-III, 18 S.)
- (19) Secrest, A.C., Foster, E.L., Dickerson, R.F.  
Preparation and Properties of Uranium Monocarbide Castings  
(BMI-1309 (1959) 16S.)

- (20) Wright, J.C.  
Metallurgy in Nuclear Power Technology  
(Metal Treatment and Drop Forging, 28 (1961) S.109-13)
- (21) Zachariassen, W.H.  
(Structure Reports, 12 (1949))
- (22) Brett, N.H., Russell, L.E.  
Physical Properties of the Oxide  
(Conférence internationale sur la métallurgie du plutonium,  
Grenoble, 19-22 avril 1960, Mémoire No. 5 (1960) 21 S.)  
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.397-429)
- (23) Pijanowski, S.W., DeLuca, L.S.  
Melting Points in the System  $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$   
(KAPL-1957 (1960) 5 S.)
- (24) McEwen, L.H.  
Plutonium Recycle Program  
(HW-58019-A2: Division of Reactor Development Programs  
Monthly Report for October 1958 (1958) S.A2-6)
- (25) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Waber, J.T.,  
Mulford, R.N.R., Tate, R.E.  
Plutonium  
(Hampel, C.A.(Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York:  
Reinhold (1961) S.336-92)
- (26) Palfreyman, M., Russell, L.E.  
Studies in the Uranium-Plutonium-Carbon System  
(4. Plansee Seminar, Reutte/Tirol, 20.-24. Juni 1961,  
Diskussionsbeitrag)
- (27) Sebilleau, F., Robillard, A.  
Métallurgie du plutonium  
(Génie Atomique. T.4, Vol.1. - Saclay: Inst.nat.des sciences  
et techn.nucl. (1961) Kap.A4-VIII, 127 S.)
- (28) Englander, M.  
Métallurgie physique de l'uranium  
(Génie Atomique.T.4, Vol.1. - Saclay: Inst.nat.des sciences  
et techn.nucl. (1961) Kap.A4-VII, 61 S.)
- (29) Accary, A.  
Propriétés physiques et mécaniques du plutonium  
(Génie Atomique. T.4, Vol.1. - Saclay: Inst.nat.des sciences  
et techn.nucl. (1961) Kap.A2-IVa, 24 S.)
- (30) Pallmer, P.G.  
Thermal Expansion of Plutonium Carbides  
(HW-72245 (1962) 9 S.)
- (31) Argonne National Laboratory  
Annual Report for 1960. Metallurgy Division  
(ANL-6330 (1960) 273 S.)

- (32) Ellinger, F.H.  
Review of the Intermetallic Compounds of Plutonium  
(AECU-4629 (1959) 49 S.)
- (33) Snyder, M.J., Engle, G.B., Loch, L.D.  
Properties of Some Refractory Fuel Compounds  
(TID-7530 (Pt.I) Ceramic Information Meeting, Held at  
Oak Ridge National Laboratory on October 1,2 and 3, 1956  
(1957) S.141-43)
- (34) Paprocki, S.J. Dickerson, R.F.  
Reactor-Materials Properties  
(Nucleonics, 18 (1960) No. 11, S. 154-61)