

KFK-251

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Dezember 1963

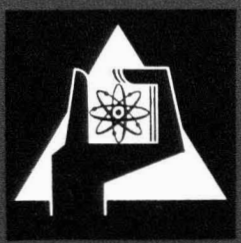
KFK 251

Institut für Radiochemie

Die Reaktion von Plutoniumdioxid mit den Oxiden einiger
bei der Kernspaltung gebildeter Elemente

Cornelius Keller

*Geellschaft für Kernforschung a.B.H.
Zentralfacherei
14. Dez. 1964*



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

Die Reaktion von Plutoniumdioxid mit den Oxiden einiger
bei der Kernspaltung gebildeter Elemente

Von **Cornelius Keller** in Karlsruhe

Sonderdruck aus der „Zeitschrift für Metallkunde“
Band 55 (1964) Heft 8, S. 466-472
DR. RIEDERER-VERLAG GMBH., STUTTGART

Die Reaktion von Plutoniumdioxid mit den Oxiden einiger bei der Kernspaltung gebildeter Elemente*)

Von **Cornelius Keller** in Karlsruhe

(Lehrstuhl für Radiochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe und Institut für Radiochemie im Kernforschungszentrum Karlsruhe)

Durch die Notwendigkeit, wirtschaftliche Leistungs- und Brutreaktoren zu entwickeln, die bei höherer Temperatur arbeiten und bei welchen man in einem Zyklus hohe Abbrände erreichen kann, ist man auf die Verwendung keramischer Brennstoffe angewiesen, da die Schmelzpunkte der einzelnen Metalle und ihrer kerntechnisch interessanten Legierungen sehr niedrig liegen und der metallische Brennstab ohne Schädigung keine hohen Abbrände zuläßt. Als wichtigste keramische Materialien sind die Karbide und Oxide zu betrachten, die in Form von Mischkarbiden (U, Pu)C oder Mischoxiden (U, Pu)O₂ als feste Lösungen der einzelnen binären Verbindungen eingesetzt werden sollen. Man hofft, besonders bei schnellen Brutreaktoren Abbrände bis zu 10% des eingesetzten Brennstoffs (d. h. 100 000 MWd/t) erreichen zu können. Hierbei treten zahlreiche Spaltelemente in solchen Gewichtsmengen auf, daß durch chemische Reaktionen der Oxide dieser Spaltelemente mit dem Brennstoff die Eigenschaften des Brennelements verändert werden. Durch die Bildung von Fremdphasen ist eine erhöhte Diffusion einzelner Ionen im Vergleich zu den Ausgangspartnern möglich, was einen erheblichen Materialtransport im Brennstab verursachen kann. Weiterhin ist mit einer Änderung der strukturellen Eigenschaften stets eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit verbunden, womit das Temperaturgleichgewicht verändert wird. Um diese Effekte abschätzen zu können, ist primär ein Kenntnis der Zusammensetzung der Spaltelemente, der im Brennstab herrschenden Temperaturen und des Temperaturgefälles sowie der im Brennstab während der Bestrahlung herrschenden Reaktions-

bedingungen nötig. Nachfolgend wird über Untersuchungen mit Oxiden berichtet.

Allgemeines

Zusammensetzung der Spaltelemente. Die Zusammensetzung der Spaltelemente für vorgegebene Bestrahlungs- und Abklingzeiten ist in mehreren

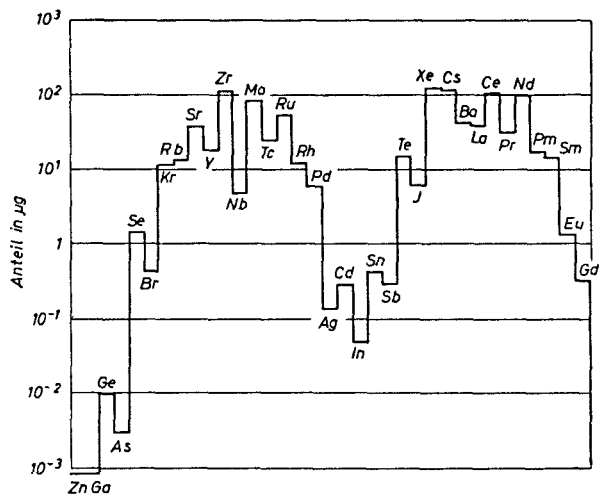


Bild 1. Massenverteilung der Spaltprodukte für 1 mg Spaltprodukte bei der ²³⁵U-Spaltung mit thermischen Neutronen¹⁾ (150 d Bestrahlungsdauer, 30 d Abklingzeit)

Fällen (besonders bei Elementen wie Mo, Tc, Pd, Sm) von der Aktivitätsverteilung sehr verschieden. Dies rührt daher, daß manche Nuklide als Endglieder einer isobaren Zerfallsreihe entweder eine lange Halbwertszeit besitzen (Tc) oder stabile Nuklide darstellen, die zur Gesamtaktivität der Spaltnuklide nur einen geringen

*) Vorgetragen am 10. Dezember 1963 auf der Diskussions- tagung Reaktorwerkstoffe, Gemeinschaftsveranstaltung des Ausschusses für Reaktormetalle der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde und des Deutschen Atomforums e. V., Arbeitskreis Wissenschaft und Technik, in Stuttgart.

oder keinen Beitrag leisten. Bild 1 zeigt die Massenverteilung von 1 mg Spaltprodukte der Spaltung von ^{235}U mit thermischen Neutronen für eine Bestrahlungszeit von 150 d und eine Abklingzeit von 30 d¹⁾. Daraus ergibt sich, daß besonders Rb, Cs, Sr, Ba, Zr, Mo, La und die Seltenen Erden Nd-Sm einen größeren Gewichtsanteil an der Zusammensetzung der Spaltprodukte ausmachen. Die gleiche Kurve für die ^{239}Pu -Spaltung weist nur kleine Unterschiede auf.

Temperaturverteilung im Brennelement. Mitbedingt durch die geringe Wärmeleitfähigkeit der oxidischen Brennstoffe UO_2 und PuO_2 herrschen in einem Brennstab aus diesen Materialien Temperaturen, die bis zur Schmelztemperatur der festen Lösung $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ reichen können. Der Temperaturgradient im Brennelement ist dabei u. a. eine Funktion der Zusammensetzung des Brennstoffs (Verhältnis $\text{UO}_2:\text{PuO}_2$),

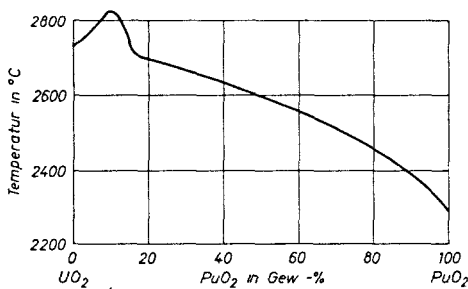


Bild 2. Liquiduskurve des Systems $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ ²⁾

der Dicke des Brennstabes und der Wärmeabfuhr an der Hülle des Brennstabes durch das Kühlmittel, wobei den sogenannten Wärmestraßen (Mo, BeO) im Brennstoff eine große Bedeutung zukommt. Bild 2 zeigt die Liquiduskurve des Systems $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ ²⁾ und Bild 3 das

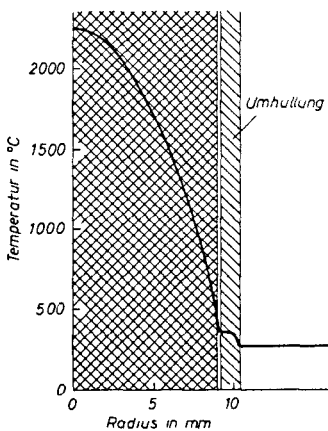


Bild 3. Temperaturgefälle in einem keramischen Reaktorbrennelement

berechnete Temperaturgefälle in einem oxidischen Brennelement. Daraus ergibt sich, daß Untersuchungen über die Festkörperchemie des PuO_2 bis zu Temperaturen oberhalb von 2000 °C durchgeführt werden müssen.

Reaktionsbedingungen im Brennstab. Pro gespaltenem UO_2 - bzw. PuO_2 -Molekül werden zwei

¹⁾ G. N. Wolten und J. Wright, AERE-C/R-123 (1953).

²⁾ S. W. Pijanowski und L. S. DeLuca, KAPL-1957 (1960).

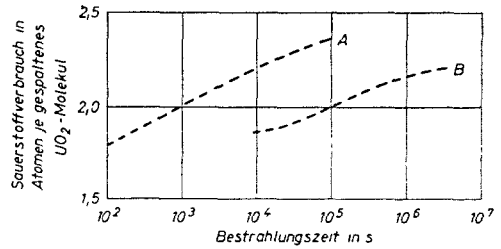


Bild 4. Sauerstoffverbrauch der Spaltprodukte³⁾

Sauerstoffatome frei, die mit den Spaltprodukten in chemische Reaktion treten können. In Bild 4 ist der Sauerstoffverbrauch der Spaltprodukte für zwei Fälle angegeben³⁾. In Kurve A wurden für die Wertigkeiten der Spaltprodukte der ^{235}U -Spaltung die Zahlen nach Tabelle 1 angenommen. Die Berechnung der Kurve B

Tabelle 1. Wertigkeit der Spaltprodukte zur Berechnung von Kurve A in Bild 4

Element	Wertigkeit
Se, Te	-2
Br, J	-1
Kr, Xe	0
Rb, Cs, Ag	+1
Sr, Ba, Cd, Pd	+2
Y, SE, Rh, As, Sb, In	+3
Zr, Mo, Nb, Tc, Ge, Sn	+4

erfolgte unter der Annahme der Nullwertigkeit von Se, As, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb und Ru.

Eine sichere Berechnung des Sauerstoffverbrauchs der gebildeten Spaltelemente bei den hohen Temperaturen in den Brennstäben eines Oxidreaktors ist aufgrund der unzureichend bekannten thermodynamischen Daten bei hohen Temperaturen nicht möglich. Aus den abgeschätzten Daten ergibt sich jedoch, daß in oxidischen Brennstäben kurze Zeit nach dem Anlaufen ein Sauerstoffunterdruck vorliegt. In einzelnen Gebieten des Brennstabes kann jedoch eine oxidierende Atmosphäre aus folgenden Gründen nicht ausgeschlossen werden:

a) Das im $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ -Mischkristall eingesetzte Uranoxid entspricht meist nicht der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{UO}_{2,00}$, sondern enthält gemäß UO_{2+x} ($x \leq 0,25$; meist $x = 0,05$ bis $0,12$) Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen, der bei hohen Temperaturen wieder abgegeben werden kann.

b) Oberhalb von etwa 1500 °C tritt bei PuO_2 in nichtoxidierender Atmosphäre Sauerstoffabgabe auf unter Bildung von PuO_{2-x} bzw. $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_{3+x}$.

Es erscheint daher nötig, die Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit von PuO_2 auf oxidierende, inerte und reduzierende Atmosphären auszudehnen. Die Reaktion der einzelnen Spaltproduktoxide untereinander soll in erster Näherung vernachlässigt werden.

Beeinflussung des Kristallgitters durch die Spaltprodukte. Durch die bei der Spaltung auftretenden energiereichen Spaltfragmente werden einige Tausend Frenkelfehlstellen erzeugt⁴⁾ bis⁶⁾. Da-

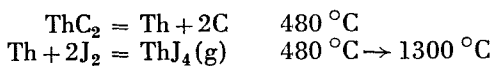
³⁾ M. T. Robinson, Nucl. Sci. and Eng. 4 (1958) 263.

⁴⁾ P. M. Hurley und H. W. Fairbairn, Bull. Geol. Soc. Am. 64 (1953) 659.

⁵⁾ G. M. Kinchin und R. S. Pease, Rep. Progr. Phys. 18 (1955) 1.

mit ist eine Gitteraufweitung verbunden, wie am Beispiel von UC und UN von J. Adam und M. D. Rogers⁷⁾ gezeigt wurde ($\Delta a/a = 14,1 \cdot 10^{-4}$ bzw. $16,7 \cdot 10^{-4}$ für eine thermische Neutronendosis von $nvt = 10^{19}$). Inwieweit diese Gitteraufweitung durch den im Innern der Brennstäbe herrschenden Spaltgasdruck beeinflusst wird, ist nicht bekannt. Auf jeden Fall erhöht die Gitterschädigung die Reaktionsfähigkeit des Brennstoffs mit den Spaltprodukttoxiden (Erhöhung der inneren Energie). Bei hohen Temperaturen ist eine teilweise Ausheilung der Gitterschäden im Brennstoff gegeben.

Verteilung der Spaltprodukte im Brennelement. Im Brennstab liegt keine homogene Verteilung der Spaltprodukte vor. An bestimmten Stellen des Brennelements werden einige Spaltprodukte an- und abgereichert. Auch ist eine partielle Veränderung der Zusammensetzung der (U,Pu)O₂-Mischkristalle bei hohen Temperaturen nicht auszuschließen^{8) 9)}. Inwieweit dafür neben reinen Diffusionsreaktionen auch chemische Transportreaktionen verantwortlich sind, ist noch nicht bekannt. Eine Transportreaktion, die zur Veränderung der Zusammensetzung in Brennelementen mit ThC₂ führen kann, ist in anderem Zusammenhang schon untersucht worden¹²⁾:



Eine Übertragung einer ähnlichen Reaktion auch auf oxidische Systeme erscheint nicht ausgeschlossen.

Versuchsdurchführung

Infolge der hohen spezifischen α -Aktivität von ²³⁹Pu (61,4 $\mu\text{Ci}/\text{mg}$) mußten sämtliche Versuche in Glove-Boxen durchgeführt werden. Die Darstellung der ternären Oxide sowie ihre Untersuchung erfolgte im Milligrammaßstab. Diese präparative Besonderheit erforderte die Anwendung einer anderen Versuchstechnik als sie bei sonstigen festkörperchemischen Untersuchungen üblich ist. Der röntgenographischen Analyse wurde besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Versuchsergebnisse

Festkörperchemische Untersuchungen

Reaktion von PuO₂ mit Alkalioxiden. Die Reaktion von PuO₂ mit Rb₂O und Cs₂O wurde noch nicht untersucht. Durch Übertragung der Ergebnisse der Reaktion von PuO₂ mit Li₂O bzw. Na₂O läßt sich jedoch vorhersagen, daß eine Reaktion von PuO₂ mit Rb₂O und Cs₂O zu Oxometallaten (IV), wie z. B. Rb₂PuO₃, nicht zu erwarten ist¹¹⁾. Im System Rb₂O-Pu₂O₅ ist die Bildung von RbPuO₃ im Temperaturbereich von 500 bis 700 °C wahrscheinlich.

⁶⁾ R. W. M. D'Eye und L. E. J. Roberts, AERE-C/M-306 (1957).

⁷⁾ J. Adam und M. D. Rogers, J. Nucl. Energy 14 (1963) 51.

⁸⁾ J. L. Bates, J. A. Christensen und W. E. Roake, Nucleonics 20 (1962) 88.

⁹⁾ R. M. Berman, Nucl. Sci. and Eng. 16 (1963) 315.

¹⁰⁾ D. E. Scaife und A. W. Wylie, in „H. Schäfer, Chem. Transportreaktionen“. Verlag Chemie, Weinheim (1962) S. 104.

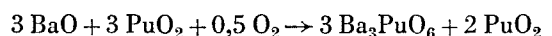
¹¹⁾ C. Keller und L. Koch, Dissertation L. Koch, Techn. Hochschule 1963 (KFK-Bericht 196).

Die Bildung von Mono- und Diplutonaten (VI), wie Rb₂Pu₂O₇ und Rb₂PuO₄ in Analogie zu den entsprechenden Uranaten, ist ebenfalls auszuschließen, da Versuche zur Darstellung entsprechender Verbindungen mit Li und Na negativ verliefen und da die Bildungswärmen der Alkaliuranate (VI) untereinander nicht sehr verschieden sind¹²⁾.

Reaktion von PuO₂ mit Erdalkalioxiden. Hierbei bilden sich unter verschiedenen Reaktionsbedingungen ternäre Oxide unterschiedlicher Struktur und chemischer Zusammensetzung¹³⁾. Durch Reaktion von Pu₂O₃ mit BaO in reduzierender oder inerte Gasatmosphäre bildet sich das äußerst oxydationsempfindliche BaO·Pu₂O₃. Schon geringe Mengen Sauerstoff bewirken eine Oxydation von BaO·Pu₂O₃ zu BaPuO₃ + PuO₂.

BaPuO₃ sowie SrPuO₃ bilden sich in glatter Reaktion durch Umsatz von BaO (bzw. SrO) mit PuO₂ oberhalb von 1200 °C^{13) bis 15)}. Beide Verbindungen nehmen, im Gegensatz zu analogen ternären Oxiden des Urans, kein überschüssiges Erdalkalioxid in fester Lösung auf. Sie sind bis 1550 °C in inerte Gasatmosphäre (N₂, Ar) stabil. Mit Wasserstoff tritt oberhalb von 1400 °C eine partielle Reduktion von Pu (IV) ein; gleichzeitig ist aber damit eine Verflüchtigung von Erdalkalioxid verbunden. BaPuO₃ und SrPuO₃ besitzen kubische bzw. pseudokubische Perowskitstruktur mit den Gitterkonstanten $a = 4,357 \pm 0,007 \text{ \AA}$ für BaPuO₃ und $a = 4,28 \pm 0,03 \text{ \AA}$ für SrPuO₃. Oberhalb von 1600 °C wandelt sich das kubische BaPuO₃ in eine orthorhombische Modifikation um¹⁵⁾ mit den Gitterkonstanten $a = 5,795 \text{ \AA}$, $b = 5,861 \text{ \AA}$ und $c = 5,983 \text{ \AA}$.

Im Temperaturbereich von 900 bis 1400 °C tritt im Sauerstoffstrom keine Oxydation zu ternären Oxiden mit Pu(V) oder Pu(VI) ein. Dagegen bilden sich ternäre Oxide mit partiellem Pu(VI), wenn man das Reaktionsgemisch PuO₂:BaO = 1:1 im Sauerstoffstrom auf Temperaturen von 800 °C und höher erhitzt. Bei 800 °C verläuft diese Reaktion wie folgt:



2/3 des eingesetzten PuO₂ (experimentelle Werte: 64 bis 67% PuO₂) liegen nach der Reaktion in nicht aufgeschlossener, unveränderter Form vor. Sämtliches, in HCl gelöstes Plutonium ist reines Pu(VI), wie aus dem erhaltenen Absorptionsspektrum zu erkennen ist.

Die Röntgendiagramme dieser Reaktionsprodukte zeigen nur die Reflexe von PuO₂ und Ba₃PuO₆ ($a = 8,843 \text{ \AA}$). Die Temperatur von 800 °C ist für die Bildung der Plutoniumperowskitphase zu niedrig. Bei Reaktionstemperaturen oberhalb von 800 °C nimmt der Anteil von aufgeschlossenem PuO₂ zu. Gleichzeitig aber enthält das Reaktionsprodukt einen mit steigender Temperatur zunehmenden Anteil an (in ln-HCl löslichem) Pu(IV) (Bild 5). Auf den Röntgendiagrammen dieser Reaktionsprodukte treten neben den Linien von PuO₂ nur die Reflexe einer geordneten Perowskitstruktur auf. Linien von BaPuO₃ wurden nicht festgestellt. Die Gitterkonstanten der erhaltenen Präparate liegen je nach dem

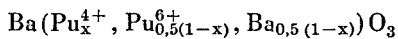
¹²⁾ E. A. Ippolitova, D. G. Faustova und V. I. Spitsyn, Issled. v. Obl. Khim. Urana, Sb. Statei 145 (1960); Ref.: CA 57, 2929 h (1962).

¹³⁾ C. Keller, Nukleonik 4 (1963) 271.

¹⁴⁾ L. J. Russell, J. D. L. Harrison und N. H. Brett, J. Nucl. Mat. 2 (1960) 310.

¹⁵⁾ D. M. Chackrabarty, N. C. Jayadevan und C. K. Sivaranakristian, Acta Cryst. 16 (1963) 993.

Verhältnis Pu(VI):Pu(IV)_{löstl.} zwischen dem Wert für reines Ba₃PuO₆ (a = 8,844 Å) und dem verdoppelten Wert für BaPuO₃ (2a = 8,714 Å). Es muß deshalb angenommen werden, daß diese Reaktionsprodukte eine partiell geordnete Perowskitstruktur der Formel



darstellen, d. h. ein Mischkristall von BaPuO₃ mit Ba(Ba_{0,5}, Pu_{0,5})O₃. Mit dieser Annahme steht in Einklang, daß mit steigendem x die Gitterkonstanten der Mischkristalle abnehmen. In Analogie zu den Fluoritphasen werden diese Mischkristalle Perowskitphasen genannt.

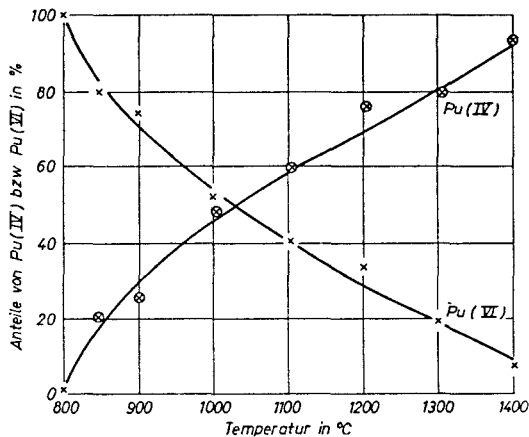


Bild 5. Wertigkeit des Plutoniums für die Reaktion BaO + PuO₂ (1 : 1) in oxidierender Atmosphäre als Funktion der Reaktions-temperatur

Eine Annahme von Pu(V) anstelle von Pu(IV) und Pu(VI) in den Plutoniumperowskitphasen ist auszuschließen, da die in 0,01 n-HCl gelöste Substanz im Absorptionsspektrum nur die Banden von Pu(IV) und Pu(VI) zeigt, dagegen keine Banden von Pu(V), obwohl bei pH=2 Pu(V) in wäßriger Lösung über einen längeren Zeitraum stabil ist und nur langsam disproportioniert (so z. B. bei den ternären Oxiden des Pu(V) mit Alkalien).

Die Existenz der Pu(IV)-Pu(VI)-Perowskitphase konnte dadurch noch erhärtet werden, daß es gelang, diese Phase ebenfalls durch thermische Reaktion von BaPuO₃ und Ba₃PuO₆ bei 900 bis 1100 °C zu erhalten. Bei gleicher Zusammensetzung der Ba(Pu_x⁴⁺, Pu_{0,5(1-x)}⁶⁺), Ba_{0,5(1-x)}O₃-Mischkristalle zeigen diese Substanzen gegenüber den nach der Reaktion BaO + PuO₂ + O₂ erhaltenen Präparaten Unterschiede in der Größe der Gitterkonstanten von < 0,015 Å.

Versuche zur Darstellung von Perowskitphasen des Urans und Neptuniums anstelle von Plutonium durch Symproportionierung schlugen fehl. Nach der Reaktion lagen die Ausgangskomponenten weitgehend unverändert nebeneinander vor. Diese Versuche zeigen weiterhin, daß ein dem Ba(UO₂)O₂ analoges Ba(PuO₂)O₂ nicht existent ist. Die gleiche Aussage gilt für BaPu₂O₇.

Die Darstellung von Ba₃PuO₆ in reiner Form gelingt durch Reaktion von PuO₂ mit BaO (1:3) im Sauerstoffstrom bei 1200 bis 1250 °C. Ba₃PuO₆ besitzt geordnete Perowskitstruktur gemäß Ba(Ba_{0,5}, Pu_{0,5})O₃ mit a = (8,884 ± 0,006) Å. Durch Reaktion von PuO₂ mit SrO (1:3) erhält man in analoger Reaktion Sr₃PuO₆. Sr₃PuO₆ bildet mit Ba₃PuO₆ eine lückenlose

Mischkristallreihe Ba_{3-x}Sr_xPuO₆, deren Glieder bis x ≤ 2,25 kubisch sind. Während die Reaktion PuO₂ + BaO (1:1) in oxidierender Atmosphäre kein Ba(PuO₂)O₂ (= BaPuO₄) liefert, erhält man bei der analogen Reaktion mit SrO anstelle von BaO das rhomboedrische Sr(PuO₂)O₂ mit a = (6,51 ± 0,02) Å und a = 35°41' ± 10'. Diese etwas überraschende Tatsache läßt sich durch Betrachtung des Kristallgitters von Sr(PuO₂)O₂ und des Gitters von Ba(UO₂)O₂ erklären. Die Struktur des Sr(PuO₂)O₂ kann als eine schwach deformierte Fluoritstruktur aufgefaßt werden. Es ist daher anzunehmen, daß die größte Gitterenergie der mit dem Fluoritgitter verwandten Sr(PuO₂)O₂-Struktur noch

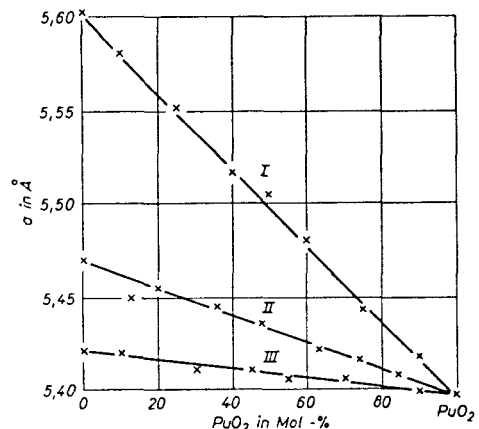
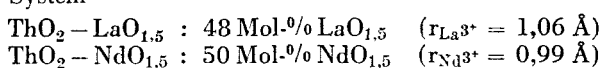


Bild 6. Gitterkonstanten der Systeme (Th,Pu)O₂ (I), (U,Pu)₂ (II) und (Ce,Pu)O₂ (III)

zur Stabilisierung von Pu(VI) ausreicht, was bei dem niedersymmetrischen Gitter von Ba(UO₂)O₂, das ein hypothetisches Ba(PuO₂)O₂ besitzen dürfte, nicht mehr der Fall ist. Diese Annahme wird dadurch noch erhärtet, daß die Darstellung eines dem α-Sr(UO₂)O₂ mit Ba(UO₂)O₂-Struktur entsprechenden α-Sr(NpO₂)O₂ und α-Sr(PuO₂)O₂ nicht gelungen ist, obwohl die Bedingungen der Darstellung von α- und β-Sr(UO₂)O₂ eine analoge α-Np- bzw. α-Pu-Verbindung durchaus erwarten lassen.

Reaktion von PuO₂ mit Oxiden dreiwertiger Elemente. Als hauptsächlichste Reaktionspartner von PuO₂ sind bei dieser Gruppe die Oxide der Seltenen Erden und des Yttriums anzusehen. Aus Vergleichen der Reaktionen dieser Oxide mit ThO₂, UO₂ und NpO₂ ist zu schließen, daß im System PuO₂-Me₂O₃ keine Verbindungen, sondern nur feste Lösungen gebildet werden. Die Löslichkeit von MeO_{1,5} in MeO₂ ist dabei um so geringer, je größer die Differenz |r_{Me⁴⁺} - r_{Me³⁺}| ist. So wurden z. B. für ThO₂ (r = 0,98 Å) folgende Grenzzusammensetzungen gefunden^{16) bis 19)}:

System



¹⁶⁾ G. Brauer und H. Gradinger, Z. anorg. allg. Chem. 276 (1954) 209.

¹⁷⁾ G. Brauer und H. Gradinger, Naturwiss. 24 (1951) 559.

¹⁸⁾ F. Hund und R. Metzger, Z. Phys. Chem. 201 (1952) 268.

¹⁹⁾ F. Hund und W. Durrwächter, Z. anorg. allg. Chem. 265 (1951) 67.

ThO₂–SmO_{1,5} : 60 Mol-% SmO_{1,5} ($r_{\text{Sm}^{3+}} = 0,96 \text{ \AA}$)
 ThO₂–GdO_{1,5} : 50 Mol-% GdO_{1,5} ($r_{\text{Gd}^{3+}} = 0,95 \text{ \AA}$)
 ThO₂–YO_{1,5} : 25 Mol-% YO_{1,5} ($r_{\text{Y}^{3+}} = 0,88 \text{ \AA}$).

Die Löslichkeit von MeO_{1,5} in MeO₂ ist in starkem Maße von der Temperatur abhängig, wie die Ergebnisse im System ThO₂–EuO_{1,5} zeigen²⁰⁾²¹⁾.

1200 °C	(36 ± 1) Mol-% EuO _{1,5}
1300 °C	(40 ± 1) Mol-% EuO _{1,5}
1400 °C	(47 ± 2) Mol-% EuO _{1,5}
1500 °C	(53 ± 1) Mol-% EuO _{1,5}
1800 °C	etwa 70 Mol-% EuO _{1,5} .

Ähnliche Fluoritphasen können auch bei den entsprechenden Systemen mit PuO₂ erwartet werden. Die Unterschiede im Vergleich zu den ThO₂-Systemen dürften hierbei nur von gradueller, nicht von prinzipieller Natur sein.

In einer ersten Untersuchung über die Systeme PuO₂-SEO_{1,5} fanden H. Haug und F. Weigel²²⁾ im System PuO₂-EuO_{1,5} die Bildung einer festen Lösung von 0 bis 42 Mol-% EuO_{1,5} in PuO₂. Infolge der geringeren Differenz der Ionenradien von Pu(IV) und Eu(III) ist hier schon bei 1100 °C eine größere Löslichkeit festzustellen als im System ThO₂-EuO_{1,5}.

Reaktion von PuO₂ mit Oxiden vierwertiger Elemente. PuO₂ bildet mit CeO₂ eine lückenlose Mischkristallreihe, deren Glieder die Vegard'sche Regel befolgen (Bild 6, Kurve III). Dies ist ebenfalls für die Systeme PuO₂-UO₂ und PuO₂-ThO₂ bekannt (Bild 6, Kurve II und I).

Mit NbO₂ reagiert PuO₂ analog UO₂ und ThO₂ bis zur Schmelztemperatur von etwa 1350 °C ± 50 °C nicht. Beim System PuO₂-NbO₂ dürfte es sich vermutlich um ein einfaches eutektisches System handeln. Da MoO₂ mit UO₂ nur eine Fluoritphase mit U(>IV) (Zusammensetzung UMoO_{5+x}) bildet²³⁾, erscheint eine chemische Reaktion von PuO₂ mit MoO₂ wie auch mit dem chemisch sehr ähnlichen TcO₂ unwahrscheinlich.

Über das System PuO₂-ZrO₂ wurde von D. F. Carroll²⁴⁾ ein Zustandsbild veröffentlicht (Bild 7). Dieses dürfte jedoch dem System PuO_{2-x}-ZrO₂ entsprechen. Die Versuche von D. F. Carroll²⁴⁾ wurden stets unter absolut sauerstofffreiem Helium durchgeführt, wobei eine Sauerstoffabspaltung von PuO₂ nicht vermindert werden kann.

In mehreren Versuchen konnten wir feststellen, daß bei PuO₂:ZrO₂ = 1:1 und bei 1200 bis 1450 °C eine kubische Phase erhalten werden kann, wenn in H₂-Atmosphäre gearbeitet wird. Die Röntgendiagramme dieser Substanz zeigen dann sehr schwache Überstrukturlinien, so daß wir es mit einer geordneten festen Lösung von PuO_{1,5+y} in ZrO₂ zu tun haben, d. h. mit einer Verbindung vom Pyrochlortyp gemäß Pu₂Zr₂O_{7+z} (z < 1). Beim Erhitzen dieser Verbindung im O₂-Strom auf 1200 bis 1400 °C bildet sich ein zweiphasiger Zustand: ein kubisch flächenzentriertes Gitter der festen Lösung

von ZrO₂ in PuO₂ und ein tetragonales Gitter der festen Lösung von PuO₂ in ZrO₂ mit der Struktur von tetragonalem ZrO₂, wie es vom System UO₂-ZrO₂ her bekannt ist. Die Pu-Zr-Pyrochlorverbindung kann nun ihrerseits PuO₂ oder ZrO₂ in fester Lösung aufnehmen,

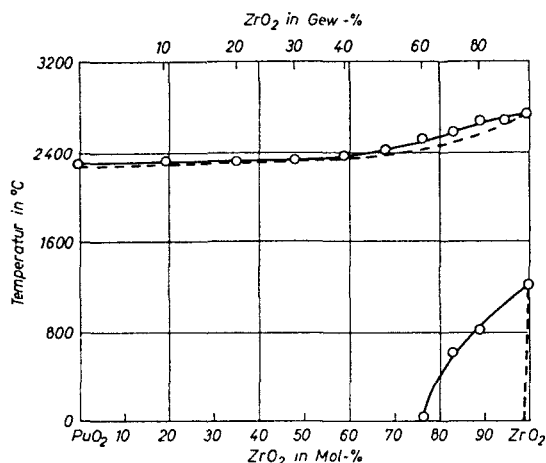


Bild 7. Zustandsbild PuO₂-ZrO₂²⁴⁾

ohne daß die Struktur verändert wird. Entsprechende Daten kennen wir im System YO_{1,5}-ZrO₂, wobei zu bemerken ist, daß die Kristallchemie des Y(III) von der des Pu(III) nur infolge der verschiedenen Ionenradien graduelle Unterschiede zeigt.

Die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von Pu₂Zr₂O_{7+z} von der Darstellungstemperatur zeigt, daß das Verhältnis Pu(III):Pu(IV) mit Erhöhung der Reaktionstemperatur erwartungsgemäß zunimmt bzw. der Wert von z abnimmt. Da diese Versuche mit geringen Mengen Plutonium (etwa 10 mg PuO₂) durchgeführt wurden, ist eine genaue Bestimmung des Oxydationswertes des Plutoniums nicht möglich.

Die Gitterkonstanten von Reaktionsprodukten PuO₂:ZrO₂ = 1:1, die im H₂-Strom 8 h erhitzt wurden, sind bei 1300 °C $a = (10,469 \pm 0,004) \text{ \AA}$, bei 1400 °C $a = (10,488 \pm 0,004) \text{ \AA}$ und bei 1450 °C $a = (10,494 \pm 0,004) \text{ \AA}$. Aus der Zunahme der Gitterkonstanten mit steigender Reduktionstemperatur ergibt sich eine Zunahme des Pu(III)-Anteils bzw. eine Abnahme von z in Pu₂Zr₂O_{7+z}. Nach D. F. Carroll²⁴⁾ läßt sich eine Gitterkonstante von 10,602 Å (2 × 5,301 Å) für ein Reaktionsgemisch PuO₂:ZrO₂ = 1:1 interpolieren. Dieser Wert läßt einen überwiegenden Anteil Pu(III) vermuten. Wahrscheinlich handelt es sich dabei sogar um nahezu reines Pu₂Zr₂O₇, wie sich aus dem Vergleich mit der Gitterkonstanten von Am₂Zr₂O₇ ($a = 10,54 \text{ \AA}$) ableiten läßt. Eine genaue Aufstellung des Zustandsbildes PuO₂-ZrO₂ ist daher nur in O₂-Atmosphäre möglich.

Reaktion von PuO₂ mit Nb₂O₅. Als einziges Spaltmuklid, das eine beständige fünfwertige Stufe aufweist, ist Niob anzusetzen. Durch Reaktion von Pu₂O₃ mit Nb₂O₅ (Ar, 1250 °C, 2 · 12 h) erhält man PuNbO₄ mit β-Fergusonitstruktur und den Gitterkonstanten $a = (5,46 \pm 0,02) \text{ \AA}$, $b = (11,27 \pm 0,02) \text{ \AA}$, $c = (5,17 \pm 0,02) \text{ \AA}$ und $\alpha = 94^\circ 35' \pm 20'$. PuNbO₄ ist gegenüber Spuren von Sauerstoff sehr empfindlich. Es tritt bei höherer Temperatur leicht eine Oxydation zu PuO₂ · 2Nb₂O₅ + 3 PuO₂ ein. Die Reindarstellung von PuO₂ · 2Nb₂O₅ erfolgt durch Festkörperreaktion von PuO₂ mit Nb₂O₅

²⁰⁾ K. A. Gingerich, in „J. F. Nachman und C. E. Lundin, Proc. 2nd Conf. on Rare Earth Research“. (1961) S. 321.

²¹⁾ K. A. Gingerich und G. Brauer, Z. anorg. allg. Chem. 324 (1963) 48.

²²⁾ H. Haug und F. Weigel, J. Nucl. Mat. 9 (1963) 360.

²³⁾ V. K. Trunov, L. M. Kovba und V. I. Spitsyn, Dokl. Akad. Nauk SSSR 141 (1961) 114.

²⁴⁾ D. F. Carroll, HW-69305 (1961).

(1:2) bei 1250 °C. Die Struktur von $\text{PuO}_2 \cdot 2 \text{Nb}_2\text{O}_5$ ist mit der ABO_3 -Struktur des Perowskit nahe verwandt, wie die Schreibweise $\text{Pu}_{0,25}\text{NbO}_3$ zeigt. Die A-Metallfehlstellen des vollständigen Perowskitgitters weisen hierbei eine geordnete Verteilung auf, was sich in einer

weiterhin mit Hilfe der Differentialthermonalyse nachweisen. Die Bildung von $2 \text{ThO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$, wie Bild 9 für die analoge Th-Ta-Verbindung zeigt, erfolgt über die intermediäre Bildung von $\text{ThO}_2 \cdot 2 \text{Nb}_2\text{O}_5$.

Strahlenchemische Untersuchung

Diebei der Spaltung entstandenen Spaltfragmente rufen in einem Kristallgitter strahlenchemische Effekte hervor. Hierbei sind besonders die Frenkel-Defekte von großem Einfluß auf die Eigenschaften des Kristallgitters. Pro Kernspaltung werden einige Tausend Frenkeldefekte gebildet, und zwar besonders am Ende der Reichweite der Spaltfragmente, wenn diese den größten Teil ihrer Energie abgegeben haben. Durch die Ausbildung von Verlagerungszonen („displacement spikes“) und besonders der sog. „thermal spikes“ kann es örtlich infolge der kurzzeitig auftretenden sehr hohen Temperaturen zu Schmelz- und Umlagerungsreaktionen kommen. So beträgt z.B. bei UO_2 mit seiner geringen Wärmeleitfähigkeit die Temperatur beim Durchgang eines Spaltfragmentes im Abstand 10 Å von der Spike-Achse etwa 18000 °C und in Abstand von 100 Å noch etwa 470 °C²⁵). Diese Temperaturen sind jedoch nicht als Gleichgewichtstemperaturen im thermodynamischen Sinne zu verstehen.

Da die α -Teilchen und besonders die Rückstoßatome beim α -Zerfall gleichartige und auch in der absoluten Größe nicht sehr verschiedene Effekte hervorrufen, können die strahlenchemischen Veränderungen, die durch den α -Zerfall bedingt sind, als guter Vergleich in bezug auf die Schädigung durch Spaltprodukte herangezogen werden. Um diese Effekte in kürzerer Zeit verfolgen zu

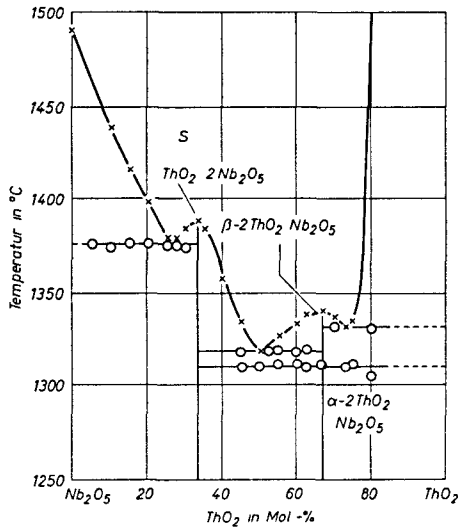


Bild 8. Zustandsbild $\text{ThO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Überstruktur ausdrückt. Die Gitterkonstanten des leicht tetragonal verzerrten $\text{PuO}_2 \cdot 2 \text{Nb}_2\text{O}_5$ betragen: $a = (7,654 \pm 0,005) \text{ \AA}$, $c = (7,731 \pm 0,005) \text{ \AA}$ und $c/a = 1,01_0$. Analoge Verbindungen konnten auch in den Systemen $\text{ThO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (Ta_2O_5), $\text{UO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (Ta_2O_5), $\text{NpO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (Ta_2O_5) und $\text{PuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ erhalten werden.

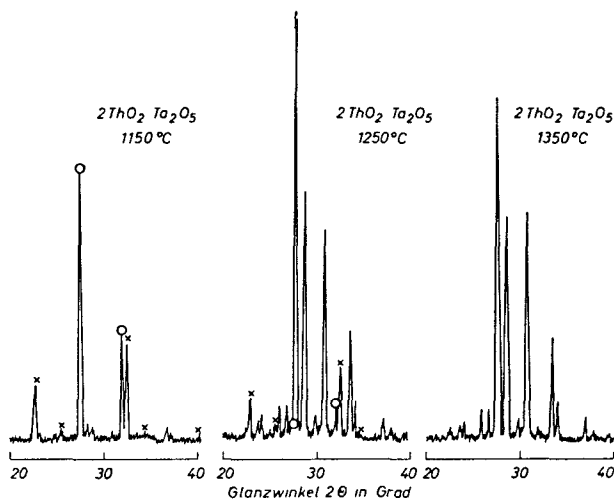


Bild 9. Temperaturabhängigkeit der Bildung von $2\text{ThO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ (x $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$, o ThO_2)

Da die Aufstellung eines echten Zustandsbildes des Systems $\text{PuO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ infolge Sauerstoffabspaltung in der Schmelze auf Schwierigkeiten stößt, wurde zum Vergleich das System $\text{ThO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ näher untersucht (Bild 8). Neben einem ternären Oxid der Zusammensetzung $\text{ThO}_2 \cdot 2 \text{Nb}_2\text{O}_5$ existiert noch eine Verbindung $2 \text{ThO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ analog dem System $\text{ThO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$. $2 \text{ThO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ existiert in zwei Modifikationen, wobei die Hochtemperatur-Modifikation auch durch Abschrecken nicht in metastabilem Zustand erhalten werden konnte. Die Existenz von $\beta\text{-ThO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ läßt sich aber

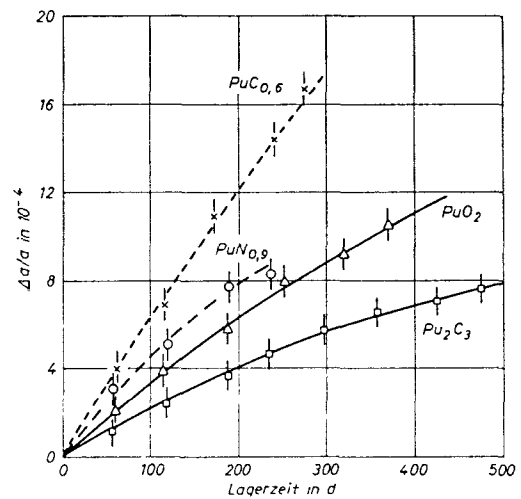


Bild 10. Zunahme der Gitterkonstanten für einige Plutoniumverbindungen als Funktion der Lagerzeit²⁶)

können, benötigt man ein α -aktives Nuklid hoher spezifischer Aktivität, wie z. B. ^{239}Pu oder ^{241}Am .

Als erste berichteten M. H. R a n d und Mitarbeiter²⁶) über Eigenstrahlungseffekte in keramischen Werkstoffen. Sie fanden bei $\text{PuC}_{0,6}$, $\text{PuN}_{0,9}$ und PuO_2 einen mit der Lagerzeit ansteigenden Wert der Gitterkonstanten der kubischen Elementarzelle (Bild 10). Für $^{239}\text{PuO}_2$

²⁵) G. Dienes und G. H. Vineyard, Radiation Effects in Solids. Interscience Publ., New York (1957).

²⁶) M. H. R a n d, A. C. F o x und R. S. S t r e e t, Nature 195 (1962) 567.

wurde zu Beginn der Messungen eine Zunahme der Gitterkonstanten von $2 \cdot 10^{-5}$ Å pro Tag gemessen. Im Laufe der Zeit nimmt dieser Wert jedoch ab, da dann die Möglichkeit besteht, daß das α -Teilchen oder Rückstoßatom ein Gebiet durchsetzt, wo bereits ein Gitterschaden vorhanden ist. Auf diese Weise läßt sich ein Sättigungswert der Veränderung der Gitterkonstanten vorhersagen. Für PuO_2 gilt hierbei (t in Tagen)

$$\frac{\Delta a}{a} = 3,9 \cdot 10^{-3} (1 - e^{-0,87 \cdot 10^{-3} \cdot t})$$

Für den Sättigungswert der inneren Bestrahlung läßt sich eine Bildung von 1 bis 2 Frenkelfehlstellen pro Elementarzelle für PuO_2 (12 Atome/EZ) bzw. für Pu_2O_3 (40 Atome/EZ) berechnen. Ähnliche Ergebnisse konnten wir auch bei der Untersuchung der Ausdehnung der Elementarzelle in Americiumverbindungen erhalten (Bild 11).

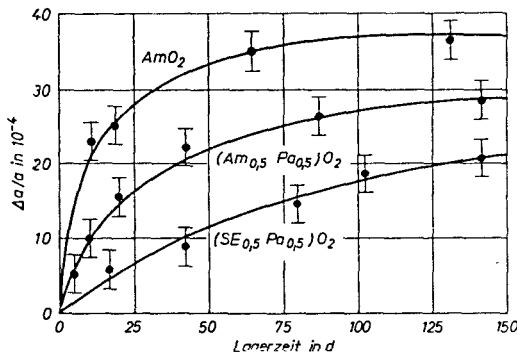


Bild 11. Zunahme der Gitterkonstanten für einige Americiumverbindungen als Funktion der Lagerzeit

Bei nicht zu langen Lagerzeiten, d. h. kleiner innerer Strahlendosis ist $\Delta a/a$ proportional der gesamten Strahlendosis, d. h.

$$\frac{\Delta a}{a} = c \cdot \left(\frac{dN}{dt}\right) \cdot t$$

Der Grenzwert der Änderung der Gitterkonstanten ist weiterhin für alle Substanzen mit Fluoritstruktur der gleiche, falls keine sekundären Effekte eine Veränderung des Strahlenschadens verursachen.

Für Pu_2C_3 , das die Struktur des C-Typs der Oxide der Seltenen Erden besitzt, ist $\Delta a/a$ geringer als für PuO_2 . Die Struktur von Pu_2C_3 kann als geordnete Fehlstellenstruktur des Fluoritgitters (= $\text{PuC}_{1,5}$) aufgefaßt werden. Die durch die Kernstöße aus dem Gitterverband herausgeschlagenen Atome lagern sich nun teilweise in diese Fehlstellen, so daß die relative Gitterausdehnung geringer wird.

Bei nicht kubischen Substanzen ist die Änderung der Gitterkonstanten der einzelnen Achsen verschieden. Dies zeigt Bild 12 am Beispiel von tetragonalem Li_4AmO_5 . Der kleine Wert für $\Delta c/c$ gegenüber $\Delta a/a$ ist aus der Kristallstruktur heraus zu erwarten, nicht zu erklären

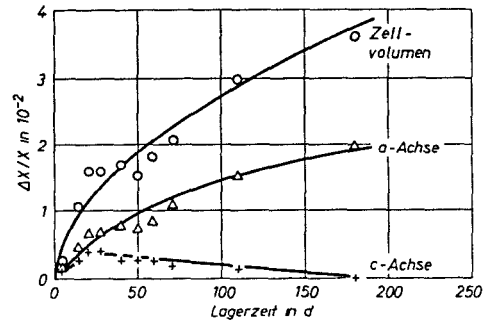


Bild 12. Zunahme der Gitterkonstanten für das tetragonale Li_4AmO_5 (α - UF_5 -Typ) als Funktion der Lagerzeit

ist jedoch die spätere Abnahme. Es sei jedoch abschließend vermerkt, daß für die quantitative Vorhersage von Gitteränderungen noch weiteres experimentelles Material nötig ist.

Zusammenfassung

Durch Festkörperreaktion von Pu_2O_3 bzw. PuO_2 mit den Oxiden verschiedener Elemente werden mehrere Oxidphasen und kristallchemisch definierte ternäre Oxide mit drei- bis sechswertigem Plutonium erhalten. Aus den Darstellungsbedingungen ist zu schließen, daß in plutoniumhaltigen oxidischen Kernbrennstoffen bei hohen Abbränden derartige Verbindungen gebildet werden. Eigenschaften und Stabilität der beschriebenen Verbindungen werden diskutiert.

Summary

The Reaction of Plutonium-Oxides with the Oxides of Several Elements Formed during the Nuclear Fission. Several oxide phases and ternary oxides of plutonium with Pu-valencies from 3 to 6 are obtained by solid state reactions of Pu_2O_3 or PuO_2 with oxides of several elements. According to the reaction conditions it can be concluded that some of these ternary oxides are formed in oxide fuel elements containing plutonium at high burn-up. The properties and the thermal stability of the described compounds are discussed.

(Eingegangen am 17. Dezember 1963)