

KFK-220
(1. Ex.)

KFK-220

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Juni 1964

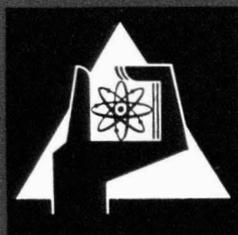
KFK 220

Literaturabteilung

Zwei- und Mehrstoffsysteme mit Plutonium
Literaturübersicht, Phasendiagramme
und Daten

Teil II. Pu-Sr bis Pu-Zr

G. Brossmann, M. Kemmerich, F. Weitzenmiller



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juni 1964

KFK 220

Literaturabteilung

ZWEI- UND MEHRSTOFFSYSTEME MIT PLUTONIUM

Literaturübersicht, Phasendiagramme
und Daten

Teil II. Pu-Sr bis Pu-Zr

G. Brossmann, M. Kemmerich, F. Weitzenmiller

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.
Karlsruhe

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vorwort	V
Bezeichnungen	VII
<u>Zwei- und Mehrstoffsysteme mit Plutonium</u>	
Pu-Sr	1
Pu-Ta	3
Pu-Te	5
Pu-Th	7
Pu-Th-U	27
Pu-Th-Zr	29
Schrifttum zu Pu-Th und ternären Systemen	30
Pu-Ti	35
Pu-Tl	37
Pu-U	39
Pu-U-Co, Pu-U-Fe, Pu-U-Mn, Pu-U-Ni	59
Pu-U-Fs	63
Pu-U-Mo	75
Pu-U-Nb	97
Pu-U-Ti	107
Schrifttum zu Pu-U und ternären Systemen	108
Pu-V	117
Pu-W	119
Pu-Y	121
Pu-Zn	123
Schrifttum zu Pu-Zn	126

Pu-Zr	127
Schrifttum zu Pu-Zr	145

Tabellenanhang

Plutonium	150
Uran	160
Schrifttum zum Tabellenanhang	167

Vorwort

Der erste Teil der "Zwei- und Mehrstoffsysteme mit Plutonium" erschien als externer Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe KFK 105 im Juni 1962. Er enthält in alphabetischer Reihenfolge die Systeme Pu-Ag bis Pu-Sn.

Der jetzt vorliegende zweite Teil bringt die Systeme Pu-Sr bis Pu-Zr. Auch hier wurden einige Systeme beschrieben; von allen Systemen wurden, soweit bekannt, die Phasendiagramme wiedergegeben und die Daten der Verbindungen zusammengestellt. Als Grundlage diente wiederum unsere Bibliographie über das Element Plutonium, in der alle seit der Entdeckung des Plutoniums erschienenen frei zugänglichen Veröffentlichungen gesammelt werden. Die Bibliographie enthält zur Zeit etwa 7500 Literaturstellen. Bei den einzelnen Kapiteln dieses Berichts konnte nur ein Teil dieser Literatur genannt werden.

Der zweite Teil enthält fast ausschließlich metallische Systeme. Ausführlicher werden die als metallische Brennstoffe interessanten Pu-Th-Legierungen, die Pu-U-Legierungen mit den Mehrstoffsystemen auf Uran-Plutonium-Basis sowie die Pu-Zr-Legierungen besprochen.

Die im Tabellenanhang des KFK 105 angeführten Tabellen über einige für die Kerntechnik wichtige Eigenschaften des metallischen Plutoniums und Urans wurden überarbeitet und erweitert; sie sind im Tabellenanhang dieses zweiten Teils enthalten. Soweit möglich, wurden die neuesten Werte und graphischen Darstellungen aufgenommen. Eine gewisse Willkür war bei der Auswahl nicht zu vermeiden.

Im Vorwort zum ersten Teil wurden einige zusammenfassende Berichte über das Plutonium, seine Legierungen und Verbindungen genannt. Inzwischen sind noch folgende Bücher erschienen, die ausführlich über das Plutonium berichten:

Nouveau traité de chimie minérale. Publ. sous la dir. de Paul Pascal.
T.15: Uranium et transuraniens. Fasc.3: Transuraniens. - Paris:
Masson 1962, S.325-864.

Kutajcev, V.I.: Splyvy torija, urana i plutonija. - Moskva: "Gosatomizdat"
1962. (Thorium-, Uran- und Plutoniumlegierungen.) S.166-221.

Herr Dr. S. Dornor und Herr Dr. H. Bumm haben wiederum große Teile dieses Manuskripts kritisch durchgesehen und uns manche wertvollen Ratschläge gegeben. Frl. Dipl.Phys. U. Schulze half bei der Zusammenstellung des Tabellenanhangs. Frl. U. Bludau schrieb die Texte und Tabellen, Herr H.J. Baum las die Korrekturen. Ihnen und allen Mitarbeitern der Literaturabteilung, die uns bei unserer Arbeit unterstützt haben, sei herzlich gedankt.

Bezeichnungen

In Anlehnung an die angelsächsische Literatur werden folgende Abkürzungen verwendet:

w/o = Gewichtsprozent
a/o = Atomprozent
M/o = Molprozent
v/o = Volumenprozent
L = Liquidus
V = Vapor

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 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.

Die Angaben von Temperaturdifferenzen in "Grad" beziehen sich stets auf die Celsius- oder Kelvin-Skala.

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

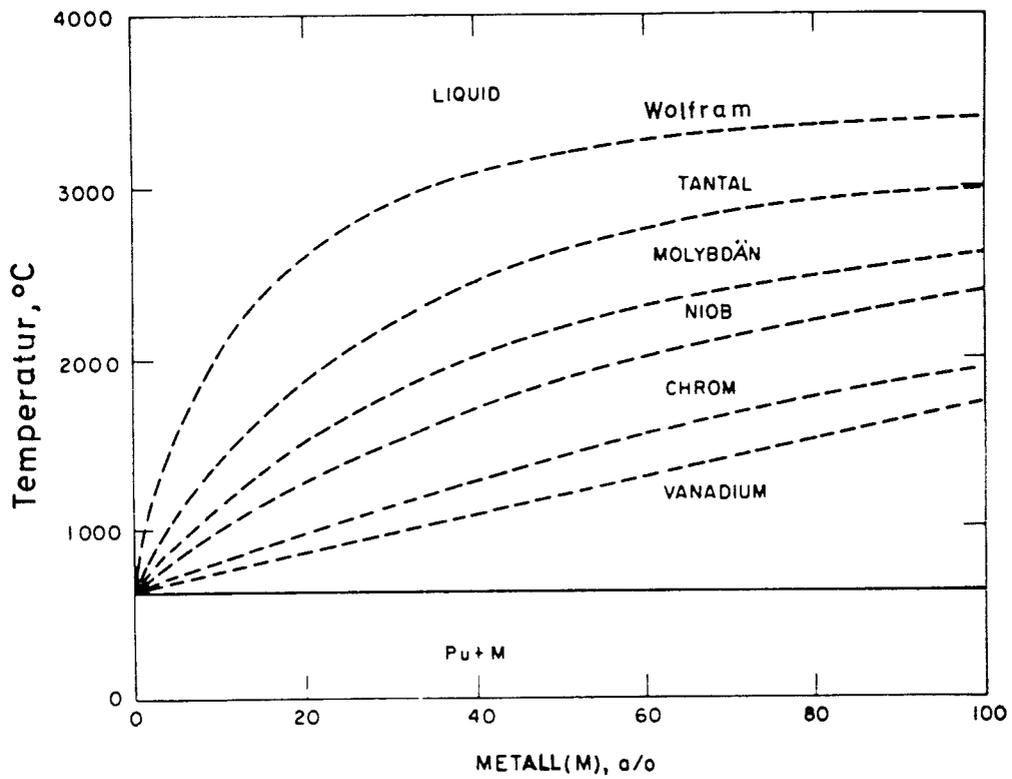
Zwei- und Mehrstoffsysteme mit Plutonium

Pu-Sr

Strontium und Plutonium sind weder im flüssigen noch im festen Zustand mischbar bzw. ineinander löslich ¹⁾²⁾.

- 1) Schonfeld, F.W. 5249
Plutonium Phase Diagrams Studied at Los Alamos
(Coffinberry, A.S., Miner, W.N. (Ed.): The Metal Plutonium.-
Chicago: Univ. of Chicago Pr. (1961) S.240-54)
- 2) Bochvar, A.A., Konobcevskii, 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-Ta



Phasendiagramme: Pu-Mo, Pu-V, Pu-Cr, Pu-Nb
Pu-Ta, Pu-W

nach Schonfeld:

"Plutonium Phase Diagrams Studied at Los Alamos"
(The Metal Plutonium: A.S. Coffinberry, W.N. Miner
S.240-54)

Pu-Te

Datenzusammenstellung Pu-Te

Verbin- dung	Struktur- typ	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Mole- küle je Elemen- tarzelle	Raumgruppe	Rontgeno- graphische Dichte
PuTe	NaCl	k. f. z.	$a=6,183^{+0,004}$ ²⁹⁾	4	Fm3m	10,33

29) Gorum, A. E.
The Crystal Structures of PuAs, PuTe, PuP and PuOSe
(Acta Crystallographica, 10 (1957) S. 144)

Pu-Th

Allgemeines

Thorium löst im festen Zustand mehr als 30 a/o Plutonium (34 a/o ¹⁾ bzw. 48,5 a/o ²⁾). Th-reiche Legierungen mit ca. 2 a/o Pu sind zwischen 0 und 1300 °C phasenstabile α -Thorium-Mischkristalle und sollten daher als Kernbrennstoffe bis zu relativ hohen Temperaturen verwendbar sein ¹⁾³⁾. Mit zunehmendem Plutoniumgehalt wird der Stabilitätsbereich der α -Phase zwar kleiner, umfaßt aber bei ca. 15 a/o Plutonium immer noch rund 0 - 1000 °C ¹⁾. Legierungen mit solchen Plutoniumkonzentrationen sind als Brennstoffe für schnelle Reaktoren interessant. Plutoniumlegierungen auf α -Th-Basis sind gut gießbar und leicht zu bearbeiten ⁴⁾⁵⁾. Das Material ist kalt hämmerbar und scheint nicht pyrophor zu sein ⁴⁾. Bei den Bestrahlungsprüfungen, die u.a. im Argonne National Laboratory und in Harwell durchgeführt wurden, zeigten Pu-Th-Legierungen mit 5, 10 und 15 w/o Pu gute Strahlenbeständigkeit und waren auch gegen thermische Wechselbeanspruchung stabil ⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾.

Schonfeld ⁵⁾ schlug 1957 in einer Patentschrift vor, diese Pu-Th-Legierungen in einem Reaktor wie dem Los Alamos Fast Plutonium Reactor als Brennstoff zu verwenden, wobei das Pu 239 als Spaltstoff dient und das Th 232 in U 233 konvertiert wird. Im Argonne National Laboratory wird geprüft, ob die Legierungen in einem Zweizonenreaktor mit einem schnellen und einem thermischen Core verwandt werden können ⁹⁾. Im Battelle Memorial Institute führt man metallographische Untersuchungen und Härtemessungen an Pu-Th-Legierungen durch ¹⁰⁾. Diese Untersuchungen stehen im Zusammenhang mit der Entwicklung von Brennstoffen für Antriebsreaktoren mit relativ hohen Arbeitstemperaturen und von Spickelementen für Kraftwerksreaktoren ¹⁰⁾.

Herstellung

Die Legierungskomponenten können im Lichtbogen unter Argon oder Helium ²⁾³⁾⁵⁾¹¹⁾¹²⁾ und im Ofen unter Vakuum bzw. inerter Atmosphäre zusammengeschmolzen werden ⁵⁾⁹⁾¹³⁾. Auch durch Reduktion von Plutoniumtetrafluorid mit metallischem Thorium ¹⁴⁾ sowie durch Calciumreduktion einer Mischung von Plutonium- und Thoriumfluoriden ¹⁵⁾ können Pu-Th-Legierungen hergestellt werden.

Legierungen mit 5, 10 und 30 w/o Plutonium wurden von Storhok u.a.¹²⁾ im Lichtbogen unter Helium von 250 bis 500 Torr zusammengeschnmolzen. Dabei wurde eine Wolframelektrode benutzt. Schonfeld⁵⁾ empfiehlt das Schmelzen im Lichtbogen für Legierungen mit mehr als 50 % Th. Poole u.a.²⁾ stellten jedoch im Lichtbogen unter Argon in einem wassergekühlten Tiegel alle Proben für die Untersuchung des Pu-Th-Systems über den gesamten Konzentrationsbereich von 0 - 100 % Th her. Die Argonatmosphäre war vorher mit Zr gegettert worden. Nach viermaligem Umschnmelzen waren die Proben homogen¹¹⁾. Die Schmelzverluste waren gering²⁾¹¹⁾.

Werden die Legierungskomponenten im Ofen zusammengeschnmolzen, so benutzt man bei 0 - 50 % Th Magnesiumoxydtiegel⁵⁾¹³⁾ und bei höherem Thoriumgehalt Thoriumoxydtiegel⁵⁾⁹⁾. Um 40 a/o Th mit 60 a/o Pu zu legieren, bringt man nach Angaben von Schonfeld⁵⁾ abgewogene Mengen der Metalle in einen sorgfältig ausgegasten Magnesiumoxydtiegel, erhitzt im Induktionsofen unter Vakuum auf ca. 1100 °C, behält diese Temperatur einige Minuten bei und läßt die Schmelze im Ofen abkühlen. Bei 80 a/o Th und 20 a/o Pu erhitzt man die Komponenten im Thoriumoxydtiegel im Induktionsofen unter Vakuum auf ungefähr 1700 °C⁵⁾. Horak u.a.⁹⁾ stellten Proben mit 10 und 15 w/o Pu ebenfalls im hochreinen Thoriumoxydtiegel unter Vakuum im Induktionsofen her. Die Schmelze wurde bei 1800 °C fallend in eine Graphitform vergossen⁹⁾.

Die Reduktion von Plutoniumtetrafluorid mit metallischem Thorium wird von Runnalls¹⁴⁾ beschrieben. Eine Mischung von PuF_4 und Th reagierte exotherm bei 650 °C, und die Temperatur stieg schnell auf über 1100 °C an. Etwa 60 % der Charge von 200 mg PuF_4 reagierten mit dem Th, der Rest PuF_4 wurde zu PuF_3 reduziert.

Phasendiagramm

Das erste vorläufige Phasendiagramm des Systems Pu-Th wurde von Poole u.a., Harwell²⁾¹¹⁾²³⁾, Anfang 1957 veröffentlicht (siehe Fig. 1 und 2). Kurz danach wurden ein amerikanisches und ein russisches Diagramm bekannt. Das in Figur 3 dargestellte System Pu-Th entspricht neueren Messungen in Los Alamos¹⁶⁾ (siehe dazu⁵⁾¹⁷⁾²³⁾). Das russische Diagramm Pu-Th¹⁾ ist das

vollständigste (siehe Fig. 4). Es gibt die Liquiduskurve über den gesamten Konzentrationsbereich wieder und umfaßt die Gebiete des α - und β -Thoriums bis hinauf zu etwa 1700 °C. Die Pu-reiche Seite des Systems Pu-Th im Bereich des δ' -Plutoniums wurde in Los Alamos untersucht ¹³⁾ (siehe Fig. 5).

Über die in Harwell durchgeführten Untersuchungen wurde eingehend berichtet ²⁾¹¹⁾. Zur Herstellung der Legierungsproben wurde elektrolytisch gereinigtes und im Lichtbogen geschmolzenes Thorium benutzt. Das Plutonium war durch Calciumreduktion hergestellt und in Graphit umgeschmolzen worden. Das englische Phasendiagramm beruht auf röntgenographischen Messungen, thermischer Analyse, Dilatometrie und metallographischen Untersuchungen. Die Grenzen des α -Th-Gebietes wurden hauptsächlich durch die röntgenographischen Messungen festgestellt. Bei der thermischen Analyse änderte man die Ofentemperatur um etwa 4 °C pro Minute. Die Legierungsproben befanden sich in einem Tantal- oder Quarztiigel. Die Proben für die metallographischen Untersuchungen wurden mit Karborund-Papier geschliffen, anschließend entweder mechanisch mit Diamantpaste oder elektrolytisch mit Phosphor- und Schwefelsäuregemischen poliert ¹¹⁾.

Charakteristisch für das System Pu-Th ist der große Bereich innerhalb dessen sich Plutonium in festem Thorium löst. Die Phasendiagramme aus Harwell und Los Alamos, die nur bis zu Temperaturen von 900 bzw. 700 °C reichen, enthalten auf der Th-Seite lediglich ein ausgedehntes Feld von α -Th-Mischkristallen, das sich bei 615 bzw. 619 °C bis zu 48,5 % Pu erstreckt ²⁾¹⁶⁾¹⁸⁾ (siehe Fig. 1 und 3). Das russische Diagramm (Fig. 4), das bis 1700 °C reicht, zeigt jedoch am thoriumreichen Ende Mischkristallbildung sowohl auf der Basis von α - als auch von β -Thorium ¹⁾. In α -Thorium lösen sich danach maximal ca. 34 a/o Pu ¹⁹⁾, in β -Thorium etwas mehr (siehe Fig. 4). Die Transformationstemperatur des Thoriums ($\alpha \rightarrow \beta$ bei 1400 ± 25 °C ²⁰⁾) wird durch Plutoniumzusatz bis auf ca. 600 °C erniedrigt. Bei dieser Temperatur zerfällt die β -Phase eutektoid (distektoid): $\beta\text{-Th} \rightarrow \alpha\text{-Th} + \text{Pu}_2\text{Th}$ ¹⁹⁾. Das β -Mischkristallfeld ist von den englischen und amerikanischen Gruppen bisher nicht bestätigt worden ²¹⁾. Im Battelle Memorial Institute führt man jetzt eine Neubestimmung der Solidustemperatur einer Legierung mit 30 w/o Pu durch ²²⁾.

Die Löslichkeit des Plutoniums in Thorium ist verschiedentlich diskutiert worden ²⁾¹¹⁾²³⁾²⁴⁾. Poole u.a. ²⁾¹¹⁾ extrapolierten aus Gitterparametermessungen an α -Thorium-Mischkristallen (siehe Fig. 6) für das gelöste Plutonium einen Radius von $1,697 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ($a = 4,797 \text{ \AA}$). Aus Dichtemessungen (siehe Fig. 7) schlossen sie für das gelöste Plutonium auf einen Atomradius von $1,707 \text{ \AA}$ (extrapolierte Dichte $14,2 \text{ g/cm}^3$). Der Radius des reinen δ -Plutoniums beträgt nur $1,645 \text{ \AA}$ und weicht um etwa 8 % vom Radius des Thoriums ab; der Radius des gelösten δ -Plutoniums unterscheidet sich nur noch um 5 % von dem des Thoriums. Nach Zachariasen ²⁵⁾ ist Plutonium mit einem Atomradius von $1,70 \text{ \AA}$ 4-wertig. Es scheint, als ob die Thoriummatrix eine Aufweitung des Plutoniumatoms verursacht, bis das Plutonium die Wertigkeit des Thoriums erreicht hat ²⁶⁾.

Die Löslichkeit von Th im ξ - und δ -Pu-Gebiet ist verhältnismäßig gering. In der ξ -Pu-Phase lösen sich maximal 5,6 a/o, in der δ -Phase 3,3 a/o Th ¹⁾.

Bei etwa $300 \text{ }^\circ\text{C}$ zerfällt das δ -Pu eutektoid: $\delta\text{-Pu} \rightarrow \gamma\text{-Pu} + \text{Pu}_2\text{Th}$. Nach Angaben von Bochvar u.a. ¹⁾ soll es möglich sein, in Legierungen mit mehr als 2 % Th die δ -Phase bei Zimmertemperatur zu fixieren. Hierüber scheinen die Meinungen der amerikanischen und englischen Gruppen nicht ganz einheitlich zu sein ²⁷⁾²³⁾. Das Th soll aber in der Reihe der Elemente, die die δ -Phase bei Zimmertemperatur stabilisieren können, mindestens einen Grenzfall darstellen. Das Gebiet der δ' -Phase wurde von Elliot und Larson ¹³⁾ untersucht. Bei Th, Ti und U tritt der ungewöhnliche Fall auf, daß bemerkenswerte Mengen dieser Elemente in der δ' -Phase löslich sind. Bei etwa $490 \text{ }^\circ\text{C}$ lösen sich etwa 1 - 1,5 a/o Th in δ' -Plutonium (siehe Fig. 5).

Im System Pu-Th tritt eine Verbindung auf, der Bochvar u.a. ¹⁾ die Formel Pu_2Th , Poole u.a. ²⁾¹¹⁾ die Formel $\text{Pu}_{13}\text{Th}_6$ zuschreiben. Diese Verbindung, die ξ -Phase, scheint in einem schmalen Bereich zwischen etwa 30 und 33 a/o Th vorzukommen ²⁾¹¹⁾. Das Beugungsbild ist komplex und deutet auf eine orthorhombische Zelle hin. Einige Daten der Verbindung sind aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich. Beim Erhitzen scheint die ξ -Phase bei $615 \text{ }^\circ\text{C}$ peritektisch zu zerfallen ²⁾ (siehe Fig. 1). Bei Abkühlung um $4 \text{ }^\circ\text{C/min}$ konnte die Bildung der ξ -Phase unter die eutektische Temperatur von $605 \text{ }^\circ\text{C}$

herabgedrückt werden. Die ζ -Phase bildete sich dann durch eine peritektische Reaktion, bei der sich das System nicht im Gleichgewicht befand. Temperatur und Geschwindigkeit der Reaktion scheinen von der Zusammensetzung und Vorbehandlung der Legierungen abzuhängen²⁾¹¹⁾ (siehe dazu gestrichelte Linie in Fig. 1). Die von Poole u.a.²⁾¹¹⁾ bei einer Legierung mit 30 a/o Th aufgenommene thermische Analyse veranschaulicht Figur 8.

Der Temperaturbereich, in dem ζ -Phase und Schmelze nebeneinander vorkommen, umfaßt nur etwa 10 °C²⁾¹¹⁾. Durch die Untersuchung von Legierungen, die aus diesem Bereich abgeschreckt wurden, ergab sich, daß das Eutektikum zwischen ϵ -Pu und der ζ -Phase bei 7 a/o Thorium liegen muß²⁾¹¹⁾.

Eigenschaften

Die ausgezeichnete Strahlenbeständigkeit von Th-U-Legierungen, die bis zu 20 w/o U enthalten, ließ vermuten, daß auch die Th-reichen Legierungen mit Plutonium sich unter Bestrahlung ähnlich günstig verhalten würden²⁹⁾. Eine gegossene Pu-Th-Legierung mit 5 w/o Pu und eine mit 10 w/o Pu wurden bei Temperaturen von etwa 450 °C bis zu Abbränden von 1,4 bzw. 2,3 a/o bestrahlt. Die Proben waren stabil; Schwellen oder Aufrauung der Oberfläche wurde nicht bemerkt²⁹⁾³⁰⁾. Auch bei neueren Versuchen mit Abbränden von 1,9 bzw. 2,9 % aller Atome waren Legierungen mit 5 bzw. 10 w/o Pu bei Brennstofftemperaturen von etwa 450 °C strahlenbeständig⁹⁾ (0,8 bzw. 1,2 % Volumenzunahme pro Atomprozent Abbrand). Eine Legierung mit 15 w/o Pu, die bei 500 °C bis zu einem Abbrand von 0,54% aller Atome bestrahlt wurde, zeigte eine Volumenzunahme von 14 %³⁾⁶⁾ (26 % Volumenzunahme pro Atomprozent Abbrand³⁾). Die Probe hatte sich aber nur wenig verzogen.

Die thermische Wechselbeanspruchung von Th-Pu-Legierungen wurde gesondert untersucht⁷⁾⁸⁾⁹⁾. Proben mit 5 und 10 w/o Pu-Gehalt wurden 200 mal aus einem Natrium-Bad von 50 °C in ein Bad mit 500 °C und zurück gebracht; dabei änderten sich die Abmessungen nur wenig⁹⁾. Die Legierungen mit 10 w/o Pu schienen nicht ganz so widerstandsfähig zu sein wie die mit niedrigerem Pu-Gehalt⁹⁾.

Die Härte des Thoriums wird durch Plutoniumzusatz erhöht (solid-solution hardening) ¹⁰⁾¹²⁾³¹⁾. Tabelle 1 enthält die von Storhok u.a. ¹²⁾ angegebenen Härtewerte für Pu-Th-Legierungen mit 5, 10 und 30 w/o Pu im gegossenen Zustand und nach 4stündigem Tempern bei 800 °C.

Tab. 1: Härte von Thorium und Thoriumlegierungen ¹²⁾

Zusammensetzung	DPH-Number ^{+) 500 bis 1000 g Last}	
	gegossen	4 Stunden bei 800 °C getempert und im Ofen abgekühlt
Th (durch therm. Zersetzung von ThJ ₄ erhalten)		32-42 ⁺⁺⁾
Th- 5 w/o Pu	73	52
Th-10 w/o Pu	87	68
Th-30 w/o Pu	129	107
Th-10 w/o Pu - 10 w/o Zr	161	114
Th- 5 w/o U	100	-
Th-10 w/o U	114	-
Th-10 w/o U - 10 w/o Zr	161	-

^{+) Kentron Mikrohärtprüfer mit Diamantspitze}

^{++) im Lichtbogen geschmolzen, kalt bearbeitet und gegläht}

Durch das Tempern nahm die Härte des Materials ab ¹²⁾. Man stellte fest, daß die Proben der Pu-Th-Legierung mit 5, 10 und 30 w/o Pu-Gehalt im Gußzustand nicht einphasig waren, sondern Seigerungen (wahrscheinlich Pu₁₃Th₆) enthielten. Durch die Wärmebehandlung wurden die Legierungen (5 und 10 w/o Pu) homogen oder der Anteil der zweiten Phase ging zurück.

Die Tab. 1 enthält vergleichsweise Härtewerte für Thorium (durch thermische Zersetzung von ThJ₄ erhalten ³³⁾), das mit 99,77 % reinem Pu zur Herstellung der Legierungen verwandt wurde ¹²⁾. Außerdem sind die Härten für eine Pu-Th-Zr-Legierung (siehe S. 29) sowie für zwei Th-U-Legierungen und eine Th-U-Zr-Legierung angegeben ¹²⁾. Durch Zusatz von Uran wird das Thorium wesentlich härter als durch Plutonium-Zusatz.

Die Härtewerte der Tab. 1 für die gegossenen Legierungen mit 5, 10 und 30 w/o Pu sind ähnlich den von Schonfeld ⁵⁾ genannten:

Tab. 2: Mikrohärtigkeit von Th und Pu-Th-Legierungen ⁵⁾

Zusammensetzung	DPH-Number 25 g Last
Th	58
Th-10 a/o Pu	85
Th-20 a/o Pu	97
Th-30 a/o Pu	105
Th-40 a/o Pu	110

Weitere Härtewerte für Pu-Th-Legierungen siehe auch ⁷⁾³¹⁾. In der Datenzusammenstellung zu Pu-Th ist die Mikrohärtigkeit der Verbindung Pu₂Th bzw. Pu₁₃Th₆ angegeben.

Die Härte kaltgewalzter Proben mit 5 und 10 w/o Pu-Gehalt ging durch Tempern im Bleibad von 650 oder 700 °C bereits nach einer Minute zurück, was auf eine Rekristallisation hindeutet. Das Ergebnis wurde bei der Probe mit 5 w/o Pu-Gehalt metallographisch bestätigt ¹²⁾ (siehe dazu ³⁴⁾³⁵⁾).

Werte des mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Pu-Th-Legierungen mit 5 bis 25 w/o Pu, die im Argonne National Laboratory ⁷⁾³⁶⁾ gemessen wurden, enthält Tabelle 3.

Tab. 3: Mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient von Pu-Th-Legierungen

zwischen 25 und 391 °C (Auszug aus Tabelle in 36)		
w/o Pu		Zahl der Meßreihen
5	10,16 · 10 ⁻⁶ pro Grad	6
10	12,08	6
20	9,75	5
25	9,33	5

Die Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit steigender Temperatur ist aus den Meßwerten der Tabelle 4 ersichtlich. Jede Zahlenkolonne wurde im Verlauf einer Meßreihe aufgenommen, bei der die Legierung bis auf rund 800 °C erwärmt wurde.

Tab. 4: Thermischer Ausdehnungskoeffizient von Pu-Th-Legierungen ⁷⁾³⁶⁾

Temperaturbereich				
°C	5 w/o Pu	10 w/o Pu	20 w/o Pu	25 w/o Pu
25-246	$9,91 \times 10^{-6}$	$10,84 \times 10^{-6}$	$9,90 \times 10^{-6}$	$9,74 \times 10^{-6}$ /Grad
25-343	9,97	10,90	9,47	9,07
25-391	10,16	10,73	9,53	9,02
25-438	10,23	10,82	9,48	9,20
25-485	10,25	10,79	9,48	-
25-532	10,46	10,97	9,82	-
25-768	10,85	11,38	10,58	-
25-793	10,87	11,36	-	-

Der Ausdehnungskoeffizient stieg bei den Legierungen mit 5 und 10 w/o Pu mit wachsendem Temperaturintervall. Bei höherem Pu-Gehalt schien der Ausdehnungskoeffizient zunächst mit steigender Temperatur abzunehmen. Die Legierung mit 25 w/o Pu zeigte zwischen 381 und 386 °C sowie zwischen 518 und 522 °C eine Reaktion an ³⁶⁾. Mit steigender Zahl der Wärmezyklen nahm die thermische Ausdehnung ab ⁷⁾³⁶⁾³⁷⁾. Proben mit 20 bis 25 w/o Pu schienen sich allerdings anders zu verhalten ³⁶⁾³⁷⁾.

Von Harwell wird für Th mit 10 w/o Pu ein Ausdehnungskoeffizient von $11,6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ genannt ³¹⁾. Nähere Angaben dazu liegen nicht vor. Der Wert von $11,61 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ wird vom Argonne National Laboratory ³⁶⁾ für den mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer Legierung mit 10 w/o Pu zwischen 25 und 793 °C angegeben.

Die Dichte der Pu-Th-Legierungen wurde in Abhängigkeit von der Zusammensetzung durch Poole u.a. gemessen ²⁾¹¹⁾ (siehe Fig. 7). Andere Autoren ⁷⁾³¹⁾ geben etwas niedrigere Werte an. Tab. 5 enthält die von Blumenthal (Argonne National Laboratory) ³²⁾ gemessenen Werte, für die eine Genauigkeit von $\pm 0,005 \text{ g/cm}^3$ angegeben wird.

Tab. 5: Dichte von hochreinen Thorium-Plutonium-Legierungen

Zusammensetzung (w/o)		Dichte bei 25 °C
Th	Pu	g/cm ³ (Mittelwert)
100	0	11,715
90	10	11,914
80	20	12,131
70	30	12,371
60	40	12,744
50	50	13,139
40	60	13,665

Dichtewerte für die Verbindung Pu₂Th bzw. Pu₁₃Th₆ werden in der Datenzusammenstellung angeführt. In Fig. 9 sind die spezifischen Volumina nach Blumenthal ³²⁾ wiedergegeben. Die Kurve zeigt einen Knick bei 33,6 w/o Pu, der der Löslichkeitsgrenze von Pu in α-Th entsprechen soll ³²⁾.

Eine schnell ansteigende Oxydationsrate in trockener Luft von 450 °C wurde bei Legierungen mit 30 a/o Pu beobachtet. Dagegen oxydierte eine Legierung mit 15 a/o Pu nur langsam ³⁸⁾.

Über die Verträglichkeit von Pu-Th-Legierungen mit anderen Materialien wird nur am Rande berichtet. Eine Legierung mit 30 w/o Pu-Gehalt löste sich schon nach einer Minute im Bleibad von 650 und 700 °C auf ¹²⁾. Legierungen mit 5 und 10 w/o Pu zeigten keine Reaktion mit Natrium ⁷⁾ (siehe dazu ⁹⁾). Pu-Th-Legierungen reagierten bei der thermischen Analyse nicht mit dem Tantaltiegel, ab und zu dagegen mit Tiegelmateriale aus Siliziumdioxid ²⁾¹¹⁾. Legierungen mit 5 - 40 w/o Plutoniumgehalt griffen Thoriumoxydtiegel nicht an ³⁶⁾.

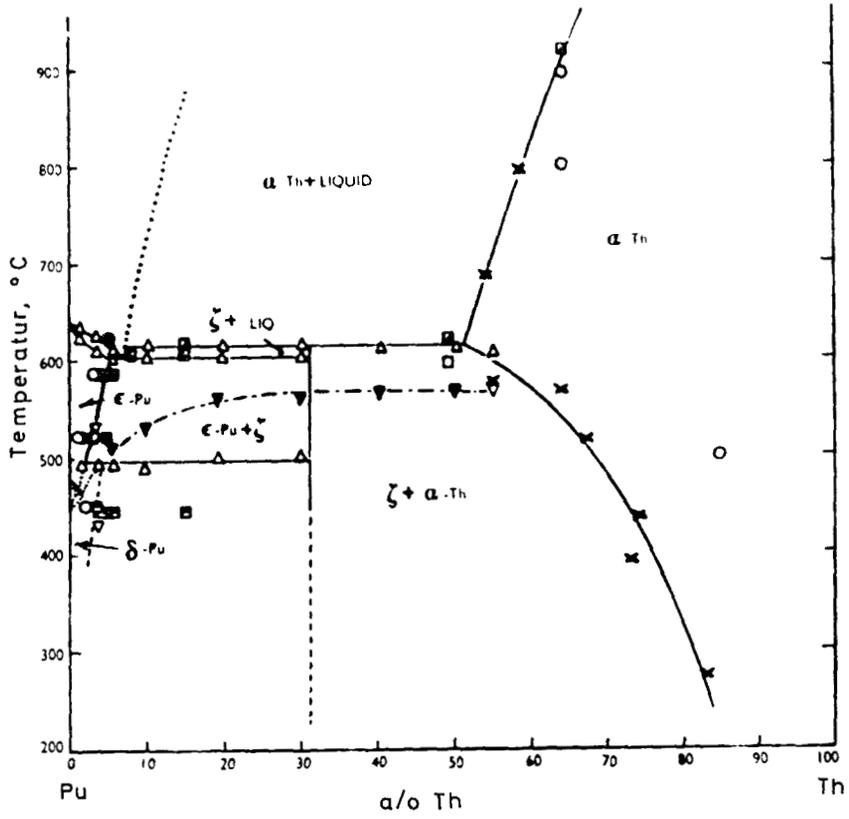


Fig.1: Phasendiagramm Pu-Th 2)
nach D.M. Poole u.a.

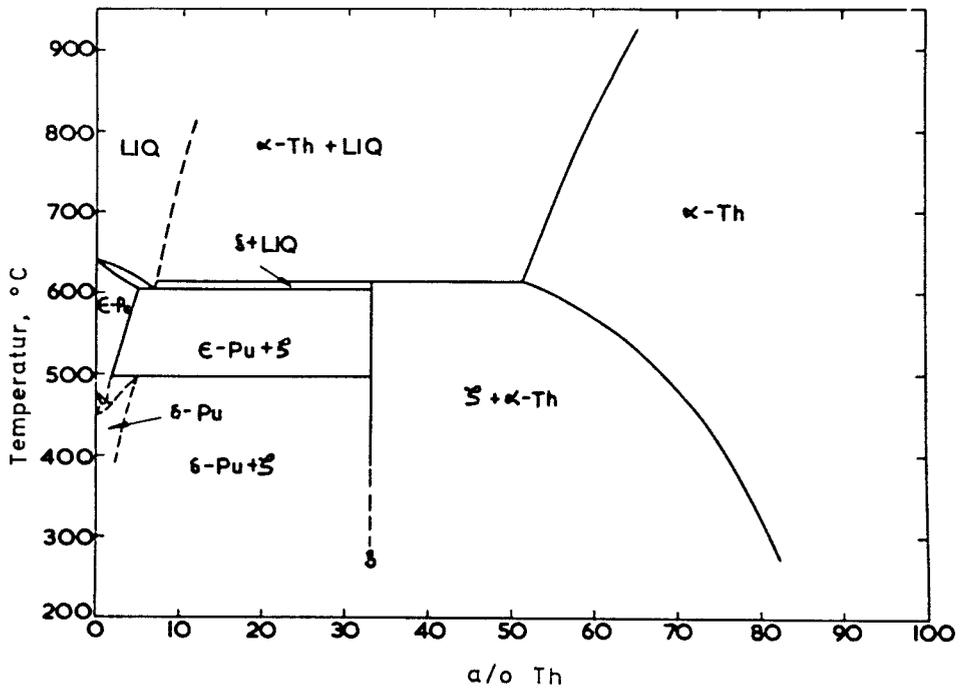


Fig.2: Phasendiagramm Pu-Th nach M.B. Waldron u.a.²³⁾

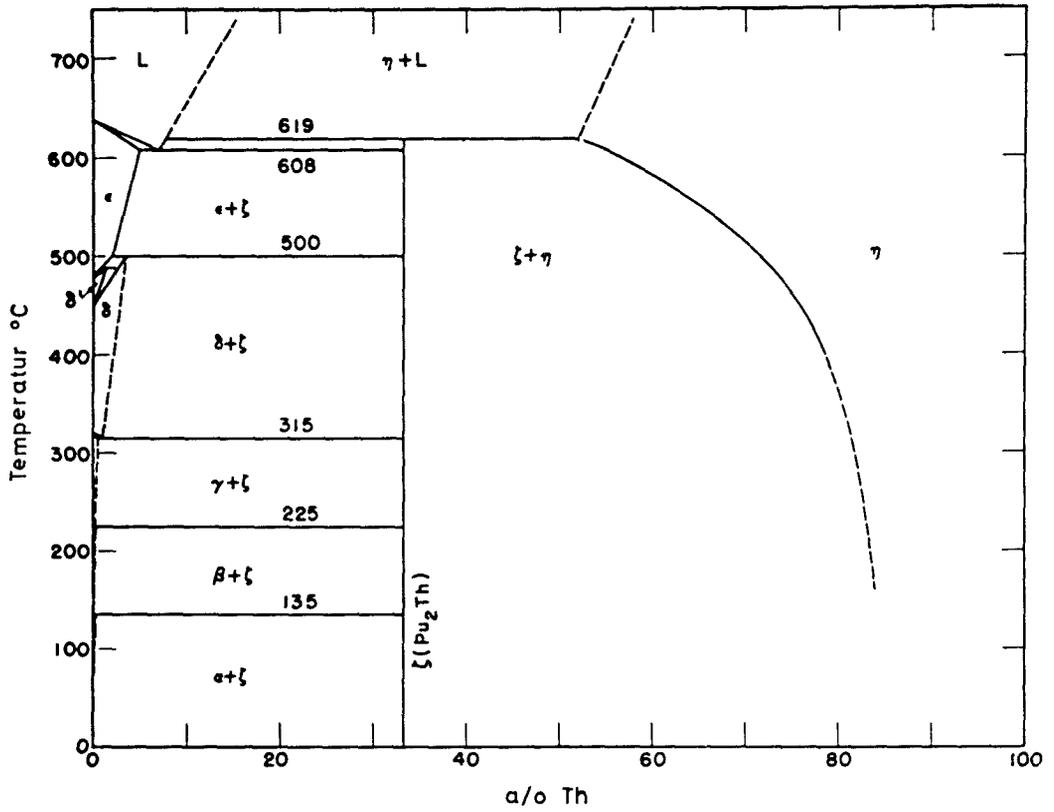


Fig.3: Phasendiagramm Pu-Th¹⁶⁾
nach F.W. Schonfeld

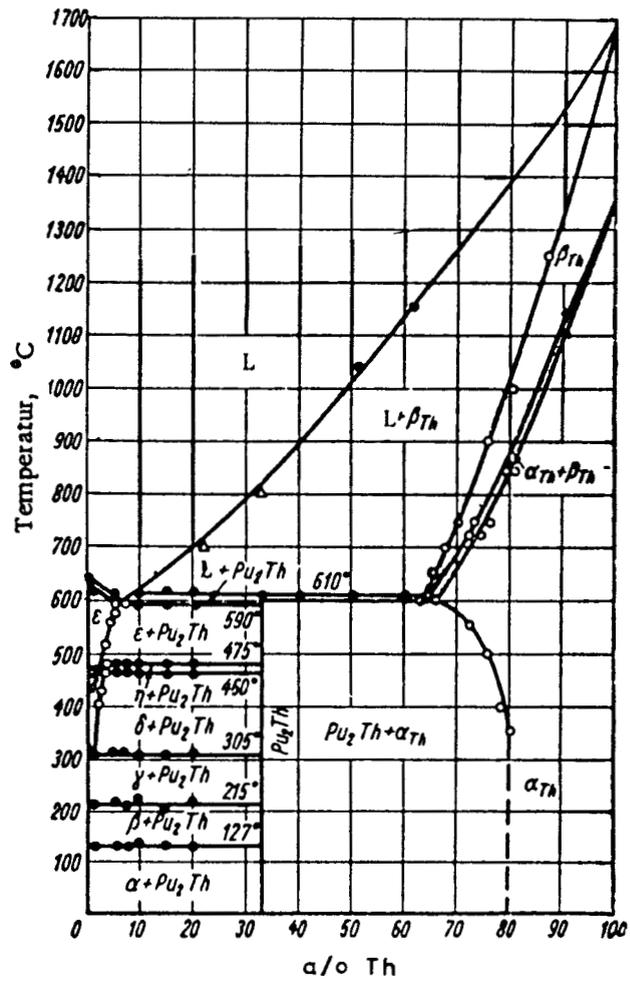


Fig.4: Phasendiagramm Pu-Th nach A.A. Bochvar u.a. 1)

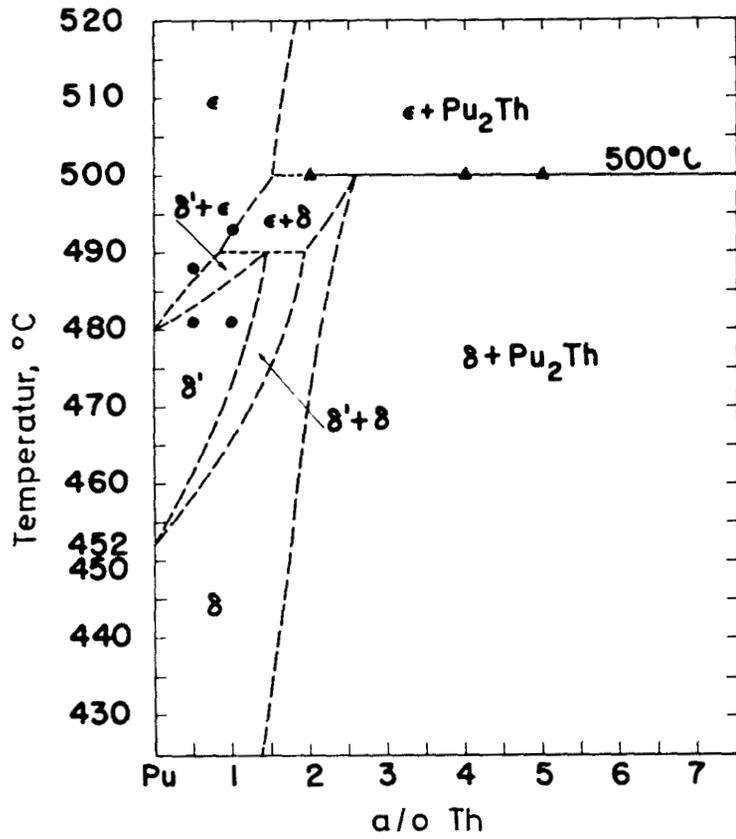


Fig.5: Phasendiagramm Pu-Th
nach R.O. Elliott, A.C. Larson 13)

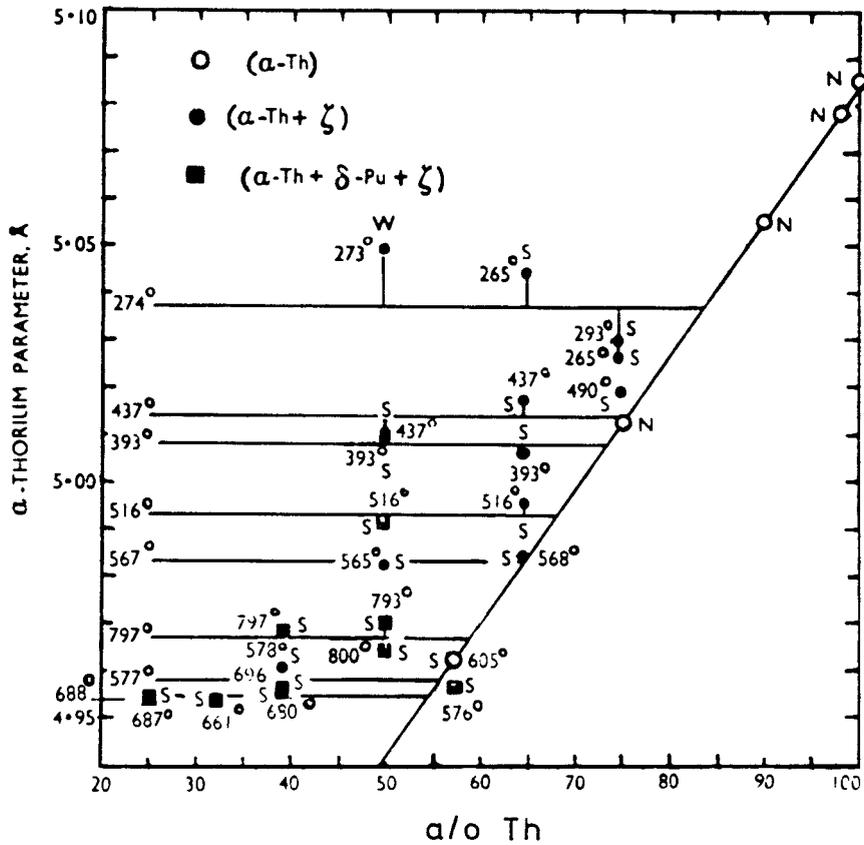


Fig.6: Gitterparameter von α -Thorium nach D.M. Poole u.a. 2)

Abschrecktemperatur neben Meßpunkt
 Mittlere Temperatur der Meßpunktgruppe links
 S= in Öl abgeschreckt
 W= in Wasser abgeschreckt
 N= nicht abgeschreckt

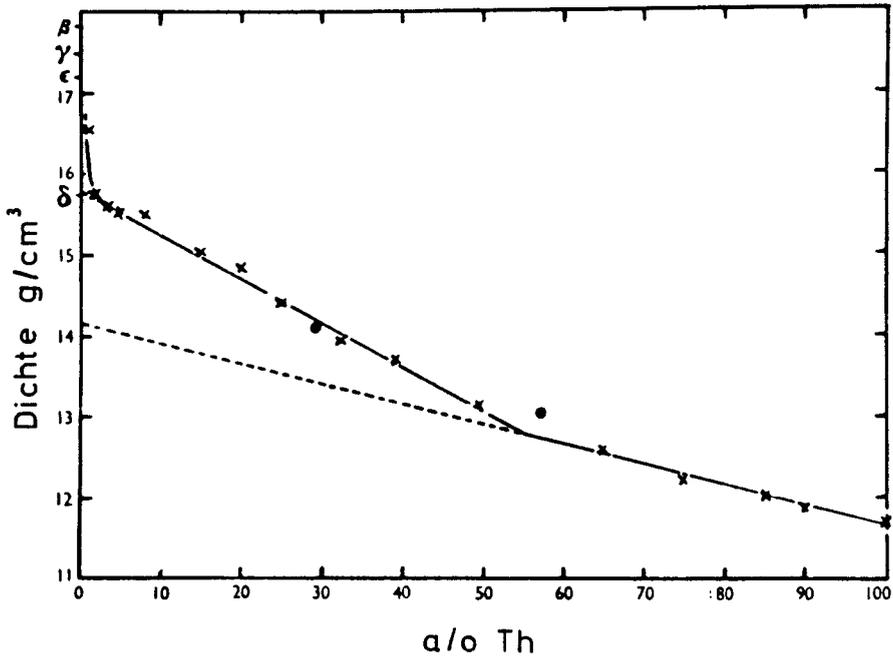


Fig.7: Dichte gegossener Pu-Th-Legierungen nach D.M. Poole u.a. ²⁾

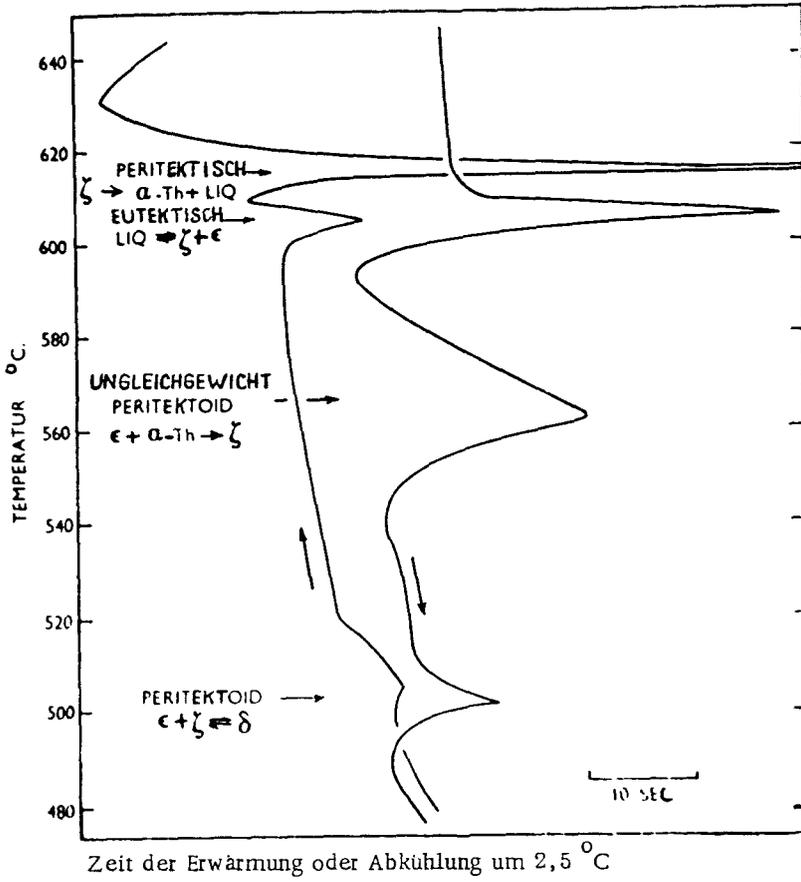


Fig.8: Thermische Analyse einer Pu - 30 a/o Th-Legierung nach D.M. Poole u.a. 2)

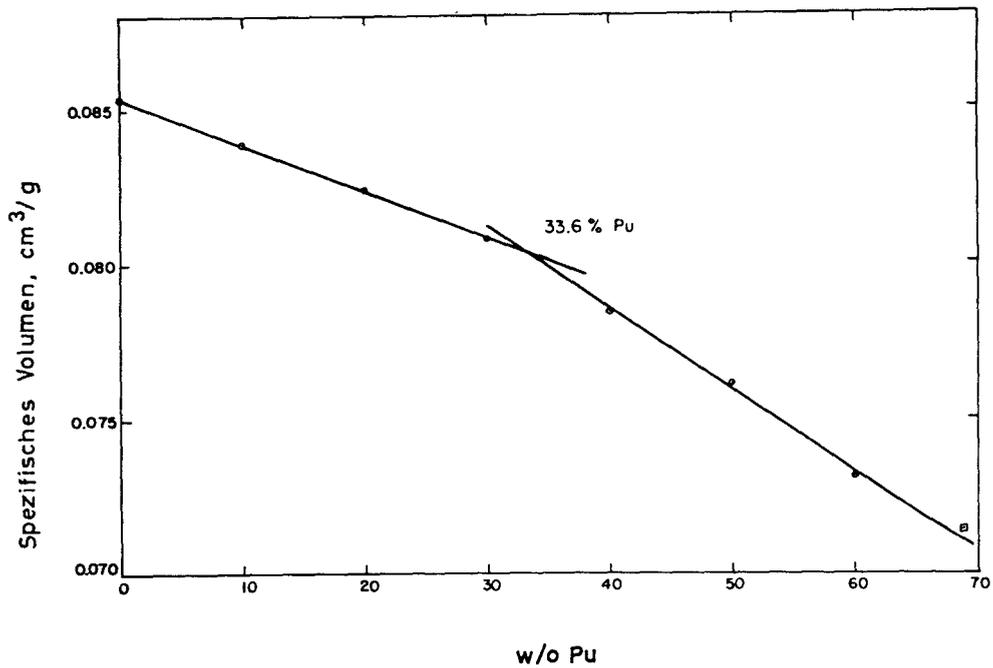


Fig.9: Spezifisches Volumen
Lichtbogen-geschmolzener
hochreiner Th-U Legierungen
nach B. Blumenthal ³²⁾

Datenzusammenstellung Pu-Th

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte g/cm ³
Pu ₂ Th	-	orthorhombisch	a=7,90 b=8,43 c=9,79	8 ¹⁾	-	14,5 ¹⁾
oder						
Pu ₁₃ Th ₆	-		a=9,820 ^{+0,005} b=8,164 ^{+0,005} c=6,681 ^{+0,005}	6 ⁴⁰⁾	-	14,0 ²⁾

Verbindung	Mikrohärte DPH-Number
Pu ₂ Th	190 ⁵⁾ 180 kg/mm ² 39)
oder	
Pu ₁₃ Th ₆	

Pu-Th-U

Im Argonne National Laboratory ⁴¹⁾ interessiert man sich seit einiger Zeit für das ternäre System Pu-Th-U, um einen metallischen Brennstoff zu entwickeln, der bei bedeutend höheren Temperaturen eingesetzt werden kann als Uran-Plutonium ⁴²⁾. Da sowohl die entsprechenden Th-U-Legierungen wie auch die Pu-Th-Legierungen strahlenbeständig sind, nimmt man an, daß sich die ternären Legierungen ähnlich verhalten werden ⁴²⁾.

Legierungen aus der thorium-reichen Ecke des ternären Systems sind möglicherweise als Brennstoff für Leistungsreaktoren geeignet ³²⁾. Durch Schmelzen im Lichtbogen wurden zunächst Serien von 0; 2 und 4 w/o U sowie 0; 10; 20; 30; 40; 50 und 60 w/o Pu aus hochreinen Substanzen hergestellt, 2 und 5 Tage bei 900 bzw. 700 °C wärmebehandelt und dann in Wasser abgeschreckt. Bei 900 °C waren die Legierungen mit 0 und 2 w/o U sowie 40 w/o und mehr Pu teilweise geschmolzen ⁴³⁾. Dann wurden 3 Legierungen für die Versuche zur Bestimmung der Eigenschaften und des Bestrahlungsverhaltens ausgewählt. Ihre Zusammensetzungen und Dichten ⁴³⁾⁴⁴⁾ sind:

Legierung	Th	U	Pu	Dichte
A	60 w/o	20 w/o	20 w/o	13,410 g/cm ³
B	75 w/o	5 w/o	20 w/o	12,394 g/cm ³
C	80 w/o	10 w/o	10 w/o	12,366 g/cm ³

Legierung A kommt als möglicher Brennstoff für Reaktoren von der Größe des EBR-II in Frage, Legierung B für Reaktoren mittlerer Größe, und Legierung C würde vielleicht die Brennstoffanforderungen eines sehr großen Leistungsreaktors erfüllen ⁴⁴⁾. Zur Herstellung der Legierungen dienten handelsübliches Thorium, auf 93 % angereichertes Uran und Reaktor-Plutonium. Legierung A mit einem Schmelzpunkt bei 1250 °C konnte durch Injektionsguß in Vycor-Röhrchen vergossen werden, es ließen sich Stäbchen von 300 mm Länge und 3,6 mm Durchmesser herstellen. Wegen des hohen Schmelzpunktes der beiden anderen Legierungen waren hierfür Vycor-Röhrchen nicht geeignet ³²⁾.

Pu-Th-Zr

Die Oberfläche einer 80 w/o Th - 10 w/o Pu - 10 w/o Zr-Legierung blieb hell glänzend ¹²⁾, auch wenn die Proben einige Tage in einem Arbeitskasten unter Laborluft aufbewahrt wurden. Dagegen liefen Pu-Th-Legierungen mit 5 und 10 w/o Pu unter denselben Bedingungen an. Der Zr-Zusatz scheint die Pu-Th-Legierungen korrosionsbeständiger zu machen.

Die Härte von Pu-Th-Legierungen wird durch Zusatz von Zr erhöht ¹²⁾. Eine Thoriumlegierung mit 10 w/o Pu und 10 w/o Zr ist wesentlich härter als eine binäre Thoriumlegierung mit 30 w/o Pu ¹²⁾ (DPH-Number 161 gegen 129, siehe Tab. 1, S. 12).

Eine gegossene Th - 10 w/o Pu - 10 w/o Zr-Legierung ist im wesentlichen einphasig, während gegossene binäre Th-Pu-Legierungen mit 5 - 30 w/o Pu zwei Phasen zeigen ⁴⁵⁾.

Pu-Th, Pu-Th-U, Pu-Th-Zr

- 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 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) Poole, D.M., Williamson, G.K., Marples, J.A.C. 951
A Preliminary Investigation of the Plutonium-Thorium System
(The Journal of the British Nuclear Energy Conference, 3
(1958) S.259-63)
(The Journal of the Institute of Metals, 86 (1957) S.172-76)
- 3) Waldron, M.B., Adwick, A.G., Lloyd, H., Notley, M.J.,
Poole, D.M., Russell, L.S., 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.690-95 = A/Conf.15/P/1452)
- 4) Tate, R.E. 3322
Plutonium Fuel Elements
(Nuclear Fuel Elements. - New York: Reinhold (1959)S.110-43)
- 5) Schonfeld, F.W. 3106
Plutonium-Thorium Alloy
(U.S. Patent 2,904,429 (1959) 3 S.)
- 6) Pugh, S.F. 2614
Plutonium Fuels for Power Reactors
(Coffinberry, A.S., Miner, W.E. (Ed.): The Metal Plutonium.-
Chicago: Univ. of Chicago Pr (1961) S.383-93)
- 7) Lloyd, L.T. 3956
Thorium-Plutonium Alloys
(WASH-703: Epreman, E. (Ed.): Nuclear Fuel Newsletter (1957)
S.2)
- 8) Kelman, L.R. 2188
Fast Reactor Fuel Development at Argonne National Laboratory
(TID-7546(Bk.1&2)(Fuel Elements Conference, Paris, No.18-23,
1957 (1957) S.751-77)
(ANL-FGF-73 (1957))
- 9) Horak, J.A., Kittel, J.H., Rhude, H.V. 5876
The Effects of Irradiation on Some Binary Alloys of Thorium-
Plutonium and Zirconium-Plutonium
(ANL-6428 (1962) 16 S.)

- 10) Storhok, V.W., Bauer, A.A., Dickerson, R.F. 5187
A Study of Plutonium-Containing Fuel Alloy
(BMI-1496: Progress Relating to Civilian Application During
January 1961 (1961) S.B3-B5)
- 11) Poole, D.M., Williamson, K.G., Marples, J.A.C. 1623
A Preliminary Investigation of the Plutonium-Thorium System
(AERE M/R-2156 (1957) 10 S.)
- 12) Storhok, V.W., Bauer, A.A., Dickerson, R.F. 5336
Development of Dilute Plutonium Alloys
(BMI-1532 (1961) 24 S.)
- 13) Elliott, R.O., Larson, A.C. 2619
Delta-Prime Plutonium
(Coffinberry, A.S., Miner, W.N. (Ed.): The Metal Plutonium.-
Chicago: Univ. of Chicago Pr. (1961) S.265-280)
- 14) Runnalls, O.J.C. 933
The Preparation of Plutonium-Aluminium and Other Plutonium 2760
Alloys
(AECL-543 (1958)
(Progress in Nuclear Energy, 5,2 (1959) S. 98-118)
(Coffinberry, A.S., Miner, W.N. (Ed.): The Metal Plutonium.-
Chicago: Univ. of Chicago Pr. (1961) S.309-30)
- 15) Pascard, R. 5435
Propriétés chimiques du plutonium
(Génie atomique. T.4, Vol.1.- Saclay: Inst.nat.des sciences
et techn.nucl. (1961) Kap. AI-IIa, 54 S.)
- 16) Schonfeld, F.W. 5249
Plutonium Phase Diagrams Studied at Los Alamos
(Coffinberry, A.S., Miner, W.N. (Ed.): The Metal Plutonium.-
Chicago: Univ. of Chicago Pr. (1961) S.240-54)
- 17) Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Cramer, E.M., Miner, 3014
W.N., Ellinger, F.H., Elliott, R.O., Struebing, V.O.
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)
- 18) 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)
- 19) Kutajcev, V.I. 6099
Thorium-, Uran- und Plutoniumlegierungen
(Moskva: "Gosatomizdat" (1962) 224 S.)
- 20) Accary, A.
Propriétés physiques et mécaniques du thorium
(Génie atomique. T.4, Vol.1.- Saclay: Inst.nat.des sciences
et techn.nucl.(1961) Kap. A2-IVb, 11 S.)

- 21) Schonfeld, F.W. 5250
Plutonium Phase Diagrams Published by the Russians
(Coffinberry, A.S., Miner, W.N. (Ed.): The Metal Plutonium.-
Chicago: Univ. of Chicago Pr. (1961) S.255-64)
- 22) Storhok, V.W., Bauer, A.A., Dickerson, R.F. 6181
A Study of Plutonium-Containing Fuel Alloys
(BMI-1596 (Del.) Progress Relating to Civilian Applications
During September 1962 (1962) S.B-2 - B-3)
- 23) 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)
- 24) Grison, E. 3635
Le plutonium, combustible nucléaire
(CEA-1419 (1960) 16 S.)
(Métaux, Corrosion, Industries, No.410 (Oct.1959))
- 25) Zachariassen, N.H. 1132
Crystal Chemistry of the 5f-Elements
(National Nuclear Energy Ser. IV, 14 A (1954) S.769-96)
- 26) Waldron, M.B. 5248
Phase Diagrams of Plutonium Alloys Studied at Harwell
(Coffinberry, A.S., Miner, W.N. (Ed.): The Metal Plutonium.-
Chicago: Univ. of Chicago Pr. (1961) S.225-39)
- 27) Gschneidner, K.A., Elliott, R.O., Struebing, V.O. 3293
Physical Factors Influencing the Stabilities of Plutonium
Phases. Pt.1: Delta Plutonium
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.134-142)
- 28) Marples, J.A.C.
Diskussion zu No.27, S.164-166 (siehe oben)
- 29) Horak, J.A. 5518
Irradiation Behavior of Thorium-Plutonium Alloys
(ANL-6330: Annual Report for 1960, Metallurgy Division
(1960) S.105)
- 30) Division of Reactor Development, AEC 4831
Nuclear Fuels and Materials Development
(TID-11295 (1961) 171 S.)
- 31) Storhok, V.W. 3465
Plutonium and Its Alloys
(Reactor Core Materials, 3 (1960) No.2, S.4-5)
- 32) Blumenthal, B. 7141
Constitution and Properties of Thorium-Uranium-Plutonium
Alloys
(ANL-6677: Annual Report for 1962, Metallurgy Division, S.86-90)

- 33) Wilhelm, H.A.
Thorium
(Hampel, C.A. (Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York:
Reinhold (1961) S.536-58)
- 34) Storhok, V.W., Bauer, A.A., Dickerson, R.F. 5313
A Study of Plutonium-Containing Fuel Alloys
(BMI-1546 (Del.) Progress Relating to Civilian Applications
During September, 1961 (1961) S.B-3 - B-4)
- 35) Storhok, V.W., Bauer, A.A., Dickerson, R.F. 5951
A Study of Plutonium-Containing Fuel Alloys
(BMI-1549 (Del.) Progress Relating to Civilian Applications
During October, 1961 (1961) S.B-3 - B-4)
- 36) Baumrucker, J.E., Kelman, L.R. 6096
Properties of Some Plutonium-Containing Alloys
a. Thorium-Base Alloys
(ANL-5643: Quarterly Report, July, August, and September,
1956, Metallurgy Division (1956) S.16-19)
- 37) Rough, F.A. 5848
Plutonium Alloys
(Reactor Core Materials, 1 (1958) No.1, S.9-10)
- 38) Poole, D.M., Critchley, J.K., Davidson, J.A.C., 3268
French, P.M., Hodkin, E.N., Notley, M.J.F.
Properties of Some Plutonium Fuels
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.627-719)
- 39) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., 4915
Waber, J.T., Hulford, P.F.R., Tate, R.E.
Plutonium
(Hampel, C.A. (Ed.): Rare Metals Handbook. 2.ed. - New York:
Reinhold (1961) S.336-92)
- 40) 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)
- 41) Blumenthal, B. 5936
Thorium-Uranium-Plutonium Alloys
(ANL-6516: Annual Report for 1961, Metallurgy Division
(1961) S.107-08)
- 42) Adams, R.M. 5969
Reactor Development Program Progress Report, March 1962
(ANL-6544 (1962) V, 58 S.)
- 43) Adams, R.M. 6258
Reactor Development Program Progress Report, November 1962
(ANL-6658 (1962) VI, 74 S.)

- 44) Adams, R.M. 6257
Reactor Development Program Progress Report, September 1962
ANL-6619 (1962) VI, 64 S.)
- 45) Storhok, V.W. 4944
Plutonium and Its Alloys
(Reactor Core Materials, 4 (1961) No.2, S.4-5)

Pu-Ti

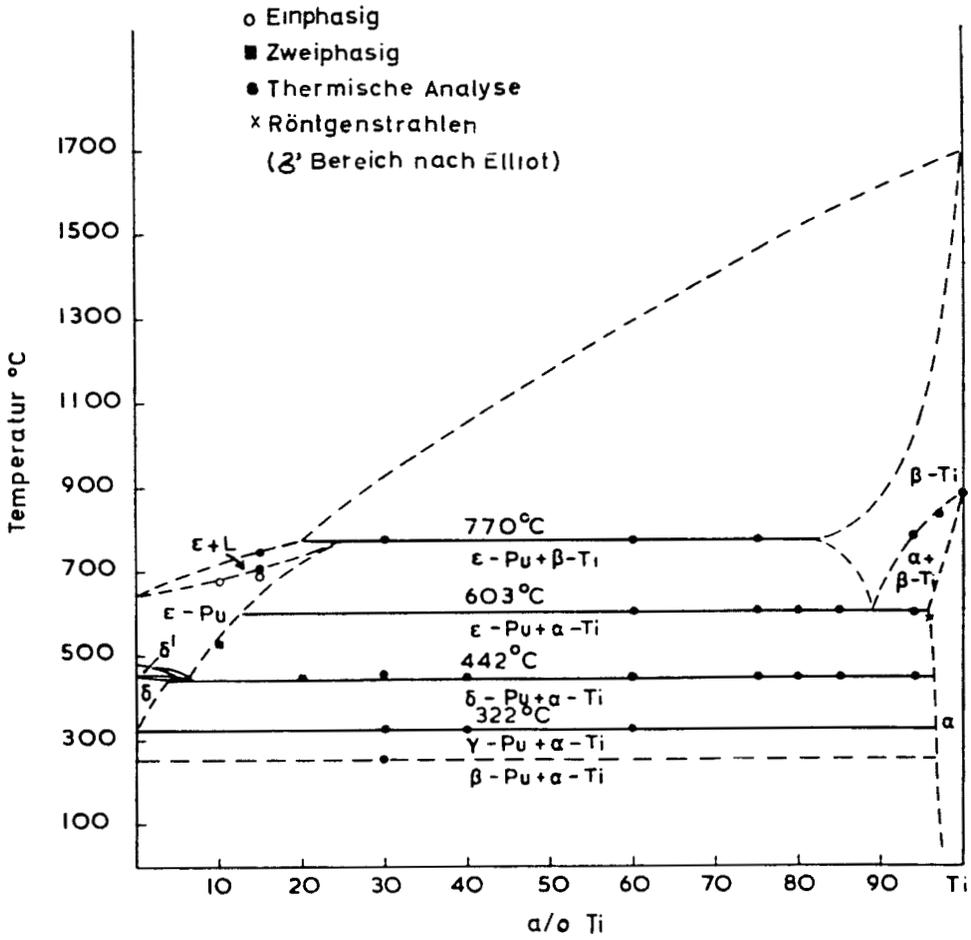


Fig.1: Phasendiagramm Pu-Ti
nach D.M. Poole u.a.
"Phase Diagrams of Some Plutonium
Alloy Systems" (Plutonium 1960, S.267-328)

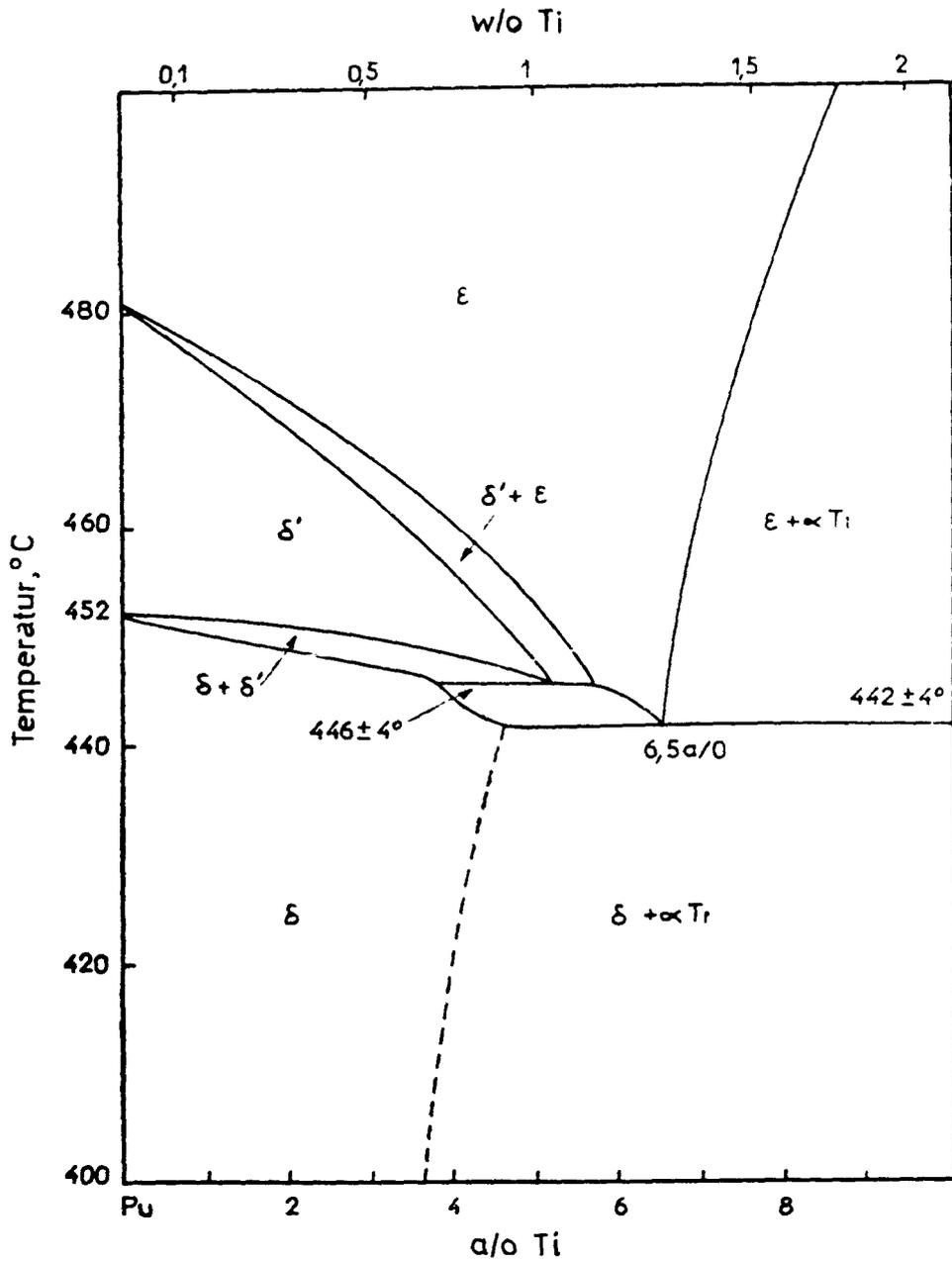


Fig.2: Phasendiagramm Pu-Ti (Delta-prime Bereich),
nach R.O. Elliott u. A.C. Larson
"Delta-Prime Plutonium"
(The Metal Plutonium, Coffinberry a. Miner,
S.265-280)

Pu-Tl

Datenzusammenstellung Pu-Tl

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte
Pu ₃ Tl	AuCu ₃	kubisch	a=4,723 ^{+0,001} 1)	1	Pm3m ⁵⁰⁾	14,5
PuTl ₃	ungeord. Mg	hexagonal	a=3,458 ^{+0,002} 1) c=5,519 ^{+0,002}	2 ⁵⁰⁾	P6 ₃ /mmc ¹⁹⁾	12,4

- 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
- 19) Miner, W.N., Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W.,
Waber, J.T., Mulford, R.N.R., Tate, R.E.
Plutonium 4915
(Hampel, C.A.(Ed.): Rare Metals Handbook, 2.ed. - New York:
Reinhold (1961) S.336-92)
- 50) Kutajcev, V.I. 6099
[Russ.] Splavy torija, urana i plutonija
(Moskva: "Gosatomizdat" 1962, 223 S.
[Thorium-, Uranium- und Plutoniumlegierungen])

Pu-U

Allgemeines

Pu-U-Legierungen sind für die Herstellung von Brennstoffelementen eine interessante Kombination von spaltbarem Material (Pu 239, U 235) und Brutmaterial (U 238). Der verbrauchte Spaltstoff kann im Reaktor laufend durch neu gebildetes Plutonium ersetzt werden ¹⁾. Außerdem lassen sich die kerntechnischen Eigenschaften des Brennstoffs durch mehr oder minder große Anreicherung des Urans mit U 235 verändern, ohne daß die metallurgischen Eigenschaften der Legierungen geändert werden ²⁾. Schon im Jahre 1952 wurden im Argonne National Laboratory die Plutonium-Uran-Legierungen auf Strahlenbeständigkeit geprüft ³⁾. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen waren zunächst nicht erfolgversprechend ³⁾. Etwa 10 - 11 ⁴⁾⁵⁾ bzw. 17 % Pu ⁶⁾ sind bei Zimmertemperatur in festem α -Uran löslich. Diese Legierungen unterscheiden sich in ihren Eigenschaften wenig von Uran. Der Schmelzpunkt und die Transformationstemperaturen werden durch den Plutoniumzusatz erniedrigt ⁷⁾⁸⁾. Legierungen mit höheren Plutoniumkonzentrationen zeigen ungünstige Eigenschaften. Sie sind spröde, lassen sich schlecht gießen, zerfallen bei thermischer Wechselbeanspruchung, korrodieren leicht und sind sehr empfindlich gegen Bestrahlung ¹⁾⁴⁾⁷⁾⁸⁾. Aus den Untersuchungen schloß man, daß die intermediäre ζ -Phase, die oberhalb der Löslichkeitsgrenze von Plutonium in α -Uran auftritt, das Material als Brennstoff unbrauchbar macht ⁷⁾⁸⁾. Später kam man im Argonne National Laboratory zu der Ansicht, daß die erwähnten ungünstigen Eigenschaften der Plutonium-Uran Legierungen wahrscheinlich durch besondere Herstellungs- und Verarbeitungsmethoden ausgeschaltet werden können ¹⁾⁷⁾⁹⁾.

Verschiedene Legierungszusätze, u.a. eine Reihe von Spaltprodukten, die bei der pyrometallurgischen Aufbereitung im Brennstoff zurückbleiben, verbessern die Strahlenbeständigkeit und die metallurgischen Eigenschaften der Uran-Plutonium Legierungen ⁷⁾¹⁰⁾. Durch Zusätze von Fissium (Spaltprodukte Mo, Ru, Tc, Rh, Pd, Zr u.a. ¹⁾³⁾¹¹⁾) sowie von Molybdän und Niob bleibt die γ -Uran-Phase beim Abschrecken auf Zimmertemperatur erhalten, was bei den binären Pu-U-Legierungen nicht der Fall ist. Auch im Gleichgewichtszustand liegt der Temperaturbereich der γ -U-Phase bei

ternären U-Pu-Mo-Legierungen niedriger als auf der U-reichen Seite des binären U-Pu-Diagramms. Aus diesen Gründen hat man sich in letzter Zeit besonders für die Mehrstofflegierungen auf Uran-Plutonium-Basis interessiert. Über die als Kernbrennstoffe wichtigen U-Pu-Fs-, U-Pu-Fe-, U-Pu-Nb- und U-Pu-Mo-Legierungen wird in späteren Abschnitten berichtet.

Herstellung

Die Legierungskomponenten können in einem hochreinen MgO-Tiegel im Induktionsofen unter Vakuum ⁴⁾⁵⁾¹²⁾ oder im Lichtbogen ¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾ zusammengeschmolzen werden. Durch Calciumreduktion wurden Pu-reiche und U-reiche Legierungen gewonnen ¹⁶⁾. Eine Legierung mit 2,5 w/o Pu konnte auch durch Reduktion von Plutoniumtrifluorid mit geschmolzenem Uran hergestellt werden ¹⁷⁾.

Ellinger u.a. ⁵⁾ haben Legierungsproben mit 0 - 100 % Pu in einem entgasten MgO-Tiegel bei Drücken von weniger als 10^{-4} mm Hg im Induktionsofen zusammengeschmolzen. Elliott und Larson ¹²⁾ gewannen so die Pu-reichen Legierungen zur Untersuchung der δ' -Phase.

Durch Lichtbogenschmelzen wurden Pu-U-Legierungen mit 0 bis 50 a/o Pu hergestellt ¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾. Die Reguli wurden mehrfach umgeschmolzen, um homogene Proben zu erhalten ¹⁴⁾¹⁵⁾.

Morgan u.a. ¹⁶⁾ haben Legierungen mit 15 und 65 w/o Pu in Mengen von etwa 160 g durch Calciumreduktion hergestellt. UF_4 und PuF_4 wurden mit Calcium und Jod gemischt und erhitzt. Die Ausbeute lag über 97 w/o. Die Plutoniumkonzentration in der U-reichen Legierung stimmte genau, die der Pu-reichen Legierung war um 2,4 w/o zu hoch.

Aus einem Gemisch von Uran und PuF_3 , das 15 min lang auf $1200^\circ C$ erhitzt wurde, konnte eine Pu-U-Legierung mit 2,5 w/o Pu hergestellt werden ¹⁷⁾.

Phasendiagramm

Das Zustandsdiagramm des Systems Pu-U wurde zum ersten Mal von Ellinger in Los Alamos/USA bestimmt ¹⁸⁾, der die Ergebnisse 1952 in einem geheimen Report niederlegte. In England hatte man gerade mit der Untersuchung dieser Legierungen begonnen, als die amerikanischen Arbeiten dort bekannt wurden ¹⁹⁾. Man interessierte sich daraufhin besonders für die Bereiche, in denen das amerikanische Diagramm vorläufige Ergebnisse zeigte ¹⁹⁾. Bei der zweiten Genfer Konferenz 1958 wurde neben den englischen und amerikanischen Phasendiagrammen ¹¹⁾¹⁸⁾²⁰⁾ auch ein vollständiges russisches Diagramm ⁶⁾ vorgelegt. In Fig. 1 ist das englische, in Fig. 2 das russische Zustandsdiagramm wiedergegeben. Im Jahre 1959 berichtete die amerikanische Gruppe aus Los Alamos, Ellinger u.a. ⁵⁾, über ihre inzwischen weitergeführten Messungen zum System Pu-U. Fig. 3 zeigt das dieser Arbeit entnommene vollständige Phasendiagramm, Fig. 4 das dort angeführte Teildiagramm der plutoniumreichen Seite. Das Gebiet des δ' -Plutoniums, das in Los Alamos von Elliott und Larson ¹²⁾ untersucht wurde, ist in Fig. 5 besonders herausgezeichnet. Die englischen und amerikanischen Diagramme stimmen verhältnismäßig gut überein. Das russische Diagramm zeigt im wesentlichen dieselben Grundzüge, weicht jedoch bezüglich der Phasengrenzen von den anderen ab ¹⁸⁾²¹⁾. In diesem Diagramm fehlt das Gebiet des δ' -Plutoniums.

Ellinger u.a. ⁵⁾ bestimmten das Zustandsdiagramm Pu-U durch thermische Analyse, Dilatometrie, metallographische Untersuchungen und Röntgenpulverdiagramme. Das zur Herstellung der Legierungsproben benutzte Plutonium hatte durchweg eine Reinheit von 99,8 w/o; für die Röntgenanalysen bei hohen Temperaturen wurde Pu von 99,9 w/o Reinheit verwandt. Das Uran war reiner als 99,95 w/o. Die Proben für die röntgenographischen und metallographischen Untersuchungen wurden zunächst 300 h entweder bei 600 oder bei 700 °C homogenisiert. Bei der thermischen Analyse wurde die Temperatur um 3 °C pro min erhöht bzw. erniedrigt. Die Temperaturänderung bei den Dilatometermessungen betrug 2 - 3 °C pro min, der Druck wurde auf 10^{-5} mm Hg gehalten.

Plutonium und Uran bilden ausgedehnte Mischkristallgebiete auf der Basis beider Randkomponenten. Außerdem treten zwei neue Phasen η und ξ (im russischen Diagramm mit X' und B' bezeichnet) mit weiten Konzentrationsbereichen auf ⁵⁾⁶⁾²¹⁾.

ξ -Pu und γ -U sind in festem Zustand lückenlos ineinander löslich ⁵⁾⁶⁾. Die Mischkristallreihe existiert im amerikanischen Diagramm zwischen 30 und 45 a/o U allerdings nur in einem schmalen Temperaturbereich ⁵⁾. Die Liquidus- und Soliduslinie, die von Ellinger u.a. ⁵⁾ hauptsächlich durch thermische Analyse und metallographische Untersuchungen festgestellt wurden, berühren sich im Minimum bei etwa 12 a/o U ⁵⁾⁶⁾ und 610 ⁵⁾ bzw. 590 °C ⁶⁾.

Das Zustandsdiagramm wird durch die beiden intermediären Phasen η und ξ charakterisiert, die sich über weite Bereiche erstrecken. Die η -Phase ist nur bei hohen Temperaturen stabil ⁵⁾, läßt sich aber durch Abschrecken bei Zimmertemperatur fixieren ⁶⁾. Sie wird durch eine peritektoider Reaktion zwischen ξ -Pu (bzw. γ -U) und B-U gemäß den amerikanischen Ergebnissen bei etwa 70 a/o U und 705 °C gebildet, reicht bis 2 a/o U bei 320 °C und zerfällt eutektoid in B-Pu und ξ bei 3 a/o U und 278 °C ⁵⁾ (siehe Fig. 3 und 4). Im Diagramm von Bochvar ⁶⁾ (Fig. 2) verläuft vor allem die untere Begrenzung des η -Feldes anders. Bei etwa 3 w/o U und 260 °C zerfällt die η -Phase eutektoid in γ -Pu und B-Pu.

Die ξ -Phase, die bei Zimmertemperatur stabil ist, bildet sich durch eine peritektoider Reaktion zwischen der η -Phase und B-U bei 72 a/o U und 590 °C ⁵⁾. Im amerikanischen Diagramm liegt das ξ -Feld zwischen 25 und 74 a/o U, im russischen Diagramm reicht es bei ca. 130 °C von 6 - 80 w/o U, bei Zimmertemperatur von 25 - 80 w/o U ⁶⁾²¹⁾ (siehe Fig. 2 und 3). Bochvar ⁶⁾ teilt mit, daß sich die ξ -Phase in Legierungen mit weniger als 25 % U auch durch langsames Abkühlen bei Zimmertemperatur fixieren läßt. Die Kristalldaten für Legierungen mit bestimmten Plutoniumkonzentrationen in der η - und ξ -Phase sind in der folgenden Datenzusammenstellung enthalten. Aus Fig. 6 ist die Gitterkonstante der ξ -Phase in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ersichtlich ⁵⁾.

Die Randlöslichkeiten des Urans in Plutonium sind, wenn man von ξ -Pu absieht, in dem amerikanischen und dem russischen Diagramm verschieden eingezeichnet. Das Feld des α -Pu erstreckt sich nach Fig. 4 ⁵⁾ maximal bis 0,1 a/o U bei 125 °C, während es nach Fig. 2 ⁶⁾ bei rund 130 °C bis zu 4 w/o U reicht und bei Zimmertemperatur unterhalb von 2 w/o U endet. Bei 125 °C soll nach ⁵⁾ der peritektoiden Übergang β -Pu + $\xi \rightleftharpoons \alpha$ -Pu stattfinden. Nelson und Taylor ²²⁾, die Legierungen mit 3; 7 und 15 % U untersuchten, vermuteten, daß dieser Übergang schon bei 115 bis 118 °C geschieht. In β -Pu sind nach amerikanischen Angaben ⁵⁾ maximal 2 a/o U bei 278 °C löslich, im russischen Diagramm ⁶⁾ hingegen erstreckt sich das β -Pu-Gebiet bei 300 °C bis zu 17 w/o U. Wenn Legierungen mit 3 bis 17 % U auf Zimmertemperatur abgekühlt werden, bleibt die Struktur des β -Plutoniums erhalten ⁺⁾⁶⁾. In γ -Pu sind nach Fig. 4 ⁵⁾ maximal 0,8 a/o U bei 280 °C löslich, nach Fig. 2 ⁶⁾ wird die maximale Löslichkeit von etwa 1 w/o U in γ -Pu bei rund 330 °C erreicht. Das Gebiet des δ -Pu scheint im amerikanischen Diagramm ebenfalls schmaler zu sein als im russischen. Bemerkenswert ist noch, daß δ' -Pu etwa 1 - 1,5 a/o U löst, wie von Elliott und Larson ¹²⁾ in Los Alamos festgestellt wurde (siehe Fig. 5). Waldron ¹⁹⁾ vermutete, daß ξ -Pu eutektoid in δ' -Pu + η und δ' -Pu eutektoid in δ -Pu + η zerfallen. Dies wird durch die amerikanischen Messungen ⁵⁾ bestätigt.

Am U-reichen Ende des Systems Pu-U findet man außer dem γ -Mischkristallfeld auch größere Bereiche, in denen auf der Basis von α - und β -Uran mit Plutonium Mischkristalle gebildet werden. Bei 705 °C, der Temperatur, die für den peritektoiden Übergang γ -U + β -U $\rightleftharpoons \eta$ angegeben wird, erstreckt sich das β -Mischkristallfeld im amerikanischen Diagramm (Fig. 3) ⁵⁾ bis zu 20 a/o Pu. Im russischen Diagramm (Fig. 2) ist der Homogenitätsbereich der β -U-Phase breiter; er reicht bei 700 °C bis zu 35 a/o Pu ⁶⁾. β -U wandelt sich bereits bei 560 ⁵⁾ bzw. 535 °C ⁶⁾ eutektoid in α -U + ξ um. Bei dieser Temperatur sollen sich 15 a/o Pu ⁵⁾ bzw. 18 w/o Pu ⁶⁾ in α -U lösen. Bei 100 °C sollen nach Fig. 3 ⁵⁾ noch 11 a/o und nach Fig. 2 ⁶⁾ noch 17 w/o Pu in α -U löslich sein. Die Gebiete α -U + ξ , β -U + ξ und β -U + η sind im russischen Diagramm wesentlich schmaler als im amerikanischen. Die β -U-Mischkristalle lassen sich durch Abschrecken bei Zimmertemperatur fixie-

⁺⁾⁶⁾ Zahlen nach russischem Original in Atomnaja Energija, 5 (1958)
S. 309 korrigiert.

ren 5)6) (Pu-Konzentration mindestens 10 a/o, Abschrecken mit Wasser 5). Schreckt man eine Legierung mit 85 a/o U vom β -Feld ab, so bleibt β -U bei Zimmertemperatur erhalten; geht man bei der gleichen Zusammensetzung vom γ -Feld aus, so wandelt sich die Legierung in α -U um 5).

Die Löslichkeitsgrenze von Plutonium in α -Uran wurde von Berndt 14), Argonne National Laboratory, durch Messungen der Gitterkonstanten der α -U-Mischkristalle in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und durch metallographische Untersuchungen nochmals bestimmt. Für die röntgenographischen Messungen wurden statt eines Pulvers polykristalline Nadeln benutzt, um die Oberflächenoxydation und die Kontaminationsgefahr zu verringern. Mit steigendem Pu-Gehalt nehmen die Gitterkonstanten der α -U-Mischkristalle in Richtung der a- und c-Achse zu, in Richtung der b-Achse nimmt die Gitterkonstante ab (siehe Fig. 7) 14). Der Plutoniumzusatz ändert das Gitter in gleicher Weise wie eine Temperaturerhöhung 23). Hierüber wird bei den Eigenschaften der Pu-U-Legierungen näher berichtet. Die röntgenographischen und metallographischen Messungen 14) ergaben, daß sich bei 400 °C nicht weniger als 15 w/o Pu in α -U lösen. Dieser Wert stimmt zwar mit den veröffentlichten Phasendiagrammen Fig. 1 und 3 nicht ganz überein, steht aber nach Auffassung von Berndt 14) in Anbetracht des unterschiedlichen Reinheitsgrades der untersuchten Legierungsproben nicht im Widerspruch dazu. Paruz 24), Fontenay-aux-Roses, stellte bei der metallographischen Untersuchung von U-reichen Legierungen fest, daß die Legierungen mit 5 und 10 w/o Pu einphasig sind, während in der Legierung mit 15 w/o Pu die δ -Phase erscheint. Hiernach liegt die Löslichkeitsgrenze von Pu in α -U bei Zimmertemperatur zwischen 10 und 15 w/o Pu 24)82), also in Übereinstimmung mit den angelsächsischen Diagrammen Fig. 1 20) und Fig. 3 5), während das Diagramm von Bochvar, Fig. 2 6), die höhere Löslichkeit von etwa 17 w/o Pu angibt.

Die Werte der Gitterkonstanten für α -U-Mischkristalle mit 5; 10 und 15 w/o Pu und die für β -U-Mischkristalle mit 15 a/o Pu wurden in die nachfolgende Datenzusammenstellung aufgenommen 5)14)23)24)82).

Paruz hat aus den Gitterparametern der U-Pu-Legierungen mit 5; 10 und 15 w/o Pu das mittlere Atomvolumen berechnet. Danach verhält sich das in α -U aufgelöste Pu so, als ob seine Atome das Atomvolumen hätten, das sie in der β -Phase besäßen 82).

Eigenschaften

Die Gießigenschaften des Urans werden durch Plutonium in Konzentrationen bis zu 10 w/o nur wenig beeinflusst⁴⁾. Die Legierungen lassen sich gut schmelzen, zumal durch den Plutoniumzusatz der Schmelzpunkt erniedrigt wird. Die Schmelze füllt die Gußformen gut aus⁴⁾. Bei den Legierungen im α -U-Bereich sind keine anderen technologischen Schwierigkeiten zu erwarten als bei nichtlegiertem U, außer daß man wegen der Gegenwart von Pu in Gloveboxen arbeiten muß⁸²⁾. Legierungen mit mehr als 15 % Pu reißen jedoch schon in der Gußform leicht. Die Sprödigkeit wurde - wenigstens teilweise - der ζ -Phase zugeschrieben⁴⁾⁷⁾¹⁰⁾. Im Lichtbogen geschmolzene Legierungen mit 5 bis 50 w/o Pu können heiß gepreßt werden; sie neigen auch weniger dazu, Risse zu bilden oder zu Pulver zu zerfallen, wenn sie unter Heliumatmosphäre stehen⁷⁾¹⁰⁾.

Uran-Plutonium-Legierungen sind unter Spannung brüchig und können praktisch nicht gewalzt werden⁴⁾. Versuche, das Material bei 800 °C zu walzen, blieben ergebnislos⁷⁾¹⁰⁾. Im Temperaturbereich der α -Phase lassen sich die Legierungen mit heißen Stempeln strangpressen⁴⁾. Kittel und Kelman⁹⁾ haben bei Legierungen mit 9,5; 14,1 und 18,7 w/o Pu in einer Kupferform Gußstücke von 0,95 cm Durchmesser hergestellt, die sie bei Temperaturen zwischen 450 und 525 °C durch Strangpressen auf 0,47 cm Durchmesser brachten (siehe auch⁵⁾). Die Proben waren mit einer Kupferhülle versehen. Zum Strangpressen wurden Drücke zwischen 56 und 84 kp/mm² angewandt⁵⁾⁹⁾ (siehe dazu auch⁴⁾⁷⁾¹⁰⁾). Die in den Gußstücken entstandenen Risse werden beim Strangpressen durch den Druck verschweißt⁴⁾.

Wie viele Materialien, die nicht gewalzt, aber unter Druck gepreßt werden können, sind auch die Plutonium-Uran-Legierungen gut maschinell bearbeitbar⁴⁾²⁵⁾. Diese Eigenschaft wird mit steigender Pu-Konzentration bis 20 w/o immer deutlicher. Bei höherem Pu-Gehalt fallen jedoch viele Gußstücke auseinander, weil sie rissig sind⁴⁾.

Die Wärmeleitfähigkeit bei Zimmertemperatur ist für eine Uran-Legierung mit 10 w/o Pu niedriger als für unlegiertes Uran⁴⁾⁷⁾¹⁰⁾²⁵⁾. Kelman und Wilkinson²⁶⁾ nennen für die Wärmeleitfähigkeit einer gegossenen Legie-

ung mit 10 w/o Pu-Gehalt bei 46 °C einen Wert von 0,051 cal/cm s °C im Gegensatz zu 0,069 cal/cm s °C bei gegossenem Uran. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist wie beim Uran positiv ⁴⁾.

Die thermische Ausdehnung wurde bei Pu-U-Legierungen mit Pu-Konzentrationen bis zu 20 % untersucht. Konobeevsky u.a. ²³⁾ haben die Gitterkonstanten von α -U und die eines α -U-Mischkristalles mit 15 a/o Pu in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen (siehe Fig. 8). Die Gitterkonstanten in Richtung der a- und c-Achse nehmen mit steigender Temperatur zu, während die Gitterkonstante der b-Achse abnimmt. Dies ist der gleiche Effekt, der auch durch Erhöhung der Plutoniumkonzentration bewirkt wird ²³⁾. Aus den Kurven der Fig. 8 wurde für die Gitterkonstanten eines α -U-Mischkristalls mit 15 a/o Pu im Temperaturbereich zwischen 0 und 500 °C folgende Temperaturabhängigkeit errechnet:

$$\begin{aligned} a &= 2,861 \quad (1 + 26,2 \times 10^{-6} T + 1,4 \times 10^{-8} T^2) \\ b &= 5,859 \quad (1 + 1,9 \times 10^{-6} T - 3,0 \times 10^{-8} T^2) \\ c &= 4,956 \quad (1 + 25,2 \times 10^{-6} T + 1,6 \times 10^{-8} T^2). \end{aligned}$$

Hierbei sind a, b, c, in Å, T in °C angegeben.

Gegossene Pu-U-Legierungen (bis etwa 15 w/o Pu und 300 °C) haben ähnliche Ausdehnungskoeffizienten wie gegossenes, nichtlegiertes Uran ⁴⁾⁷⁾¹⁰⁾¹¹⁾²⁶⁾. Kelman und Dunworth ⁷⁾ nennen für U mit 15 a/o Pu im gegossenen Zustand zwischen 25 und 300 °C als linearen Ausdehnungskoeffizienten 13×10^{-6} /Grad (Dichte der gegossenen Legierung $18,8 \text{ g/cm}^3$). In einer früheren Veröffentlichung haben Kelman und Wilkinson ²⁶⁾ angegeben, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient für gegossene Legierungen mit 15 % Pu zwischen Zimmertemperatur und 300 °C entsprechend den Versuchsbedingungen Werte zwischen $10,4$ und $14,2 \times 10^{-6}$ /Grad annehmen könnte. Von Harwell wird für Pu-U-Legierungen mit 6 a/o Pu ohne Temperaturangabe ein Ausdehnungskoeffizient von $15,8 \times 10^{-6}$ /Grad genannt ²⁷⁾. Paruz gibt für Pu-U-Legierungen mit 5 w/o Pu 13×10^{-6} /Grad für die α -U-Phase, 23×10^{-6} /Grad für die β -U-Phase und 24×10^{-6} /Grad für die γ -U-Phase als thermischen Ausdehnungskoeffizienten an ⁸²⁾.

Bei stranggepreßten Pu-U-Legierungen mit 10; 15 und 20 % Pu ²⁶⁾ (9,5; 14,1 und 18,7 w/o Pu nach ⁹⁾) nimmt der longitudinale Ausdehnungskoeffizient mit steigendem Pu-Gehalt zu, während der radiale abnimmt.

Die Dichte des Urans wird durch Zusatz von Plutonium etwas erniedrigt. In der α -Phase stranggepreßtes Uran hat eine Dichte von $18,9 \text{ g/cm}^3$, während U mit 20 w/o Pu eine Dichte von $18,8 \text{ g/cm}^3$ hat ⁴⁾ (siehe auch ²⁶⁾). Ellinger u.a. ⁵⁾ haben die Dichte gegossener Pu-U-Legierungen über den gesamten Konzentrationsbereich gemessen (siehe Fig. 9). Auf der plutoniumreichen Seite stellten sie bei etwa 10 a/o Pu sehr niedrige Dichtewerte fest. Dies wird damit begründet, daß bei Legierungen, die vom β -Pu-Feld abgeschreckt wurden, die weniger dichte β -Pu-Phase bei Zimmertemperatur erhalten bleibt ⁵⁾. Die Datenzusammenstellung Pu-U enthält beobachtete oder berechnete Dichtewerte für verschiedene Phasen.

Die Härte des Urans wird durch Zusatz von Plutonium erhöht ⁴⁾⁷⁾¹⁰⁾²⁶⁾. Coffinberry u.a. ⁴⁾ berichten, daß die Härte etwa von $R_A = 59$ auf 67 (DPHN = 210 bzw. 250) steigt, wenn die Pu-Konzentration von 5 auf 15 w/o Pu erhöht wird. Gegossene Proben mit 20 w/o Pu-Gehalt sind so hart, daß die Messung schwierig ist. Die stranggepreßte Legierung mit 20 w/o Pu, die etwa so spröde ist wie die gegossene, hatte eine Härte von R_A ca. 77 (DPHN 280) ⁴⁾. Kelman und Durworth ⁷⁾¹⁰⁾ gaben 1957 für Zusammensetzungen von 0 und 20 w/o Pu die R_A -Werte 59 und 69 an. Ein von Kelman und Wilkinson 1955 veröffentlichtes Diagramm ²⁶⁾ wird in den neueren Arbeiten nicht mehr diskutiert. Für gewalzte Pu-U-Legierungen mit 5 a/o Pu nennen Poole u.a. ²⁸⁾ eine Härte VHN = 261, mit 10 a/o Pu VHN = 300 und mit 15 a/o Pu VHN = 400. Aus einem noch nicht zugänglichen britischen Bericht wird für U mit 3 a/o Pu eine Härte VPN = 256, für U mit 4,5 a/o Pu VPN = 284 und für U mit 6 a/o Pu VPN = 264 zitiert ²⁷⁾. Paruz ⁸²⁾ nennt als Härtewerte je nach der Wärmebehandlung für U - 5 w/o Pu $HV_{10} = 238$ und 245, für U - 10 w/o Pu $HV_{10} = 232$ sowie in einer zusammenfassenden Tabelle für U - 15 w/o Pu $HV_{10} = 235$ und 245, für U - 17,5 w/o Pu $HV_{10} = 270$ und 320 und für U - 20 w/o Pu $HV_{10} = 305$ und 320. Weitere Härtewerte für Plutonium-Uran-Legierungen über den gesamten Konzentrationsbereich enthält die Datenzusammenstellung zu Pu-U.

Die Dehnungseigenschaften einer Legierung von U mit 10 w/o Pu zwischen Zimmertemperatur und 700 °C, die im Argonne National Laboratory ⁵³⁾ untersucht wurden, zeigt Tabelle 1. Die Zugfestigkeit nimmt mit der Temperatur ab und zwar von 26,4 kg/mm² bei Zimmertemperatur bis zu 5,8 kg/mm² bei 700 °C. Infolge Materialsprödigkeit fielen bei allen Temperaturen Proben aus. Die Meßfehler werden mit steigender Temperatur größer. Der Phasenübergang α - β bei etwa 590 °C ist mit sprunghaften Änderungen der Dehnungseigenschaften verbunden.

Tab. 1: Dehnungseigenschaften von U mit 10 w/o Pu

Zugfestigkeit [kg/mm ²]	Streckgrenze mit 0,2 % blei- bender Dehnung	Elastizitäts- modul [10 ³ kg/mm ²]	Tempe- ratur [°C]	Bemerkungen
26,4	-	13,4	23,5	} Gebrochen, bevor die Streckgrenze festgestellt werden konnte
23,0	-	-	305,5	
16,3	14,8	5,7	454,0	
13,3	11,9	8,1	502,0	
9,4	9,3	10,1	550,0	
10,4	-	11,0	589,0	α - β Transfor- mation
6,7	-	5,2	651,0	Gebrochen, bevor die Streckgrenze festgestellt werden konnte
5,8	5,7	0,67	700,3	

Pu-U-Legierungen mit 15 - 30 w/o Pu oxydieren leicht ⁴⁾⁷⁾¹⁰⁾. Selbst unter Heliumatmosphäre neigen Legierungen mit über 15 w/o Pu dazu, zu Pulver zu zerfallen ⁴⁾⁷⁾¹⁰⁾. Legierungen mit 20 bis 30 w/o Pu sind an der Luft pyrophor ⁷⁾¹⁰⁾. Bei Proben mit weniger als 20 w/o Pu kann man durch Wärmebehandlung eine stabile eutektoide Mikrostruktur erreichen. Wegen der Entzündungsgefahr ist bei höherem Plutoniumgehalt die Wärmebehandlung nicht mehr möglich ⁴⁾. Massive Stücke mit 25 w/o Pu-Gehalt entzün-

den sich nicht sofort, sondern nach etwa 40 Stunden an Luft; diese Zeitspanne hängt von den Bedingungen der Umgebung ab ⁴⁾. Auch bei Metallspänen einer 30 %igen Pu-Legierung in Mengen von einigen Gramm trat keine spontane Entzündung ein, wenn sie aus einer Heliumatmosphäre an Luft gebracht wurden. Versuche mit größeren Mengen wurden nicht durchgeführt ²⁶⁾.

Die Gründe für das verschiedenartige pyrophore Verhalten der Legierungen konnten noch nicht eindeutig geklärt werden ⁴⁾⁷⁾. Man vermutet, daß die Legierungen, die die ζ -Phase enthalten, brüchig werden und daß sich entlang der Mikrorisse ein in oxydierender Atmosphäre pyrophores Hydrid bildet ⁴⁾. Statt des Hydrids könnte auch ein niedriges Oxyd gebildet werden, das dazu neigt, unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in ein höheres Oxyd überzugehen ⁴⁾.

Pu-U-Legierungen bis 10 w/o Pu zerfallen nicht zu Pulver, ihre Korrosionsbeständigkeit an Luft ist ähnlich der von nichtlegiertem Uran ⁸²⁾. Eine Pu-U-Legierung mit 5 a/o Pu oxydiert bei 445 °C in trockener Luft etwa so wie reines Uran ²⁸⁾. Mechanisch polierte Proben mit 5 und 10 a/o Pu-Gehalt wurden bei 500, 600, 700 und 800 °C in bezug auf ihre Oxydation in trockenem Kohlendioxyd untersucht ²⁸⁾. Die Oxydationsrate beider Legierungen ist niedriger als die des reinen Metalls. Dies hängt vielleicht mit den vom Urandioxyd abweichenden elastischen Eigenschaften und der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung der Mischoxyde zusammen ²⁸⁾.

Die Verträglichkeit der Pu-U-Legierungen mit Natrium bzw. NaK wurde in zahlreichen Versuchen mit und ohne Bestrahlung geprüft ⁴⁾²⁶⁾²⁹⁾³⁰⁾³¹⁾. Gegossene und stranggepreßte Proben mit 0 - 20 % Pu-Gehalt zeigten auch während längerer Zeit bei Temperaturen von 500 bis 600 °C in reinem Na und NaK keine wahrnehmbaren Veränderungen ⁴⁾. Manchmal splitterten von den Proben kleine Teilchen ab ²⁹⁾³⁰⁾³¹⁾. Dies soll besonders dann vorkommen, wenn das Flüssigmetall merkliche Mengen Sauerstoff enthält ⁴⁾⁷⁾. Gegossene Legierungen mit 5; 10 und 15 % Pu hatten sich auch nach 6 Tagen in NaK bei 500 °C und anschließendem 300maligem Temperaturwechsel zwischen 50 und 500 °C nicht verändert ²⁶⁾. Doch sollen gegossene und stranggepreßte binäre Pu-U-Legierungen auch schon bei 200maligem Temperaturwechsel bis 500 °C rissig geworden sein ⁴⁾⁷⁾.

Die Strahlenbeständigkeit von gegossenen Pu-U-Legierungen wurde in den Jahren 1952 und 1953 im CP3¹-Reaktor des Argonne National Laboratory ³⁾³²⁾ in zahlreichen Experimenten geprüft. Durch Kokillenguß hergestellte und mit einer Nickelhülle versehene Nadeln aus einer Legierung von U 235 mit 15 w/o Pu änderten ihre Abmessungen nicht, wenn sie bis zu einem Gesamt-
abbrand von $1/3$ a/o bestrahlt wurden ³²⁾. Es ließ sich nicht feststellen, ob die Stabilität den Legierungen selbst oder der Nickelhülle zuzuschreiben war. Bei gegossenen Proben mit 10 w/o Pu fiel die Prüfung etwas ungünstiger aus. Diese Legierung verhielt sich vermutlich ähnlich wie grobkörniges Uran, das in eine feste Hülle eingeschlossen ist. Eine verhältnismäßig dünne Nickelschicht verhinderte bereits eine Oberflächenaufrau-
hung unter Bestrahlung.

Später wurden gegossene und stranggepreßte Pu-U-Legierungen in Zr-Kapseln unter NaK im MTR bestrahlt ³⁾⁹⁾ (siehe dazu auch ⁴⁾). Kittel und Kelman ⁹⁾ verglichen die Eigenschaften von gegossenen Proben mit 3,7; 6,6 und 13,0 w/o Pu und stranggepreßten mit 9,5; 14,1 und 18,7 w/o Pu. Nach Bestrahlungen bis zu 0,84 a/o Abbrand (7100 MWd/t) bei zentralen Temperaturen bis zu 490 °C zeigten die gegossenen Proben eine raue Oberfläche, vermutlich weil sie vor der Bestrahlung grobkörnig waren. Unlegiertes Uran verhielt sich ebenso. Die stranggepreßten Proben behielten auch bei der Bestrahlung eine glatte Oberfläche, wurden aber länger. Bei 0,4 a/o Abbrand verlängerte sich eine Probe mit 14,1 w/o Pu um 96 %, während eine Probe mit 18,7 w/o Pu nur um 8,4 % länger wurde. Stranggepreßte und vor der Bestrahlung wärmebehandelte Proben dehnten sich nicht mehr anisotrop aus; sie zeigten aber eine raue Oberfläche, weil sich durch die Wärmebehandlung ein grobes Korn ergab.

Gegossene Pu-U-Legierungen mit 5; 10 und 15 % Pu-Gehalt wurden in NaK bis zu einem Abbrand von 1,9 % des vorhandenen Materials bestrahlt ²⁶⁾. Alle Proben zeigten ein vergrößertes Korn und Deformationen. Eine Beziehung zwischen Bestrahlungsverhalten und Plutoniumgehalt stellte sich bei diesen Versuchen nicht heraus.

In Harwell wurden Proben von Pu-U-Legierungen mit 7,5 a/o Pu bei 500 °C und 700 °C bestrahlt ¹³⁾³³⁾. Bei 500 °C (α -Phase) nahm das Volumen der Proben gleichmäßig zu. Bei 700 °C (β -Phase) traten Risse auf. Legierungsproben mit 10 a/o Pu, die längere Zeit bei Temperaturen von 325 und 355 °C im Reaktor bestrahlt wurden, waren stark deformiert und rissig ³³⁾.

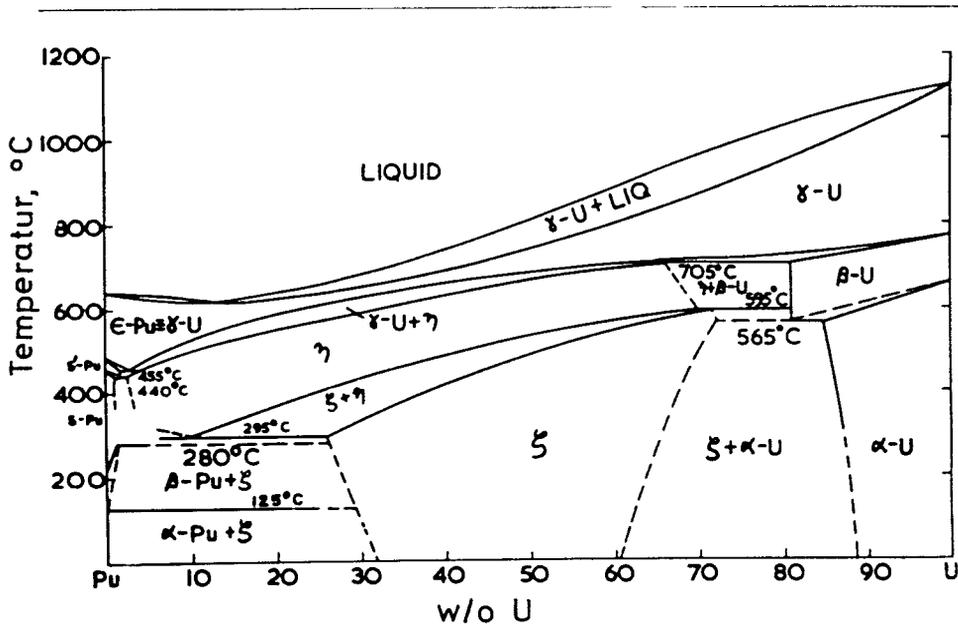


Fig.1: Phasendiagramm Pu-U₂)
nach M.B. Waldron²⁰⁾

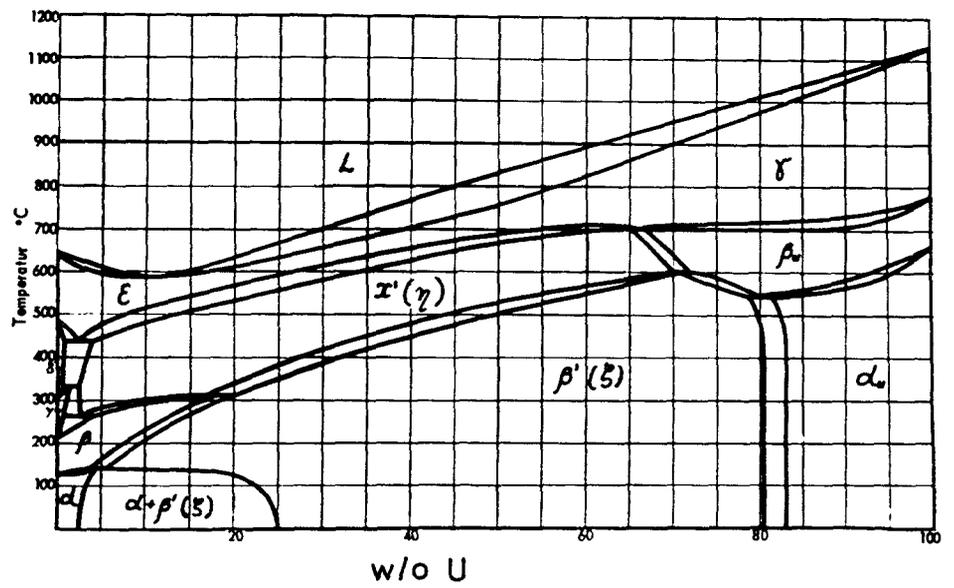


Fig.2: Phasendiagramm Pu-U nach A.A. Bochvar u.a. 6)

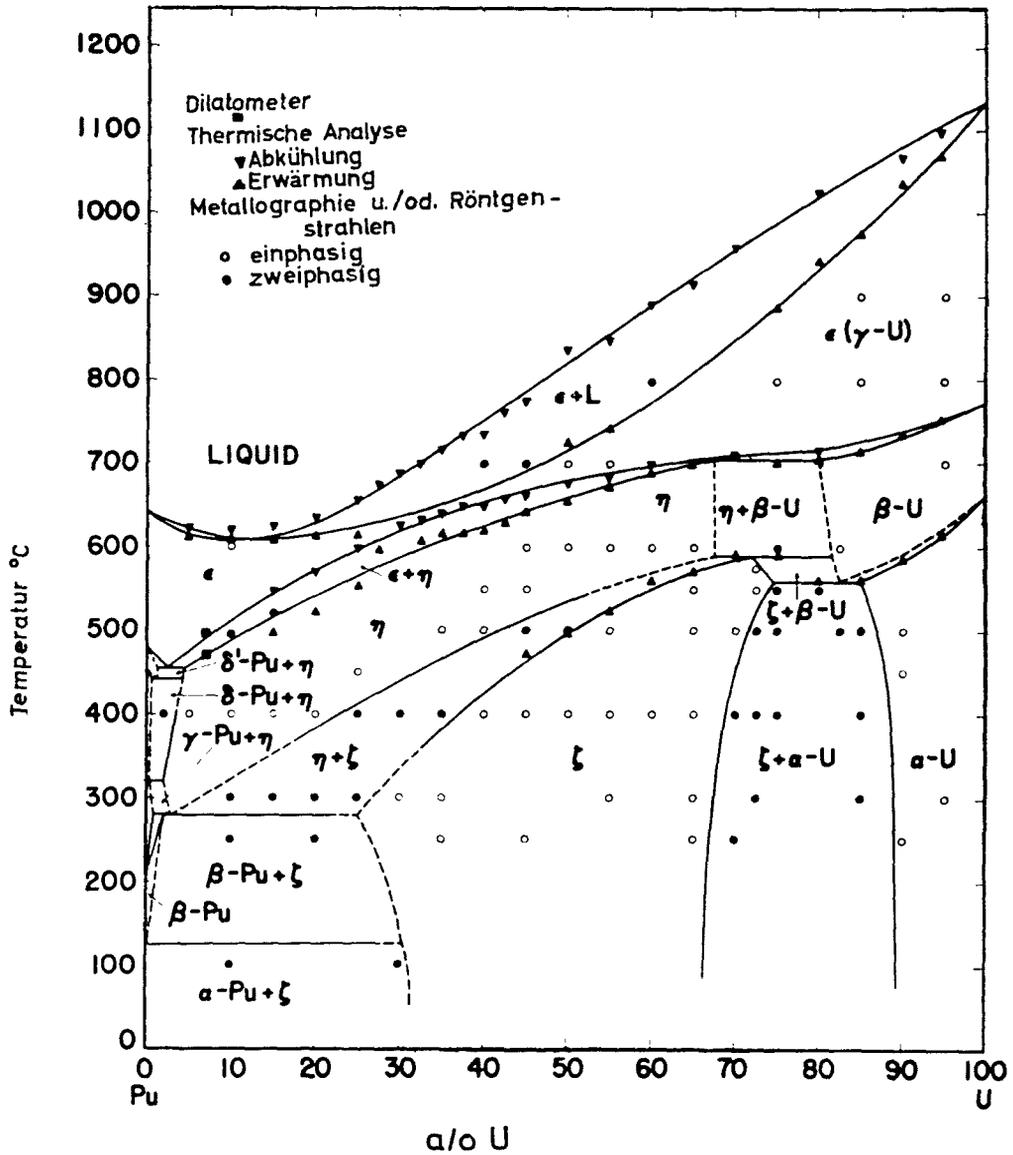


Fig. 3: Phasendiagramm Pu-U nach F.H. Ellinger u.a. 5)

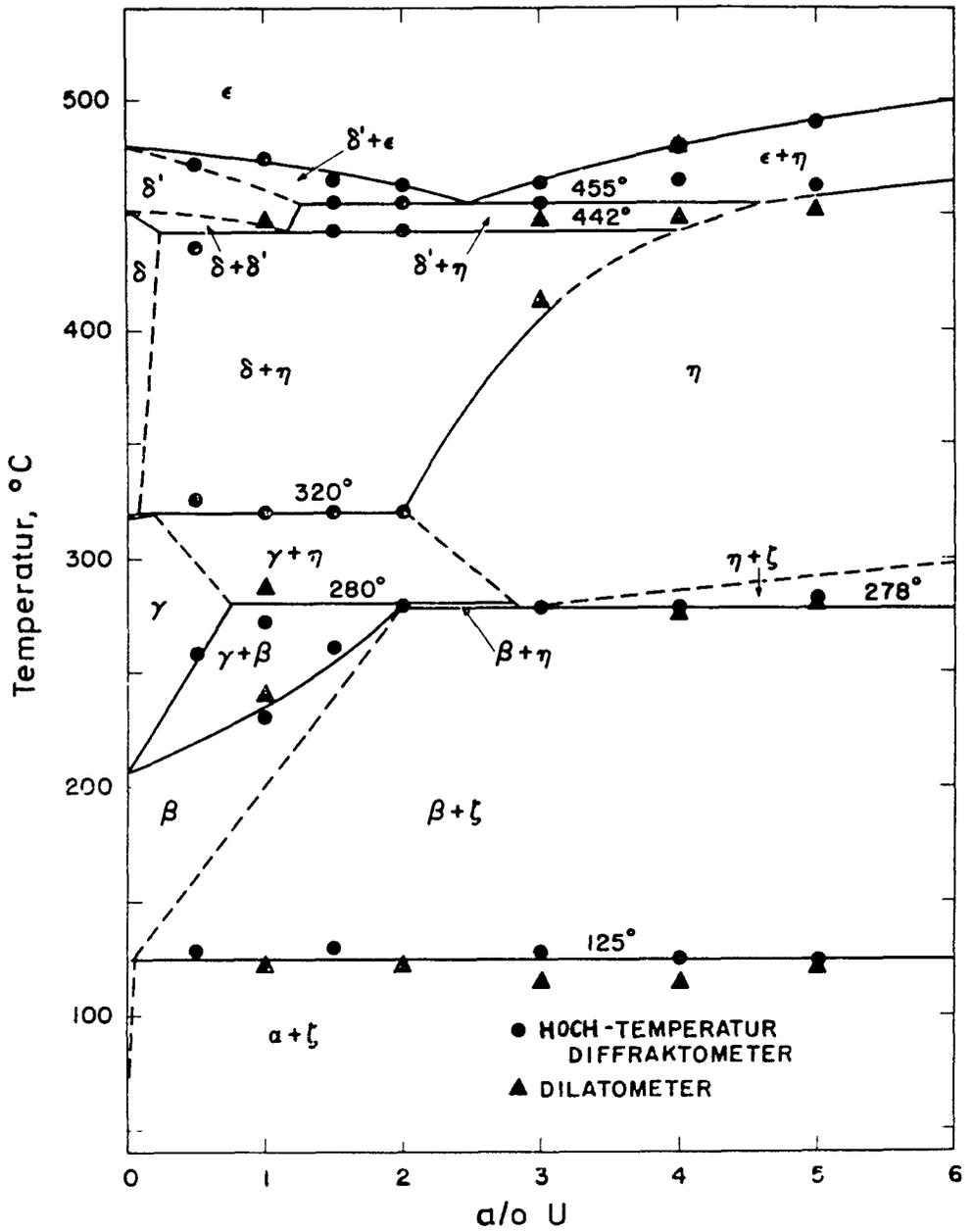


Fig.4: Pu-reiches Ende des Pu-U Phasendiagramms nach F.H. Ellinger u.a. 5)

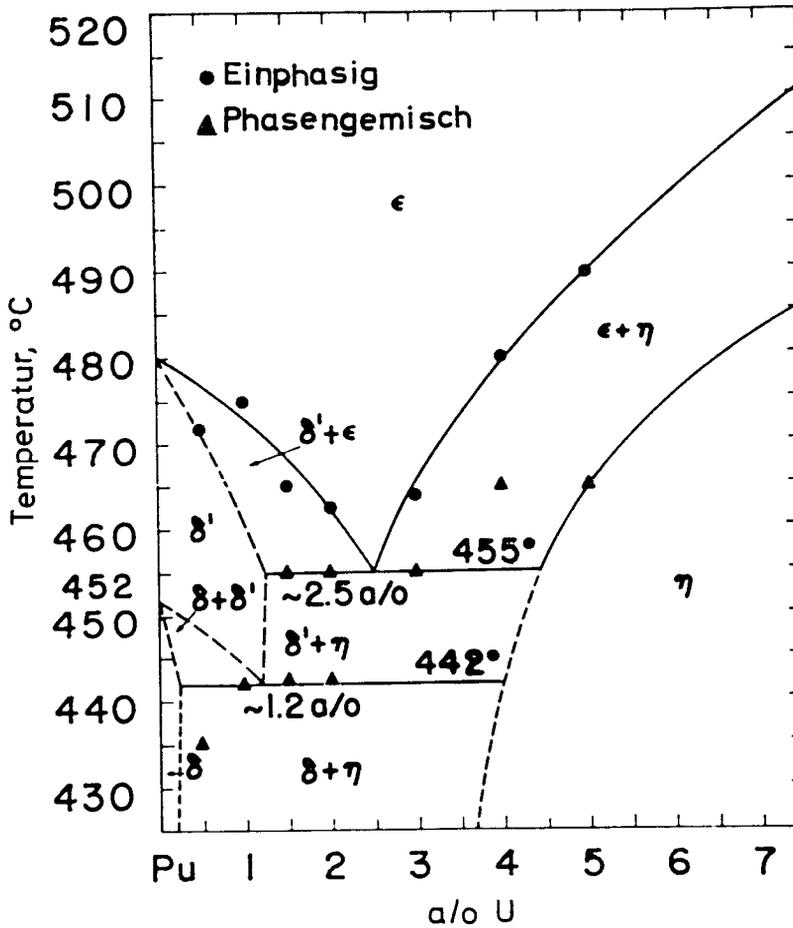


Fig.5: δ' -Bereich aus dem Phasendiagramm Pu-U nach R.O. Elliott, A.C. Larson 12)

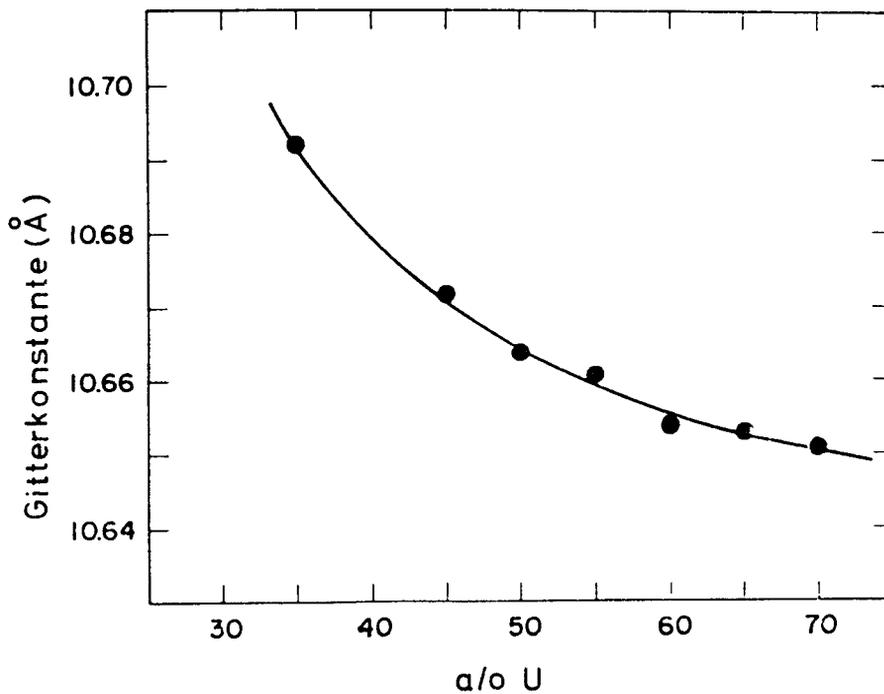


Fig.6: Gitterkonstante der δ' -Phase in Abhängigkeit von der Zusammensetzung nach F.H. Ellinger u.a. 5)

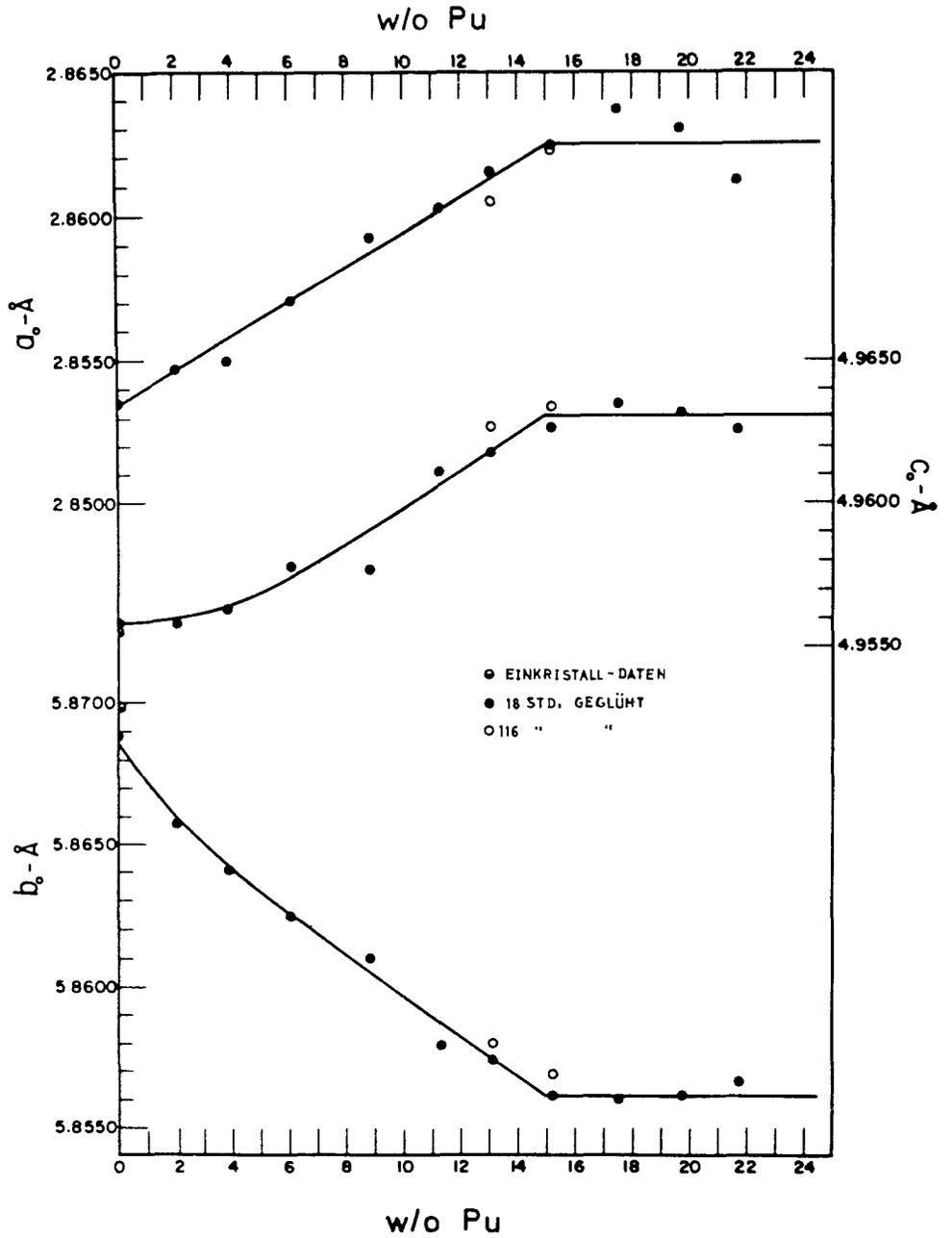


Fig.7: Gitterkonstanten von α -U-Pu Legierungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung nach A.F. Berndt 14)

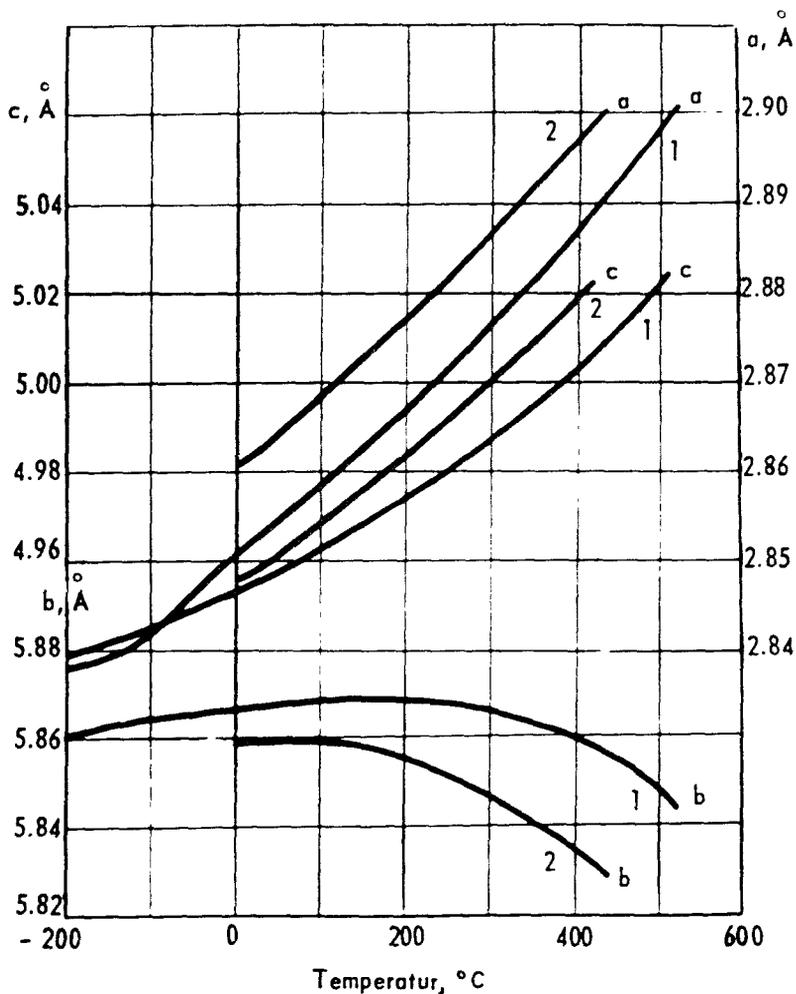


Fig.8: Gitterkonstanten von α -U und α -U-15 a/o Pu in Abhängigkeit von der Temperatur nach S.T. Konobeevsky u.a. 23)
 1 α -U
 2 α -U-15 a/o Pu

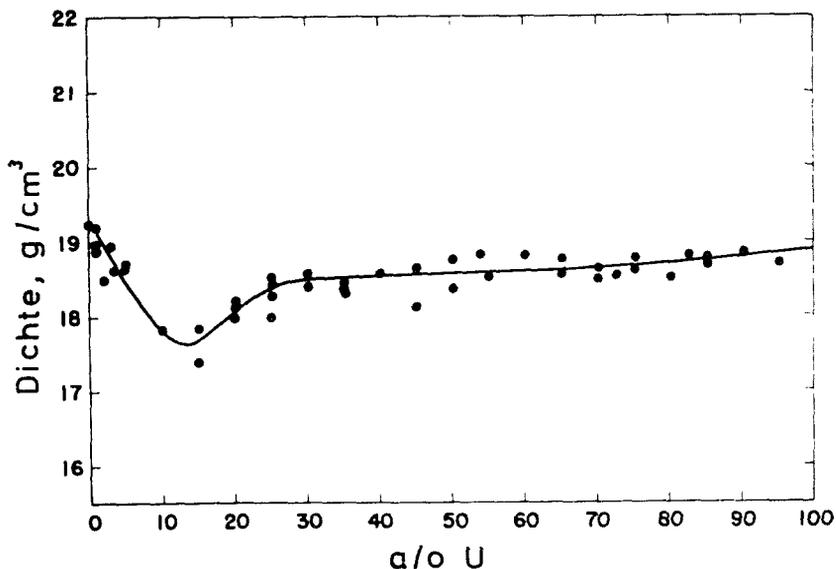


Fig.9: Dichte von Pu-U Gußlegierungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung nach F.H. Ellinger u.a. 5)

Datenzusammenstellung Pu-U

Phase	Zusammensetzung der Legierung	Kristallgitter	Gitterkonstanten \AA	Zahl der Atome je Elementarzelle	Dichte g/cm^3		Mikrohärte DPH-Number
					gemessen	rontgenographisch	
α -Pu	Pu mit 0 - 5 a/o U						zwischen 200 und 240 (Last 25 g, Prüfspitze 136 ⁰ , 5) Vickers)
β -Pu	Pu mit 10 - 25 a/o U						zwischen 140 und 165 (Last 25 g, Prüfspitze 136 ⁰ , 5) Vickers)
η -Phase (χ^*)	Pu ₃ U	wahrscheinlich: einfach tetragonal	a=10,57 ⁺ 0,05 c=10,76 ⁻ 0,05 34)	52		17,15 34)	
	Pu mit 25 a/o U (abgeschreckt von 500 °C)	tetragonal	a=10,57 c=10,76 5)	52	17,3 5)		
ζ -Phase (β^*)	PuU	kubisch oder tetra- gonal mit c/a=1 bei Zimmertempe- ratur	a=10,664 ⁺ 0,005 34)	58		18,95 34)	
	Pu mit 20 % U	tetragonal	a=10,73 ⁺ 0,01 c=10,44 ⁻ 0,01 6)	56		18,5 6)	
	U mit 30 % Pu U mit 50 % Pu U mit 65 % Pu		a=10,60 ⁺ 0,02 a=10,61 ⁺ 0,01 20) a=10,65 ⁺ 0,01 5)				
	Pu mit 35 a/o U	kubisch oder tetra- gonal mit c/a=1 bei Zimmertempe- ratur	a=10,692 5) a=10,651 5)	58	18,5 -18,8 5)		
	Pu mit 70 a/o U						zwischen 275 und 450
	Pu mit 40-75 a/o U (gegossen)						zwischen 200 und 300 5)
	Pu mit 30-85 a/o U 5) (wärmebehandelt)						200 kg/mm ² 25)1)
	Pu mit 25 % U Pu mit 65 % U						
β -U	U mit 15 a/o Pu (auf Zimmertemperatur abgeschreckt)	tetragonal	a=10,61 c=5,605 5)			18,78 5)	
	U mit 10-25 a/o Pu						zwischen 195 und 300 (Belastung siehe unter α -Pu) 5)
α -U	U mit 5 w/o Pu U mit 10 w/o Pu U mit 15 w/o Pu (abgeschreckt von 800 °C)	orthorhombisch orthorhombisch orthorhombisch	a ₀ =2,859, b ₀ =5,869, c ₀ =4,961 a ₀ ^o =2,860, b ₀ ^o =5,867, c ₀ ^o =4,964 24)82) a ₀ ^o =2,864, b ₀ ^o =5,863, c ₀ ^o =4,967		18,95 18,95 82) 18,93	19,00 18,99 82) 18,97	
	U mit 15 w/o Pu (von 400 °C auf Zimmer- temperatur abgekühlt)		a ₀ ^o =2,8625, b ₀ ^o =5,8562, c ₀ ^o =4,9631 14) (bei 25 ⁻ 2 °C) ^o	4 14)			
	U mit 15 a/o Pu		a ₀ ^o =2,863, b ₀ ^o =5,859, c ₀ ^o =4,959 (berechnet aus 23) für 25 °C)(siehe auch 14)				zwischen 160 und 210 (Belastung siehe unter α -Pu) 5)
	U mit 0 bis 18 a/o Pu						

Pu-U-Co, Pu-U-Fe, Pu-U-Mn, Pu-U-Ni

Allgemeines

Die binären Pu-U-Legierungen sind außerhalb des Löslichkeitsbereichs des Plutoniums in α -Uran sehr spröde und daher schwierig zu verarbeiten; auch ihre Korrosionsbeständigkeit ist gering. Die Sprödigkeit wird der ζ -Phase zugeschrieben. Aus diesem Grunde ist man bestrebt, durch Zulegieren einer weiteren Komponente den Anteil der ζ -Phase herabzusetzen oder ganz zu unterdrücken und die Legierung korrosionsbeständiger zu machen. Schonfeld und Coffinberry ³⁵⁾ haben daher vorgeschlagen, zu dem binären System mit einem Pu-U-Verhältnis 10:90 bis 50:50 als dritte Komponente 7 - 40 a/o eines der Metalle Fe, Co, Ni oder Mn hinzuzulegieren.

Herstellung

Die Legierungskomponenten werden entweder als Metalle in abgewogenen Mengen im Induktionsofen unter Vakuum zusammenschmolzen und durch den Rührer-effekt des Induktionsfeldes gemischt, oder es werden die reinen Metalle bzw. ihre Halogenide einer Mischung von Plutonium- und Uranfluorid zugesetzt und die Legierungen durch Koreduktion der Fluoride hergestellt ³⁵⁾.

So werden z.B. für das Zusammenschmelzen folgende Mengen genannt: 51,2 g Pu + 153 g U, dazu 8 g Fe oder 8,42 g Co oder 8,38 g Ni oder 7,85 g Mn oder ein Gemisch von 4,0 g Fe + 2,1 g Co + 1,0 g Ni + 1,0 g Mn. Das Gemisch wird in einem Magnesiumoxyd-Tiegel unter Vakuum oder inerte Atmosphäre im Induktionsofen bei 1000 °C zusammenschmolzen ³⁵⁾. Für die Koreduktion von Plutonium und Uraniumfluorid werden folgende Mengen angegeben: 68 g PuF₄, 202 g UF₄, 8 g Fe, 96 g Ca und 65 g J.

Phasendiagramm

Die binären Phasendiagramme Pu-Fe und U-Fe ²¹⁾ sind einander qualitativ recht ähnlich und unterscheiden sich im wesentlichen dadurch, daß die Soliduskurve von U-Fe höher liegt als die von Pu-Fe. Die Eutektika haben annähernd den gleichen Fe-Gehalt. Dadurch ergibt sich ein verhältnis-

mäßig einfaches Phasendiagramm für das ternäre System U-Pu-Fe. Fig. 10 zeigt das Liquidusprofil ²¹⁾. Die Vorderseite entspricht dem binären System Pu-Fe (in w/o), die Rückseite dem System U-Fe und die linke Seite dem System Pu-U. Die eutektischen Rinnen führen von der U-Seite zur Pu-Seite herunter. Besondere Bedeutung kommt einer Phase vom Typ U_6Mn mit tetragonaler Kristallstruktur zu ³⁵⁾, die einem U + Pu-Anteil von 85,7 a/o entspricht, der Rest von 14,3 a/o ist Fe oder Co oder ein Gemisch dieser beiden Elemente mit einer kleinen Menge Ni und/oder Mn ³⁵⁾. Dies ist die günstigste Zusammensetzung. Liegt der Anteil an Fe, Co, Ni oder Mn zwischen 7 und 14,3 a/o, so bleibt etwas von der ξ -Phase zurück; doch es ist ein ausreichender Anteil von der Phase des Typs U_6Mn vorhanden, um gute metallurgische Eigenschaften zu gewährleisten. Weniger als 7 a/o der genannten Zusatzmetalle bringen keinen Nutzen. Auch bei Zusatz von mehr als 14,3 a/o Fe, Co, Ni oder Mn sollen sich metallurgisch nützliche Legierungen ergeben ³⁵⁾.

Das System U-Pu-Mn wird in Los Alamos untersucht ³⁶⁾. Ein Zusatz von weniger als 10 a/o Pu zu U-Mn-Legierungen scheint bereits die eutektische Mikrostruktur auszulöschen, die für die binäre U-Mn-Legierung charakteristisch ist. Zur Deutung der Mikrostrukturen der ternären Legierungen bleibt die Röntgenbeugungs-Untersuchung oder eine andere Identifizierungsmethode der 3 Phasen, die nach einer Wärmebehandlung bis 700 °C beständig sind, abzuwarten. Liquidus- und Solidustemperaturen sind noch nicht festgestellt worden. Aber der Prozentgehalt der flüssigen Phase bei 700 °C nimmt mit wachsendem Pu-Gehalt zu. Legierungen entlang der Liquidusrinne können bei 700 °C sehr wohl flüssig sein, wenn der Pu-Gehalt 15 a/o übersteigt ³⁶⁾.

Eigenschaften

Über die Eigenschaften der U-Pu-Fe- und U-Pu-Co-Legierungen liegen die Angaben aus der Patentschrift von Schonfeld und Coffinberry ³⁵⁾ vor. Danach haben Legierungen mit 7 bis 40 a/o Fe bzw. Co gute Korrosionsbeständigkeit, sind gut bearbeitbar und können gegossen werden, ohne daß sich Risse und Sprünge bilden. Legierungen mit einem Gehalt von weniger als 7 a/o an Fe, Co, Ni, Mn unterscheiden sich zu wenig von den U-Pu-Legie-

rungen, Legierungen mit über 40 a/o sind uninteressant wegen ihrer zu hohen kritischen Masse. Innerhalb des genannten Bereiches hat die Legierung wünschenswerte neutronische und mechanische Eigenschaften. Auch für schnelle Reaktoren soll die Legierung geeignet sein, da die Metalle Fe, Co, Ni und Mn schnelle und intermediäre Neutronen nicht nennenswert abbremsen und auch keinen erheblichen Einfangsquerschnitt für Neutronen oberhalb 0,03 eV aufweisen ³⁵⁾.

In Frankreich plant man, einen Brennstoff U - 25 w/o Pu - 1,5 w/o Fe in der Masurca-Anlage (Maquette surgénératrice Cadarache) zu verwenden, die zur Prüfung schneller Cores bis 5500 l bestimmt ist. Der Zusatz von 1,5 w/o Fe (~ 6 a/o Fe) soll die Verarbeitbarkeit verbessern und die Pyrophorizität herabsetzen ⁸⁰⁾.

In Los Alamos sind flüssige U-Pu-Mn-Legierungen auf ihre Verträglichkeit mit Tiegelmaterialeien untersucht worden ³⁷⁾. Es befanden sich Schmelzen von rd. 75 a/o U + 5 a/o Pu + 20 a/o Mn bei 900 °C 200 Stunden lang in den verschiedenen Tiegeln. Eine 1 mm dicke Scandium-Wandung wurde von der Schmelze vollständig durchdrungen. Bei Tantal wurde eine 75 bis 250 μ tiefe intergranulare Durchdringung festgestellt. Bei MgO zeigte sich nur eine schwache Reaktionsschicht, es war intergranular bis 75 μ angegriffen. Beim Material 98 w/o Al₂O₃ + 2 w/o Y₂O₃ war ebenfalls nur eine schwache Reaktionsschicht festzustellen und Korrosion bis 50 μ Tiefe. Bei BeO ist die Reaktion nur schwach, es wies Mikrorisse und eine intergranulare Durchdringung bis 25 μ auf. Bei Y war die Schmelze bis maximal 25 μ Tiefe eingedrungen ³⁷⁾; doch ist der Angriff der Schmelze stärker, wenn der Tiegel hin und her bewegt wird ³⁸⁾. Ein in der Schmelze liegender Wolframstab hatte Kanäle bis 50 μ Tiefe. CaO und Y₂O₃ wiesen nur eine ganz schwache Reaktionsschicht auf, CoS war nur benetzt, aber nicht angegriffen ³⁷⁾.

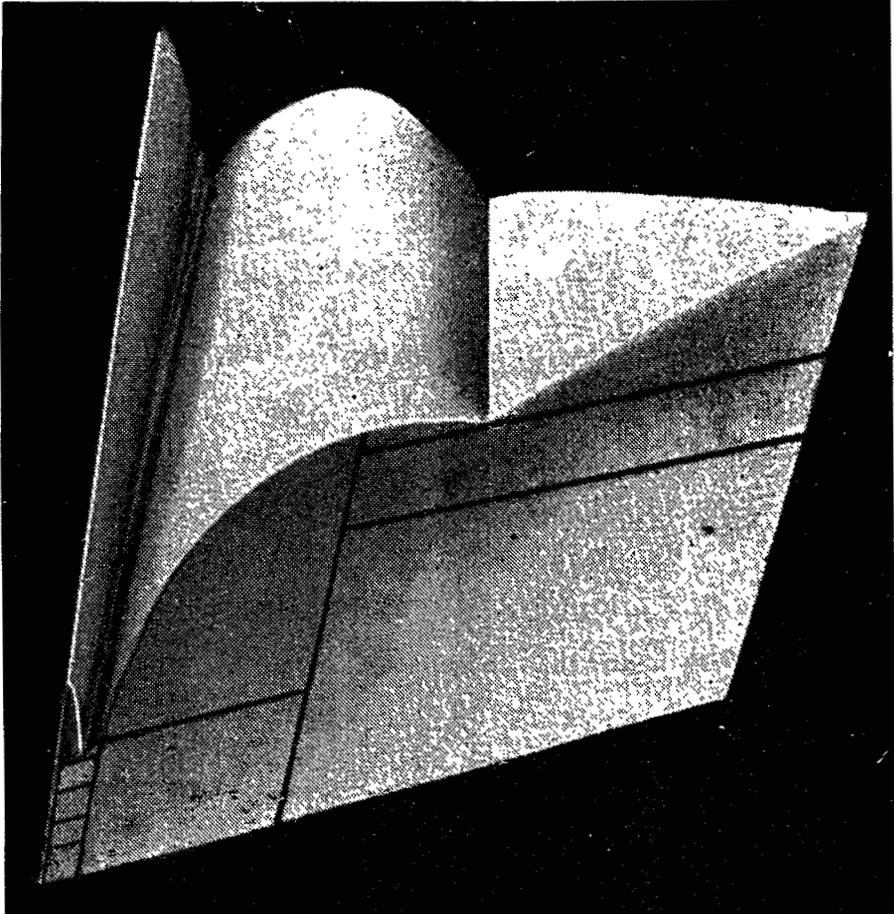


Fig.10: Liquidusprofil des Systems Pu-U-Fe
nach V.I. Kutajcev ²¹⁾

Pu-U-Fs

Allgemeines

Die Pu-U-Fs-Legierungen wurden im Argonne National Laboratory eingehend untersucht, weil das Core II des schnellen Reaktors EBR II mit einer Pu-U-Fs-Legierung als Brennstoff betrieben werden soll. Der EBR II arbeitet mit einem geschlossenen Brennstoffkreislauf. Die Zusammensetzung des Brennstoffs hängt von den für den bestrahlten Brennstoff gewählten Aufbereitungsmethoden ab. Die Chemical Engineering Division des Argonne National Laboratory hat einen schnellen und einfachen pyrometallurgischen Aufbereitungsprozeß entwickelt ³⁹⁾. Der kurzzeitig gekühlte Brennstoff wird in einem Zirkoniumdioxid-Tiegel zum Schmelzen gebracht und im geschmolzenen Zustand gehalten; dabei verdampfen die flüchtigen Spaltprodukte, und die Seltenen Erden werden durch Reaktion mit dem Tiegelmaterial oxydiert. Zr, Mo, Tc, Ru, Rh und Pd werden dabei nur unvollständig entfernt und bleiben in der Brennstoff-Legierung. Zr kann durch Reaktion mit Kohle vollständig entfernt werden, doch ist dies gar nicht erwünscht. Das in der Legierung zurückbleibende Spaltstoffgemisch heißt Fissium (Fs) oder Fizzium (Fz), je nachdem ob der Zr-Gehalt niedrig oder hoch ist. Der Spaltprodukt-Spiegel in der Legierung läßt sich durch Zusatz von reinem U und Pu zur Pu-U-Fs-Schmelze auf den gewünschten Wert einstellen.

Damit der EBR II mit der richtigen Leistung arbeitet, müßte der Pu-Gehalt zwischen 35 und 40 % liegen. Dafür ist jedoch das Phasendiagramm von U-Pu zu ungünstig. Der Pu-Gehalt für das Core II des EBR II wurde zunächst mit 20 w/o festgelegt und das Uran entsprechend mit U 235 angereichert, doch untersucht man auch Legierungen mit nur 10 und 15 w/o Pu. Um günstigere Legierungseigenschaften zu erhalten, ist ein Fs-Gehalt von mindestens 5 w/o erforderlich, 15 w/o würden bereits eine zu große Verdünnung mit nicht spaltbaren Elementen bedeuten. Daher wurde der Fs-Gehalt auf etwa 10 w/o festgesetzt ³⁹⁾.

Tabelle 2 gibt nach Foote ³⁹⁾ die Zusammensetzung eines aufbereiteten Fz-haltigen Brennstoffes an.

Tab. 2: Zusammensetzung einer U-Pu-Fz-Legierung ³⁹⁾

Element	Aufbereiteter Brennstoff (8 - 12 w/o Fz)
Zirkonium	0,5 - 1,0
Molybdän	1,7 - 2,9
Technetium	0,6 - 1,1
Ruthenium	3,5 - 4,3
Rhodium	0,4 - 0,5
Palladium	1,4 - 2,5
Plutonium	18,8 - 15,0
Uran 235	15,0 - 18,0
Uran 238	Rest

Da für die Versuche eine konstante Zusammensetzung erwünscht ist, wurden synthetische Legierungen hergestellt, deren Zusammensetzung der oben angegebenen möglichst nahe kommt. Tc steht jedoch nur als Spaltprodukt zur Verfügung. Es wurde daher unter der Annahme, daß es sich ähnlich wie Mo und Ru verhält, für die Versuche durch diese Elemente ersetzt. Tabelle 3 gibt die nominelle Zusammensetzung von synthetischem Fs und Fz wieder:

Tab. 3: Zusammensetzung von Fissium und Fizzium in w/o für einen Brennstoff, der außerdem 20 w/o ²³⁹Pu, 20 w/o ²³⁵U und 45 bis 55 w/o ²³⁸U enthält ⁴⁰⁾

Element	5 w/o		10 w/o		15 w/o	
	Fs	Fz	Fs	Fz	Fs	Fz
Zr	0.04	1.40	0.08	2.80	0.12	4.20
Mo	1.88	1.37	3.76	2.75	5.64	4.12
Ru	2.05	1.48	4.10	2.95	6.15	4.43
Rh	0.31	0.25	0.62	0.50	0.93	0.75
Pd	0.72	0.50	1.44	1.00	2.16	1.50

Herstellung

Synthetische Legierungen aus U - 20 w/o Pu - 5, 10, 15 w/o Fs bzw. Fz wurden durch Schmelzen im Lichtbogen hergestellt ⁴¹⁾. Smith und Kelman ⁴²⁾ haben synthetische U-Pu-Fs-Legierungen in ThO₂-Tiegeln unter Vakuum durch Induktionsheizung zusammengeschmolzen, 1 bis 1,5 Stunden auf 1475 bis 1500 °C und fallend in Stäbchen-Formen gegossen. Die Stäbchen hatten

3,5 mm Durchmesser und 25 mm Länge. Nach Coffinberry u.a. ⁴⁾ wurden synthetische Legierungen aus U - 20 w/o Pu - 5,4 und/oder 10,3 Fs aus einer Vorlegierung U - 16,4 w/o Fs hergestellt, der U und Pu in der nötigen Menge zugesetzt wurden. Die Schmelze wurde aus dem ThO₂-Tiegel bei 1450 bis 1475 °C in eine Graphitform für 4 Stäbchen gegossen. Die Stäbchen hatten 3 mm Durchmesser und waren 19 mm lang. Sie wurden bis 488 °C um 1,5 °C/min und weiter um 4 °C/min gekühlt ⁴⁾. Beim Injektionsguß ³⁹⁾ wird die Legierung zu langen dünnen Stäbchen vergossen (Länge: Durchmesser etwa 100). Die Legierung wird im Tiegel induktiv geschmolzen. Dann wird der Ofen evakuiert, der Tiegel angehoben, so daß die darüber befindliche Anordnung von 120 bis 160 Vycor-Röhrchen mit den unteren offenen Enden in die Schmelze eintaucht. Schließlich wird der Ofen unter Argon-Überdruck gesetzt und durch das Druckgas die Schmelze von unten in die Vycor-Röhrchen gedrückt.

Phasenuntersuchungen

Ein Phasendiagramm kann für das System U-Pu-Fs nicht aufgestellt werden. Im Argonne National Laboratory sind die dort besonders interessierenden Legierungen untersucht worden. Die Liquidus-Temperatur der Legierung U - 20 w/o Pu - 10 w/o Fs ist 1010 °C, die Solidus-Temperatur beträgt für die 5 w/o Fs-Legierung 860 °C, für die 10 w/o Fs-Legierung 820 °C und für die 15 w/o Fs-Legierung 805 °C ⁴⁰⁾.

Die Phasenuntersuchungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt ⁴³⁾. Die Legierungen waren zunächst mehrere Tage lang auf Temperaturen von 400 bis 775 °C gehalten worden, dann wurden sie auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Je nach der Temperatur, von der sie abgeschreckt wurden, wiesen sie eine andere Phasenzusammensetzung auf. Unter Temperatur soll im folgenden immer die Anlaßtemperatur verstanden werden. Unabhängig von Zusammensetzung und Temperatur enthielten alle Legierungen die sogenannte θ -Phase, deren Zusammensetzung und Kristallstruktur noch nicht bestimmt werden konnte. In Tabelle 4 sind die den verschiedenen Anlaßtemperaturen und Legierungszusammensetzungen entsprechenden Phasen aufgeführt. Demnach bleibt durch Abschrecken auf Zimmertemperatur die γ -U-Phase nur in Legierungen mit 10 w/o Fs und mehr erhalten.

Tab. 4: Die Phasen in verschiedenen U - 20 w/o Pu-Fs-Legierungen nach dem Abschrecken von der angegebenen Anlaßtemperatur auf Zimmertemperatur 43)

Temp (°C)	Fissium- und Zirkonium-Gehalt					
	5 w/o Fs	10 w/o Fs	15 w/o Fs	3.5 w/o Fs-1.5 w/o Zr	7.0 w/o Fs-3.0 w/o Zr	10.5 w/o Fs-4.5 w/o Zr
775	$\gamma^o + \theta$	$\gamma U + \theta$	$\gamma U + \theta + U_2Ru$	$\gamma^o + \theta + ZrRu$	$\gamma^o + \theta + ZrRu$	$\gamma U + \theta + ZrRu$
700	$\gamma^o + \theta$	$\gamma U + \theta + U_2Ru$	$\gamma U + \theta + U_2Ru$	$\gamma^o + \beta U + \zeta + \theta + ZrRu$	$\gamma^o + \theta + ZrRu$	$\gamma U + \theta + ZrRu$
625	$\gamma^o + \alpha' + \theta + U_2Ru$	$\gamma U + \theta + U_2Ru$	$\gamma U + \theta + U_2Ru$	$\gamma^o + \beta U + \zeta + \theta + ZrRu$	$\gamma^o + \theta + ZrRu$	$\gamma U + \theta + ZrRu$
600	$\gamma^o + \alpha' + \beta U + \zeta + \theta + U_2Ru$	$\gamma U + \theta + U_2Ru$	$\gamma U + \theta + U_2Ru$	$\gamma^o + \beta U + \zeta + \theta + ZrRu$	$\gamma^o + \beta U + \theta + ZrRu$	$\gamma U + \theta + ZrRu$
570	$\gamma^o + \alpha' + \beta U + \zeta + \theta + U_2Ru$	$\gamma U + \theta + U_2Ru$	$\gamma U + \theta + U_2Ru$	$\gamma^o + \beta U + \zeta + \theta + ZrRu$	$\gamma^o + \beta U + \zeta + \theta + ZrRu$	$\gamma U + \theta + ZrRu$
540	$\gamma' + \beta U + \zeta + \theta + U_2Ru$	$\gamma U + \gamma' + \zeta + \theta + U_2Ru$	$\gamma U + \gamma' + \zeta + \theta + U_2Ru$	$\gamma' + \beta U + \zeta + \theta + ZrRu$	$\gamma' + \beta U + \zeta + \theta + ZrRu$	$\gamma U + \gamma' + \zeta + \theta + ZrRu$
510	$\gamma' + \beta U + \zeta + \theta + U_2Ru$	$\gamma' + \zeta + \theta + U_2Ru$	$\gamma' + \zeta + \theta + U_2Ru$	$\gamma' + \beta U + \zeta + \theta + ZrRu$	$\gamma' + \beta U + \zeta + \theta + ZrRu$	$\gamma' + \zeta + \theta + ZrRu$
490	$\alpha U + \gamma' + \zeta + \theta + U_2Ru$	$\alpha U + \gamma' + \zeta + \theta + U_2Ru$	$\gamma' + \zeta + \theta + U_2Ru$	$\alpha U + \gamma' + \zeta + \theta + ZrRu$	$\alpha U + \gamma' + \zeta + \theta + ZrRu$	$\alpha U + \gamma' + \zeta + \theta + ZrRu$
400	$\alpha U + \gamma' + \zeta + \theta + U_2Ru$	$\alpha U + \gamma' + \zeta + \theta + U_2Ru$	$\alpha U + \gamma' + \zeta + \theta + U_2Ru$	$\alpha U + \gamma' + \zeta + \theta + ZrRu$	$\alpha U + \gamma' + \zeta + \theta + ZrRu$	$\alpha U + \gamma' + \zeta + \theta + ZrRu$

Mit γ ist die kubische γ -U-Phase bezeichnet. Die Phase γ^o hat eine tetragonale Struktur, wie sie auch im System U-Pu-Mo vorkommt. Die Gitterkonstanten dieser beiden γ -Phasen sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tab. 5: Gitterkonstanten der γ -Phasen für die U - 20 w/o Pu - 5; 10; 15 w/o Fs-Legierungen, die von verschiedenen Temperaturen abgeschreckt worden sind 43)

Anlaßtemperatur (°C)	Gitterkonstanten		
	U - 20 w/o Pu- 5 w/o Fs	U - 20 w/o Pu- 10 w/o Fs	U - 20 w/o Pu 15 w/o Fs
	$\overset{\circ}{A}$	$\overset{\circ}{A}$	$\overset{\circ}{A}$
775	$a_o = 3,46$ $c_o = 3,43$ $c_o/a_o = 0,99$	$a_o = 3,4196 \pm 0,0001$	$a_o = 3,3956 \pm 0,0001$
700	$a_o = 3,46$ $c_o = 3,41$ $c_o/a_o = 0,99$	$a_o = 3,430 \pm 0,001$	$a_o = 3,4005 \pm 0,001$
625	$a_o = 3,46$ $c_o = 3,40$ $c_o/a_o = 0,98$	$a_o = 3,4284 \pm 0,0002$	

Bei allen 6 untersuchten Legierungen (Tab. 4) kam bei Temperaturen zwischen 400 und 540 °C eine tetragonale γ' -Phase vom MoSi_2 -Typ vor. Die Gitterkonstanten dieser γ' -Phase in der von 400 °C abgeschreckten 15 w/o Fs-Legierung sind: $a_0=3,35 \text{ \AA}$, $c_0=9,22 \text{ \AA}$, $c/a=2,75$. Mit α und β sind in Tabelle 4 die orthorhombische α -U- und die tetragonale β -U-Phase bezeichnet. Die Gitterkonstanten der α -U-Phase in der von 400 °C abgeschreckten Legierung U - 3,5 w/o Fs - 1,5 w/o Zr sind: $a_0=2,8613 \pm 0,0001 \text{ \AA}$, $b_0=5,8531 \pm 0,0001 \text{ \AA}$ und $c_0=4,9627 \pm 0,0001 \text{ \AA}$. Die Legierung mit 5 w/o Fs zeigt bei 570 bis 625 °C eine verzerrte orthorhombische α' -Phase. Die ζ -Phase ist die oben besprochene intermediäre Phase aus dem System U-Pu. Alle 3 Fs-Legierungen ohne Zr-Zusatz wiesen bei fast sämtlichen Temperaturen die Verbindung U_2Ru auf, statt dessen zeigten die drei Fs-Legierungen mit Zr-Zusatz bei sämtlichen Temperaturen die Verbindung ZrRu . Im Mittel ergab sich für die Gitterkonstante der ZrRu -Phase der Wert von $3,262 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ⁴³⁾.

Eigenschaften

Die U-Pu-Fs-Legierungen sind noch harter als die U-Pu-Legierungen. Für U-Pu-Legierungen gaben Kelman und Dunworth⁷⁾ an, daß die Härte von 59 auf 69 R_A steigt, wenn der Pu-Gehalt von 0 auf 20 w/o zunimmt. Für U-Pu-Fs steigt die Härte auf noch höhere Werte.

Im Argonne National Laboratory sind folgende Härte- und Dichtewerte gemessen worden⁴⁰⁾:

	U-20 w/o Pu- 5 w/o Fs	U-20 w/o Pu- 10 w/o Fs	U-20 w/o Pu- 15 w/o Fs	Typ
Dichte (g/cm^3) bei 25 °C	17,86 17,72	17,03 16,84	16,38 16,14	Fs Fz
Härte (R_A) gegossen	75 84	65 75	76 73	Fs Fz

Die außerordentlich hohe Härte der U-Pu-Fs-Legierungen macht ihre Bearbeitung sehr schwierig. Man verwendet Werkzeuge mit Hartmetallauftrag und sehr niedrige Drehgeschwindigkeiten⁷⁾. Es wurde ein Verfahren gefunden, um eine Legierung von U - 20 w/o Pu - 10 w/o Fz zu einer 25 μ dicken Folie auszuwalzen. Ein Gußstück von 6 mm Dicke wurde mit kaltgewalztem Stahlblech ummantelt, das mit Aluminiumoxyd überdeckt war, und

dann im Temperaturbereich 590 - 620 °C gewalzt. Das Paket wurde zu Anfang auf 640 °C erwärmt und dann vor jedem Durchgang durch die Walze 7 min lang nachgeheizt ⁶⁸⁾. Legierungen von U - 20 w/o Pu - 5,4 Fs und U - 20 w/o Pu - 10,8 w/o Fs wurden zwischen 390 und 500 °C stranggepreßt ⁴⁴⁾. Die Art der Herstellung der Brennelemente, wie sie für den EBR II vorgesehen ist, stellt keine besonderen Anforderungen an die Verarbeitungseigenschaften der Legierung. U-Pu-Fs-Legierungen lassen sich fallend vergießen und können auch durch Injektionsguß verarbeitet werden, wie oben beschrieben. Folgende Bedingungen für den Injektionsguß waren besonders günstig:

Temperatur der Schmelze 1150 bis 1250 °C,
 Temperatur am Kopf der Form etwa 600 °C,
 Heliumdruck 1/2 at ⁴⁵⁾.

U-Pu-Fs-Legierungen wurden einem 200maligen Temperaturwechsel zwischen 50 und 500 °C ausgesetzt ⁴⁶⁾. Dabei ergaben sich wie Tab. 6 zeigt, Gewichtsänderungen bis -0,48 %, Längenänderungen bis +0,40 % und Dichteänderungen bis -0,91 %.

Tab. 6: Veränderung von U-Pu-Fs-Legierungen durch thermische Wechselbeanspruchung ⁴⁶⁾

Zusammensetzung	Herstellung	Gewichtsänderung (%)	Längenänderung (%)	Dichteänderung (%)
U-20 w/o Pu- 5,4 w/o Fs	gegossen	-0,48	zerbrochen	
U-20 w/o Pu-10,8 w/o Fs	"	-0,12	+0,07	-0,10
U-20 w/o Pu- 5,4 w/o Fs	stranggepreßt	-0,03	+0,29	-0,63
U-20 w/o Pu- 5,4 w/o Fs	"	-0,06	+0,40	-0,03
U-20 w/o Pu-10,8 w/o Fs	"	-0,02	+0,31	-0,91
U-20 w/o Pu-10,8 w/o Fs	"	-0,02	+0,31	-0,82

Für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von U-Pu-Fs-Legierungen wurden im Argonne National Laboratory folgende Mittelwerte für den Temperaturbereich 25 bis 500 °C gemessen ⁴⁰⁾:

18 . 10⁻⁶/Grad für U - 20 w/o Pu - 5 w/o Fs,
 16 . 10⁻⁶/Grad für U - 20 w/o Pu -10 w/o Fs.

Die thermische Leitfähigkeit für U-Pu-Fs/Fz-Legierungen geht aus Tabelle 7 hervor ⁴⁰⁾.

Tab. 7: Thermische Leitfähigkeit für U-Pu-Fs/Fz-Legierungen (w/o) in cal/cm s Grad

Temp. (°C)	U-20 Pu- 5 Fz	U-20 Pu- 10 Fz	U-20 Pu- 15 Fz	U-10 Pu- 10 Fz	U-40 Pu- 10 Fz	U-20 Pu- 10 Fs
100	0,035	0,044	0,040	0,043	0,029	0,034
200	0,041	0,047	0,043	0,046	0,034	0,038
300	0,047	0,051	0,048	0,051	0,040	0,044
400	0,054	0,056	0,053	0,057	0,045	0,048
500	0,060	0,062	0,060	0,063	0,051	0,054
600	0,066	0,069	0,067	0,070	0,057	0,061
700	0,071	0,077	0,074	0,077	0,062	0,068
800	0,077	0,086	0,080	0,084		0,076

Die im Argonne National Laboratory gemessenen Dehnungseigenschaften einer Legierung U - 10 w/o Pu - 10 w/o Fz sind in Tabelle 8 zusammengestellt ⁴⁷⁾.

Tab. 8: Dehnungseigenschaften der Legierung U - 10 w/o Pu - 10 w/o Fz

Tempe- ratur (°C)	Zugfestig- keit (kg/mm ²)	Streckgrenze (0,2 % blei- bende Dehnung)	Elastizitäts- modul (kg/mm ²)	Bemerkungen
23	23,68	-	9070	weniger als 0,2 % Bruch- dehnung, fixierte γ -Phase
300	33,55	-	6820	weniger als 0,2 % Bruch- dehnung, transformiert aus der γ -Phase
501	22,38	-	5133	weniger als 0,2 % Bruch- dehnung, transformiert aus der γ -Phase
701	3,06	2,05	4570	Dehnung 9,3 %, Flächen- reduktion, 3,2 % in der γ -Phase

Das Bestrahlungsverhalten ungekapselter Brennstoffstäbe aus U-Pu-Fs ist sehr schlecht. Figur 11 zeigt das Verhältnis Volumenzunahme zu Abbrand als Funktion der Bestrahlungstemperatur ⁴⁸⁾ für verschiedene Brennstoff-

zusammensetzungen. Wie aus der graphischen Darstellung ersichtlich, setzt bei Bestrahlungstemperaturen oberhalb 350 °C starkes Schwellen ein. Am wenigsten stabil ist die Legierung U - 20 w/o Pu - 15 w/o Fs. Dies dürfte auf die Anwesenheit der intermetallischen Verbindung U_2Ru zurückzuführen sein, die ein Korngrenzen-Netzwerk bildet, das die Legierung brüchig macht. Ersetzt man Fs durch Fz (U - 20 w/o Pu - 10,5 w/o Fs - 4,5 w/o Zr), so wird die Bestrahlungsstabilität besser. Zr bildet mit Ru die intermetallische Verbindung ZrRu, was die Bildung von U_2Ru verhindert. ZrRu scheidet sich nicht an den Korngrenzen aus, sondern ist homogen über die Struktur verteilt. Die Legierung U - 10 w/o Pu - 10 w/o Fs ist strahlungsbeständiger als die anderen Legierungen mit höherem Pu-Gehalt ⁴⁸⁾.

Die Legierung U - 20 w/o Pu - 10 w/o Fs scheint ohne Brennstoffhülle für die normalen Reaktortemperaturen von 650 bis 700 °C wegen ihres starken Schwellens unbrauchbar zu sein. Entweder muß man den Pu-Gehalt herabsetzen oder die Brennstoffstäbe dicht kapseln. Es wurden Hüllmaterialien aus rostfreiem Stahl, Inconel X, Mo, Ta, Nb, V und Legierungen derselben untersucht ⁴⁹⁾.

Der Durchmesser der durch Injektionsguß hergestellten U - 20 w/o Pu - 10 w/o Fs-Brennstoffstäbe betrug 3,6 mm, die Dicke der umgebenden Natriumschicht 0,15 mm und die Wandstärke der Umhüllung 0,23 mm. Bei den Hüllen aus rostfreiem Stahl und Inconel X war der Brennstoffstab noch mit einer 13 µ dicken Vanadiumfolie umwickelt zum Schutz gegen Diffusion. Bei den ersten Versuchen ⁴⁸⁾ wurden wegen Überschreitung der vorgesehenen Temperatur von 650 bis 700 °C alle Stäbe bis auf 3 zerstört. Die 3 Stäbe, die die Bestrahlung unverseht überstanden haben, hatten Hüllen aus Nb - 1 w/o Zr, V und rostfreiem Stahl (Typ 304). Der Vanadiumstab hatte sich ein wenig verbogen, die beiden anderen Stäbe hatten ihre Form unverändert beibehalten. Die Durchmesseränderung betrug 1,2 %, die Längenänderung maximal 0,06 % ⁴⁸⁾. Bei den ersten Versuchen hatte man in der Hülle einen Leerraum von etwa 15 % des Volumens gelassen, doch ließ sich der Abbrand ohne Zerstörung der Proben nicht über 1,3 a/o steigern. Mit einem Leerraum von 50 % brachen die Proben bei einem Abbrand von 1,4 a/o ⁴⁹⁾. Da sich herausgestellt hat, daß die Stäbe im wesentlichen in radialer Richtung schwellen, hat man jetzt Proben entweder mit einem Hohlraum in der

Achse oder mit einem Hohlraum im umgebenden Ringraum hergestellt und verspricht sich davon ein besseres Bestrahlungsverhalten. Außerdem bereitet man Versuche mit Hüllen vor, die Wandstärken von 0,38 und 0,63 mm haben, sowie mit Brennstoffstäben mit einem Pu-Gehalt von 15 und 10 a/o. Inzwischen hat man nämlich festgestellt, daß der optimale Pu-Gehalt für einen schnellen Brüter zwischen 10 und 15 w/o liegt ⁴⁹⁾. Metallographische Untersuchungen der bestrahlten Brennstoffstäbe zeigen, daß die Hülle aus Nb - 1 w/o Zr auf der Innenseite Risse aufweist, die Vanadium-Hülle reagiert in einer 0,1 mm dicken Schicht mit dem Brennstoff ⁵⁰⁾.

Hinsichtlich ihrer Verträglichkeit mit der Legierung U - 20 w/o Pu - 10 w/o Fs wurden die Hüllmaterialien Mo, Nb, Nb - 5,3 w/o V, rostfreier Stahl, Ta, Ti, V, Y, Zr und Zircaloy-2 untersucht ⁵¹⁾. Sie lassen sich in 4 Gruppen einteilen. Zur ersten Gruppe gehören Ti, Mo, Ta, V; in diese Metalle dringt die Legierung bei 700 °C verhältnismäßig wenig ein, bei 800 °C (also 20 °C unterhalb der Solidustemperatur) wurde eine 0,23 mm dicke Schicht in 90 Tagen nicht durchdrungen. In Ta drang die Legierung bei 700 °C überhaupt nicht ein, bei 800 °C aber unerwartet tief. Die zweite Gruppe Y und Nb zeigt eine stärkere Diffusionsschicht. Zur dritten Gruppe gehören Nb - 5,3 w/o V, Zr, Zircaloy-2; sie zeigen eine so starke Durchdringung, daß ihre Verwendung im EBR II fraglich ist. An vierter Stelle stehen rostfreier Stahl, Type 347 und 430; sie schmelzen im Kontakt mit der Legierung bei 600 °C ⁵¹⁾. Genau wie U-Pu wird auch U-Pu-Fs nicht durch Na oder NaK angegriffen ⁴⁾.

U-Pu-Fs-Legierungen sind wesentlich korrosionsbeständiger als die binären U-Pu-Legierungen ⁴⁾⁷⁾. Während binäre U-Pu-Legierungen selbst unter He-Atmosphäre zu Pulver zerfallen, geschieht dies bei Fs-Zusatz nicht ⁷⁾. Die Legierungen mit Fs-Zusatz sind nach Coffinberry u.a. ⁴⁾ im Gegensatz zu den binären U-Pu-Legierungen nicht pyrophor. Doch berichten Kittel und Smith ⁵²⁾, daß Legierungen U - 20 w/o Pu - 10 w/o Fs nach der Bestrahlung bei hoher Temperatur bis zu einem hohen Abbrand pyrophor waren. Zwei Proben entzündeten sich spontan während der Untersuchung, das poröse Material einer anderen Probe explodierte plötzlich, kurz nachdem es der Luft ausgesetzt worden war.

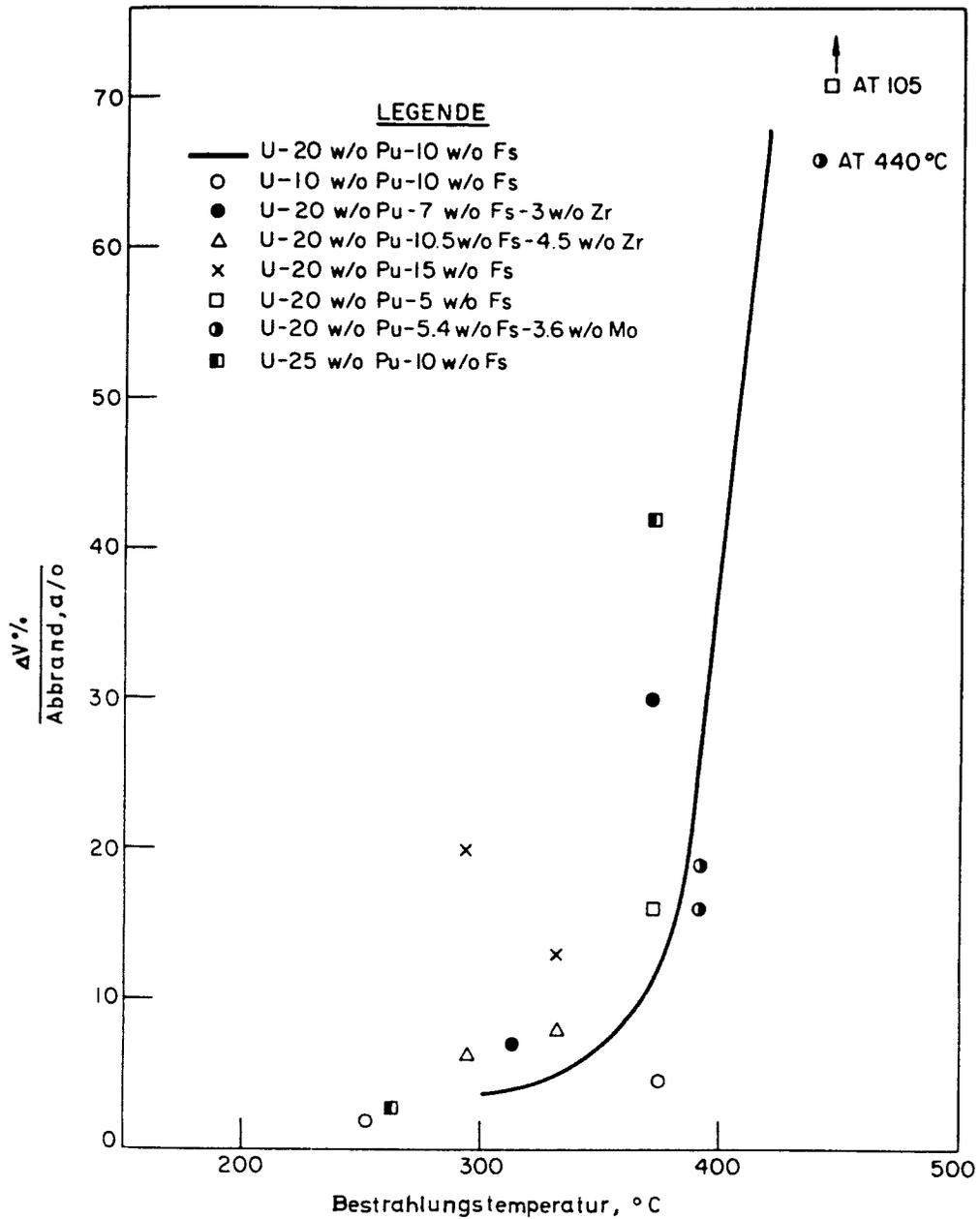


Fig.11: Einfluß der Bestrahlungstemperatur auf die Volumenzunahme von verschiedenen U-Pu-Fs-Legierungen nach W.N. Beck u.a. 48)

Pu-U-Mn

siehe Pu-U-Co

Pu-U-Mo

Allgemeines

Das sehr gute Bestrahlungsverhalten von U-Mo-Legierungen ²⁾¹³⁾ sowie die Tatsache, daß sich die γ -U-Phase dieser Legierung bei Zimmertemperatur stabilisieren läßt, gaben dazu Veranlassung, Versuche mit der ternären Legierung U-Pu-Mo durchzuführen. Diese Stabilisierung der γ -U-Phase durch Mo und die durchgehende gegenseitige Löslichkeit von γ -U und ξ -Pu lassen ein ausgedehntes γ -Feld bei der ternären U-Pu-Mo-Legierung erwarten. In Harwell hat man das ternäre Phasendiagramm U-Pu-Mo weitgehend untersucht. In Frankreich bestand die Absicht, den schnellen Reaktor Rapsodie mit Brennelementen der Legierung U-Pu-Mo zu betreiben ⁵⁴⁾, was ebenfalls zu genaueren Untersuchungen dieser Legierung Anlaß gab. Daß man sich auch in den USA für die Legierung U-Pu-Mo interessierte, geht aus einer Patentschrift von Waber, Los Alamos ⁵⁵⁾, hervor. In dieser wird eine Legierung geschützt, die eine kubisch raumzentrierte Kristallstruktur hat oder die die ξ -Phase feinverteilt in der teilweise transformierten γ -Phase enthält; die Legierung besteht aus 2 bis 25 a/o Mo sowie aus U und Pu mit 1 bis 9 Atomen U auf 1 Atom Pu. Folgende Eigenschaften der Legierung werden angegeben: Sie kann gegossen und rißfrei verarbeitet werden, ist verhältnismäßig widerstandsfähig gegen Korrosion und läßt sich als Brennelement für einen schnellen Brutreaktor verwenden ⁵⁵⁾.

Herstellung

Im Argonne National Laboratory wurde ein Gemisch von U - 20 w/o Pu - 5 w/o Mo im Magnesiumoxyd- oder Thoriumoxyd-Tiegel unter Vakuum mittels Induktionsheizung 1 bis 1,5 h auf 1475 bis 1500 °C gehalten und dann fallend in ungeheizte Graphit-Tiegel vergossen ⁴²⁾. In Harwell wurde die U-Mo-Vorlegierung zusammen mit Pu in einem mit Aluminiumoxyd bespritzten Graphit-Tiegel unter einem Druck von 10^{-4} Torr geschmolzen, zur Heizung dient eine Wicklung aus Molybdän. Die Schmelze wurde fallend entweder in eine Graphitform oder in eine mit kolloidalem Graphit überzogene Kupferform vergossen, die man auf 750 °C vorheizen konnte. Da aus Kritikalitätsgründen Wasserkühlung ausgeschlossen ist, wurde die Ein-

gangsleistung des Induktionsofens so begrenzt, daß er nur eine maximale Temperatur von 1300°C erreichen kann. Infolgedessen mußte eine U-Mo-Vorlegierung verwendet werden, der das Pu zugesetzt wurde. Die Vorlegierung wurde vorher im Lichtbogen zusammengeschmolzen ⁵⁶⁾.

Für Bestrahlungsexperimente in Saclay wurden die U-Pu-Mo-Legierungen im Lichtbogenofen hergestellt, in Kupferformen gegossen und bearbeitet ⁵⁷⁾. Doch wurden für den Reaktor Rapsodie in Cadarache auch einzelne Brennstoffstäbchen in Niobhülle durch Injektionsguß (barometric casting) hergestellt. Als Form diente die Niobhülle. Die U-Pu-Mo-Legierung wurde unter Vakuum in einem Tiegel induktiv geschmolzen. Nach Erreichen der Injektionstemperatur wurde der Tiegel angehoben, so daß das Niobröhrchen mit seinem unteren Ende in die Schmelze tauchte. Dann wurde der Induktionsofen unter Argondruck gesetzt, und das Metall stieg im Röhrchen hoch und erstarrte ⁵⁸⁾.

Phasendiagramm

In Fig. 12 sind die drei binären Phasendiagramme U-Pu, U-Mo und Pu-Mo einander gegenübergestellt ⁵⁶⁾. Das System U-Pu ist oben bereits eingehend besprochen worden. Außer den U- und Pu-Phasen weist es die Phasen η und ζ auf. ϵ -Pu und γ -U sind lückenlos ineinander löslich.

Das Pu-Mo-Diagramm ist sehr einfach zu übersehen, da zwischen den festen Phasen praktisch keine Löslichkeit besteht. Für das Eutektikum auf der Pu-reichen Seite hat Bochvar ⁶⁾ die Temperatur 590°C angegeben, sie wurde in Harwell ⁵⁶⁾ zu 613°C bestimmt.

Das Phasendiagramm U-Mo wurde von Rough ⁵⁹⁾ angegeben. In γ -U sind über 30 a/o Mo löslich. Bei ca. 42 a/o Mo und 1285°C zerfällt γ beim Erwärmen peritektisch in Mo + Liquid (L). Dieses Peritektikum wurde in Harwell ⁵⁶⁾ mit 1280°C bestimmt, also in guter Übereinstimmung mit Rough ⁵⁹⁾. Nach höherem Mo-Gehalt hin schließt sich an das γ -Feld das zweiphasige Feld $\gamma + \text{Mo}$ an. $\gamma + \text{Mo}$ geht bei etwa 30 a/o Mo und 605°C peritektoid in eine neue Phase über, die in Harwell mit γ' bezeichnet wird. Die γ -Phase zerfällt bei 575°C beim Abkühlen eutektoid in $\alpha + \gamma'$.

Das binäre U-Pu-Diagramm hat ein durchgehendes γ -Feld, das binäre U-Mo-Diagramm auf der U-reichen Seite ein ausgedehntes γ -Feld. Dieses ist also auch im ternären System U-Pu-Mo auf der U-reichen Seite zu finden. In Fontenay-aux-Roses haben Boucher⁶⁰⁾ und Anselin⁶¹⁾ einige dieser Legierungen auf ihre Phasenumwandlungen hin dilatometrisch und röntgenographisch untersucht. In Harwell haben Mardon u.a.⁵⁶⁾ metallographisch, röntgenographisch und durch thermische Differentialanalyse das ganze γ -Feld und seine Umgebung auf der U-reichen Seite untersucht, Isothermen und vertikale Schnitte gezeichnet sowie die Konturen der Liquidus- und Solidus-Fläche aufgenommen.

Fig. 13 zeigt den Verlauf der Liquidusfläche⁵⁶⁾. An der Kurve, die bei 28 a/o Mo beginnt, zeigen die Isothermen einen scharfen Knick. Rechts der Kurve steigt die Liquidusfläche steil an, so wie es das U-Mo-Diagramm oberhalb 1285 °C erkennen läßt.

Fig. 14 gibt die Soliduskonturen wieder⁵⁶⁾. Die Kurve, die bei 42 a/o Mo beginnt, verläuft entlang der Grenze zwischen dem einphasigen γ -Feld und dem zweiphasigen Feld $\gamma + \text{Mo}$. Durch thermische Analyse wurde festgestellt⁵⁶⁾, daß der Zusatz von Pu zu U-Mo-Legierungen die peritektische γ -U-Temperatur schnell herabsetzt, wobei allmählich das Bild des peritektischen Überganges in das typische Bild einer eutektischen Reaktion übergeht. Es ist noch nicht klar, ob diese Reaktion in das Pu-Mo-Eutektikum ausläuft oder ob in der Pu-reichen Ecke ein ternäres Eutektikum existiert. Im letztgenannten Fall würde die dritte Rinne, die für das ternäre Eutektikum erforderlich ist, vom Minimum der Soliduskurve des U-Pu-Systems ausgehen. Dies Eutektikum muß dann sehr nahe sowohl beim U-Pu-Minimum (615 °C) als auch beim Pu-Mo-Eutektikum (613 °C) liegen, da eine Legierung von 10 a/o U - 10 a/o Mo - 80 a/o Pu bei 609 °C erstarrte⁵⁶⁾.

Um nähere Aufschlüsse über das γ -Feld zu erhalten, wurde in Harwell das Verhalten der Legierungen beim Abschrecken untersucht⁵⁶⁾. In U-Mo-Legierungen mit über 15 a/o Mo bleibt beim Abschrecken auf Zimmertemperatur die γ -Phase erhalten. Bei U-Mo-Legierungen mit einem Mo-Gehalt zwischen 10 und 15 a/o entsteht durch Abschrecken eine anisotrope γ_0 -Phase. Unterhalb 10 a/o Mo erhält man andere anisotrope Phasen, deren Strukturen wahr-

scheinlich auf Verzerrungen des α -U-Gitters beruhen. Bei U-Pu-Legierungen läßt sich die γ -Phase nicht durch Abschrecken bei Zimmertemperatur fixieren. In Fig. 15 sind die Phasen eingezeichnet, die man im U-Pu-Mo-System durch Abschrecken der Legierungsproben auf Zimmertemperatur erhält. Die Proben sind unter polarisiertem Licht metallographisch untersucht worden. Die γ -Phase bleibt über einen weiten Bereich als U-reiche γ_1 -Phase bei Zimmertemperatur erhalten, während der Bereich der Pu-reichen γ_2 -Phase sehr eingeengt ist. Bei höherem Mo-Gehalt bleiben die γ_1 - und γ_2 -Phase bei Zimmertemperatur in Gegenwart von freiem Mo erhalten. Zwischen dem γ_1 - und γ_2 -Feld und auf der U-reichen Seite von γ_1 entsteht eine anisotrope Phase ähnlich γ_0 , die daher als γ_0 -Typ bezeichnet wurde. Bei noch kleinerem Mo-Gehalt ergab sich eine verzerrte α -U-Struktur, dann eine zweiphasige Struktur und schließlich unter 1,5 a/o Mo bei weniger als 10 a/o Pu eine typische α -U-Struktur, bei höherem Pu-Gehalt ein isotropes Material, das man für die ζ -Phase hält ⁵⁶⁾.

Fig. 16 und 17 zeigen das γ -Feld bei den Temperaturen 800 °C und 650 °C ⁵⁶⁾. Diese isothermen Schnitte wurden ausgehend von den bekannten binären γ -Feldern unter Berücksichtigung der Ergebnisse der metallographischen Untersuchung an den abgeschreckten Proben, der thermischen Analyse und der Dilatometrie gezeichnet. Die Grenzen des einphasigen γ -Feldes sind metallographisch, die Grenzen zwischen den Feldern γ -U + L und L durch thermische Analyse bestimmt worden ⁵⁶⁾.

Bereits bei 800 °C beginnt die Grenze des γ -Feldes einzuknicken. Dieses Einknicken ist bei 650 °C sehr stark. Bei etwa 630 °C teilt sich das γ -Feld in die beiden Komponenten γ_1 und γ_2 . Das γ_2 -Feld ist im Gleichgewicht mit dem verbleibenden L-Feld und schrumpft mit abnehmender Temperatur in die Pu-reiche Ecke ein, wo es entweder in der ξ -Pu-Phase aufgeht oder (im Falle eines ternären Eutektikums) bis nahe an das ξ -Pu-Feld heranreicht. Die U-reiche γ_1 -Phase geht durch eine ternäre eutektoide Reaktion in α -U + ζ + γ' über. Diese eutektoide Reaktion spielt sich laut thermischer Analyse bei 525 ± 5 °C, laut Röntgenuntersuchung bei 520 ± 10 °C ab. Die eutektoide Zusammensetzung liegt in der Gegend von 10 - 14 a/o Mo und 17 - 20 a/o Pu ⁵⁶⁾.

Der Vorgang der Aufspaltung des γ -Feldes ist nach Mardon u.a. ⁵⁶⁾ noch nicht völlig geklärt. Wahrscheinlich teilt sich das Feld bei 7 - 8 a/o Mo und 38 a/o Pu. Da das Einknicken des γ -Feldes möglicherweise von einer Inhomogenität der Proben herrührt, werden dieser Frage noch weitere Untersuchungen gewidmet ⁵⁶⁾.

Zwischen 610 °C und 525 °C spielen sich sechs nonvariante 4-Phasenreaktionen ab, so daß eine metallographische Festlegung von isothermen Schnitten sehr schwierig ist. Die thermische Analyse hat sich für diesen Teil des Phasendiagramms als nützlicher erwiesen als die metallographische Untersuchung. Versuchsweise ist auch die Isotherme für 600 °C in der Umgebung des γ_1 -Feldes gezeichnet worden ⁵⁶⁾, Fig. 18.

Die 4-Phasenreaktion I. Klasse ^{+) $\gamma_1 \rightarrow \alpha\text{-U} + \xi + \gamma'$} bei etwa 525 °C ist außer von Mardon u.a. ⁵⁶⁾ von Boucher ⁶⁰⁾ und Anselin ⁶¹⁾ untersucht worden. Fig. 19 zeigt den isothermen Schnitt bei 450 °C aus der Arbeit von Mardon u.a. ⁵⁶⁾; der Schnitt wurde nach metallographischen und röntgenographischen Untersuchungen an abgeschreckten Proben gezeichnet, die 14 Tage bei 450 °C wärmebehandelt worden sind. In dieses Schnittbild sind die von Boucher ⁶⁰⁾ verwendeten Legierungszusammensetzungen eingezeichnet und mit A, B, C, D bezeichnet. Die Zusammensetzung dieser Legierungsproben ist:

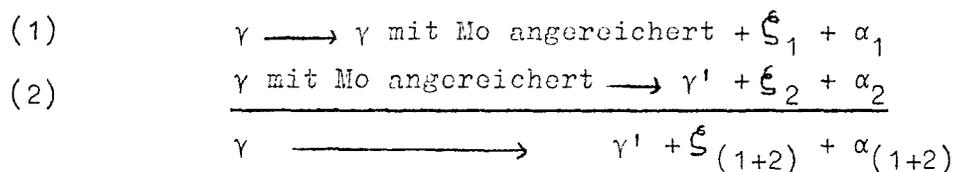
A	72 w/o U	20 w/o Pu	8 w/o Mo
B	70 w/o U	20 w/o Pu	10 w/o Mo
C	68 w/o U	20 w/o Pu	12 w/o Mo
D	60 w/o U	30 w/o Pu	10 w/o Mo.

Die Proben A und B sind in ihrem Verhalten sehr ähnlich. Die γ -Phase zerfällt bei etwa 525 °C in die Phasen α , ξ und γ' . Bei der Probe C konnten bei 450 und 350 °C nur die Phasen γ' und ξ nachgewiesen werden. Bei Probe D wurden die Phasen ξ , γ' und Mo festgestellt. Die folgende Tabelle zeigt die prozentualen Phasen-Anteile für die Proben B und D bei 450 °C.

	<u>% ξ</u>	<u>% γ'</u>	<u>% Mo</u>	<u>% α</u>
D: 60 w/o U, 30 w/o Pu, 10 w/o Mo	75	18	7	0
B: 70 w/o U, 20 w/o Pu, 10 w/o Mo	31	64	0	5

^{+) Bezeichnung nach Rhines: Phase Diagrams in Metallurgy. Their Development and Application. New York: McGraw-Hill, 1956.}

Anselin ⁶¹⁾ konnte den γ -Zerfall einer Probe der Zusammensetzung A (72 w/o U, 20 w/o Pu, 8 w/o Mo) metallographisch und röntgenographisch beobachten, der sich in 2 Etappen abspielt. Die feste γ -Lösung reichert sich mit Mo an, gleichzeitig erscheinen die Phasen ξ und α -U. Nachdem die Mutter- γ -Phase völlig verschwunden ist, ordnet sich die mit Mo angereicherte γ -Phase um zur Phase γ' . Dabei wird von neuem ξ und α ausgeschieden. Man erhält also das Zerfallsschema:



Die ursprüngliche γ -Phase hat nach Anselin ⁶¹⁾ die Gitterkonstante $a = 3,4200 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ (kubisch raumzentriert). Die mit Mo angereicherte γ -Phase hat die Gitterkonstante $a = 3,409 \pm 0,002 \text{ \AA}$ (kubisch raumzentriert).

Fig. 20 zeigt den Verlauf der Gitterkonstanten der γ -Phase bei wachsendem Pu-Gehalt für annähernd konstanten Mo-Gehalt von ca. 20 a/o. Die zweite Linie entspricht dem theoretischen Verlauf nach dem Vegard'schen Gesetz. Für den Pu-Gehalt 0 wurde die Gitterkonstante $3,3985 \text{ \AA}$ extrapoliert.

Fig. 21 gibt den Verlauf der Gitterkonstanten der γ -Phase bei wachsendem Mo-Gehalt für konstanten Pu-Gehalt von 20 a/o wieder. Die zweite Linie zeigt wieder den theoretischen Verlauf nach dem Vegard'schen Gesetz. Eine Extrapolation auf den Mo-Gehalt 0 ist nicht möglich, weil dann eine andere Phase, nämlich eine tetragonale Phase, auftritt. In Fig. 22 sind die Linien konstanten Gitterparameters eingetragen ⁶¹⁾.

Das Feld der erwähnten, beim Abschrecken entstehenden tetragonalen γ_0 -Phase schließt sich, wie Fig. 15 zeigt, auf der U-reichen Seite an das γ_1 -Feld an. Diese Phase wurde von Anselin ⁶¹⁾ für 20 w/o Pu; 3 w/o Mo (19 a/o Pu; 7,2 a/o Mo) röntgenographisch untersucht. Danach erhält man das Gitter der γ_0 -Phase aus dem der γ -Phase durch Deformation der kubisch raumzentrierten Zelle in eine tetragonale und Verdopplung der Kantenlänge:

$$a = 6,96 \text{ \AA}, c = 6,762 \text{ \AA}, c/a = 0,972 \text{ }^{61)}.$$

Diese Elementarzelle mit 16 Atomen bevorzugt Anselin vor den beiden anderen röntgenographisch möglichen u.a., weil sich die Zusammensetzung der Legierung als Vielfaches von 1/16 wiedergeben läßt:

$$U \sim \frac{12}{16}, \text{ Pu} \sim \frac{3}{16}, \text{ Mo} \sim \frac{1}{16} \quad (62).$$

Die beiden anderen Modelle haben nur die halbe Kantenlänge c , während a entweder den gleichen Wert hat oder sich um den Faktor $\sqrt{0,5}$ unterscheidet. Dieses zweite Modell hat 8 Atome, das dritte 4 Atome je Elementarzelle ⁶²⁾.

Marples ⁶²⁾ bevorzugt das zweite Modell mit 8 Atomen je Elementarzelle. Er hat 3 Legierungen verschiedener Zusammensetzung nach 3tägiger Wärmebehandlung bei 850 °C mit Öl abgeschreckt und dann röntgenographisch untersucht. Die erste Legierung U - 11,1 a/o Mo - 8,4 a/o Pu zeigte reine γ -Struktur. Für die beiden anderen Legierungen ergab sich

$$U - 10 \text{ a/o Mo} - 15 \text{ a/o Pu: } a = 6,950 \text{ \AA}, c/a = 0,491,$$

$$U - 10 \text{ a/o Mo} - 25 \text{ a/o Pu: } a = 6,942 \text{ \AA}, c/a = 0,491.$$

Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem zweiten Modell von Anselin:

$$a = 6,960 \text{ \AA}, c = 3,81 \text{ \AA}, c/a = 0,486 \quad (62).$$

Die Ausdehnung des γ' -Feldes ist bei Temperaturen zwischen 400 und 550 °C an abgeschreckten Proben röntgenographisch untersucht worden ⁵⁶⁾. Proben mit 5 a/o Pu wiesen zunächst auf eine erhebliche Ausdehnung des γ' -Feldes bei 500 °C hin, während der Löslichkeitsbereich bei 400 °C nur klein war. Nach mehrtägiger Wärmebehandlung bei 500 °C zeigten dann aber die meisten Legierungen eine 2. Phase. Also ist der Ausdehnungsbereich der γ' -Phase auch bei 500 °C nur klein. Legierungsproben mit 10 a/o Pu zeigten in jedem Fall das Vorhandensein weiterer Phasen. Demnach liegt die maximale Löslichkeit von Pu in γ' unter 10 a/o ⁵⁶⁾.

Wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeiten in der U-reichen Ecke nahe der U-Pu-Achse sind keine metallographischen Untersuchungen des β -Feldes vorgenommen worden. Seine Ausdehnung scheint durch die Verbindungslinien zwischen den entsprechenden Punkten der binären Diagramme U-Mo und U-Pu

gegeben zu sein. Die thermische Analyse weist darauf hin, daß die β -Phase beim Abkühlen bei etwa 565°C nach einer 4-Phasenreaktion I. Klasse zerfällt: $\beta\text{-U} \rightarrow \alpha\text{-U} + \gamma_1 + \xi$ ⁵⁶⁾.

Auch das α -Feld ist nicht detailliert untersucht worden. Doch dürfte es sehr eng begrenzt sein, besonders hinsichtlich der Löslichkeit von Mo. Auch hier scheinen die Verbindungslinien der Feldgrenze in den binären Diagrammen die Grenzen zu bilden ⁵⁶⁾. Die Ausdehnung vom η - und ξ -Feld festzustellen, erwies sich als schwierig, doch die Ergebnisse weisen darauf hin, daß in der ξ -Phase bis 6 a/o Mo löslich sind ⁵⁶⁾. Die Unterscheidung der beiden Phasen war schwierig, da bei den Untersuchungen in Harwell ⁵⁶⁾ die η -Phase nicht durch Abschrecken stabilisiert werden konnte. Durch thermische Analyse ist nachgewiesen worden, daß sich bei 605°C die 4-Phasenreaktion Klasse III $\gamma_1 + \eta + \beta\text{-U} \rightarrow \xi$ abspielt ⁵⁶⁾.

Eigenschaften

Als Dichte gibt das Argonne National Laboratory für Proben der Legierung U - 21 w/o Pu - 5 w/o Mo die Werte $17,51$ bis $17,71 \text{ g/cm}^3$ an ⁴²⁾. Als theoretische (röntgenographische) Dichte wird $18,4 \text{ g/cm}^3$ genannt ⁶⁵⁾. Bussy und Zaleski ⁵⁴⁾ nennen für die Legierung U - 20 w/o Pu - 10 w/o Mo die theoretische Dichte $17,3 \text{ g/cm}^3$. Boucher ⁶⁰⁾ hat an U-Pu-Mo-Legierungen nach dem Zerfall der γ -Phase bei 450°C folgende Dichten bei Zimmertemperatur gemessen:

U - 20 w/o Pu - 12 w/o Mo:	$17,11 \text{ g/cm}^3$
U - 20 w/o Pu - 10 w/o Mo:	$17,22 \text{ g/cm}^3$
U - 20 w/o Pu - 8 w/o Mo:	$17,66 \text{ g/cm}^3$.

Die Härte beträgt nach Angaben des Argonne National Laboratory für einen Pu-Gehalt der Gußstärke von 21 w/o und einen Mo-Gehalt von 5 w/o $67,5$ bis $72,5 R_A$ ⁶³⁾. Die Proben für die Bestrahlungsversuche, die teilweise wärmebehandelt waren, wiesen Härten zwischen $71,5$ bis $77,0 R_A$ auf ⁴²⁾.

Fig. 23 zeigt die ins Phasendiagramm eingetragenen Härtewerte, wie sie in Harwell an U-Pu-Mo-Legierungen gemessen wurden, die vom γ -Feld auf Zimmertemperatur abgeschreckt worden waren ⁶⁴⁾. Die Härte ist in VHN angegeben (siehe auch Fig. 15). Weitere Härtewerte für Zimmertemperatur und für höhere Temperaturen geben die Tabellen 9 und 10.

Tab. 9: Härten von U-Pu-Mo-Legierungen bei Zimmertemperatur ⁶⁴⁾

Legierungs-Zusammensetzung		Wärmebehandlung	Vickershärten (V.H.N.)
a/o Mo	a/o Pu		
5	5	gewalzt	492
5	15	"	413
10	5	"	160
10	10	"	252
10	15	"	351
15	5	"	266,400
15	15	Lichtbogengeschmolzen	303
20	5	gewalzt	272,423
20	10	"	259,308
20	15	Lichtbogengeschmolzen	325
25	2.5	gewalzt	442
25	5	"	426
25	5	Lichtbogengeschmolzen	327
25	7.5	gewalzt	408
30	5	"	282
30	10	Lichtbogengeschmolzen	308

Tab. 10: Temperaturabhängigkeit der Härte für U-Pu-Mo-Legierungen ⁶⁴⁾

Legierungszusammensetzung		Wärmebehandlung	Temperatur in °C						
a/o Mo	a/o Pu		25	200	300	400	500	600	700
13.5	a/o Mo	Lichtbog.geschm.	471	241	208	217	107	29	
10	a/o Pu	4 Tage bei 800°C		228	182	154	113	41	
		4 Tage bei 800°C					49	34	18
20	a/o Mo	Lichtbog.geschm.		247	229	218	142	108	52
15	a/o Pu	" "					188	155	94
		" "			314	339	135	85	
25	a/o Mo	" "	280	239	251	259	193	121	
5	a/o Pu								

Über die Bearbeitbarkeit liegen Angaben aus Harwell und vom Argonne National Laboratory vor. In Harwell ⁵⁶⁾ wurden die U-Pu-Mo-Legierungen auf 1000 °C erwärmt und mit auf 450 °C geheizten Walzen bearbeitet. Die Walztemperatur lag nur etwa 50 °C unter der Solidustemperatur. Es konnten Dickenreduktionen zwischen 2 und 30 % erreicht werden, bevor die Proben größere Sprünge aufwiesen. Fig. 24 zeigt die Ergebnisse an Hand des Phasendiagramms. Daraus geht hervor, daß eine Erhöhung des Pu-Gehaltes die

Duktilität herabsetzt, doch macht sich dieser Effekt erst bei einem Mo-Gehalt von 15 a/o bemerkbar. Für Legierungen mit hohem Pu-Gehalt (über 15 a/o) geht die Duktilität bei einem Mo-Gehalt von 10 a/o sprunghaft zurück⁵⁶⁾. In der Diskussion wies Mardon darauf hin, daß an den schlechten Walzeigenschaften der U-Pu-Mo-Legierungen auch der hohe Kohlenstoffgehalt (600 - 800 ppm) des verwendeten Urans schuld sein könnte. Er berichtete über neue Walzversuche an U-Pu-Mo-Legierungen, bei denen Uran mit nur 100 - 200 ppm C verwendet wurde⁶⁹⁾. Im Argonne National Laboratory ließen sich U-Pu-Mo-Legierungen (U - 21 w/o Pu - 5 w/o Mo) bei 400 °C nicht durch Walzen bearbeiten. Bei 675 °C Vorheiztemperatur war ein Walzen mit ungeheizten Walzen möglich, es gelang eine Reduktion bis 9 %, bevor Risse auftraten⁶³⁾. Das Strangpressen der Legierung U - 20 w/o Pu - 5 w/o Mo bei 390 bis 500 °C machte keine Schwierigkeit, es ergab sich eine Reduktion 7:1⁴⁴⁾. Die Bearbeitung der Legierung war auf einer Juwelier-Drehbank mit Werkzeugen mit Hartmetall-Auflage unter Helium-Atmosphäre in Arbeitskisten möglich. Späne dieser Legierung waren duktil. Die bearbeitete Oberfläche veränderte sich nicht, wenn die Legierung längere Zeit in der Glovebox verblieb⁴²⁾.

Vor der Bestrahlung wurden die Proben 2 Tage einer homogenisierenden Wärmebehandlung bei 900 °C unterzogen und dann in Öl abgeschreckt. Korngrenzen-Netzwerk und typische Mikrostrukturen waren zu beobachten. Die röntgenographische Prüfung ergab, daß die Oberfläche sowohl Oxyd- wie Karbidphasen enthält. Versuche, durch Transformation unterhalb der eutektischen Temperatur von 550 °C und kurzzeitiges Aufheizen ins γ -Feld eine feinkörnige Struktur zu erzeugen, waren erfolglos. Das dabei gebildete γ -U-Korn wurde schnell zurückgebildet⁶⁵⁾.

Über das Bestrahlungsverhalten von U-Pu-Mo-Legierungen liegen aus den verschiedenen Laboratorien Ergebnisse vor. Im Argonne National Laboratory wurden zwei gegossene und wärmebehandelte Brennelemente, eines davon stranggepreßt, mit der Zusammensetzung U - 20 a/o Pu - 5 a/o Mo bis zu einem Abbrand von 1,4 % bei einer Zentraltemperatur von 470 °C und einer Oberflächentemperatur von 440 °C bestrahlt. Die Proben waren völlig verformt und mit Sprüngen überzogen⁶⁶⁾. Die Längenänderung betrug 23 bzw. 29 %, die Durchmesseränderung 34 bzw. 48 %. Weitere Messungen waren nicht möglich, da die Proben sich entzündeten und zu Oxyd verbrannten. Bei klei-

neren Abbränden waren die Ergebnisse besser. Bei Abbränden zwischen 0,15 und 0,43 betrug der Quotient $\frac{\% \text{ Längenänderung}}{\text{a/o Abbrand}}$ im Mittel 3,2 und der Quotient $\frac{\% \text{ Volumenänderung}}{\text{a/o Abbrand}}$ im Mittel 5,8 4)7)10)42).

In Harwell wurden Legierungen mit höherem Mo-Gehalt untersucht. Elemente der Zusammensetzung U - 28 a/o Mo - 6,5 a/o Pu, die bei 500 °C bis 0,22 % Abbrand aller Atome bestrahlt wurden, barsten, bei 700 °C dagegen war das Bestrahlungsverhalten gut, die Volumenzunahme betrug nur 2,7 % bzw. 3,3 % 13)33). Bei weiteren Versuchen mit einem Abbrand bis über 1 % zeigte sich wieder, daß die Strahlenschädigung mit wachsendem Pu-Gehalt zunimmt und mit wachsendem Mo-Gehalt abnimmt. Die Volumenzunahme betrug maximal 91,6 %. Das Ergebnis dieser Versuche war erheblich besser als das der vorhergehenden, wenn auch enttäuschend im Vergleich zu den binären U-Mo-Legierungen. Die Oberflächentemperatur betrug 600 °C. Tabelle 11 zeigt das Ergebnis 65).

Tab. 11: Bestrahlung von U-Pu-Mo-Legierungen in Harwell 65)

Zusammensetzung in a/o				Dichte in g/cm ³		Volumen-	Abbrand	$\frac{\Delta V}{\% \text{ Abbrand}}$
U238	Mo	Pu	U235	vor der Bestrahlg.	nach der Bestrahlg.	zunahme ΔV in %	MWD/t	% Abbrand
66.9	15.0	7.6	10.5	17.72	11.52	53.8	7630	51
"	"	"	"	17.69	9.77	81.1	14760	55
69.6	15.0	14.9	0.5	17.78	10.02	77.4	8170	70
"	"	"	"	17.78	9.28	91.6	14880	59
57.2	25.0	7.5	10.4	17.06	13.49	26.5	7880	25
"	"	"	"	17.05	11.73	45.4	1.440	29
59.7	24.9	15.0	0.4	16.99	15.22	11.6	8720	10
"	"	"	"	17.03	10.42	63.4	16300	41

Bei den Versuchen in Saclay war der Mo-Gehalt niedriger und der Pu-Gehalt höher als bei den Versuchen in Harwell, wie Tab. 12 zeigt 57). Die Volumenzunahme betrug maximal 104,5 %. Die Bestrahlungstemperatur lag zwischen 410 und 525 °C 57). Es ist möglich, daß sich die Struktur der abgeschreckten γ -Phase während der Bestrahlung in eine 2- bis 3-phasige Struktur umgewandelt hat, die auch die ξ -Phase enthält 65).

Tab. 12: Bestrahlung von U-Pu-Mo-Legierungen in Saclay 57)

Zusammensetzung in w/o			Natrium- temperatur °C	Abbrand MWd/t	Dichte in g/cm ³		Volumen- zunahme %
U	Pu	Mo			vor und nach der Bestrahlung		
68	20	12	410	4400	17,01	8,9	90,5
70	20	10	410	4400	17,17	12,64	36
72	20	8	410	4400	16,91	13	30
68	20	12	485	7100	16,96	10,1	68,5
70	20	10	485	7100	17,29	10,3	68
68	20	12	525	8300	16,84	9,53	76,5
70	20	10	525	8300	17,24	10,5	64
72	20	8	525	8300	18,19	8,9	104,5

Das Schwellen wurde durch starke Blasenbildung verursacht. Von einer Probe abgesehen schwanken die Gasdrücke um 15 bis 18 at 57).

Über das Verhalten von U-Pu-Mo-Legierungen gegenüber Hüllmaterialien liegen ausführliche Untersuchungen für rostfreien Stahl vor. Mouchnino 67) berichtete sehr eingehend über die Reaktionen zwischen dem austenitischen Stahl NS 22 S (0,03 w/o C, 18 w/o Cr, 10 w/o Ni) und U-Pu-Mo-Legierungen mit 20 w/o Pu sowie 5; 10 und 15 w/o Mo. An der Berührungsfläche beider Legierungen können sich flüssige Phasen bilden (niedrig schmelzende Pu-Fe- und U-Fe-Eutektika). Um definierte Versuchsbedingungen zu erhalten, wurden je ein Zylinder aus U-Pu-Mo- und aus rostfreiem Stahl mit ihren polierten, gebeizten und nicht oxidierten Basisflächen unter Druck zusammengedrückt und vom durchfließenden Strom erhitzt. Das Auftreten der flüssigen Phase in der Mikrostruktur wurde bei Temperaturen von 450 bis 900 °C geprüft. Die längste Versuchsdauer betrug 30 min. In allen Fällen erschien die flüssige Phase bei etwa 450 °C. Die Reaktionsgeschwindigkeit nahm mit wachsendem Mo-Gehalt zu. Für einen Reaktor wie Rapsodie, der bei 450 °C arbeiten soll, dürfte also für U-Pu-Mo-Legierungen kein rostfreier Stahl als Hüllmaterial verwendet werden 67). Poole und Mitarbeiter 64) berichten über ähnliche Versuche aus Harwell mit U-Pu-Mo-Legierungen und mit rostfreiem Stahl 18:8:1. Der Pu-Gehalt der Legierung betrug 5; 10 und 20 a/o, der Mo-Gehalt 10; 20 und 30 a/o. Die Legierungsproben in Form von konischen Stiften wurden in den Stahl gepreßt, auf 600; 625 und 650 °C erhitzt und dann die gegenseitigen Eindringtiefen gemessen. Die Eindring-

tiefe nahm zu mit dem Pu-Gehalt, mit dem Mo-Gehalt, vor allem aber mit der Temperatur. Bei 20 a/o Pu und 20 a/o Mo z.B. beträgt die gegenseitige Eindringtiefe 0,4 mm nach 1000 h bei 600 °C, aber der gleiche Wert wird bei 625 °C schon nach 100 h erreicht. Nach diesen Versuchen liegt die Grenze der Verwendbarkeit von rostfreiem Stahl als Hüllmaterial bei 600 °C⁶⁴⁾. Die Diskrepanz zwischen der englischen und der französischen Messung, die vermutlich auf die verschiedenen Versuchsbedingungen zurückzuführen ist, konnte in der Diskussion nicht völlig geklärt werden. Notley gab als Solidus-Temperatur einer Schmelze aus gleichen Teilen der U - 20 a/o Pu - 20 a/o Mo-Legierung und rostfreiem Stahl etwa 580 °C an⁶⁹⁾.

In Harwell wurden auch Oxydationsversuche an U-Pu-Mo-Legierungen durchgeführt⁶⁴⁾. An trockener Luft bei 450 bis 500 °C verhält sich eine Legierung U - 20 a/o Pu - 25 a/o Mo ganz ähnlich wie reines U oder die binäre Legierung U - 5 a/o Pu. Die Legierung U - 10 a/o Pu - 25 a/o Mo braucht jedoch die 3fache und die Legierung U - 5 a/o Pu - 25 a/o Mo sogar die 8fache Zeit, bis die Oxydationsschicht die gleiche Dicke wie bei den zuerst genannten Legierungen erreicht. Bei gleichem Mo-Gehalt nimmt also die Oxydationsgeschwindigkeit mit dem Pu-Gehalt ab. Oxydationsversuche in Kohlendioxyd ergaben, daß an Rissen und Korngrenzen sehr starke Oxydation einsetzt, daß aber glatte Flächen praktisch keine Oxydation zeigen⁶⁴⁾.

Als thermischer Ausdehnungskoeffizient wurde im Argonne National Laboratory für die Legierung U - 21 w/o Pu - 5 w/o Mo unterhalb der Umwandlungstemperatur $18 \cdot 10^{-6}/\text{Grad}$ gemessen⁶⁵⁾. Kelman¹⁰⁾ gibt $20 \cdot 10^{-6}/\text{Grad}$ für die Legierung U - 20 w/o Pu - 5 w/o Mo bei Proben der Dichte 17,7 im Temperaturbereich 25 - 530 °C an. Boucher⁶⁰⁾ hat den thermischen Ausdehnungskoeffizienten oberhalb der Umwandlungstemperatur aus den Kurven errechnet, die er während der Erhitzung aufgenommen hatte; die Kurven wurden durch Geraden angenähert; die daraus gewonnenen Mittelwerte für den Temperaturbereich 550 bis 900 °C sind:

$$\begin{aligned} \text{U} - 20 \text{ w/o Pu} - 12 \text{ w/o Mo} &: (19,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}/\text{Grad} \\ \text{U} - 20 \text{ w/o Pu} - 10 \text{ w/o Mo} &: (18,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}/\text{Grad} \\ \text{U} - 20 \text{ w/o Pu} - 8 \text{ w/o Mo} &: (17,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}/\text{Grad}. \end{aligned}$$

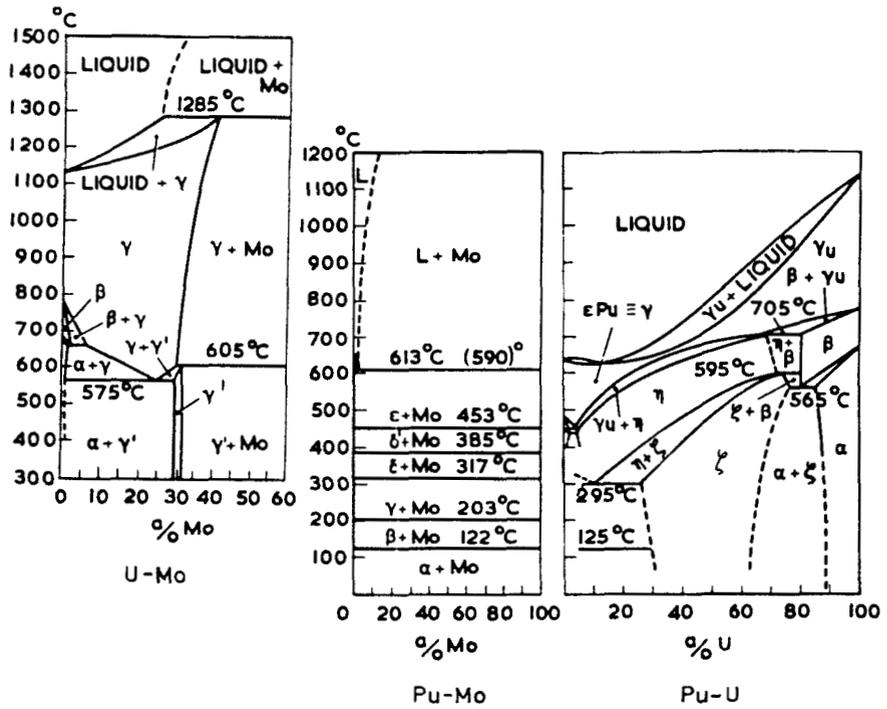


Fig.12: Die 3 binären Phasendiagramme U-Mo, Pu-Mo, Pu-U, entnommen aus P.G. Mardon u.a.: Ternary Alloys Plutonium-Uranium-Molybdenum ⁵⁶⁾

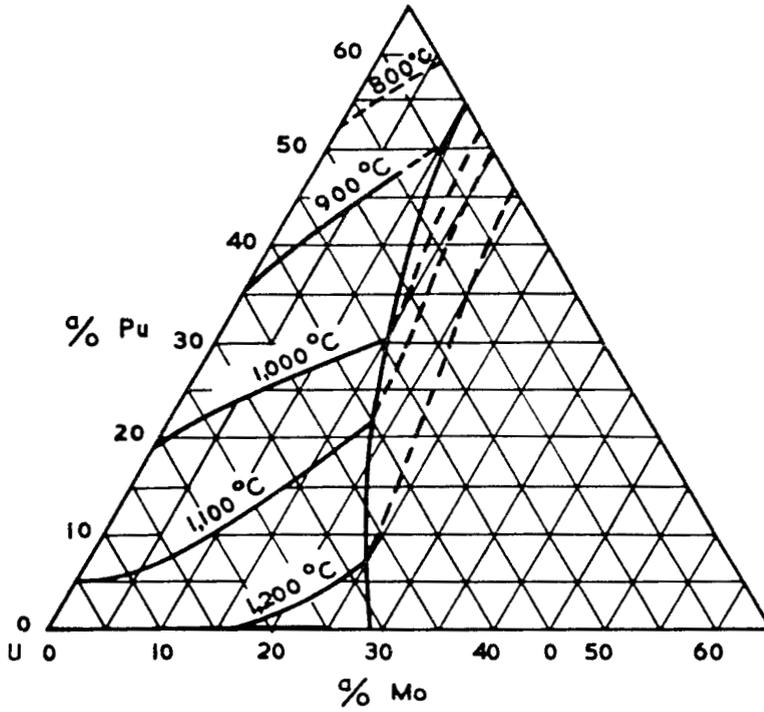


Fig.13: Liquiduskonturen des Systems
U-Pu-Mo
nach P.G. Mardon u.a. 56)

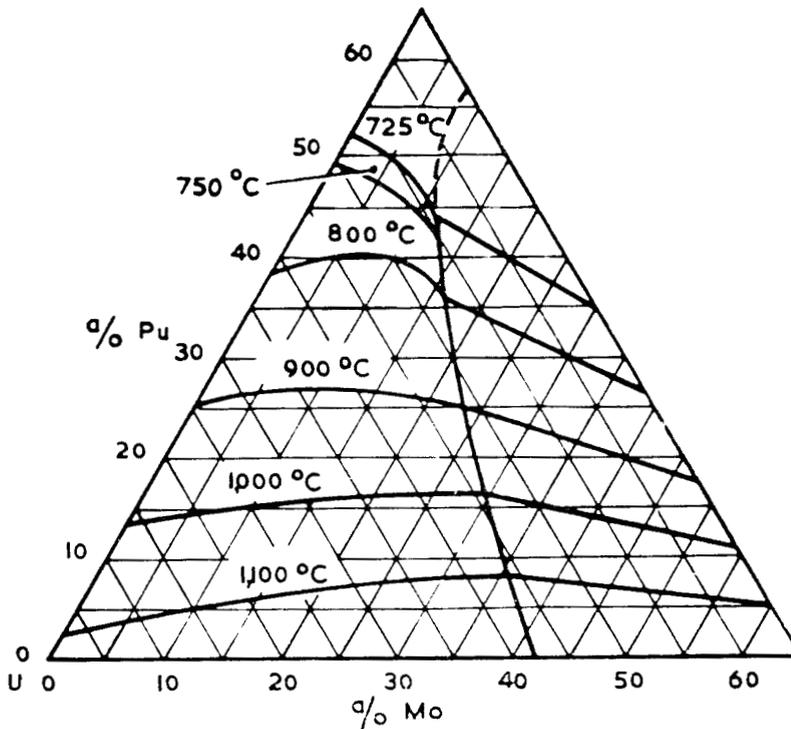


Fig.14: Soliduskonturen des Systems
U-Pu-Mo
nach P.G. Mardon u.a. 56)

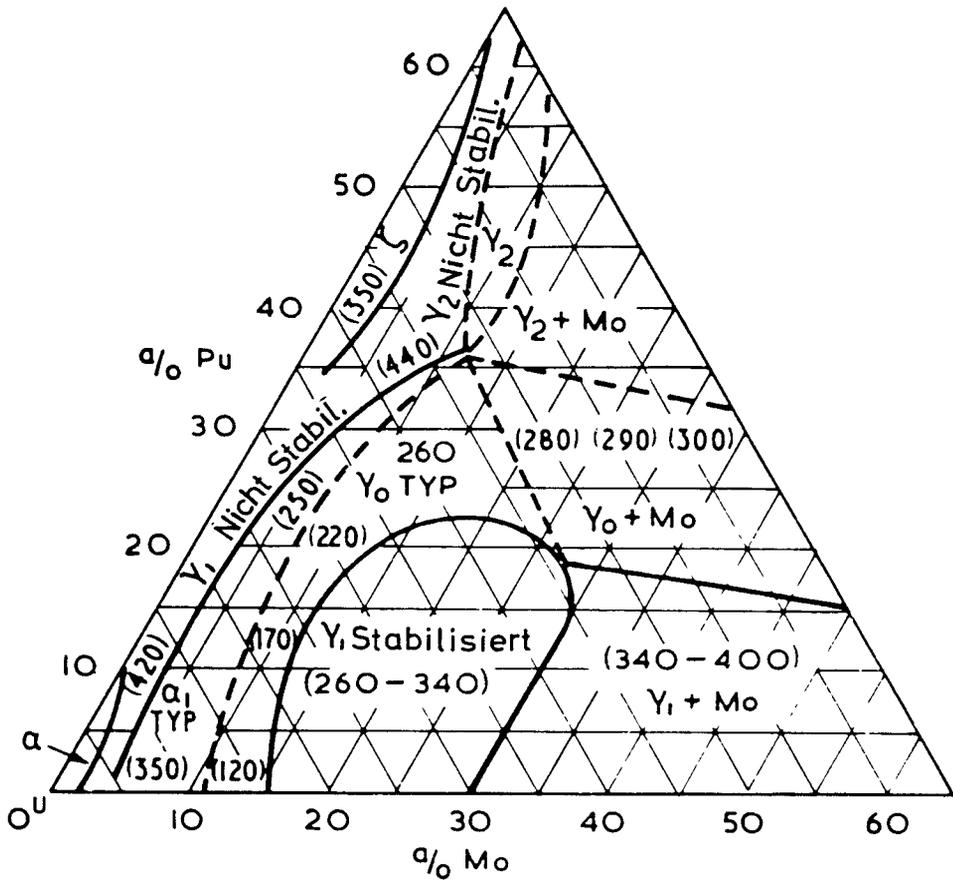


Fig.15: Durch Abschrecken erhaltene
Strukturen
nach P.G. Mardon u.a. 56)

Die Zahlen in Klammern sind Härtewerte
(V.P.H. bei 300 kg Last)

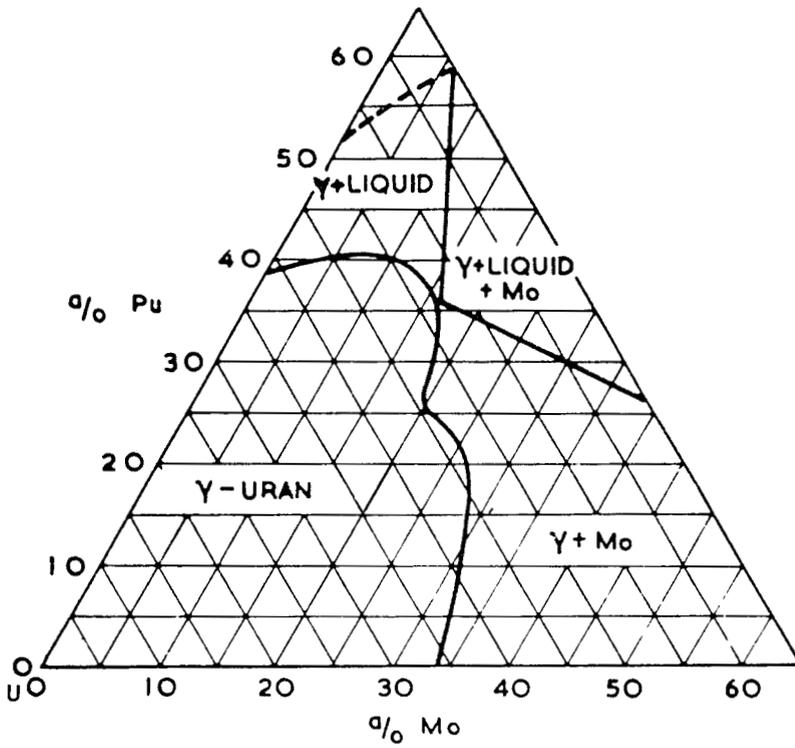


Fig.16: Isotherme 800 °C des Systems U-Pu-Mo nach P.G. Mardon u.a. 56)

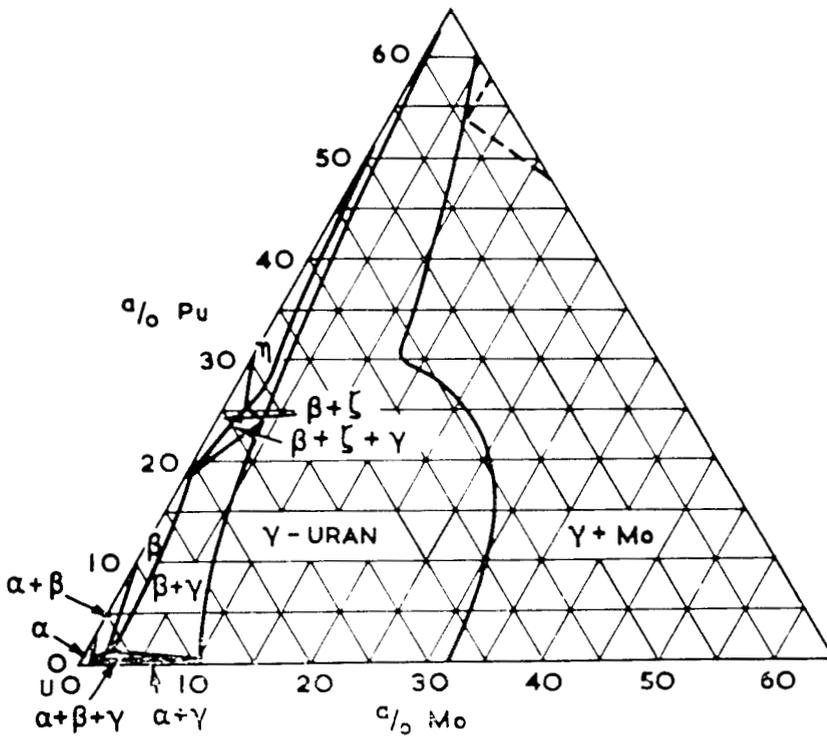


Fig.17: Isotherme 650 °C des Systems U-Pu-Mo nach P.G. Mardon u.a. 56)

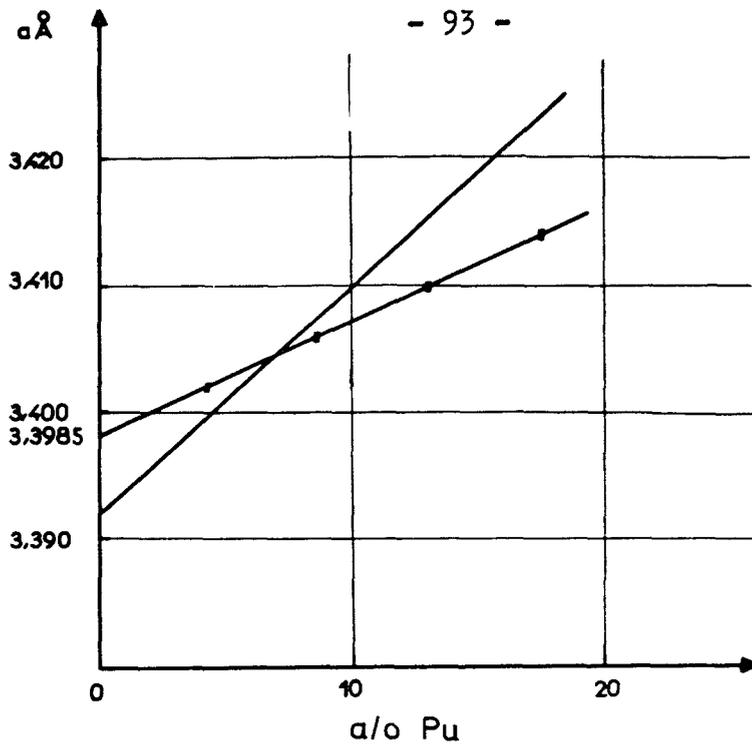


Fig.20: Verlauf der Gitterkonstanten der γ -Phase mit wachsendem Pu-Gehalt bei annähernd konstantem Mo-Gehalt von ca. 20 % nach F. Anselin ⁶¹⁾

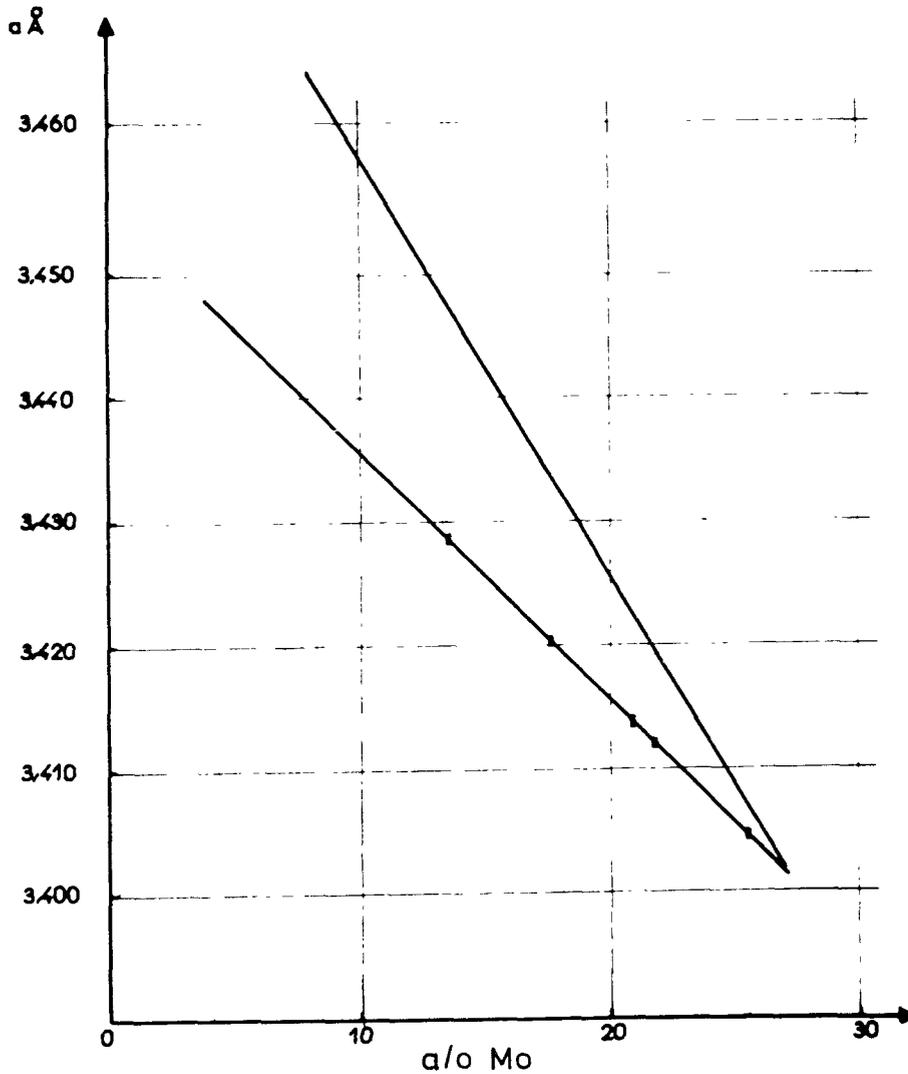


Fig.21: Verlauf der Gitterkonstanten der γ -Phase mit wachsendem Mo-Gehalt bei annähernd

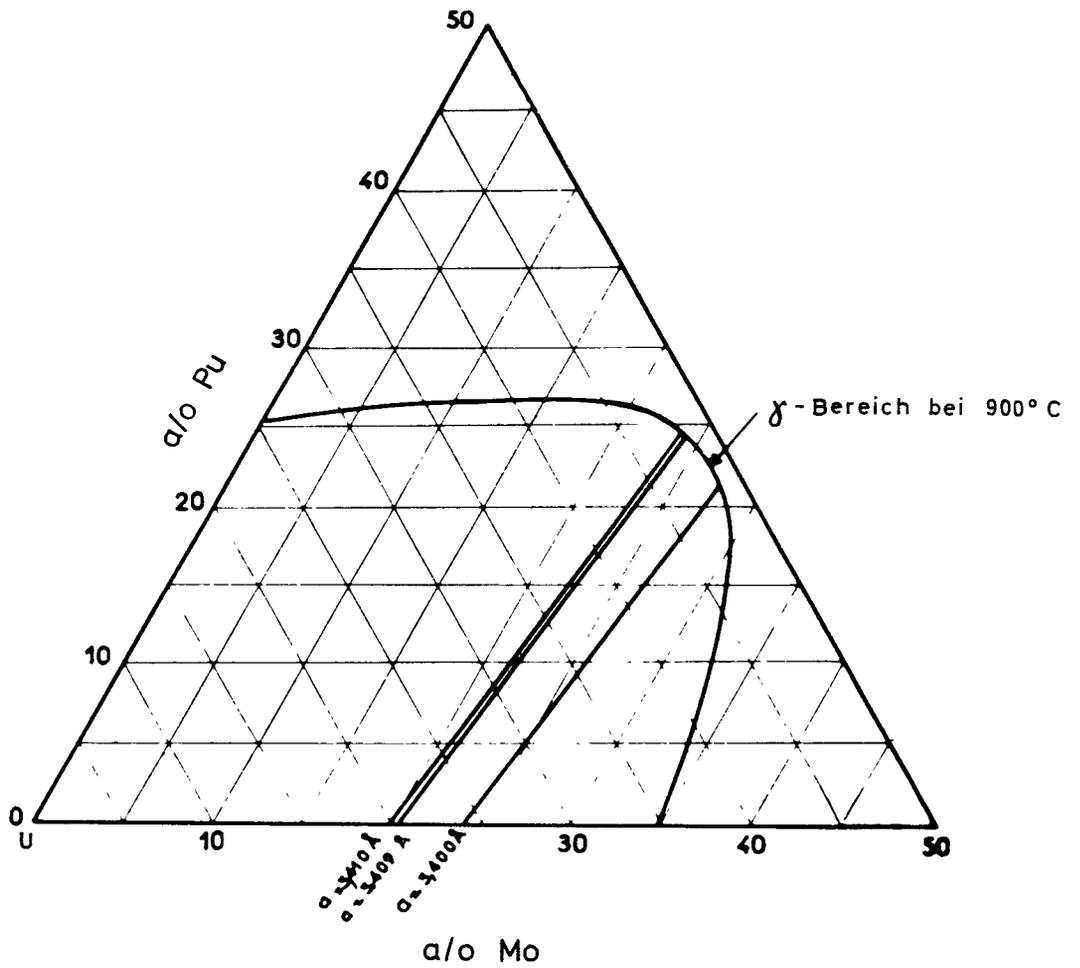


Fig.22: Linien konstanten Gitterparameters der von 900 °C abgeschreckten γ -Phase nach F. Anselin ⁶¹⁾

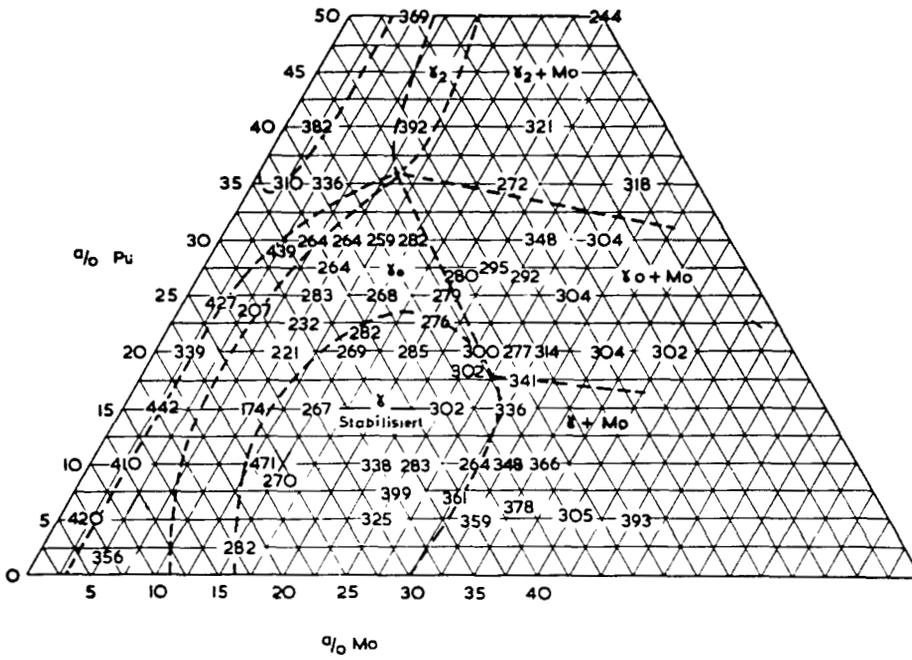


Fig.23: Vickers-Härten abgeschreckter U-Pu-Mo-Legierungen nach D.M. Poole u.a. 64)

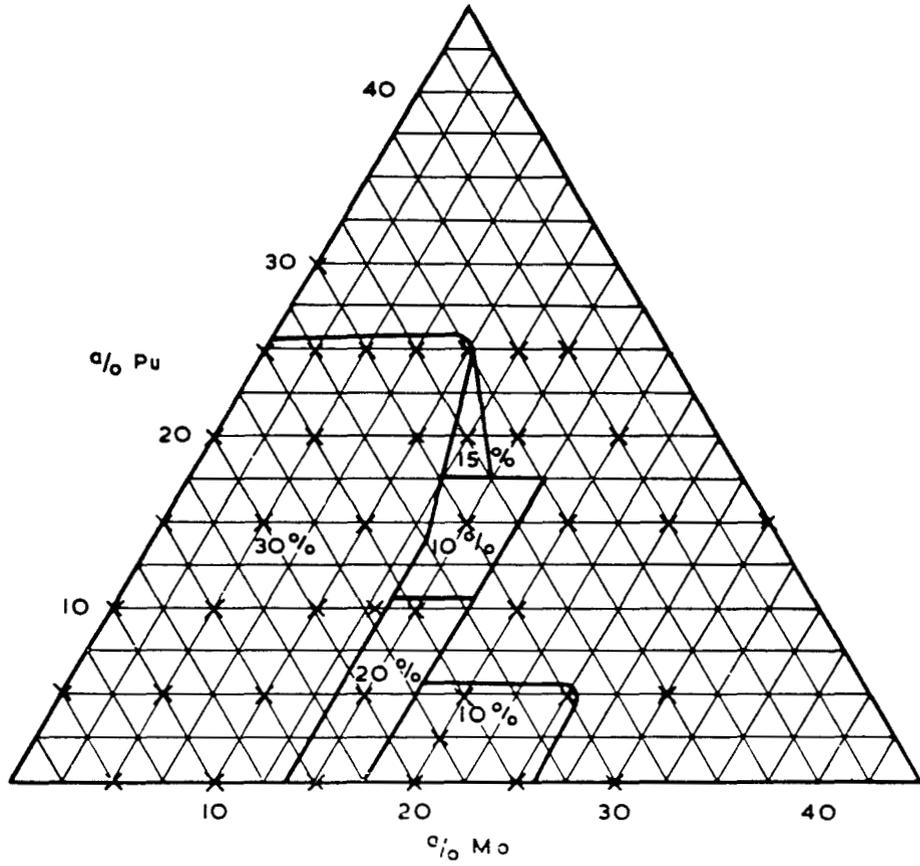


Fig.24: Durch Walzen erzielte Dickenreduktionen an U-Pu-Mo Legierungen nach P.G. Mardon u.a. 56)

Pu-U-Nb

Allgemeines

Der Zusatz von Niob als dritter Komponente zum System U-Pu verspricht eine Reihe von Vorteilen. Nb hat einen hohen Schmelzpunkt und gute mechanische Eigenschaften bei hohen Temperaturen. Nach Zusatz von Nb zu U-Pu-Legierungen bleibt die γ -U-Phase beim Abschrecken auf Zimmertemperatur erhalten⁷⁰⁾. Insbesondere erwartet man von der ternären U-Pu-Nb-Legierung eine gute Strahlenbeständigkeit⁷¹⁾. Im Battelle Memorial Institute wurden U-Pu-Nb-Legierungen mit 10 w/o Nb sowie 5; 10; 15 und 20 w/o Pu untersucht⁷¹⁾⁷²⁾. In Fontenay-aux-Roses beschäftigte man sich mit U-Pu-Nb-Legierungen, die einen Pu-Gehalt von 20 w/o und einen Nb-Gehalt von 10; 20; 30; 40; 50; und 60 w/o aufweisen. 20 w/o Pu hat man gewählt, um einen Vergleich mit den U-Pu-Mo-Legierungen zu erhalten. Doch scheinen die U-Pu-Nb-Legierungen keine sehr deutlichen Vorzüge gegenüber den U-Pu-Mo-Legierungen aufzuweisen⁷⁰⁾.

Herstellung und Verarbeitbarkeit

In Fontenay-aux-Roses stellte man die Legierungen durch gleichzeitiges Schmelzen der Metalle U, Pu und Nb im Lichtbogenofen mit Wolfram-Elektrode unter reiner Argon-Atmosphäre her. Verarbeitung und Gießen von U-Pu-Nb-Legierungen sind schwieriger als von U-Pu-Mo-Legierungen. Das Niob löst sich schlecht im Schmelzbad. Um seine Oxydation zu vermeiden, muß man unmittelbar vorher gettern. Die Gießschwierigkeiten vergrößern sich mit dem Nb-Gehalt. Mit der vorhandenen Einrichtung war es nicht möglich, Gußstücke unterhalb 6 mm Durchmesser herzustellen. Die Proben erhielten daher eine Länge von 10 und 20 mm und einen Durchmesser von 6 mm. Die Formen waren aus Kupfer und wurden durch Wasser gekühlt. Mehrfaches Umgießen verbesserte die Homogenität⁷⁰⁾.

Im Battelle Memorial Institute wurden ebenfalls durch Schmelzen im Lichtbogen sowie durch Tropfguß Zylinder von 6,4 mm Durchmesser und 32 mm Länge hergestellt. Nach einer 20stündigen homogenisierenden Wärmebehandlung bei 900 °C wurde versucht, die Legierungsproben bei 900 °C flachzuwalzen.

Die Legierung mit 5 w/o Pu wurde bis zu einer Dickenabnahme von 75 % gewalzt, ohne merkliche Risse zu zeigen. Die Legierungen mit 10 w/o und mehr Pu barsten bereits bei sehr kleinen Verformungsgraden ⁷²⁾.

Phasenuntersuchungen

Fig. 25 zeigt das Phasendiagramm von U-Nb und die U-reiche Seite des Diagramms Pu-U. Bemerkenswert am U-Nb-Diagramm ist die durchgehende gegenseitige Löslichkeit zwischen γ -Uran und Niob oberhalb 1000 °C. Bei niedrigen Temperaturen teilt sich das γ -Feld auf in die Felder des U-reichen γ_1 und des Nb-reichen γ_2 . Dazwischen liegt der zweiphasige Bereich $\gamma_1 + \gamma_2$. Bei etwa 650 °C zerfällt γ_1 eutektoid zu $\alpha + \gamma_2$ ⁵⁹⁾. Das Diagramm Pu-U ist oben bereits besprochen worden. ϵ -Pu und γ -U sind durchgehend ineinander löslich. Die ζ -Phase kommt auch im System U-Pu-Nb vor. Das System Pu-Nb hat ein einfaches Diagramm vom eutektischen Typ. Intermetallische Verbindungen sind nicht beobachtet worden ⁴⁾.

In Fontenay-aux-Roses hat man die U-Pu-Nb-Legierungen mit 20 w/o Pu und einem Nb-Gehalt zwischen 10 und 60 w/o dilatometrisch und mit thermischer Differential-Analyse untersucht. Die Solidus-Temperatur der U - 20 w/o Pu - 10 w/o Nb-Legierung wurde mittels Dilatometer zu 1075 ± 5 °C bestimmt ⁷⁰⁾. Für die Legierungen mit größerem Nb-Gehalt war die Solidus-Temperatur zu hoch, als daß sie mit der Apparatur hätte erfaßt werden können. Sonst zeigte sich die thermische Differential-Analyse der Dilatometrie überlegen, da sich mehr Reaktionen nachweisen ließen.

Zunächst wurden die Legierungen 50 Stunden auf 350 °C gehalten, damit sich die α -Phase ausscheidet. Bei den Legierungen mit niedrigem Nb-Gehalt zeigte die thermische Analyse 3 Reaktionen, nämlich in der Umgebung von 570, 590 und 620 °C. Zum Vergleich wurde auch eine U - 20 w/o Pu-Legierung untersucht. Man fand das Einsetzen der im englischen Diagramm (Fig. 25) eingetragenen Reaktionen $\zeta + \alpha \rightarrow \beta$ bei 572 °C, $\zeta \rightarrow \eta + \beta$ bei 597 °C und $\eta \rightarrow \gamma + \beta$ bei 704 °C sowie den Übergang in den γ -Bereich bei 716 °C.

Lediglich die erste Reaktion (567 - 577 °C) ist bei den U-Pu-Nb-Legierungen bis 20 w/o Nb wiederzufinden. Da diese Reaktion nicht erscheint, wenn α nicht ausgeschieden ist, ist sie dem Verschwinden der α -U-Phase zuzuschreiben ⁷⁰⁾. Die Einsatztemperatur der zweiten bei den U-Pu-Nb-Legierungen festgestellten Reaktion geht mit wachsendem Nb-Gehalt von 590 °C bei 10 w/o Nb bis 569 °C bei 30 w/o Nb herunter. Ab 40 w/o Nb existiert diese Transformation nicht mehr. Bei der letzten Reaktion, die bei 618 °C einsetzt, ist die Temperatur unabhängig vom Nb-Gehalt. Diese Reaktion könnte dem Verschwinden der ξ -Phase zugeschrieben werden. Die Legierung mit 60 w/o Nb zeigte nur eine einzige Phase im ganzen untersuchten Temperaturbereich ⁷⁰⁾.

Der Übergang vom Bereich $\gamma_1 + \gamma_2$ zum Bereich γ konnte zwar durch thermische Analyse an U-Nb-Proben nachgewiesen werden, nicht aber an U-Pu-Nb-Proben unterhalb 1000 °C. Er müsste demnach zwischen 1000 und 1075 °C liegen, könnte aber der dilatometrischen Untersuchung entgangen sein ⁷⁰⁾.

Nach langer Wärmebehandlung bei 350, 600 und 900 °C wurden die U-Pu-Nb-Legierungen auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Die dann mikrographisch und röntgenographisch identifizierten Phasen sind in Tab. 13 zusammengestellt.

Tab. 13: Phasenzusammensetzung von abgeschreckten U - 20 w/o Pu - Nb-Legierungen ⁷⁰⁾

w/o Nb	Anlaßtemperatur:	900 °C	600 °C	350 °C
10		$\gamma_1 + \gamma_2$	$\xi + \gamma_2$	$\alpha + \gamma_2 + \xi$
20		$\gamma_1 + \gamma_2$	$\xi + \gamma_2$	$\alpha + \gamma_2 + \xi$
30		$\gamma_1 + \gamma_2$		$\alpha + \gamma_2 + \xi$
40	(Schwierigkeiten beim Abschrecken)	? + γ_2	$\gamma_2 + \xi$	$\gamma_2 + \xi$
50		γ_2	$\gamma_2 + (\xi)$	$\gamma_2 + \xi$
60		γ_2	$\gamma_2 + \text{Spuren } \xi$	$\gamma_2 + (\xi)$

Die Bezeichnung der Phasen stimmt mit der des U-Nb- und U-Pu-Diagramms überein. γ_1 ist eine U-reiche feste Lösung mit kubisch raumzentrierter Struktur, γ_2 eine Nb-reiche feste Lösung mit kubisch raumzentrierter Struktur, α ist α -U und ξ die ξ -Phase des Systems U-Pu. Die von 900 °C abgeschreckten Proben mit niedrigem Nb-Zusatz enthalten die Phasen γ_1 und γ_2 . Die von 600 °C abgeschreckten Proben weisen die Phasen γ_2 und ξ auf. In den Legierungen mit 10; 20 und 30 w/o Nb ist der Anteil der ξ -Phase erheblich, die Legierungen oxydieren leicht im Polierbad. In Proben mit höherem Nb-Gehalt sind nur noch Spuren von ξ zu entdecken. Nach dem Abschrecken von 350 °C zeigen die Proben mit 10; 20 und 30 w/o Nb die Phasen α , ξ und γ_2 , die mit höherem Nb-Gehalt die Phasen γ_2 und ξ . Die Menge der ξ -Phase nimmt mit zunehmendem Nb-Gehalt ab ⁷⁰⁾.

Für 10; 20 und 30 w/o Nb konnten aber nicht alle Phasen des Gebiets, das sich zwischen den Gebieten $\alpha + \xi + \gamma_2$ und $\xi + \gamma_2$ erstreckt, identifiziert werden. Bei 10 w/o Nb hat man z.B. mikrographisch 3 Phasen beobachtet, γ_2 , ξ und eine dritte, die im Röntgenbeugungsspektrum nur einige nicht identifizierbare Linien zeigt ⁷⁰⁾.

Das Röntgenbeugungsspektrum der von 600 °C abgeschreckten Legierung U - 20 w/o Pu - 10 w/o Nb ergab für die kubisch raumzentrierte γ_2 -Phase die Gitterkonstante $a = 3,34 \text{ \AA}$, für die einfach kubische ξ -Phase die Gitterkonstante $a = 10,7 \text{ \AA}$. Wurde die gleiche Legierung von 350 °C abgeschreckt, so erhielt man außerdem noch die orthorhombische α -U-Phase mit den Gitterkonstanten $a = 2,85 \text{ \AA}$, $b = 5,86 \text{ \AA}$, $c = 4,96 \text{ \AA}$. Eine von 900 °C abgeschreckte Legierung U - 20 w/o Pu - 20 w/o Nb zeigte die kubisch raumzentrierte γ_1 -Phase mit der Gitterkonstanten $a = 3,45 \text{ \AA}$ und die kubisch raumzentrierte γ_2 -Phase mit der Gitterkonstanten $a = 3,34 \text{ \AA}$. Demgegenüber war bei der von 900 °C abgeschreckten Legierung U - 20 w/o Pu - 60 w/o Nb nur eine einzige Phase, nämlich γ_2 , mit der Gitterkonstanten $a = 3,37 \text{ \AA}$ sichtbar ⁷⁰⁾.

Im Battelle Memorial Institute wurden ebenfalls die abgekühlten Legierungen metallographisch und röntgenographisch untersucht, allerdings nach nur verhältnismäßig kurzer Wärmebehandlung. Sowohl die Legierung U - 10 w/o Nb - 5 w/o Pu als auch die Legierung U - 10 w/o Nb - 20 w/o Pu

zeigten nach einer Wärmebehandlung bei 900 °C und Ofenkühlung primär die kubisch raumzentrierte γ -U-Nb-Phase mit der Gitterkonstanten 3,42 Å. Bei beiden Legierungen wurde außerdem eine noch nicht identifizierte kubisch raumzentrierte oder tetragonal raumzentrierte Phase mit einem c/a-Verhältnis nahe 1 beobachtet; die Gitterkonstante a_0 wurde zu etwa 4,85 Å bestimmt ⁷³⁾. Wurden die Proben 5 h bei 500 °C wärmebehandelt, so bestand die Legierung U - 10 w/o Nb - 5 w/o Pu aus γ -U-Nb und ξ -U-Pu, U - 10 w/o Nb - 20 w/o Pu schien primär aus ξ -U-Pu zu bestehen. Demnach wird durch den Pu-Zusatz die Stabilität der γ -Phase herabgesetzt ⁷⁴⁾. Wurden die Legierungen U - 10 w/o Nb - 5; 10 und 15 w/o Pu 10 h bei 900 °C angelassen und dann in Öl abgeschreckt, so wurde eine einphasige γ -Struktur beobachtet; unter ähnlichen Bedingungen zeigte die Legierung U - 10 w/o Nb - 20 w/o Pu noch eine zweite Phase, die anscheinend durch Seigerung verursacht worden war ⁷⁵⁾. Wurden die genannten Legierungen nach dem Abschrecken noch 2 h bei 500 °C angelassen, so bestand die Struktur aus γ -U und einer feinverteilten Phase, die für α -U und/oder ξ -U-Pu angesehen wurde ⁷⁶⁾.

Eigenschaften

Nach den Angaben aus Fontenay-aux-Roses benötigten die U-Pu-Nb-Legierungen eine sehr lange Wärmebehandlung, um homogen zu werden. Die Legierung mit 10 w/o Nb z.B. war homogen nach 240 h bei 880 °C + 340 h bei 890 °C. Die Legierungen mit höherem Nb-Gehalt benötigten eine Wärmebehandlung bei noch höheren Temperaturen, z.B. die Legierung mit 60 w/o Nb 220 h bei 900 °C + 200 h bei 980 °C ⁷⁰⁾.

Die Legierungen mit niedrigem Nb-Zusatz hielten sich, obwohl der Anteil der ξ -Phase erheblich war, gut an der Luft und zerfielen, auch wenn sie mehrere Wochen der Luft ausgesetzt waren, nicht zu Staub ⁷⁰⁾.

Aus Fontenay-aux-Roses liegen auch einige Meßwerte über Eigenschaften von U-Pu-Nb-Legierungen vor.

Die Dichte bei 20 °C gibt Tab. 14 wieder, und zwar für homogenisierte, von 900 °C abgeschreckte Proben sowie für Proben, die nicht wärmebehandelt waren.

Tab. 14: Dichte der Legierungen U - 20 w/o Pu - Nb bei 20 °C (g/cm^3) ⁷⁰⁾

w/o Nb	10	15	20	30	40	50	60
nicht wärmebehandelt	16,7	15,8	15,1	13,7	12,5	11,5	10,8
von 900 °C abgeschreckt	16,5	15,5	14,6	12,5	11,5	10,7	10,6

Die Messungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten enthält Tab. 15.

Tab. 15: Mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient für U - 20 w/o Pu - Nb ⁷⁰⁾

w/o Nb	10	20	30	40	50	60	Faktor
20 bis 500 °C	17,8 \pm 0,4	15,8	11,5	10,2	10,6	10,2	10 ⁻⁶ Grad ⁻¹
650 bis 800 °C	15,5 \pm 0,9	15,3	9,3	9,0	8,7	8,2	10 ⁻⁶ Grad ⁻¹

Wie aus den Tabellen hervorgeht, nehmen Dichte und Ausdehnungskoeffizient mit wachsendem Nb-Gehalt ab ⁷⁰⁾.

Schließlich sind in Tab. 16 die Vickershärten von U-Pu-Nb-Legierungen zusammengestellt, die in Fontenay-aux-Roses ⁷⁰⁾ und im Battelle Memorial Institute ⁷⁵⁾⁷⁷⁾ gemessen worden sind. Die französischen Härtewerte wurden mit einer Last von 10 kg gemessen, für die amerikanischen ist die Last nicht angegeben. Die französischen Daten zeigen, daß die Härte mit zunehmendem Nb-Gehalt abnimmt ⁷⁰⁾, die amerikanischen zeigen, daß die Härte mit wachsendem Pu-Gehalt zunimmt ⁷⁵⁾⁷⁷⁾.

Tab. 16: Vickershärten (DPH) von U-Pu-Nb-Legierungen

Zusammensetzung	unbehandelte Legierung	nach Abschrecken von 900 °C
U-10 w/o Nb- 5 w/o Pu	296 ⁷⁷⁾	346 ⁷⁵⁾
U-10 w/o Nb-10 w/o Pu	371 ⁷⁷⁾	365 ⁷⁵⁾
U-10 w/o Nb-15 w/o Pu	402 ⁷⁷⁾	400 ⁷⁵⁾
U-10 w/o Nb-20 w/o Pu	438 ⁷⁷⁾	413 ⁷⁵⁾
U-10 w/o Nb-20 w/o Pu	400 \pm 10 ⁷⁰⁾	360 ⁷⁰⁾
U-20 w/o Nb-20 w/o Pu	436 ⁷⁰⁾	350 ⁷⁰⁾
U-30 w/o Nb-20 w/o Pu	370 ⁷⁰⁾	330 ⁷⁰⁾
U-40 w/o Nb-20 w/o Pu	266 ⁷⁰⁾	285 ⁷⁰⁾
U-50 w/o Nb-20 w/o Pu	250 ⁷⁰⁾	255 ⁷⁰⁾
U-60 w/o Nb-20 w/o Pu	210 ⁷⁰⁾	185 ⁷⁰⁾

Neben den ternären U-Pu-Nb-Legierungen wurden im Battelle Memorial Institute auch quaternäre Legierungen untersucht, die als vierte Komponente Zr enthielten. Es ergaben sich folgende Härtewerte ⁷⁸⁾:

U-10 w/o Nb-10 w/o Pu- 5 w/o Zr	420 DPHN
U-10 w/o Nb-10 w/o Pu-10 w/o Zr	356 DPHN
U-15 w/o Nb-15 w/o Pu-15 w/o Zr	343 DPHN
U-20 w/o Nb-10 w/o Pu-10 w/o Zr	285 DPHN.

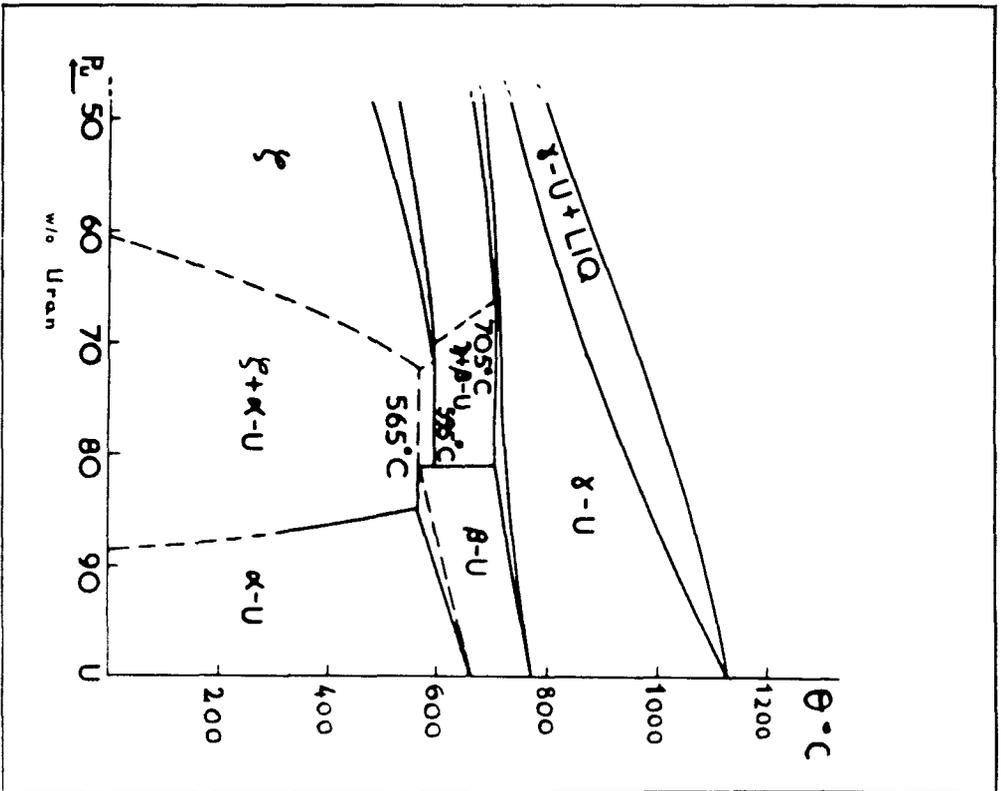
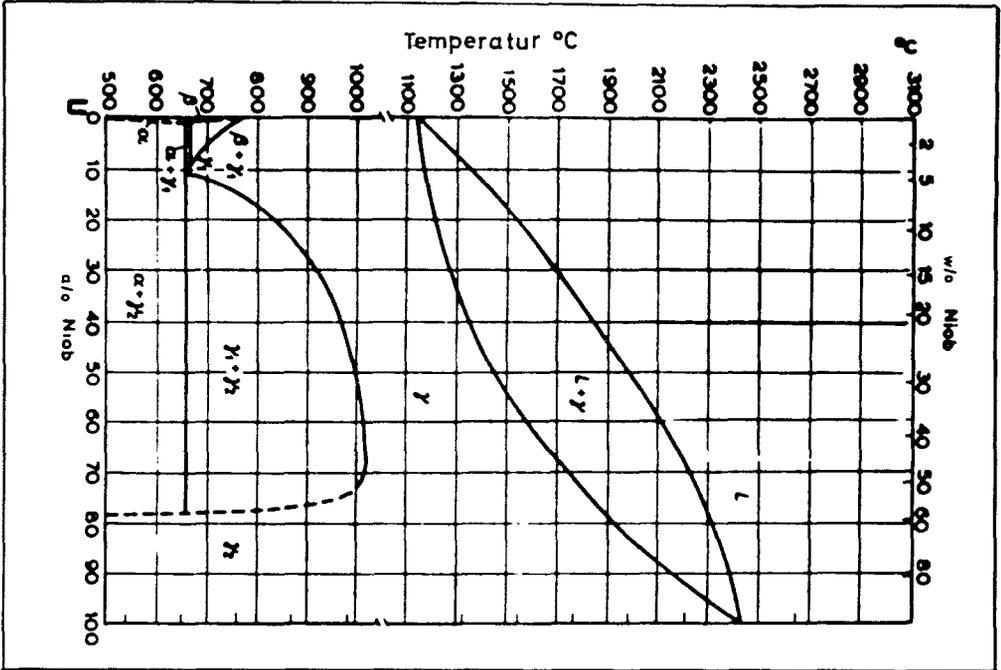


Fig. 25: Phasendiagramme von U-Nb und Pu-U entnommen aus CEA-2300 70)

Pu-U-Ni

siehe Pu-U-Co

Pu-U-Ti

Als weiteres Metall, das den Pu-U-Legierungen als dritte Komponente hinzulegiert werden kann, um ihre Eigenschaften zu verbessern, hat Coffinberry Titan vorgeschlagen. In seiner Patentschrift ⁷⁹⁾ gibt er als besondere Eigenschaften einer solchen Legierung an, daß sie sich gut vergießen und rißfrei verarbeiten ließe und daß sie korrosions- und strahlungsbeständiger sei als Pu-U. Außerdem moderiere Titan schnelle und epithermische Neutronen nicht wesentlich und habe auch nur einen kleinen Einfangsquerschnitt für schnellere als thermische Neutronen, so daß sich Pu-U-Ti-Legierungen gut als Brennelemente für schnelle Brüter eignen ⁷⁹⁾.

Für die Herstellung der Legierung sind zwei Methoden angegeben. Entweder werden die abgewogenen Mengen der drei Komponenten in einem Magnesia-Tiegel unter Vakuum oder inerte Atmosphäre im Induktionsofen zusammenschmolzen, wobei die Metalle durch den Rühreffekt des Induktionsfeldes gemischt werden. Oder man stellt die Legierung durch Koreduktion her. In einen Magnesia-Tiegel werden PuF_4 , UF_4 , Calcium, Jod und Titan in den bestimmten Mengen eingewogen, dann unter Vakuum oder inerte Atmosphäre auf 300°C erhitzt, um das Calcium mit dem Fluor zur Reaktion zu bringen. Nach dem Abkühlen kann man die Legierung vom Boden des Tiegels entnehmen ⁷⁹⁾.

Die bevorzugte Phase hat eine hexagonale Struktur. Ihre Zusammensetzung ist $(\text{U,Pu})_2\text{Ti}$. Sie bildet sich, wenn die Gesamtmenge an U und Pu 59 bis 68 a/o und die Titanmenge 42 bis 32 a/o betragen. Doch soll sich auch bei einem Titan-Zusatz zwischen 15 und 32 a/o oder zwischen 42 und 60 a/o noch genügend von der hexagonalen Struktur bilden, um der Legierung die gewünschten Eigenschaften zu erteilen ⁷⁹⁾.

Pu-U, Pu-U-Co, Pu-U-Fe, Pu-U-Mn, Pu-U-Ni,
Pu-U-Fs, Pu-U-Mo, Pu-U-Nb, Pu-U-Ti

- 1) 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)
- 2) Abramson, R., Bussy, P., Junca, A., Mas, R., 4557
Masselot, Y., Robillard, A., Stoskopf, F.
L'Atelier de technologie de plutonium et le combustible
de Rapsodie
(Energie nucléaire, 3 (1961) No.1, S.47-62)
- 3) Paine, S.H., Kittel, J.H. 4169
ANL Reactor Materials Irradiation Program
(TID-7515(Pt.2)(Del.): Papers Prepared for Radiation
Effects Review Meeting, Congress Hotel, Chicago, July 31-
August 1, 1956 (1956) S.249-67)
- 4) Coffinberry, A.S. Schonfeld, F.W., Waber, J.T., 4299
Kelman, L.R., Tipton, C.R.
Plutonium and its Alloys
(Reactor Handbook, 2.ed., Vol.1: Materials.-
New York: Interscience Publ. (1960) S.248-90)
- 5) Ellinger, F.H., Elliott, R.O., Cramer, E.M. 3058
The Plutonium-Uranium System
(Journal of Nuclear Materials, 1 (1959) S.233-43)
- 6) 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)
- 7) Kelman, L.R., Dunworth, R.J. 5252
The Development of Plutonium-Containing Fuels
at the Argonne National Laboratory
(Coffinberry, A.S., Miner, W.N. (Ed.): The Metal Plutonium.-
Chicago: Univ. of Chicago Pr. (1961) S.365-82)
- 8) McIntosh, A.B., Grainger, L. 5439
Plutonium Fuel and Nuclear Power
(The Journal of the British Nuclear Energy Society, 1
(1962) S.3-13)

- 9) Kittel, J.H., Kelman, L.R. 2054
Effects of Irradiation of Some Uranium-Plutonium Alloys.
Final Report. Metallurgy Program 6.5.3. Work Completed:
March 1955
(ANL-5706 (1958) 23 S.)
- 10) Kelman, L.R. 2188
Fast Reactor Fuel Development at Argonne National
Laboratory
(TID-7546(Bk 1&2)(Fuel Elements Conference, Paris,
Nov. 18-23, 1957 (1957) S.751-77)
(ANL-FGF-73 (1957)
- 11) Chiswick, H.H., Dwight, A.E., Lloyd, L.T. 4916
Nevitt, M.V., Ziegler, S.T.
Advances in the Physical Metallurgy of Uranium
and its Alloys
(Proceedings of the Second United Nations International
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)
S.394-412 = A/Conf.15/P/713)
- 12) 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)
- 13) Pugh, S.F. 2614
Plutonium Fuels for Power Reactors
(Conference on the Metal Plutonium, Chicago 1957
(1958) 16 S.)
(The Metal Plutonium.- Chicago: The University of
Chicago Press (1961) S.383-393)
- 14) Berndt, A.F. 6288
Room-Temperature Lattice Constants of Alpha Uranium-
Plutonium Alloys
(ANL-6460 (1962) 25 S.)
- 15) Biver, J.C. 2559
Uranium-Plutonium Alloys
(ANL-5797: Metallurgy Division Quarterly Report
for July, August, and September 1957 (1957) S.44-46)
- 16) Morgan, A.N., Emery, C.A., Rendell, C.A. 2343
The Preparation of Plutonium Alloys in the Reduction
Process
(LA-2231 (1957) 6 S.)
- 17) Runnalls, O.J.C. 933
The Preparation of Plutonium-Aluminium and Other
Plutonium Alloys
(Conference on the Metal Plutonium, Chicago 1957 (1958)
(AECL-543) (1958)
(The Metal Plutonium.- Chicago: The University of
Chicago Press (1961) S.309-330)

- 18) Coffinberry, A.S., Schonfeld, F.W., Cramer, E.M., 3014
Miner, W.N., Ellinger, F.H., Elliott, R.O., Struebing, V.O.
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)
- 19) Waldron, M.B. 5248
Phase Diagrams of Plutonium Alloys Studied at Harwell
(The Metal Plutonium. - Chicago: The University of
Chicago Press (1961) S.225-239)
- 20) Waldron, M.B., Garstone, J., Lee, J.A., Mardon, P.G., 1690
Marples, J. .E., 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)
- 21) Kutajcev, V.I. 6099
[Russ.] Splavy torija, urana i plutonija. -
Moskva: "Gosatomizdat" 1962. 223 S.
[Thorium-, Uran- und Plutoniumlegierungen.]
- 22) Nelson, R.D., Taylor, J.M. 4470
Preliminary Investigation of the Transformation
Rates of Plutonium-Uranium Alloys
(HW-62073 (1960) 19 S.)
- 23) Konobeevsky, S.T., Zaimovsky, A.S., Levitzky, V.M., 1732
Sokursky, Y.N., Chebotarev, N.T., Bobkov, Y.V.,
Egorov, P.P., Nokolaev, 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)
- 24) Paruz, H. 6033
Mesure de paramètres du réseau cristallin de la
solution solide uranium-plutonium
(Journal of Nuclear Materials, 6 (1962) S.127-29)
- 25) Aronin, L.R. 5537
Plutonium and its Alloys
(Nuclear Reactor Fuel Elements. - New York:
Interscience Publ. (1962) S.92-145)
- 26) Kelman, L.R., Wilkinson, W.D. 5593
Properties of Uranium-Plutonium Alloys
(TID-7502(Pt.182)(Del.2) Proceedings of the
Metallurgy Information Meeting held at Oak Ridge,
April 11-13, 1955 (1960) S.195-203)

- 27) Storhok, V.J. 3465
Plutonium and Its Alloys
(Reactor Core Materials, 3 (1960) No.2, S.4-5)
- 28) Poole, D.M., Critchley, J.K., Davidson, J.A.C., 3268
French, P.M., Hodkin, E.W., Notley, M.J.F.
Properties of Some Plutonium Fuels
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.627-49)
- 29) Epreman, E. 4488
Uranium Alloy Newsletter No.12
(WASH-199 (1955) 52 S.)
- 30) Metallurgy Division Quarterly Report for April, May, 208
and June 1955
(ANL-5465(Del.)(1955))
- 31) Hyman, H.H., Ketz, J.J. 3935
Corrosion of Plutonium Alloys in NaK
(ANL-5090 (1953) 11 S.)
- 32) Paine, S.H., Brown, F.L. 2178
"Pin-Cushion" Irradiation of Cast Uranium-Plutonium
Alloy Specimens
(ANL-5795 (1958) 16 S.)
- 33) Waldron, M.B., Adwick, A.G., Lloyd, H., Notley, M.J., 1721
Poole, D.M., Russell, L.E., Sayers, J.B.
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/1-52)
- 34) 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)
- 35) Schonfeld, T.J., Coffinberry, A.S. 3306
Plutonium-Uranium-Alloy
(U.S.Patent 2,902,362 (1957/59) 3 S.)
(Can.Patent 601,655 (1957/60) 3 S.)
- 36) Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, N.M. 5477
Quarterly Status Report on LAMPRE Program for Period
Ending August 20, 1961
(LAMS-2620 (1961) 26 S.)
- 37) Thamer, B.J. 7118
Corrosion Tests with Molten Plutonium Fuels
(Corrosion of Reactor Materials. Vol.2. - Vienna:
Int. Atomic Energy Agency (1962) S.285-318)

- 38) Los Alamos Scientific Laboratory 7074
Quarterly Status Report on LAMPRE Program for Period
Ending May 20, 1963
(LAMS-2915 (1963) 17 S.)
- 39) Foote, F.G. 6425
Plutonium Fuel Programs at Argonne National Laboratory
(HW-75007: Proceedings, Plutonium as a Power Reactor Fuel,
Am. Nucl. Soc. Topical Meeting, Richeland, Wash., Sept. 13
and 14, 1962 (1962) S.7.1-7.21)
- 40) Dunworth, R.J., Gilbert, E.R., Savage, H., Kelman, L.R. 7133
Properties of Uranium-Plutonium-Fizzium
(ANL-6677: Annual Report for 1962, Metallurgy Division
(1963) S.9-11)
- 41) Adams, R.M. 4579
Reactor Development Program Progress Report
(ANL-6307 (1961) 66 S.)
- 42) Smith, K.F., Kelman, L.R. 308
Irradiation of Cast Uranium-Plutonium Base Alloys.
Final Report - Metallurgy Program 6.5.4.
(ANL-5677 (1957))
- 43) Kruger, O.L. 7134
Phase Studies of U - 20 w/o Pu-Fs Alloys
(ANL-6677: Annual Report for 1962, Metallurgy Division
(1963) S.11-14)
- 44) Kelman, L.R., Baumrucker, J.E., Rhude, H.V. 4686
Properties of Uranium-Plutonium-Fissium Alloys
(ANL-5709: Metallurgy Division Quarterly Report (for)
October, November, and December 1956 (1956) S.17)
- 45) Kruger, O.L. 3192
Casting of Uranium-Plutonium-Fissium Alloys
(ANL-5837: Quarterly Report for October, November, and
December 1957 (1957) S.20-21)
- 46) Rhude, H.V. 3193
Thermal Cycling of Plutonium Alloy Pins
(ANL-5837: Quarterly Report for October, November,
and December 1957 (1957) S.22-24)
- 47) Adams, R.M., Glassner, A. 7037
Reactor Development Program Report, April 1963
(ANL-6717 (1963) V, 78 S.)
- 48) Beck, W.N., Horak, J.A., Kittel, J.H. 7053
Irradiation of Uranium-Plutonium-Fissium Alloys
(ANL-6516: Annual Report for 1961, Metallurgy Division
(1961) S.28-32)

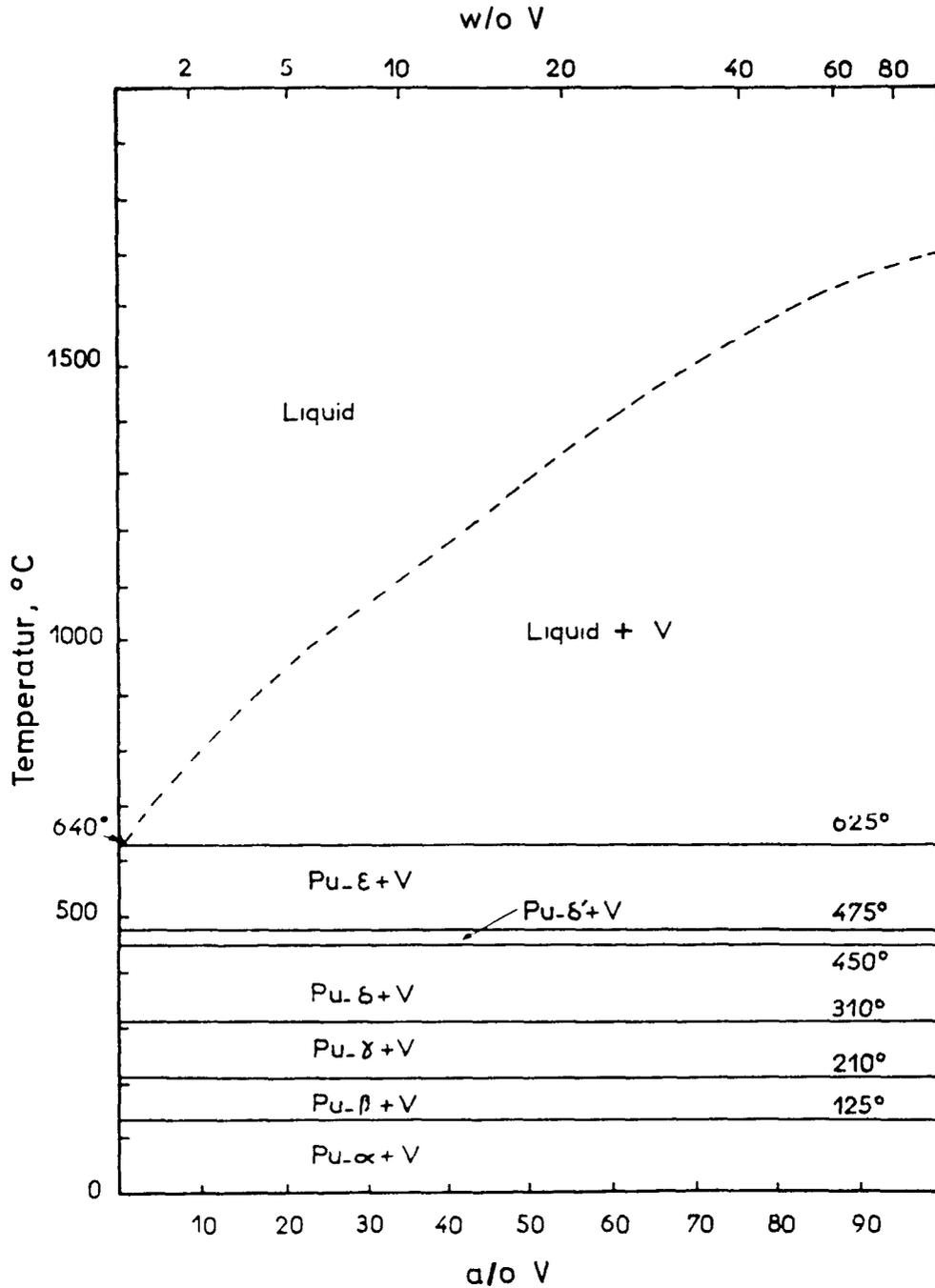
- 49) Beck, W.N., Kittel, J.H., Murphy, W.F., Crothers, C.C. 7135
Irradiations of Refractory Alloy-Clad Uranium -
20 w/o Plutonium - 10 w/o Fissium Alloy.
(ANL-6677: Annual Report for 1962, Metallurgy Division
(1963) S.19, 21-23)
- 50) Carlander, R. 7136
Metallographic Examination of Irradiated EBR-II Core II
Prototype Fuel Rods
(ANL-6677: Annual Report for 1962, Metallurgy Division
(1963) S.23-26)
- 51) Brown, D.B., Huet, J.J., Kelman, L.R. 7046
Compatibility of Uranium-Plutonium-Fissium Alloy with
Potential EBR-II Jacket Materials
(ANL-6330: Annual Report for 1960, Metallurgy Division
(1960) S.15-18)
- 52) Kittel, J.H., Smith, K.F. 3029
Irradiation Behavior of Uranium-Fissium and Uranium-
Plutonium-Fissium Fast Reactor Fuels
(TID-7559(Part 1) Fuel Elements Conference, Gatlinburg,
Tenn., May 14-16, 1958 (1959) S.203-12)
- 53) Adams, R.M., Glassner, A. 7028
Reactor Development Program Progress Report, March 1963
(ANL-6705 (1963) IV, 69 S.)
- 54) Bussy, P., Zaleski, C.F. 3278
Comparaison de différents combustibles destinés au
réacteur rapide Rapsodie
(Plutonium 1960.- London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.589-98)
- 55) Waber, J.T. 3410
Ternary Alloy-Containing Plutonium
(U.S.Patent 2,926,083 (1957/60) 3 S.)
(Can.Patent 591,434 (1957/60) 4 S.)
(Brit.Patent 840,136 (1957/60) 4 S.)
- 56) Mardon, P.G., Evans, J.P., Hodkin, D.J., North, J.M., 3267
Pearce, J.H.
The Constitution and Fabrication of Uranium-Molybdenum-
Plutonium Fuels
(Plutonium 1960.- London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.329-52)
- 57) Mustelier, J.P. 7165
Quelques résultats d'irradiation sur les combustibles
envisagés pour "Rapsodie"
(Radiation Damage in Reactor Materials. - Vienna: Int.
Atomic Energy Agency (1963) S.163-83)

- 58) Bussy, P. 6421
The Plutonium-Based Fuel Production Programmes in France
(HW-75007: Proceedings. Plutonium as a Power Reactor Fuel.
Am.Nucl.Soc. Topical Meeting, Richland, Wash., Sept. 13
and 14, 1962 (1962) S.3.1-3.24)
- 59) Rough, F.A., Bauer, A.A. 4796
Constitutional Diagrams of Uranium and Thorium Alloys.-
Reading, Mass.: Addison-Wesley 1958. VI, 153 S.
- 60) Boucher, R. 5752
Etude sur les alliages uranium-plutonium-molybdène
(Journal of Nuclear Materials, 6 (1962) S.84-95)
- 61) Anselin, F. 3280
Etude de la décomposition de la phase γ dans le ternaire
U-Pu-Mo
(Plutonium 1960.- London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.367-384)
- 62) Discussion on Papers 7, 19 & 20 B 158
(Plutonium 1960.- London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.384-94)
- 63) McLain, S. 2179
Reactor Development Quarterly Progress Report
(ANL-5514(Del.)(1955) 50 S.)
- 64) 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
(Plutonium 1960.- London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.627-49)
- 65) Frost, B.R.T., Mardon, P.G., Russell, L.E. 6422
Research on the Fabrication Properties and Irradiation
Behaviour of Plutonium Fuels for the U.K. Reactor Programme
(HW-75007: Proceedings. Plutonium as a Power Reactor Fuel.
Am.Nucl.Soc. Topical Meeting, Richland, Wash., Sept. 13
and 14, 1962 (1962) S.4.1-4.38)
- 66) Horak, J.A., Kittel, J.H., Dunworth, R.J. 5895
The Effects of Irradiation on Uranium-Plutonium-Fissium
Fuel Alloys
(ANL-6429 (1962) 18 S.)
- 67) Mouchnino, M. 3281
Essais de compatibilité entre l'acier inoxydable et les
alliages U-Pu-Mo
(Plutonium 1960.- London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.649-71)
- 68) Adams, R.M., Glassner, A. 7055
Reactor Development Program Progress Report, May 1963
(ANL-6739 (1963) V, 68 S.)
- 69) Discussion on Papers 8, 21, 28 & 29 B 158
(Plutonium 1960.- London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.704-19)

- 70) Abgrall, J., Learthelemy, P., Boucher, R. 7034
Etude d'alliages U-Pu-Nb à 20 pour cent en poids de
plutonium
(CEA-2300 (1963) 22 S.)
- 71) Storhok, V.W. 6174
Fabricating Plutonium for Better Performance
(Nucleonics, 21 (1963) No.1, S.38-42)
- 72) Storhok, V.W., Gates J.E., Dickerson, R.F. 6929
A Study of Plutonium-Containing Fuel Alloys
(BMI-1603(Del.) Progress Relating to Civilian Applications,
During November, 1962 (1962) S.B-2 - B-3)
- 73) Storhok, V.W., Bauer, A.A., Dickerson, R.F. 5501
A Study of Plutonium-Containing Fuel Alloys
(BMI-1569(Del.) Progress Relating to Civilian Applications,
During February, 1962 (1962) S.B-3 - B-4)
- 74) Storhok, V.W., Bauer, A.A., Dickerson, R.F. 5811
A Study of Plutonium-Containing Fuel Alloys
(BMI-1577(Del.) Progress Relating to Civilian Applications,
During April, 1962 (1962) S.B-3 - B-4)
- 75) Storhok, V.W., Bauer, A.A., Dickerson, R.F. 5809
A Study of Plutonium-Containing Fuel Alloys
(BMI-1581(Del.) Progress Relating to Civilian Applications,
During May, 1962 (1962) S.B-4 - B-5)
- 76) Storhok, V.W., Bauer, A.A., Dickerson, R.F. 6130
A Study of Plutonium-Containing Fuel Alloys
(BMI-1583(Del.) Progress Relating to Civilian Applications,
During June, 1962 (1962) S.B-3 - B-4)
- 77) Storhok, V.W., Bauer, A.A., Dickerson, R.F. 6471
A Study of Plutonium-Containing Fuel Alloys
(BMI-1534(Del.) Progress Relating to Civilian Applications,
During July, 1961 (1961) S.B-3 - B-4)
- 78) Storhok, V.W., Bauer, A.A., Dickerson, R.F. 5949
A Study of Plutonium-Containing Fuel Alloys
(BMI-1541(Del.) Progress Relating to Civilian Applications,
During August, 1961 (1961) S.B-3 - B-4)
- 79) Coffinberry, A.S. 3147
Plutonium - Uranium - Titanium Alloys 4504
(U.S.Patent 2,897,077 (1957/59) 2 S.)
(Can.Patent 601,654 (1957/60)
(Brit.Patent 643,307 (1957/60)
- 80) Adams, R.H., Glassner, A. 7515
Reactor Development Program Progress Report. September 1963
(ANL-6784 (1963) S.13)

- 81) Boucher, R. 3279
Cinétique des transformations de phases d'alliages
uranium-plutonium-molybdène
(Plutonium 1960.- London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.352-367)
- 82) Paruz, H. 7547
Etude des alliages uranium-plutonium aux concentrations
comprises entre 0 et 20% de plutonium
(CEA-2321 (1963) 68 S.)

Pu-V



Pu-V Phasendiagramm nach S.T. Konobeevsky:
Phase Diagrams of Some Plutonium Systems
(Conf. of the Academy of Science of the USSR
on the Peaceful Uses of Atomic Energy,
July 1955, Bd.3, 207-14)

Amerikanisches Diagramm siehe Pu-Ta

Pu-W

siehe Pu-Ta

Pu-Y

In Y sind etwa 20 a/o Pu in festem Zustand löslich. Binäre Verbindungen scheinen im System Pu-Y nicht zu existieren. Y ist in Pu nicht in festem Zustand löslich ¹⁾.

Die Ausdehnung des Löslichkeitsbereichs von Pu in Y wurde durch thermische Differentialanalyse untersucht. Bei 18 a/o Pu ergab sich kein Anzeichen für eine Pu-Phase, da keine Phasenübergänge unterhalb 1000 °C beobachtet wurden. Eine Legierung mit 22,5 a/o Pu scheint eine primäre Pu-Phase zu enthalten, ein eutektischer Übergang ist schwach angedeutet. Bei höherem Pu-Gehalt ist eine Pu-Phase vorhanden. Die Löslichkeit des Pu in Y läßt sich demnach zwischen 18 und 22,5 a/o Pu lokalisieren ²⁾.

Bei den drei Anlaßtemperaturen 635; 525 und 425 °C wurden als Grenzen der Löslichkeit in festem Zustand 18,5; 14,0 bzw. 19,0 a/o Pu gefunden ²⁾.

Legierungen mit 5; 10 und 15 a/o Pu wurden geschmolzen, geglüht und an Luft abgeschreckt. Proben hiervon wurden durch Röntgenbeugungsanalyse untersucht. Jede Probe zeigte das Beugungsdiagramm des Yttriums. Dabei ergab sich eine reguläre Zunahme der Gitterkonstanten auf Grund der Löslichkeit im festen Zustand bei den Proben mit 5; 10 und 15 a/o Pu. Die Proben mit 5 und 10 a/o Pu zeigten eine schwache Andeutung einer Pu-Struktur, dagegen waren an der 15 a/o Pu-Probe scharfe α -Pu-Linien zu beobachten, die sich nicht mit den Y-Linien überlappten. Doch ist die Anwesenheit der α -Pu-Phase in der Probe mit 15 a/o Pu möglicherweise darauf zurückzuführen, daß kein Gleichgewicht bestand ²⁾.

Da die Legierungen im Bereich der festen Lösung sehr viel höhere Schmelzpunkte als Pu haben, besteht die Möglichkeit, diese Legierungen als Hochtemperatur-Brennstoffe zu verwenden ²⁾.

1) Jones, L.V., Wittenberg, L.J. 6429
Plutonium Reactor Fuels Research Program at Mound Laboratory
(HW-75007: Proceedings. Plutonium as a Power Reactor Fuel.
Am.Nucl.Soc. Topical Meeting, Richland, Wash., Sept.13 and
14, 1962 (1962) S.D2.1 - D2.12)

2) Wittenberg, L.J., Grove, G.R. 7400
Reactor Fuels and Materials Development Plutonium Research:
July-September, 1963
(MLM-1171 (1963) 21 S.)

Pu-Zn

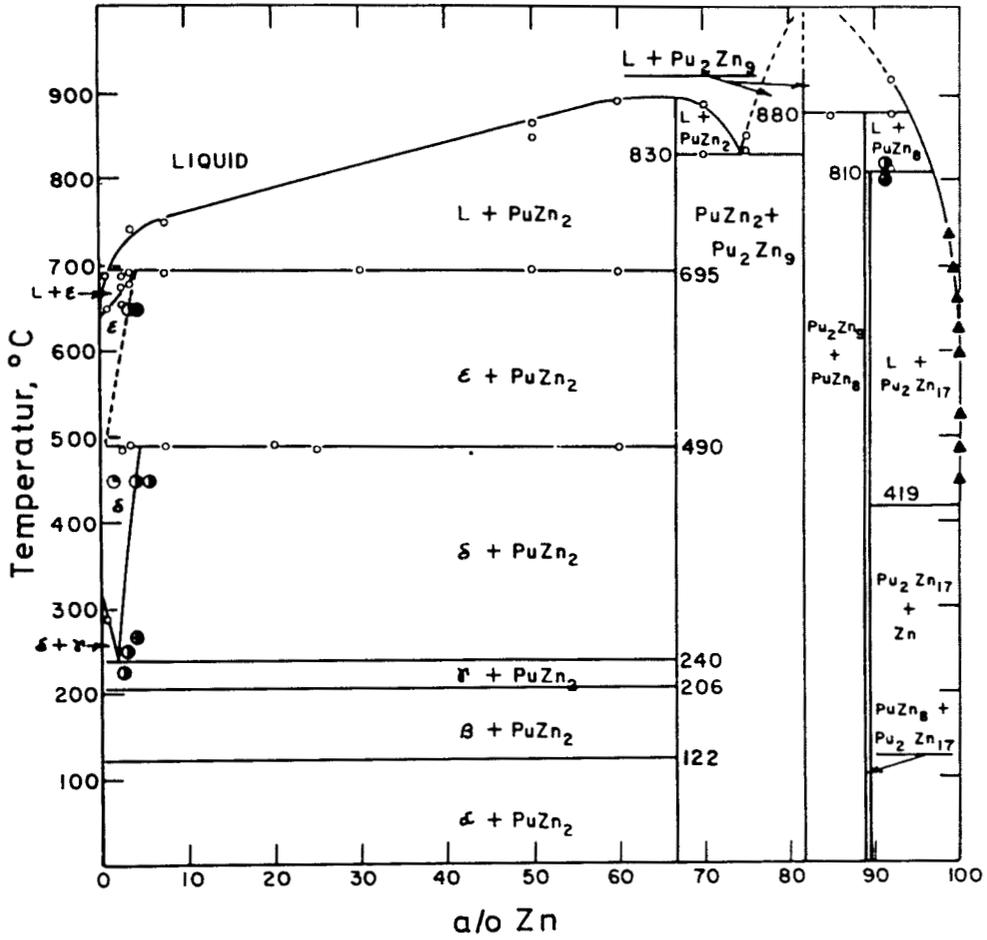


Fig.1: Phasendiagramm Pu-Zn 35)
nach E.M. Cramer u.a.

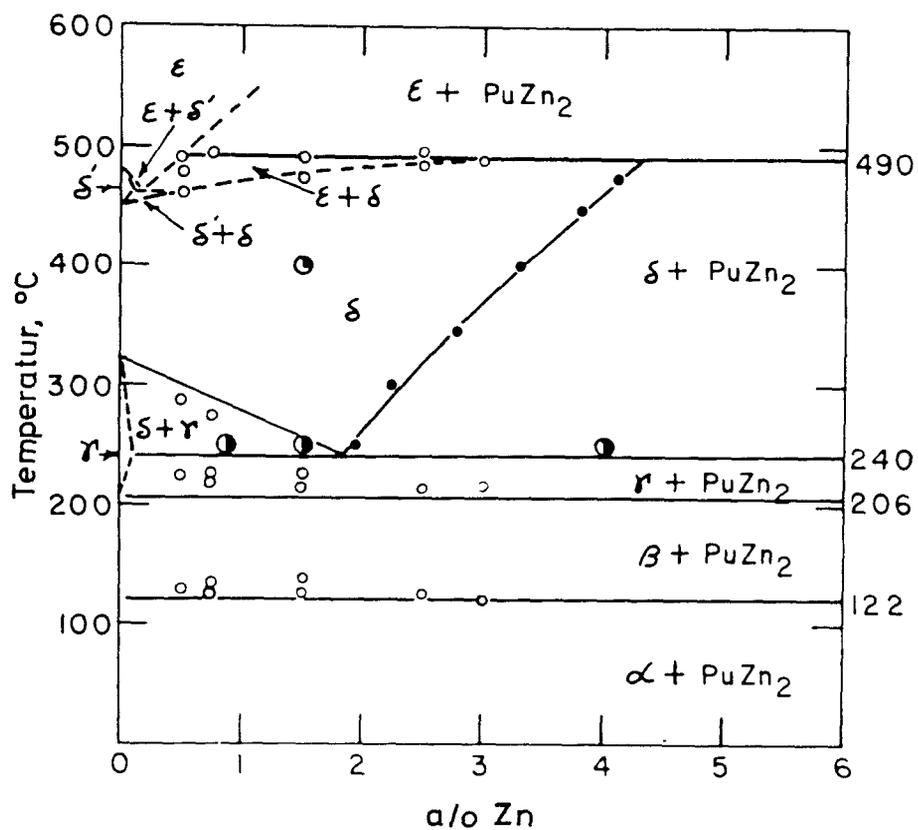


Fig.2: Phasendiagramm Pu-Zn (Pu-reiche Seite) nach E.M. Cramer u.a. ³⁵⁾

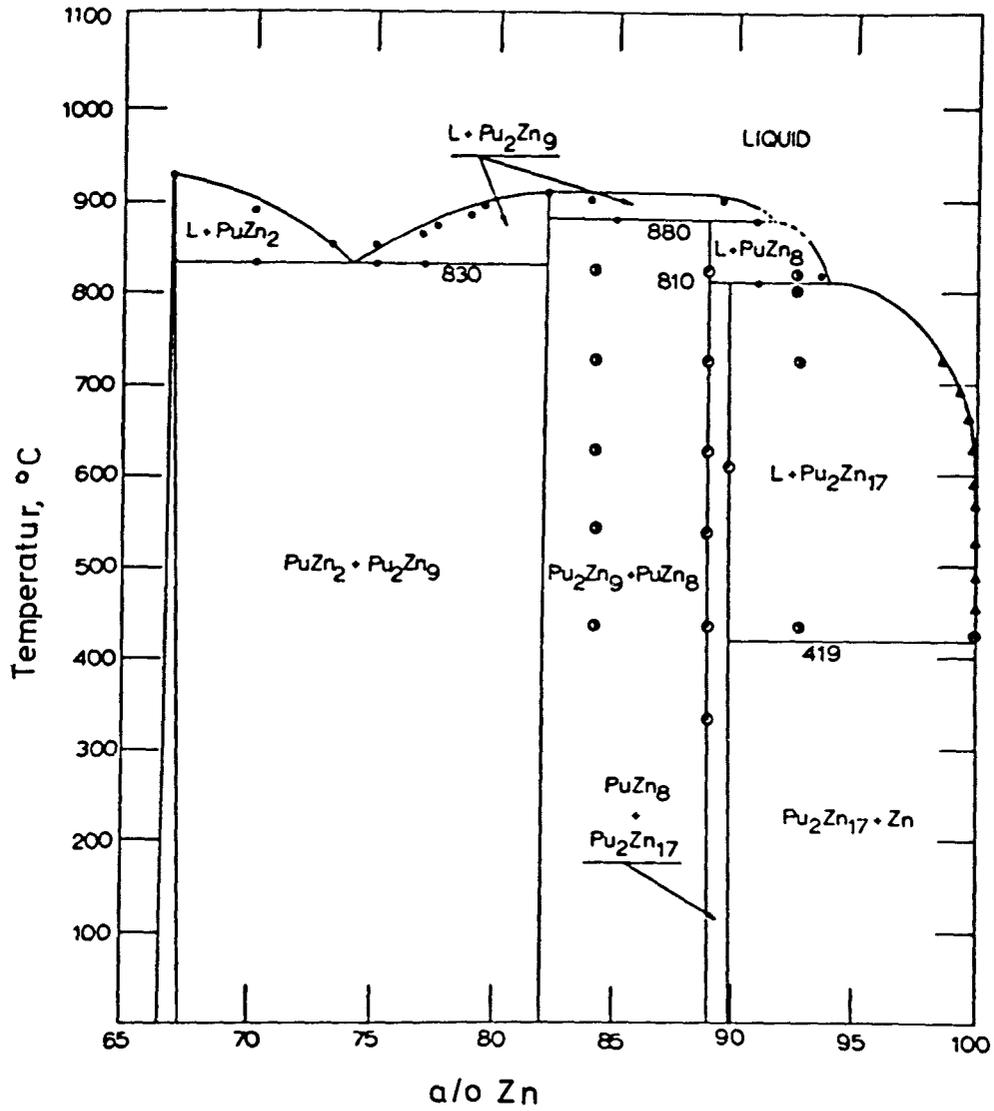


Fig. 3: Phasendiagramm Pu-Zn (Zn-reiche Seite) nach E.D. Albrecht ³⁴⁾

Datenzusammenstellung Pu-Zn

Verbindung	Strukturtyp	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Moleküle je Elementarzelle	Raumgruppe	Dichte g/cm ³	
						gemessen	röntgenographisch
PuZn ₂	Cu ₂ Mg	k. f. z.	Pu-reich a=7,760 ^{+0,001} Zn-reich a=7,747 ^{+0,001}	35) 8	Fd3m	10,8 ³⁴⁾	10,5 ³⁵⁾
Pu ₂ Zn ₉						9,05 ³⁴⁾	
PuZn ₈						8,43 ³⁴⁾	
Pu ₂ Zn ₁₇	U ₂ Zn ₁₇	hexagonal	a=8,994 ^{+0,004} c=26,6 ^{+0,08}	35) 6	P6m2	7,79 ³⁴⁾	8,50 ³⁵⁾

Zusammensetzung der Legierung	Mikrohärte DPH (25 g Last)	Thermischer Ausdehnungskoeffizient (20 - 480 °C)
Pu - 5 a/o Zn		1,4 · 10 ⁻⁶ /Grad ⁴⁵⁾
Pu - 10 a/o Zn		3,7 · 10 ⁻⁶ /Grad
PuZn ₂	340 - 370 ³⁴⁾ 360 - 380 ³⁵⁾	
Pu ₂ Zn ₉	360 - 480 ³⁴⁾ 360 - 450 ³⁵⁾	
PuZn ₈	340 - 470 ³⁴⁾ 360 - 450 ³⁵⁾	
Pu ₂ Zn ₁₇	200 - 320 ³⁴⁾ 300 - 360 ³⁵⁾	

34) Albrecht, E.D. 5137
The Plutonium-Zinc Phase Diagram from 65 to 100 Atomic per Cent Zinc
(TID-12630 (1961) 81 S.)

35) Cramer, E.M., Ellinger, F.H., Land, C.C. 3686
Plutonium-Zinc Phase Diagram
(Wilkinson, W.D. (Ed.): Extractive and Physical Metallurgy of Plutonium and
its Alloys. - New York: Interscience Publ. (1960) S.169-80)

45) Sebillieu, F., Robillard, A. 5731
Métallurgie du plutonium
(Génie atomique. T.4, Vol.1. -Saclay: Inst.nat. des sciences nucl.
(1962) Kap.A4-VIII, 127 S.)

Pu-Zr

Allgemeines

Wegen seines niedrigen Absorptionsquerschnitts für thermische Neutronen, seines hohen Schmelzpunktes, seiner guten Verarbeitbarkeit und Korrosionsbeständigkeit ist Zirkon ein sehr beliebter Konstruktionswerkstoff für den Reaktorbau. Diese Eigenschaften lassen es auch als eine geeignete Legierungskomponente für Plutoniumbrennstoff erscheinen.

α -Zr löst bei 618 °C bis 13 a/o Pu. β -Zr und ϵ -Pu lösen einander in jedem Verhältnis. In α -Pu sind annähernd 1,5 a/o Zr, in β -Pu etwa 7 a/o Zr, in γ -Pu 3 a/o Zr und in δ -Pu 70 a/o Zr löslich ¹⁾. Außerdem ist es durch entsprechenden Zr-Zusatz möglich, die δ -Phase des Plutoniums, die sich besonders leicht bearbeiten läßt, bei Zimmertemperatur zu stabilisieren ¹⁾²⁾. Ein Zusatz von Zr macht den Ausdehnungskoeffizienten der δ -Pu-Phase positiv ³⁾.

Herstellung

Um Legierungen zur Untersuchung des Zustandsdiagramms Pu-Zr herzustellen, hat man in Harwell in Graphitformen Plutoniumscheiben von 1 mm Dicke gegossen ¹⁾. Dann wurden im Lichtbogen die beiden Komponenten in abgewogenen Mengen zusammengeschmolzen. Das verwendete Zr enthielt die üblichen 2 % Hf. Die Wärmebehandlung wurde in abgeschmolzenen Glaskapseln, unter Vakuum oder unter Argon vorgenommen; Pyrex wurde für Temperaturen unter 600 °C, C46-Aluminium-Silicatglas für Temperaturen zwischen 600 und 900 °C verwendet. Die Proben für die metallographische Untersuchung wurden in Wasser, für die Röntgenuntersuchung in Silicon-Oil abgeschreckt ¹⁾.

Schonfeld und Weber ⁴⁾ haben Pu-Legierungen bis 10 % Zr in Magnesiumoxyd-Tiegeln geschmolzen. Pu-Legierungen zwischen 10 und 70 % Zr wurden in Thoriumoxyd-Tiegeln hergestellt; doch ist bei Zusätzen von mehr als 50 a/o Zr das Schmelzen im Lichtbogen vorzuziehen, weil sich bei diesem Verfahren Seigerungen vermeiden lassen.

Dunworth und Rhude ⁵⁾ haben ca. 8 g einer Legierung von Zr-5,9 w/o Pu im Lichtbogen zu Knöpfen geschmolzen, diese durch Heißpressen bei 730 °C auf etwa 60 % ihrer Dicke reduziert und die jetzt 3 mm dicken Knöpfe kalt auf 0,08 mm Dicke ausgewalzt.

Pugh ⁶⁾ teilt mit, daß für Bestrahlungsversuche eine Legierung von Zr-40 a/o Pu im Lichtbogen geschmolzen und dann zu Zylindern stranggepreßt wurde.

Bloomster ⁷⁾ berichtet über die Herstellung von Zirkonium-plattierten Brennstoffplatten aus Pu-15 w/o Zr. Die Legierung wurde zu einem dünnen Zylinder gegossen und zu einer 0,5 mm dicken Folie ausgewalzt. Das Material war bei Zimmertemperatur weich und biegsam und hatte einen Schmelzpunkt nahe 1200 °C. Anscheinend war die δ -Phase des Plutoniums bei Zimmertemperatur stabilisiert; es ließ sich metallographisch keine weitere Phase feststellen. Die Folie wurde in Rechtecke zerschnitten, diese wurden poliert, geätzt, in Aluminiumfolien gewickelt und nach "Bilderrahmentchnik" zwischen Zr-Bleche gelegt. Das Ganze wurde zwischen schützende Stahlplatten gebracht und bei 840 °C heißgewalzt. Nach dem Walzen wurde die Stahlhülle entfernt. An der Oberfläche der Brennstoffplatten war keine Kontamination festzustellen.

Phasendiagramm

Auf der zweiten Genfer Konferenz 1958 wurden zwei Varianten für das Phasendiagramm von Pu-Zr vorgelegt, die eine von Bochvar und Mitarbeitern (Sowjetunion) ⁸⁾, die andere (als Entwurf) von Waldron und Mitarbeitern (Harwell) ⁹⁾. 1960 ist dann das ergänzte Phasendiagramm aus Harwell von Marples ¹⁾ veröffentlicht worden. Fig. 1 gibt das Diagramm von Bochvar ⁸⁾, Fig. 2 das von Marples ¹⁾ wieder. Fig. 3 zeigt die Pu-reiche, Fig. 4 die Zr-reiche Seite, Fig. 5 die Umgebung des Eutektoids bei 618 °C im Harwell-Diagramm.

Die Solidus-Kurve ist in Harwell ¹⁾ bis 1250 °C gemessen worden, für die Liquidus-Kurve sind zwei Punkte bei 1200 und 1250 °C ermittelt worden. Nach Bochvar ⁸⁾ verläuft die Solidus-Kurve etwa 100 Grad höher als nach

Marples ¹⁾. Unter der Solidus-Kurve befindet sich das durchgehende β -Zr/ ϵ -Pu-Feld. Daß diese beiden kubisch-raumzentrierten Phasen in jedem Verhältnis ineinander löslich sind, wurde nicht direkt nachgewiesen; doch scheinen der Verlauf der Solidus-Kurve und der Transformations-Kurve δ -Pu nach ϵ -Pu eine Löslichkeitslücke auszuschließen. Beim Abschrecken auf Zimmertemperatur bleibt die kubisch-raumzentrierte Phase nicht erhalten. Die β -Zr/ ϵ -Phase zerfällt nach Marples ¹⁾ bei 618 °C eutektoid in α -Zr + δ -Pu (Fig. 5), nach Bochvar wandelt sich bei 630 °C ϵ -Pu + α -Zr peritektoid in δ -Pu um (Fig. 1). Auf der Pu-reichen Seite dagegen zeigt das russische Diagramm ⁸⁾ einen eutektoiden Übergang von der ϵ -Phase zur δ' -Phase, das englische Diagramm ¹⁾ (Fig. 3) einen peritektoiden Übergang bei 485 °C; die dort eingezeichnete Löslichkeitsgrenze 2 a/o Zr in δ' -Pu ist unsicher. Das sich anschließende δ + ϵ -Feld ist in beiden Diagrammen sehr schmal.

δ -Pu hat wieder einen sehr großen Stabilitätsbereich, der sich nach Marples (Fig. 4) bis 70 a/o Zr, nach Bochvar bis etwa 72 a/o Zr erstreckt (Fig. 1). Fig. 6 zeigt den Verlauf der Gitterkonstanten der δ -Phase als Funktion des Zr-Gehaltes nach Marples ¹⁾. Durch Abschrecken bleibt die δ -Phase bei Zimmertemperatur erhalten, nach Marples ¹⁾, wenn der Zr-Gehalt mindestens 5 a/o beträgt; Bochvar ⁸⁾ gibt 3,9 bis 22,9 a/o Zr als Bereich an, in dem sich die δ -Phase bei Zimmertemperatur stabilisieren läßt. Bei höherem Zr-Gehalt zerfällt die δ -Phase eutektoid in 2 Phasen, die im englischen Diagramm mit θ und K bezeichnet werden, im russischen Diagramm mit Pu_6Zr und PuZr_2 . Dieses Eutektoid liegt im englischen Diagramm (Fig. 4) bei 55 a/o Zr und 267 °C, im russischen Diagramm (Fig. 1) bei 44 a/o Zr und 315 °C. Auf der Pu-reichen Seite zerfällt die δ -Phase eutektoid in die γ -Phase und die θ -Phase bzw. Pu_6Zr -Phase. Die Lage des Eutektoids stimmt in beiden Diagrammen fast überein: etwa 280 °C und 4,5 a/o Zr im russischen, ca. 3,2 a/o im englischen Diagramm.

Die Löslichkeitsgrenze von Zr in γ -Pu ist in beiden Diagrammen bei etwa 3 a/o Zr eingetragen. Die Temperatur des β / γ -Peritektoids ist im englischen Diagramm mit 260, im russischen mit 235 °C angegeben. In β -Pu lösen sich nach englischen Angaben 7 a/o Zr, nach russischen 6,3 a/o Zr, außerdem läßt sich die β -Phase bei Zimmertemperatur fixieren ⁸⁾¹⁰⁾. Auch

die Löslichkeitsgrenze für Zr in α -Pu ist in beiden Diagrammen nahezu übereinstimmend mit 1,5 a/o Zr eingetragen.

Bei Erhöhung des Zr-Gehaltes bildet sich bei niedrigen Temperaturen die schon genannte Θ -Phase bzw. die Verbindung Pu_6Zr . Der Homogenitätsbereich ist von Marples ¹⁾ mit etwa 12 bis 25 a/o Zr angegeben, im russischen Diagramm ⁸⁾ reicht er von 12,1 bis 20,6 a/o Zr. Nach Bochvar ⁸⁾ hat Pu_6Zr ein orthorhombisches Gitter mit den Konstanten $a = 10,39 \text{ \AA}$, $b = 10,44 \text{ \AA}$, $c = 11,18 \text{ \AA}$, die Elementarzelle enthält 8 Moleküle, und die Dichte beträgt $16,7 \text{ g/cm}^3$. Nach Marples können die meisten beobachteten Linien hiernach gedeutet werden, aber der Umstand, daß viele Linien nicht beobachtet werden konnten, macht den russischen Vorschlag für die Elementarzelle nicht sehr überzeugend ¹⁾.

An die Θ bzw. Pu_6Zr -Phase schließt sich bei höherem Zr-Gehalt das Zweiphasenfeld $\Theta + \text{K}$ bzw. $\text{Pu}_6\text{Zr} + \text{PuZr}_2$ an. Die Verbindung K ist im Harwell-Diagramm dicht bei 75 a/o Zr eingezeichnet (Fig. 4), während im russischen Diagramm für die Verbindung PuZr_2 ein Homogenitätsbereich von 66 bis 70 a/o Zr eingetragen ist (Fig. 1). Bochvar ⁸⁾ gibt für die Verbindung PuZr_2 ein hexagonales Gitter mit den Konstanten $a = 5,060 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 3,119 \pm 0,002 \text{ \AA}$ an, die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle ist 1, die röntgenographische Dichte 10,1, die Raumgruppe ist nach Kutajcev ¹¹⁾ $\text{P6}_3/\text{mm}$. Nach Marples ¹⁾ ist das Gitter ebenfalls hexagonal, die Gitterkonstanten sind $a = 5,055$, $c = 3,123 \text{ \AA}$, die Zahl der Atome in der Elementarzelle beträgt 3 (2 Zr-Atome, 1 Pu-Atom), die Raumgruppe ist $\text{P6}/\text{mm}$, der Strukturtyp ein ungeordneter C32 AlB_2 -Typ. Bei Erwärmung zerfällt K peritektoid zu α -Zr + δ -Pu bei $380 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁾. Das russische Diagramm zeigt einen eutektoiden Übergang zwischen der δ -Phase und $\text{PuZr}_2 + \alpha$ -Zr bei $415 \text{ }^\circ\text{C}$ und 69 a/o Zr ⁸⁾.

Schließlich ist noch die Löslichkeitsgrenze von Pu in α -Zr zu erwähnen; sie wird in beiden Diagrammen mit 13 a/o Pu angegeben ¹⁾⁸⁾. Die Transformationstemperatur α/β -Zirkonium wird durch den Pu-Zusatz bis auf die oben genannte eutektoide Temperatur von $618 \text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁾ bzw. die Temperatur des Peritektoids von $630 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁸⁾ herabgesetzt. Im Argonne National Laboratory ¹²⁾ wurde bei einer Pu-Zr-Legierung mit 24 w/o Pu (11 a/o Pu) oberhalb $675 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Phasenübergang festgestellt.

Auf der Plutoniumkonferenz 1960 in Grenoble legten Poole, Bale, Mardon, Marples und Nichols aus Harwell bereits Teilergebnisse der Untersuchungen über das System Pu-Zr vor ¹³⁾. Bei der Diskussion zeigte auch Ellinger ¹⁴⁾ ein Diagramm der Pu-reichen Seite, das in Los Alamos aufgenommen ist, Fig. 7. Dieses Diagramm enthält zusätzlich eine ζ -Phase bei 5 bis 10 a/o Zr unterhalb 260 °C. Die Gleichgewichtseinstellung hat teilweise bis zu 6 Monaten gedauert, bei 5 a/o Zr und 250 °C ging die Umwandlung in die ζ -Phase jedoch in 2 Wochen vor sich. Nach Marples ¹⁴⁾ seien in Harwell die Legierungen niemals 6 Monate wärmebehandelt worden. Alle in dem fraglichen Bereich beobachteten Linien hätten in Harwell als α -Pu, β -Pu und θ -Phase gedeutet werden können, allerdings habe die verwendete Kamera keine für die ζ -Phase charakteristischen Linien so hoher Winkel erfassen können ^{12b)}.

Auf der gleichen Konferenz berichtete Robillard ¹⁴⁾ über Untersuchungen am System Pu-Zr zwischen 30 und 60 w/o Pu, die in Fontenay-aux-Roses durchgeführt worden sind. Wurde die Legierung mit 60 w/o Pu 20 h bei 850 °C geglüht und dann mit Öl abgeschreckt, so wurde die δ -Phase beobachtet mit kleinen Einschlüssen von α -Zr. Waren die Legierungen mit 30; 40 und 48 w/o Pu unter Vakuum 20 h auf 850 °C oder 250 h auf 350 °C gehalten worden, so waren nur die Phasen δ -Pu und α -Zr zu beobachten, aber nie die Phase K, auch nicht bei 48 w/o Pu, das nach dem englischen Diagramm genau der K-Phase entspricht. Bei Anlassen unter Argon war dagegen stets eine kleine Menge der K-Phase zu beobachten. Nach Marples ¹⁴⁾ soll die Temperatur von 200 °C günstiger für die Bildung der K-Phase sein als die Temperatur von 350 °C, unmittelbar unterhalb des Peritektoids.

Eigenschaften

Lee u.a. ¹⁵⁾ haben den spezifischen elektrischen Widerstand der festen Lösungen von 4 a/o Zr und 50 a/o Zr in δ -Pu als Funktion der Temperatur gemessen. Die Kurve für 4 a/o Zr zeigt bei 500 °K ein Minimum, während die Kurve für 50 a/o Zr unterhalb 500 °K einen konstanten Verlauf zeigt und oberhalb 500 °K ansteigt.

Die paramagnetische Suszeptibilität wurde von Konobeevskyy u.a. ¹⁶⁾ gemessen. Die Suszeptibilität der δ -Phase nimmt linear mit dem Pu-Gehalt ab, und zwar von $585 \cdot 10^{-6}$ emE/g-atom für reines Pu bis $300 \cdot 10^{-6}$ emE/g-atom. Für reines Zr beträgt sie $120 \cdot 10^{-6}$ emE/g-atom. Für die intermetallische Verbindung Pu_6Zr ist die Suszeptibilität erheblich höher, nämlich $700 \cdot 10^{-6}$ emE/g-atom bei 20°C .

Die Härte von Pu-Zr-Legierungen wurde von Poole u.a. ¹⁷⁾ bei Zimmertemperatur bestimmt. Die warmgewalzten Legierungen zeigen zunächst bei niedrigem Pu-Gehalt im α -Zr-Feld wenig Änderungen, dann nimmt die Härte im α -Zr + δ -Pu-Feld ab und geht schließlich im fixierten δ -Pu-Feld stark herunter.

Tab. 1: Härte von Pu-Zr-Legierungen bei Zimmertemperatur nach Poole u.a.

Zusammensetzung	Vickers-Härte VHN
Zr - 5 a/o Pu	207
Zr -10 a/o Pu	209
Zr -20 a/o Pu	189
Zr -30 a/o Pu	108
Zr -40 a/o Pu	97

Durch Umwandlung der δ -Phase in die Phase Pu_6Zr steigt nach Bochvar ¹⁸⁾ die Härte von $50 - 70 \text{ kg/mm}^2$ auf 230 kg/mm^2 . Dunworth und Rhude ⁵⁾ geben für eine gegossene Zr - 5 w/o Pu-Legierung die Härte mit $43 R_A$ an; durch Kaltwalzen, das die Dicke um 50 % reduzierte, stieg die Härte auf $53 R_A$.

In Hanford ¹⁹⁾ wurde der Einfluß kleiner Zr-Zusätze bis 3 a/o auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften von β -Pu untersucht. Die Zugfestigkeit wurde bei 130 und 180°C gemessen; sie steigt bei 180°C von $2,5 \text{ kg/mm}^2$ für unlegiertes Pu auf $12,6 \text{ kg/mm}^2$ für Pu - 3 a/o Zr und bei 130°C von $8,5 \text{ kg/mm}^2$ auf $20,3 \text{ kg/mm}^2$. Die Dichte ändert sich bei 180°C von $19,59 \text{ g/cm}^3$ für unlegiertes Pu auf $17,41 \text{ g/cm}^3$ für Pu - 3 a/o Zr. Beim Erwärmen der Pu - 3 a/o Zr-Legierung ist die Längenzunahme proportional der Temperatur bis 270°C (β -Phase), steigt dann steil an bis 295°C , bei weiterem Erwärmen nimmt die Länge wieder ab, zunächst langsam (δ -Phase), dann steil und nimmt von 485°C an wieder zu (ϵ -Phase).

Beim Abkühlen verschieben sich die Übergänge zu tieferen Temperaturen, außerdem dürfte die steile Längenabnahme beim Übergang von der δ -Phase zur β -Phase darauf schließen lassen, daß die γ -Phase gar nicht erscheint. Infolge von Rissen während der Phasentransformationen ging die Länge nach dem Abkühlen nicht wieder auf ihren Ausgangswert zurück.

Es wurden verschiedene Zusätze zu Pu untersucht, die die β -Pu-Phase stabilisieren, hierbei erwies sich Zr als bester β -Stabilisator ¹⁰⁾²⁰⁾. Eine von 200 °C mit Öl abgeschreckte Pu - 3 a/o Zr-Legierung zeigt reine β -Struktur ¹⁰⁾. Eine zweite Phase, wahrscheinlich eine Pu-Zr-Verbindung erscheint beim Lagern bei Zimmertemperatur. Zugfestigkeit und Dehnung sind von der Lagerzeit abhängig. Auch der Einfluß von Wärmebehandlungen auf die β -stabilisierten Pu - 3 a/o Zr-Legierungen wurde untersucht.

Wird eine δ -stabilisierte Legierung mit 10 a/o Zr-Zusatz hohem Druck ausgesetzt und wieder entlastet, so durchläuft sie eine Phasentransformation, kehrt aber wieder in die δ -Phase zurück ²⁾.

Gschneidner u.a. ³⁾ haben den Einfluß von Legierungszusätzen auf den negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von δ -Pu untersucht und die thermische Ausdehnung auf die Valenzelektronenkonzentration zurückgeführt. Werden Zr, Zn, In, Ce oder Al in wachsenden Beträgen zulegiert, so wird der Ausdehnungskoeffizient weniger negativ und schließlich positiv. Tabelle 2 zeigt den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Pu-Zr-Legierungen mit verschiedenen Zr-Zusätzen im δ -Pu-Bereich nach dilatometrischen und röntgenographischen Messungen.

Tab. 2: Thermischer Ausdehnungskoeffizient von δ -Pu für verschiedene Zr-Zusätze ³⁾

Art der Messung	Zr-Gehalt a/o	Temperaturbereich °C	$\bar{\alpha} \cdot 10^{-6}$ Grad ⁻¹
röntgenographisch	5,0	259 - 410	-7,88
"	7,5	260 - 425	-3,50
"	10,0	275 - 462	+0,21
dilatometrisch	8,0	380 - 471	+0,47
"	10,0	391 - 451	+2,34
"	12,0	401 - 499	+6,28

Werden diese Punkte in ein Diagramm eingetragen und durch sie eine Kurve für den mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten als Funktion des Zr-Gehaltes hindurchgezogen, so schneidet diese Kurve die Nulllinie etwa bei 9,5; d.h. für einen Zusatz von 9,5 a/o Zr nimmt der thermische Ausdehnungskoeffizient den Wert 0 an. Mit der Wertigkeit 4 für Zr und der Wertigkeit 4,82 für δ -Pu läßt sich für jede Zusammensetzung eine Valenzelektronenkonzentration (electron-to-atom ratio) η angeben. Werden jetzt außer für Pu-Zr auch für Pu-Al, Pu-In, Pu-Zn, Pu-Ce und für reines δ -Pu die gemessenen Ausdehnungskoeffizienten $\bar{\alpha}$ als Funktion von η aufgetragen, so läßt sich eine Kurve $\bar{\alpha} = F + G \eta$ zwischen den Punkten hindurchziehen, F und G sind Konstanten. Für $\eta = 4,74 \pm 0,02$ ist $\bar{\alpha} = 0$.

Die Korrosionseigenschaften wurden von Waber (Los Alamos) ²¹⁾ an Pu-reichen und von Poole u.a. (Harwell) ¹⁵⁾ an Zr-reichen Pu-Zr-Legierungen untersucht. Ein Zusatz von Zr setzt die Korrosion des Pu in feuchter Luft sehr herab ²¹⁾. Ein Zusatz von 7,5 a/o Zr ist noch günstiger als ein Zusatz von 10 a/o Zr. Nach 900stündiger Einwirkung von Luft mit 20 % Feuchtigkeitsgehalt von 35 °C betrug die Gewichtszunahme von unlegiertem Pu das 22fache von der der Legierung 7,5 a/o Zr-Pu, nach 8730 Stunden betrug das Verhältnis der Gewichtszunahmen 226:1. Erhebliche Unterschiede ergaben sich auch bei 75 °C und 50 % relativer Feuchtigkeit. Lediglich bei getrockneter Luft war der Unterschied im Korrosionsverhalten zwischen unlegiertem Pu und dem mit Zr-Zusatz versehenen nur klein, doch ist die Korrosion an getrockneter Luft in beiden Fällen gering ²⁹⁾.

Poole u.a. ¹⁷⁾ haben die Oxydation von Pu-Zr-Legierungen mit einem Pu-Gehalt zwischen 5 und 40 a/o in trockener Luft und in trockenem Kohlendioxyd bei hohen Temperaturen bestimmt. Nach einer ersten Periode schneller Oxydation nimmt die Oxydations-Geschwindigkeit in trockener Luft bei 450 und 500 °C einen konstanten Wert an. In trockenem Kohlendioxyd wird die 20 a/o Pu-Zr-Legierung bei 700 °C viel stärker oxydiert als die 30 und 40 a/o Pu-Zr-Legierung. Daraus wird der Schluß gezogen ¹⁷⁾, daß die Grenze zwischen dem einphasigen β -Zr-Feld und dem zweiphasigen α/β -Zr-Feld nicht bei so hohem Pu-Gehalt verläuft, wie sie das russische Diagramm angibt, sondern näher an der Grenze des britischen Diagramms liegt, da eine einphasige Legierung langsamer oxydiert als eine zweiphasige.

Über das Bestrahlungsverhalten von Pu-Zr-Legierungen liegen keine einheitlichen Ergebnisse vor. Pugh ⁶⁾ berichtet über eine Legierung Zr - 40 a/o Pu, die im Lichtbogen zusammenschmolzen und durch Strangpressen in zylindrische Form gebracht worden war. Diese Probe wurde 240 Tage einem Neutronenfluß von 5×10^{12} n/cm² s bei 500 °C ausgesetzt und dadurch einem Abbrand von 0,83 % aller Atome unterworfen. Die Volumenzunahme betrug 5,4 %, der Quotient Volumenzunahme:Abbrand = $\frac{5,4}{0,83} = 6$ ist sehr niedrig, das Bestrahlungsverhalten dieser Legierung ist als gut zu bezeichnen.

Demgegenüber berichten Horak u.a. ²²⁾ über zwei Legierungen Zr - 5 w/o Pu und Zr - 7 w/o Pu. diese wurden im Lichtbogen unter Helium-Atmosphäre zu Knöpfen von 16 mm \varnothing und 8 mm Dicke zusammenschmolzen. Diese Knöpfe erhielten bei Zimmertemperatur durch Hämmern rhomboedrische Form. Dann wurden die Proben kalt zu Stäben von 3 mm \varnothing gewalzt. Die Strukturuntersuchung der Zr - 5 w/o Pu-Legierung in polarisiertem Licht ließ auf eine einphasige feste Pu-Lösung in dichtgepacktem hexagonalem α -Zr schließen. Die Proben wurden bei 430 °C bzw. 530 °C bis zu einem Abbrand von 0,8 bis 1,5 % bestrahlt. Nach der Bestrahlung wiesen die Proben eine Längenänderung zwischen 100 und 500 % auf, die Dichteabnahme betrug zwischen 1,3 und 24 %. Das Bestrahlungsverhalten ist also als sehr schlecht zu bezeichnen. Die schlechte Formstabilität dieser Pu-Zr-Legierung ist wahrscheinlich auf die bevorzugte Kornorientierung zurückzuführen, die vorwiegend durch das Kaltwalzen hervorgerufen worden ist.

Über die Verarbeitbarkeit von Pu-Zr liegen keine gesonderten Untersuchungen vor. Taylor ²⁰⁾ hat durch Zr-Zusatz von 2,4 a/o die β -Pu-Phase bei Zimmertemperatur stabilisiert. Die Duktilität ist dann zwar geringer als die des unlegierten β -Pu, aber die sonst durch die β - α -Transformation des Plutoniums verursachte Lunkerbildung entfällt ²⁰⁾. Bei höheren Zr-Zusätzen oberhalb 3,9 ⁸⁾ bzw. 5 ¹⁾ a/o wird die duktile und gut verarbeitbare ⁴⁾ δ -Phase bei Zimmertemperatur stabilisiert. Sie kann höher erwärmt werden als unlegiertes Pu, ehe sich die unerwünschte ϵ -Phase bildet. Eine Legierung mit 15 w/o Zr läßt sich zu Folien auswalzen ⁷⁾ und ist bei Zimmertemperatur weich und biegsam. Die Legierung Zr - 5 w/o Pu kann gepreßt und gewalzt werden ⁵⁾.

In Tab. 3 sind die von Williamson u.a. ²³⁾ gemessenen Dichten von Pu-Zr-Legierungen in Abhängigkeit vom Zr-Gehalt wiedergegeben.

Tab. 3: Dichte von Pu-Zr-Legierungen ²³⁾

Zr-Gehalt (a/o)	Dichte (g/cm ³)
7,0	15,22
13,6	14,52
33,4	12,96
49,3	11,43
64,9	10,00
69,9	9,60
85,4	8,06
92,7	7,31

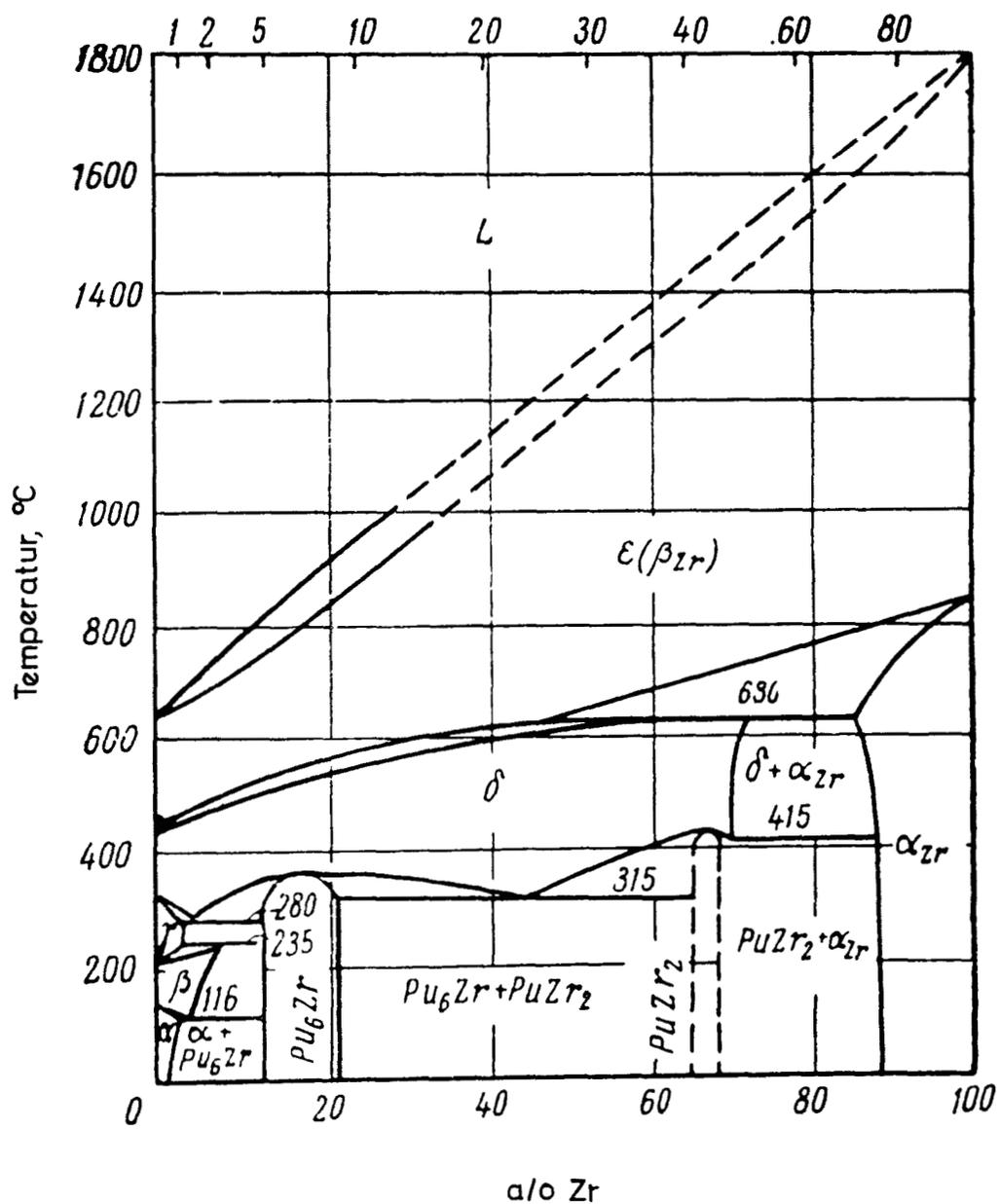


Fig.1: Phasendiagramm Pu-Zr nach A.A. Bochvar u.a. 8)

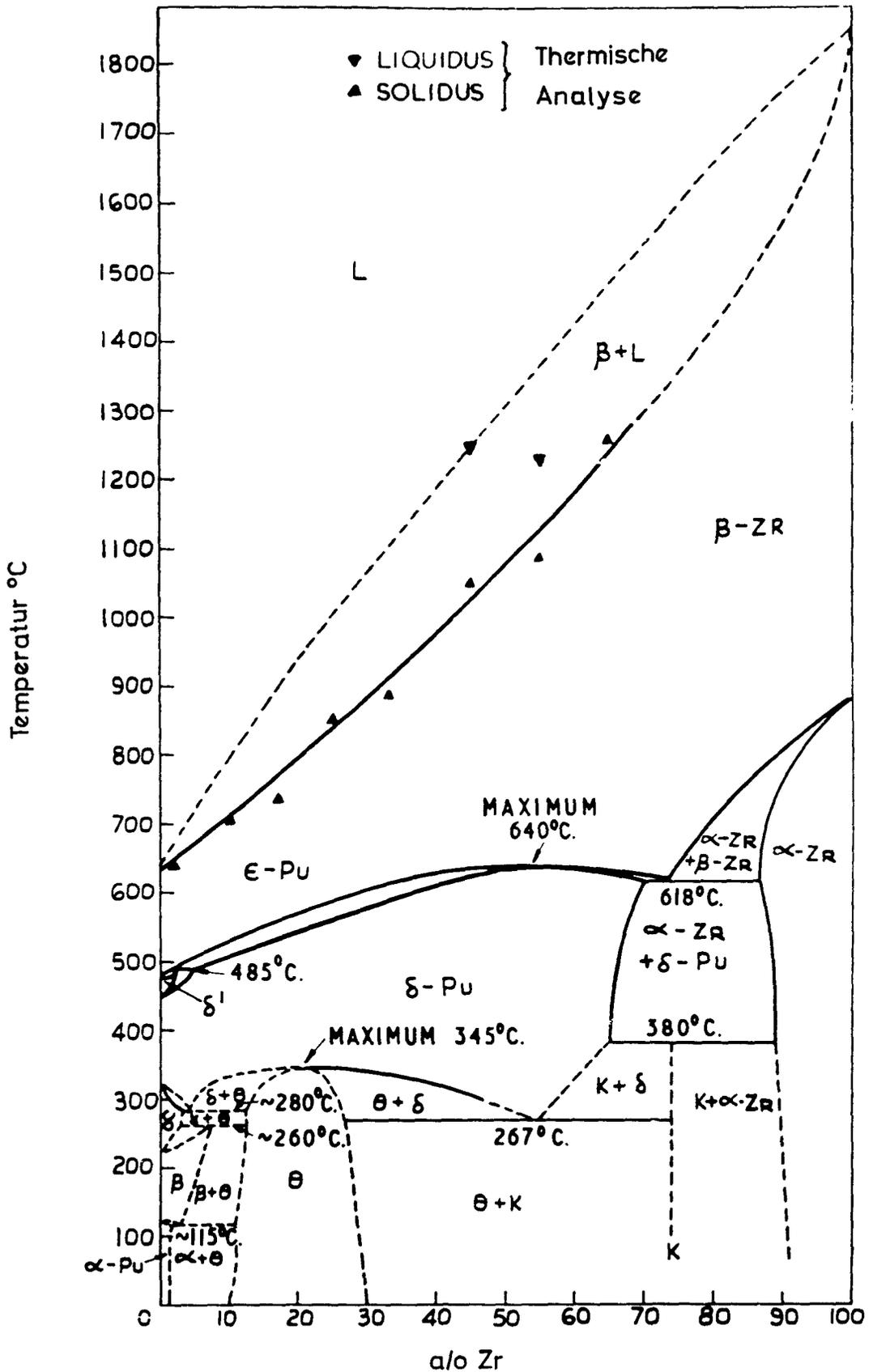


Fig.2: Phasendiagramm Pu-Zr₁₎
 nach J.A.C. Marples

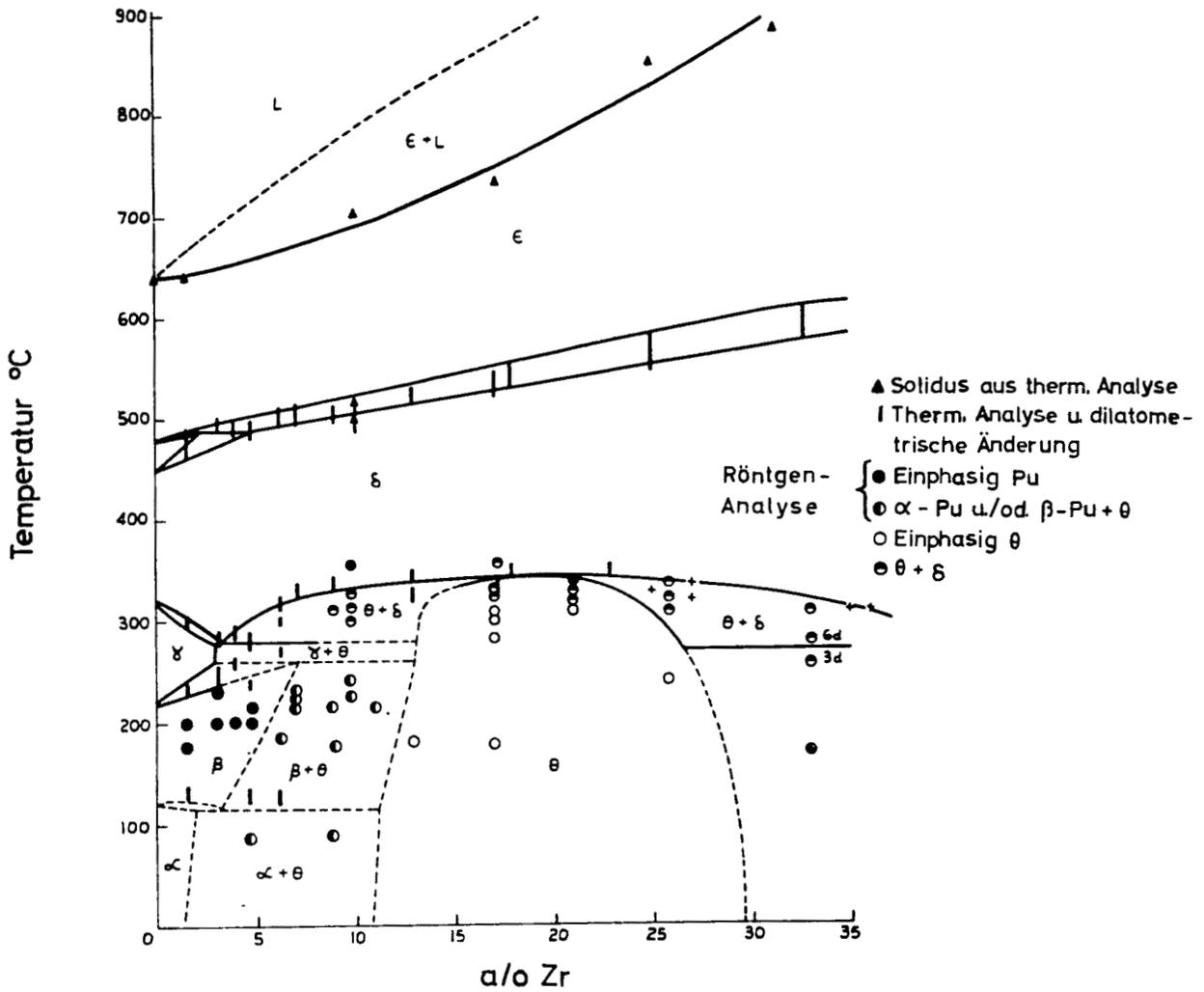


Fig. 3: Pu-reiche Seite des Pu-Zr-Phasendiagramms nach J.A.C. Marples ¹⁾

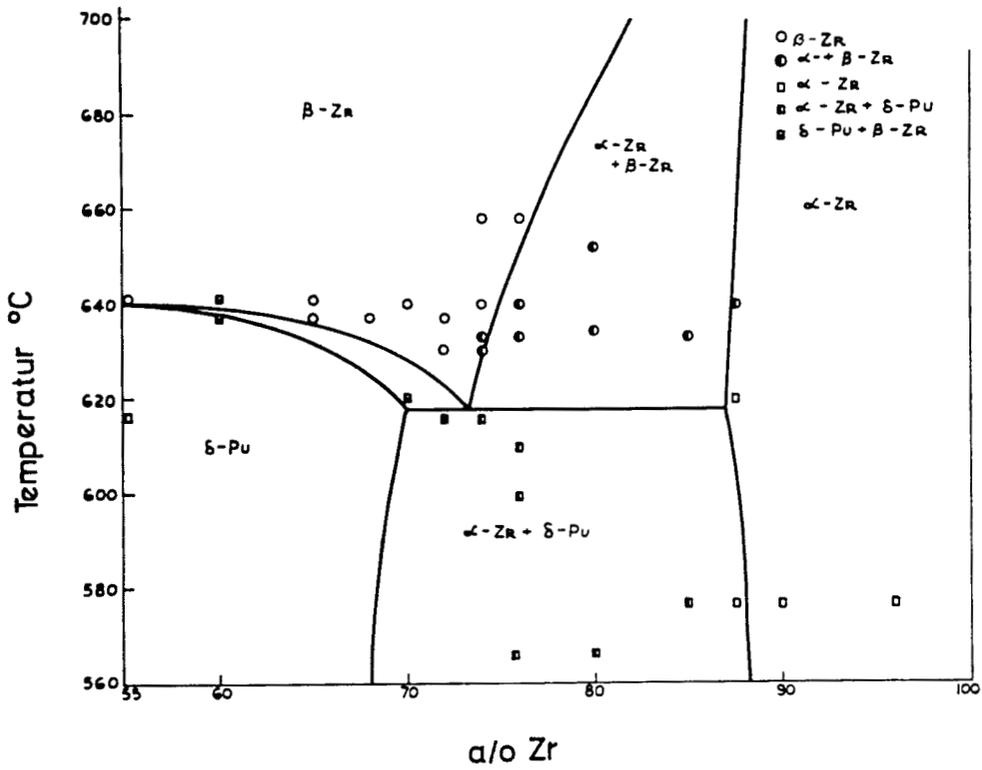


Fig.5: Umgebung des Eutektoids im Pu-Zr-Phasendiagramm₁₎ nach J.A.C. Marples

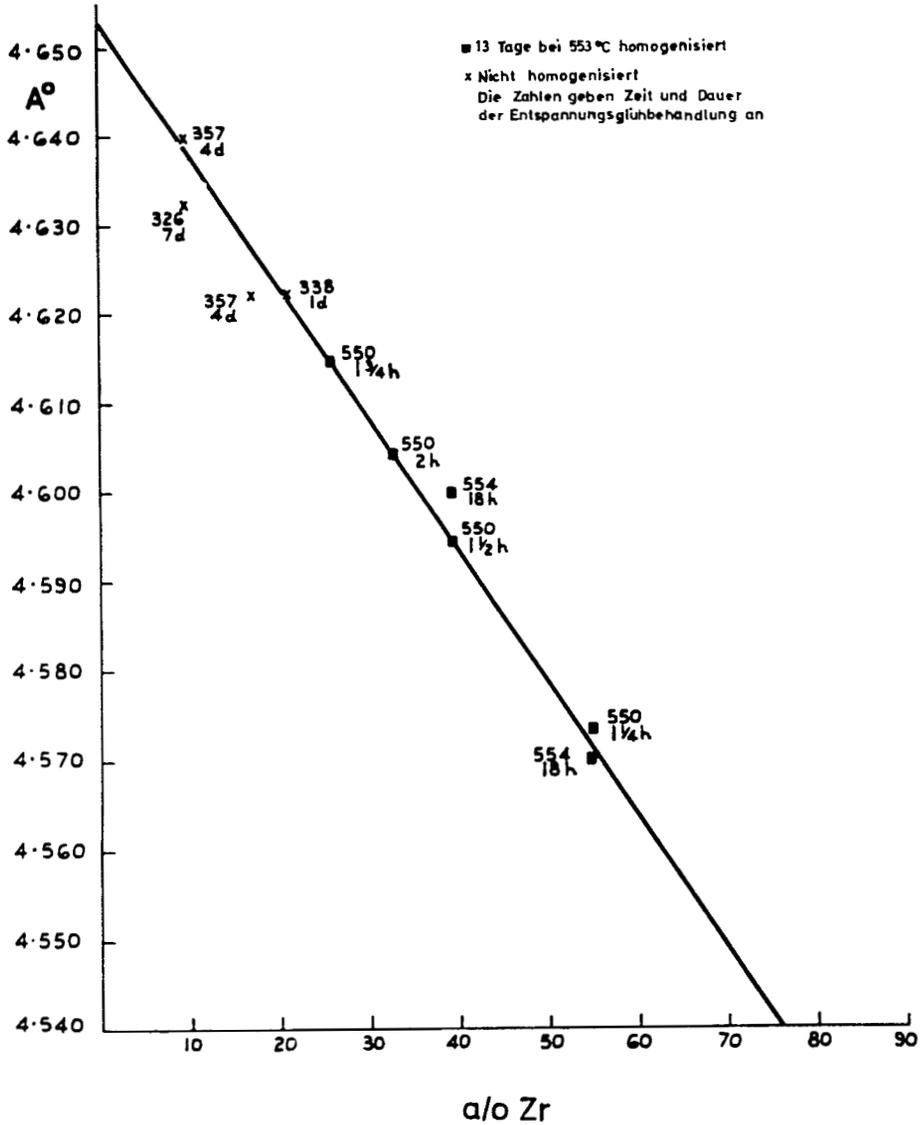


Fig.6: Gitterparameter der δ -Phase als Funktion des Zr-Gehaltes nach J.A.C. Marples 1)

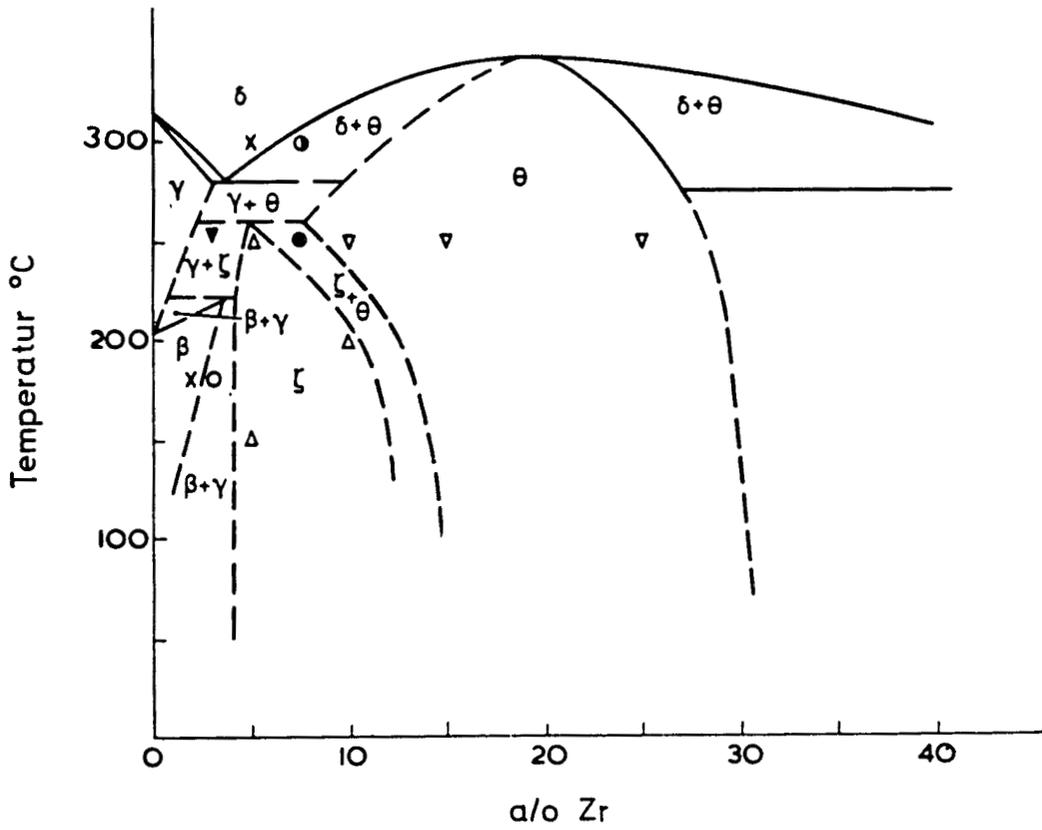


Fig. 7: Pu-Zr-Teildiagramm nach F.H. Ellinger 14)

Datenzusammenstellung Pu-Zr

Verbin- dung	Struktur- typ	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Zahl der Mole- küle je Elemen- tarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte g/cm ³
Pu ₆ Zr		orthorhomb.	a=10,39 ⁸⁾ b=10,44 c=11,18	8		16,7 ⁸⁾
θ-Phase						15,86 oder höher
PuZr ₂	KZr ₂	hex.	a=5,060 ^{+0,002} ⁸⁾ c=3,119 ^{+0,002}	1	P6 ₃ /mnm ¹¹⁾	10,1 ⁸⁾
K-Phase	AlB ₂	hex.	a=5,055 ¹⁾ c=3,123	1	P6/mmm ¹⁾	

Verbin- dung	Paramagnetische Suszeptibilität bei 20 °C $\chi_g \times 10^6$ emE/Mol
Pu ₆ Zr	700 ¹⁶⁾
θ-Phase	
PuZr ₂	
K-Phase	

Pu-Zr

- 1) Marples, J.A.C. 3969
The Plutonium - Zirconium Phase Diagram
(Journal of the Less-Common Metals, 2 (1960) S.331-51)
- 2) Elliott, R.O. Gschneidner, K.A. 5033
Alliages de plutonium contenant des quantités déterminées
d'allotropes de plutonium obtenus par application de hautes
pressions, et leur procédé de fabrication
(Belg. Patent 591,451 (1959/60) 49 S.)
- 3) Gschneidner, K.A., Elliott, R.O., Waber, J.T. 6219
Influence of Alloying on the Negative Thermal Expansion of
Delta Plutonium
(Acta Metallurgica, 11 (1963) S.947-55)
- 4) Schonfeld, F.W., Waber, J.T. 4190
Plutonium-Zirconium Alloys
(U.S. Patent 2,950,967 (1957/60) 3 S.)
(Can. Patent 601,685 (1957/60) Abstract)
- 5) Dunworth, R.J., Rhude, E.V. 2557
Fabricability Tests on a Zirconium-5 w/o Plutonium Alloy
(ANL-5797: Metallurgy Division Quarterly Report for July,
August, and September 1957 (1957) S.13-14)
- 6) Pugh, S.F. 2614
Plutonium Fuels for Power Reactors
(The Metal Plutonium, The University of Chicago Press, 1961,
S.383-91)
- 7) Bloomster, C.H. 6007
Extended Surface Plutonium Fuels
(HW-73318: Quarterly Progress Report, Plutonium Metallurgy
Operation, January, February, March, 1962 (1962) S.3.10-3.11)
- 8) Bochvar, A.A., Kenobeevskii, S.T., Kutaitsev, V.I., 1670
Men'shikova, I.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/F/2197)
- 9) Waldron, M.B., Garstone, J., Lee, J.A., Mardon, F.G., 1690
Marples, J.A.C., Foote, 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/F/71)

- 10) Storhok, V.W. 6987
Plutonium Metal and Alloys
(Reactor Materials, 5 (1962) No.2, S.5-8)
- 11) Kutajcev, V.I. 6099
[Russ.] Splyvy torija, urana i plutonija
(Moskva: "Gosatomizdat" 1962. 223 S.)
[Thorium-, Uranium- und Plutoniumlegierungen]
- 12) Benson, E.M. 3197
Plutonium Phase Diagram Studies
(ANL-5837: Quarterly Report for October, November, and
December 1957 (1957) S.65-66)
- 13) Poole, D.M., Balc, M.G., Mardon, P.G., Marples, J.A.C., 3266
Nichols, J.L.
Phase Diagrams of Some Plutonium Alloy Systems
(Plutonium 1960.- London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.267-280)
- 14) Discussion on Papers 6,13,27 & 32 B 158
(Plutonium 1960.- London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.314-328)
- 15) Lee, J.A., Mardon, G.T., Hall, R.O.A., King, E. 3264
Some Properties of Plutonium and Plutonium-Rich Alloys
(Plutonium 1960.- London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.39-50)
- 16) Konobeevsky, S.T., Zaimovsky, A.S., Levitzky, 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)
- 17) Poole, D.M., Critchley, J.K., Davidson, J.A.C., 3268
French, P.M., Hodkin, E.N., Notley, M.J.F.
Properties of Some Plutonium Fuels
(Plutonium 1960.- London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.627-49)
- 18) Bochvar, A.A., Konobeevskii, S.T., Zaimovskii, A.S., 1149
Sergeev, G.I., Kutaitsev, V.I., Pravdiuk, N.F.,
Levitzkii, 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)
- 19) Storhok, V.w. 5907
Plutonium Metal and Alloys
(Reactor Materials, 5 (1962) No.3, S.3-5)

- 20) Taylor, J.M. 6141
A Study of the Kinetic and Mechanical Properties of a
Stabilized Beta Phase Plutonium Alloy
(University of Idaho, Diss. (1962) 61 S.)
(HW-SA-2560 (1962) 61 S.)
- 21) Waber, J.T. 1706
The Corrosion Behaviors of Plutonium and Uranium
(Proceedings of the Second United Nations International
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 6 (1958)
S.204 = A/Conf.15/P/699)
- 22) Horak, J.A., Kittel, J.J., Rhude, H.V. 5876
The Effects of Irradiation on Some Binary Alloys of
Thorium-Plutonium and Zirconium-Plutonium
(ANL-6428 (1962) 16 S.)
- 23) Williamson, G.K., Poole, D.M., Marples, J.A., Waldron, M.B. 7322
Alloys of Plutonium with Zirconium
(AERE-M/R-2085 (1956) 15 S.)

TABELLENANHANG

Eigenschaften des metallischen Plutoniums und Urans

Plutonium

1. Kristalldaten

Phase	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Atome je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte (g/cm ³)
α	einfach monoklin ¹⁾	a=6,183 ^{+0,001} b=4,822 ^{+0,001} c=10,963 ^{+0,001} ¹⁾ β=101,79 ^{+0,01} ⁰ (21 ⁰ C)	16 ¹⁾	P2 ₁ /m ¹⁾	19,86 ^{+0,01} ¹⁾ (21 ⁰ C)
β	monoklin raumzentriert ²⁾	a=9,284 ^{+0,002} b=10,463 ^{+0,002} ²⁾ c=7,859 ^{+0,002} ²⁾ β=92,13 ^{+0,02} ⁰ (190 ⁰ C)	34 ²⁾	I2/m ²⁾	17,70 ^{+0,02} ²⁾ (190 ⁰ C)
γ	orthorhombisch flächenzentriert ³⁾	a=3,1587 ^{+0,0004} b=5,7682 ^{+0,0004} ³⁾ c=10,162 ^{+0,002} (235 ⁰ C)	8 ³⁾	Fddd ³⁾	17,13 ^{+0,01} ³⁾ (235 ⁰ C)
δ	kubisch flächenzentriert ⁴⁾	a=4,6371 ^{+0,0004} ⁴⁾ (320 ⁰ C)	4		15,92 ⁴⁾ (320 ⁰ C)
δ'	tetragonal raumzentriert ⁴⁾	a=3,3261 ^{+0,0008} c=4,4630 ^{+0,0014} ⁵⁾ (450 ⁰ C)	2 ⁴⁾		16,01 ⁴⁾ (477 ⁰ C)
ε	kubisch raumzentriert ⁴⁾	a=3,6361 ^{+0,0004} ⁴⁾ (490 ⁰ C)	2		16,51 ⁴⁾ (490 ⁰ C)

Plutonium

2. Phasentransformationen

Phasenübergang	Transformationstemperatur in °C		Transformationswärme kcal/g-atom	Volumenänderung %	Lineare Ausdehnung
	Therm. Analyse (Erwärmung 1 Grad/min)	Dilatometrisch			
$\alpha \rightarrow \beta$	126 ⁺² 6)	133 ⁺² 6)	0,958 ^{+0,01} 8)	+8,9 9)	siehe Fig. 1
$\beta \rightarrow \gamma$	209 ⁺³ 6)	208 ⁺² 6)	0,140 ^{+0,015} 8)	+2,4 9)	
$\gamma \rightarrow \delta$	316 ⁺² 6)	306 ⁺² 6)	0,156 ^{+0,005} 8)	+6,7 9)	
$\delta \rightarrow \delta'$	456 ⁺⁵ 6)	460 ⁺² 6)	0,017 ^{+0,01} 8)	-0,4 9)	
$\delta' \rightarrow \epsilon$	484 ⁺² 6)	476 ⁺² 6)	0,47 ^{+0,01} 8)	-3,0 9)	
$\epsilon \rightarrow L$	641 ⁺² 6)	634 ⁺⁵ 6)	0,94 ^{+0,15} 8)		
$L \rightarrow V$	3235 ⁺¹⁹ 7) (aus Dampfdruckformel *) extrapoliert)		80,46 ^{+0,34} 7) im Temperaturbereich 1400-1800 °K		

Tripelpunkte: $\gamma - \delta - \epsilon$ bei 398⁺¹⁰ °C und 0,9^{+0,2} kbar

$\gamma - \epsilon - L$ bei 518⁺¹⁰ °C und 19,5⁺¹ kbar 40)

$\beta - \gamma - L$ bei 500⁺¹⁰ °C und 27,0⁺¹ kbar

*) Dampfdruckformel nach Phipps 7) u. a.: $\log_{10} p(\text{Torr}) = -(17587 \pm 73)/T + 7,895 \pm 0,047$
gültig für T=1400 - 1800 °K (T in °K)

Plutonium

3. Thermische Eigenschaften

Phase	Thermischer Ausdehnungskoeffizient dilatometrisch	röntgenographisch	Spezifische Wärme cal/g Grad	Thermische Leitfähigkeit	
α	+67.10 ⁻⁶ /Grad ⁶⁾ (80-120 °C) siehe Fig.1	$\alpha_1 = (62 \pm 1) \cdot 10^{-6} / \text{Grad}$	- 50 °C	0,0342	Die einerseits von Sandenaw & Gibney ¹⁰⁾ und andererseits von Waldron u. a. ⁶⁾ erhaltenen Meßergebnisse weichen so stark voneinander ab, daß eine Auswahl nicht möglich ist. Siehe Fig.2 und Fig.3.
		$\alpha_2 = (72 \pm 3) \cdot 10^{-6} / \text{Grad}$ 1)	- 25 °C	0,0389	
		$\alpha_3 = (29 \pm 1) \cdot 10^{-6} / \text{Grad}$	+ 5 °C	0,0324	
		$\varphi = (13 \pm 2)^\circ$	+ 20 °C	0,0338 8)	
		(φ Winkel zwischen x-Achse des Tensorellipsoids (α_1) und der kristallographischen a-Achse) (21-100 °C)	+ 70 °C	0,0387	
			+ 90 °C	0,0413	
		+121 °C	0,0560		
β	+41.10 ⁻⁶ /Grad ⁶⁾ (160-200 °C) siehe Fig.1	$\alpha_1 = 94 \cdot 10^{-6} / \text{Grad}$	130 °C	0,0990	
		$\alpha_2 = 14 \cdot 10^{-6} / \text{Grad}$	140 °C	0,0431	
		$\alpha_3 = 19 \cdot 10^{-6} / \text{Grad}$	152 °C	0,0399	
		$\bar{\alpha} = 42 \cdot 10^{-6} / \text{Grad}$	171 °C	0,0420 8)	
		$\varphi = 40^\circ$	190 °C	0,0419	
		(φ Winkel zwischen der Richtung der maximalen Dehnung (α_1) und der a-Achse) (93-190 °C)	200 °C	0,0423	
γ	+35.10 ⁻⁶ /Grad ⁶⁾ (220-280 °C) siehe Fig.1	$\alpha_{[100]} = -(19,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-6} / \text{Grad}$	218 °C	0,0408	
		$\alpha_{[010]} = (39,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-6} / \text{Grad}$	230 °C	0,0440	
		$\alpha_{[001]} = (84,3 \pm 1,6) \cdot 10^{-6} / \text{Grad}$ 3)	250 °C	0,0450	
		$\bar{\alpha} = (34,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-6} / \text{Grad}$	260 °C	0,0452 8)	
		(210-310 °C)	291 °C	0,0478	
			305 °C	0,0505	
δ	-8,6.10 ⁻⁶ /Grad ⁶⁾ (340-440 °C) siehe Fig.1	$\alpha = -(8,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} / \text{Grad}$ 4)	320 °C	0,0820	
		(320-440 °C)	350 °C	0,0455	
			420 °C	0,0486 8)	
			450 °C	0,0502	
δ*	-596.10 ⁻⁶ /Grad ^{*)6)} (470 °C) siehe Fig.1	$\alpha_a = (444,8 \pm 12,1) \cdot 10^{-6} / \text{Grad}$	461 °C	0,0629	
		$\alpha_c = -(1063,5 \pm 18,2) \cdot 10^{-6} / \text{Grad}$ 5)	470 °C	0,0750 8)	
		$\bar{\alpha} = -(65,6 \pm 10,1) \cdot 10^{-6} / \text{Grad}$	480 °C	0,1552	
	(450 °C)				
ε	+15.10 ⁻⁶ /Grad ⁶⁾ (490-550 °C) siehe Fig.1	$\alpha = (36,5 \pm 1,1) \cdot 10^{-6} / \text{Grad}$ 4)	491 °C	0,0434	
		(490-550 °C)	505 °C	0,0440 8)	
			546 °C	0,0376	

*) Wert durch Kriechen infolge Transformationsnachwirkung vergrößert

Plutonium

4. Elektrische und magnetische Eigenschaften

Phase	Spez. elektr. Widerstand $\mu\Omega$ cm	Thermoelektrische Kraft	Magnetische Suszeptibilität
α	61,1 (27,2 °K)	siehe Fig. 6 und Fig. 7	siehe Fig. 8
	128,0 (50 °K)		
	157,0 (100 °K)		
	153,5 (150 °K)		
	146,3 (273 °K)		
	150 } 141,0 (380 °K)		
β	117 } 107,5 (420 °K)	10)	
	107,0 (475 °K)		
γ	115 } 11) 106,2 (505 °K)		
	105,0 (590 °K)		
δ	108 } 97,7 (625 °K)		
	98,5 (725 °K)		
δ'	99,4 (735 °K)		
ϵ	123 } 107,1 (774 °K)		

Widerstand in Abhängigkeit
von der Temperatur siehe
Fig. 4 und Fig. 5.

Plutonium

5. Mechanische Eigenschaften

Phase	Härte (DPH) (10 kg Last)	Zugfestigkeit (kg/mm ²)	Streckgrenze (0,01 % bleibende Dehnung) (kg/mm ²)	Elastizitätsmodul (kg/mm ²)
α	380(-65 °C)	40,3(-30 °C)	35,4(-30 °C)	10,3 · 10 ³ (-30 °C)
	352(-30 °C)	35,8(30 °C)	22,6(30 °C)	10,0 · 10 ³ (30 °C)
	310(0 °C) 16)	30,8(70 °C) 18)	10,7(70 °C) 18)	8,9 · 10 ³ (70 °C) 18)
	286(23 °C)	24,7(100 °C)	9,35(100 °C)	6,3 · 10 ³ (100 °C)
	190(100 °C)	23,3(110 °C)	8,64(110 °C)	7,0 · 10 ³ (110 °C)
β	siehe Fig. 9	8,50(130 °C)	7,31(130 °C)	2,1 · 10 ³ (130 °C) 18)
		3,95(160 °C)	2,78(160 °C)	
		2,52(180 °C) 18)	1,84(180 °C) 18)	1,1 · 10 ³ (190 °C) 18)
		2,30(190 °C)	1,55(190 °C)	
γ		2,07(200 °C)	1,54(200 °C)	
		3,11(230 °C)	2,71(230 °C)	1,3 · 10 ³ (230 °C) 18)
		2,44(265 °C) 18)	2,04(265 °C) 18)	
δ		1,42(300 °C)	1,16(300 °C)	0,7 · 10 ³ (300 °C) 18)
		0,63(325 °C) 18)	0,55(325 °C) 18)	0,27 · 10 ³ (325 °C) 18)

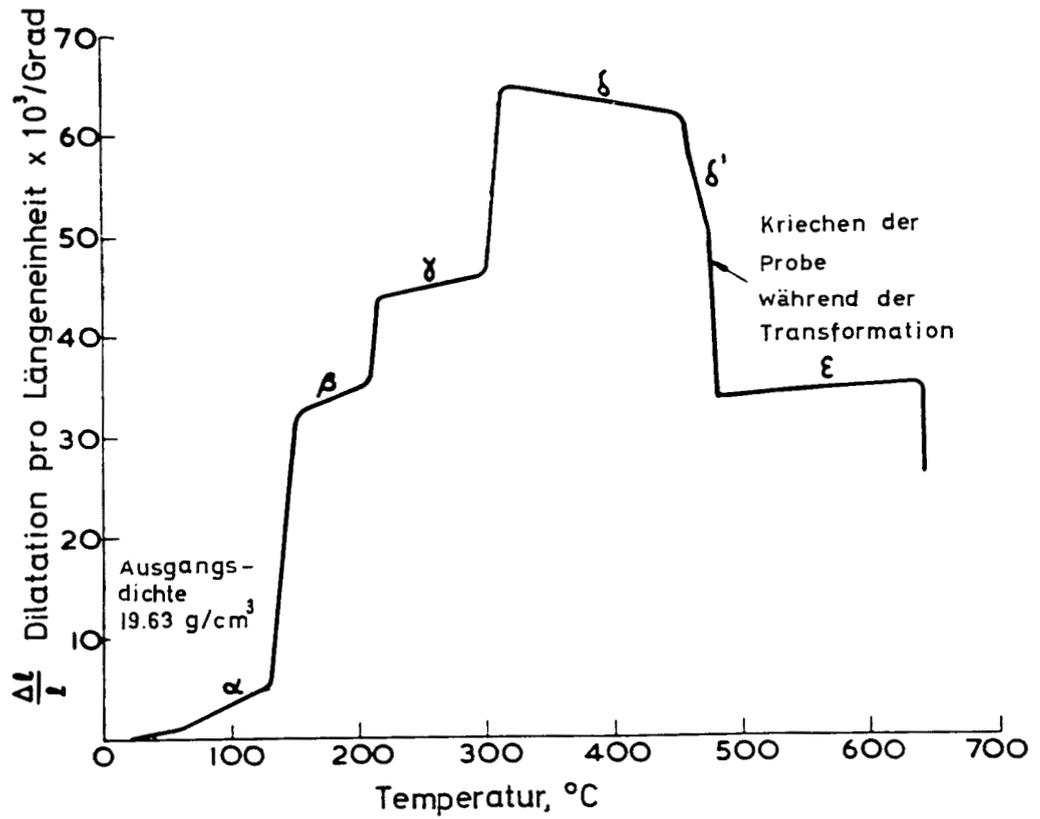


Fig.1: Dilatationskurve von hochreinem Plutonium nach M.B. Waldron u.a. 6)

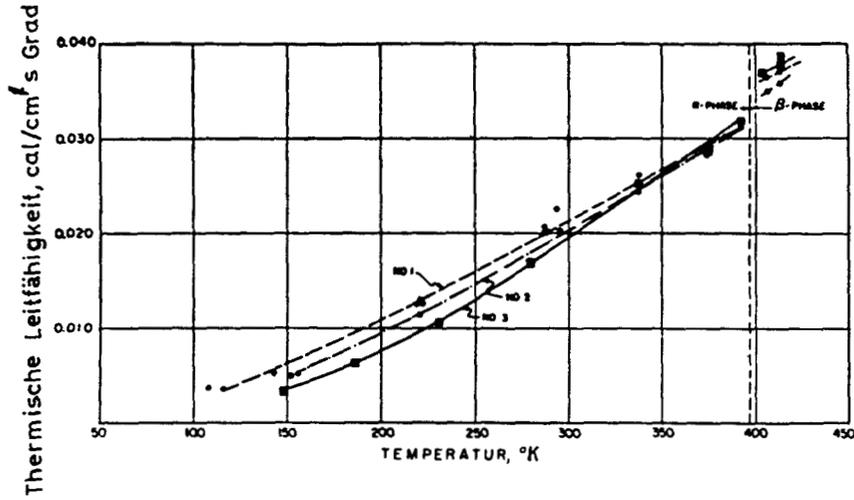


Fig.2: Thermische Leitfähigkeit von Plutonium in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur nach T.A. Sandenaw, R.B. Gibney 10)

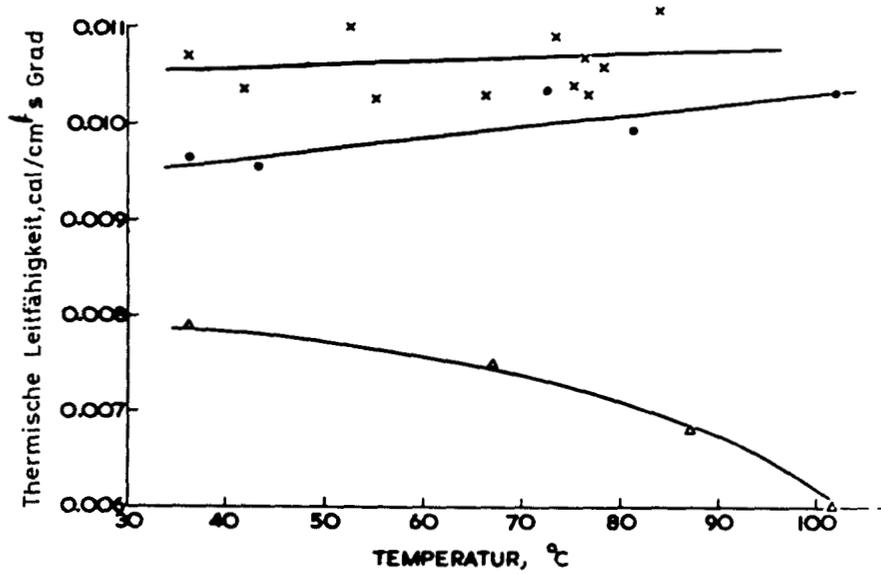


Fig.3: Thermische Leitfähigkeit von Plutonium in Abhängigkeit von der Temperatur nach M.B. Waldron u.a. 6)

- x Selbsterwärmungs-Methode
- Nach Kanalruks Methode ohne Korrektur der Strahlungsemission
- Δ Nach Kanalruks Methode unter Berücksichtigung eines Emissionskoeffizienten von 0,3

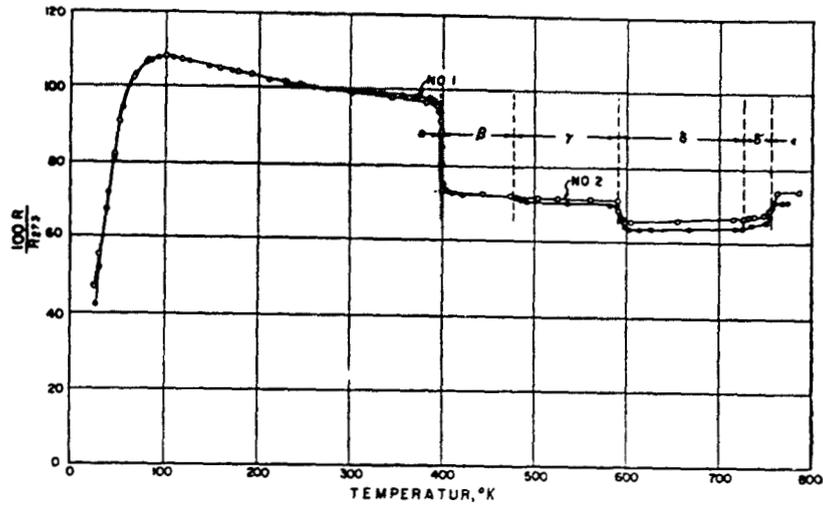


Fig.4: Elektrischer Widerstand von Plutonium in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur nach T.A. Sandenaw, R.B. Gibney ¹⁰⁾

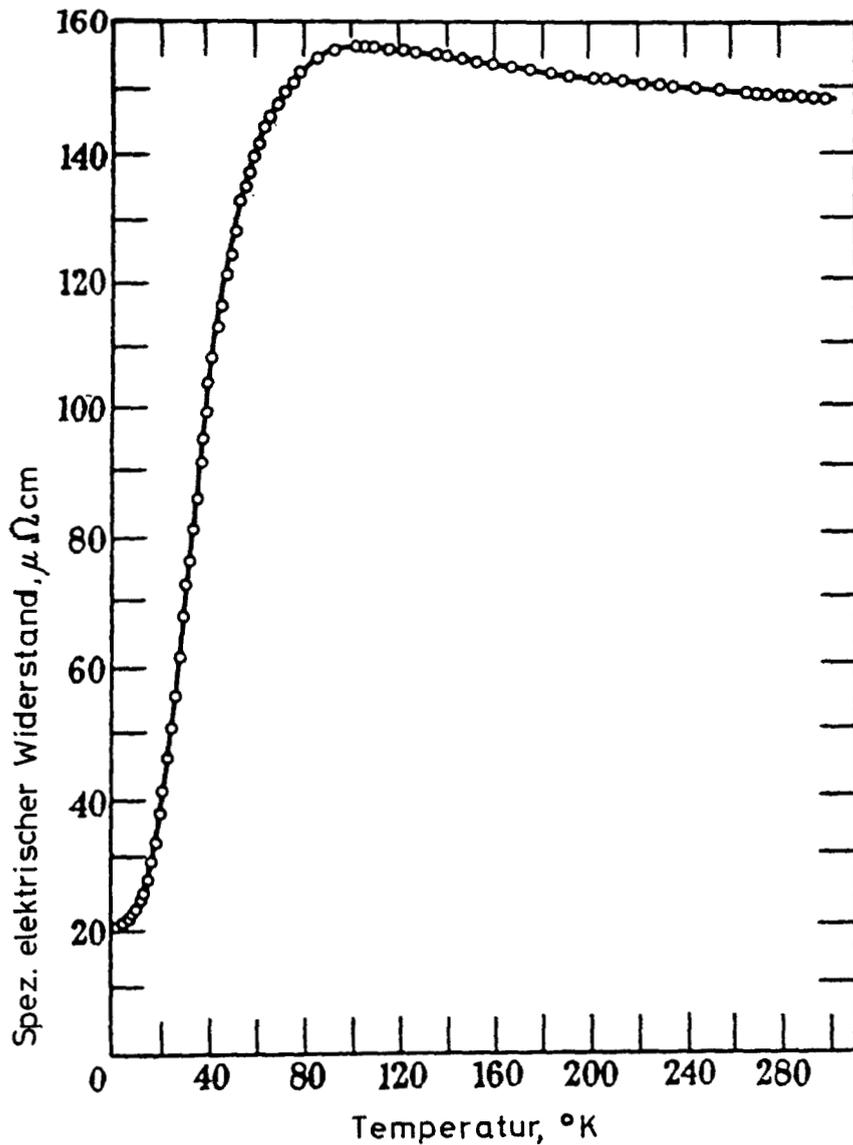


Fig.5: Elektrischer Widerstand von Plutonium für tiefe Temperaturen nach J.A. Lee u.a. ¹²⁾

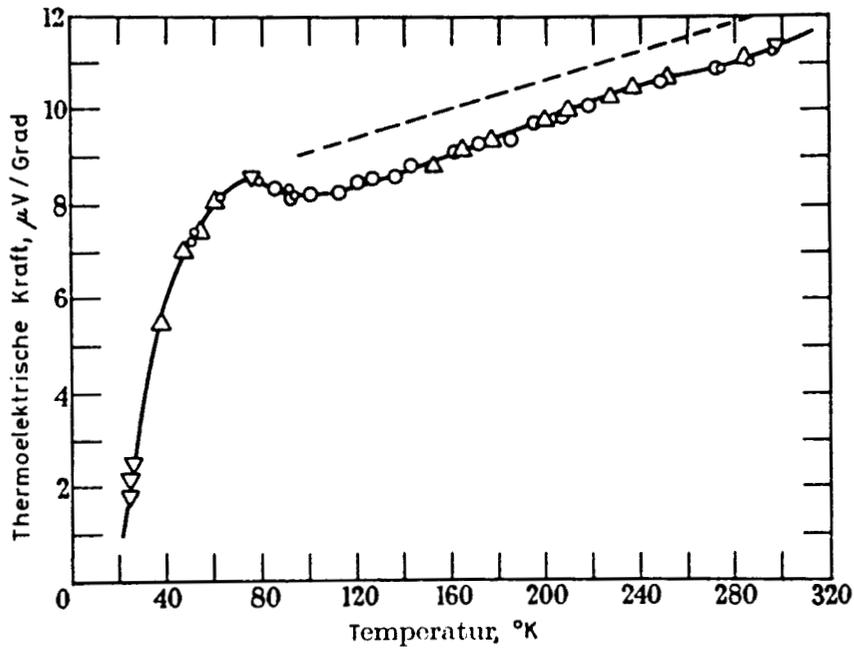


Fig.6: Absolute thermoelektrische Kraft bei tiefen Temperaturen nach G.T. Meaden ¹⁵⁾

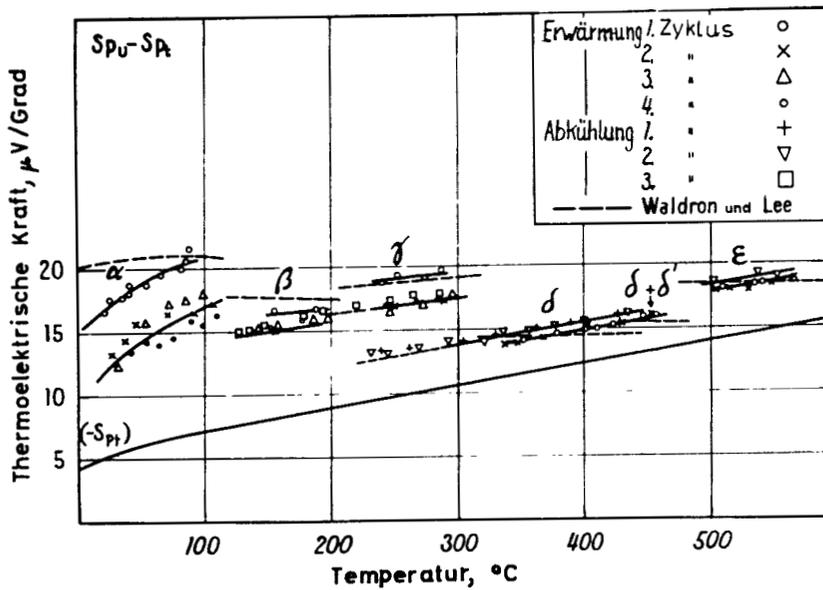


Fig.7: Thermoelektrische Kraft Pu/Pt nach P. Costa ³⁵⁾

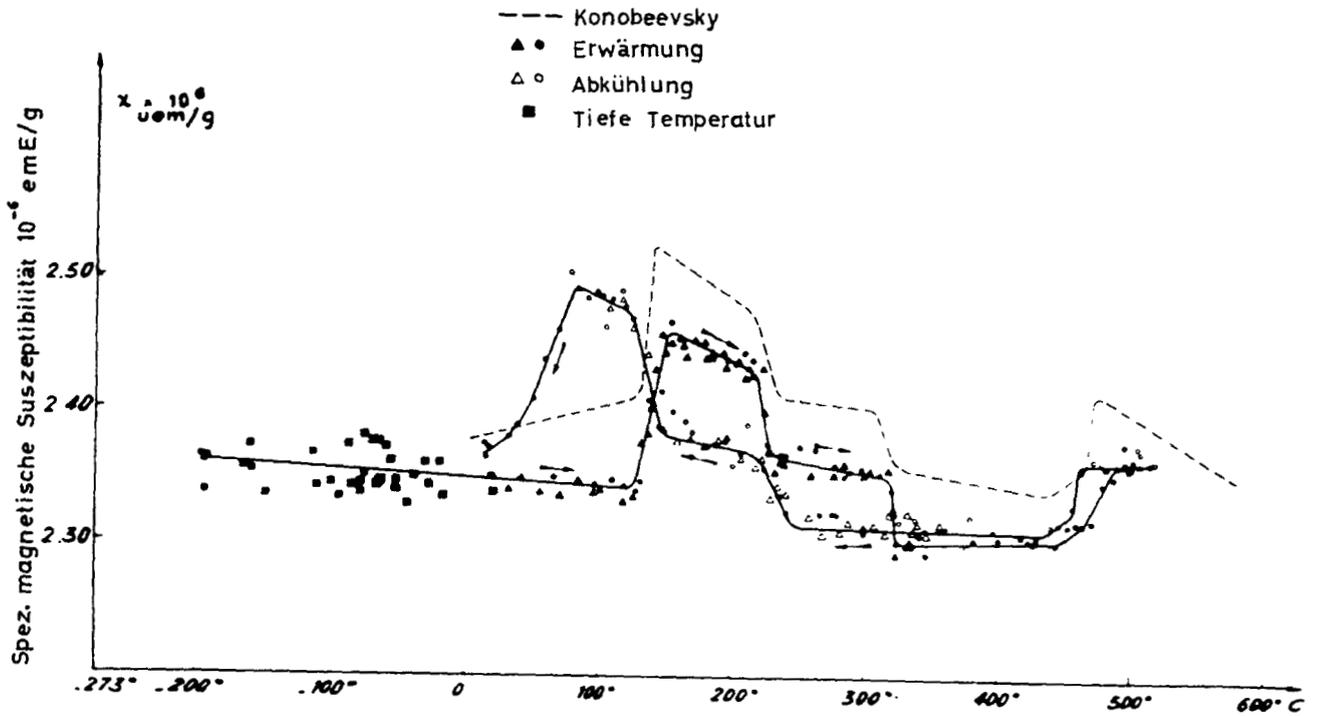


Fig.8: Magnetische Suszeptibilität des Plutoniums in Abhängigkeit von der Temperatur nach M. Seguin u.a. ¹³⁾ und S.T. Konobeevsky ¹⁴⁾

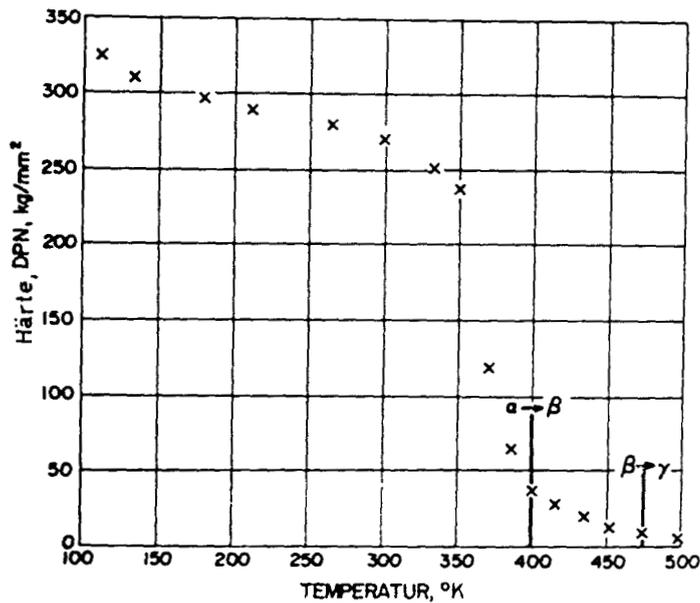


Fig.9: Härte des Plutoniums in Abhängigkeit von der Temperatur nach E.M. Cramer und F.W. Schonfeld, entnommen aus ¹⁷⁾

Unterhalb und bei Zimmertemperatur
10 kg Last, darüber 30 kg Last

Uran

1. Kristalldaten

Phase	Kristallgitter	Gitterkonstanten Å	Atome je Elementarzelle	Raumgruppe	Röntgenographische Dichte (g/cm ³)
α	orthorhombisch	$a_o = 2,8539 \pm 0,0001$ $b_o = 5,8691 \pm 0,0001$ $c_o = 4,9554 \pm 0,0001$ (25 °C)	4	Cmcm, D _{2h} ¹⁷	19,04 (25 °C)
β	retragonal	$a_o = 10,759 \pm 0,001$ $c_o = 5,656 \pm 0,001$ (720 °C)	30	P4nm, C _{4v} ^{4 21)}	18,11 ²⁰⁾ (720 °C)
		$a_o = 10,760$ $c_o = 5,653$ (725 °C)		P4/mnm, D _{4h} ^{14 22)}	
γ	kubisch raumzentriert	$a_o = 3,524 \pm 0,002$ (805 °C)	2		18,06 ²⁴⁾ (805 °C)
		$a_o = 3,5340$ (800 °C)			17,91 ²³⁾ (800 °C)

Uran

2. Phasentransformationen

Phasenübergang	Transformationstemperatur °C	Transformationswärme kcal/g-atom	Entropie-Änderung cal/g-atom Grad	lineare Ausdehnung
$\alpha \rightleftharpoons \beta$	667,7 ^{+1,3} 25)	0,68 28)	0,73 28)	0,7 % 30)
$\beta \rightleftharpoons \gamma$	774,8 ^{+1,6} 25)	1,165 28)	1,11 28)	0,4 % 30)
$\gamma \rightleftharpoons L$	1132,3 ^{+0,8} 25)	4,7 ^{+0,2} 26)	3,3 27)	(s.Fig.10)
$L \rightleftharpoons V$	3813 26)27) (aus Dampfdruckformel extrapoliert)	106,7 ^{+0,1} 26) (bei 1132 °C)		

*) Dampfdruckformel nach Rauh und Thorn ²⁶⁾: $\log p(\text{Torr}) = \frac{23330^{+21}}{T} + 8,583^{+0,011}$, gültig für T=1630 - 1970 °K (Tin °K)

Uran

3. Thermische Eigenschaften

Phase	Thermischer Ausdehnungskoeffizient		Temperatur °C	spez. Wärme cal/g Grad	Enthalpie H _t -H ₀ cal/g ^o	Entropie S _t -S ₀ cal/g ^o Grad	Therm. Leitfähigkeit cal/cm ² s Grad
	dilatometrisch	röntgenographisch					
α	(17,0 [±] 0,5).10 ⁻⁶ /Grad ³⁰⁾		0	0,0275	0	0	0,066
			50	0,0283	1,393	0,00469	0,074 ³³⁾
			100	0,02919	2,831	0,008819	
			150	0,03022	4,317	0,01255	
			200	0,03155	5,856	0,01528	
			250	0,03257	7,453	0,01919	
			300	0,03388	9,113	0,02222	
			350	0,03529	10,854	0,02511	
			400	0,03681	12,642	0,02740	
			450	0,03846	14,521	0,03059	
			500	0,04031	16,486	0,03322	
			550	0,04253	18,552	0,03581	
			600	0,04521	20,750	0,03840	
			650	0,04818	23,080	0,04100	
668	0,04913	23,645	0,04199				
β	(22 [±] 0,5).10 ⁻⁶ /Grad ³⁰⁾		668	0,04262	26,797	0,04495	0,105 ³³⁾
			700	0,04261	28,161	0,04637	
			750	0,04261	30,292	0,04851	
			774	0,04262	31,316	0,04950	
γ	(17 [±] 0,5).10 ⁻⁶ /Grad ³⁰⁾ s. Fig. 10	α=(22,5 [±] 1,3).10 ⁻⁶ /Grad ²³⁾	774	0,03843	36,067	0,0540	0,115 ³³⁾
			800	0,03843	37,067	0,05498	
			850	0,03843	38,989	0,05673	
			900	0,03843	40,910	0,05840	

Uran

4. Elektrische und magnetische Eigenschaften

Magnetische Suszeptibilität $\frac{10^6}{C}$ emE/g	Elektrischer Widerstand	Thermokraft
25		
200	s. Fig.11	s. Fig.12
412		
547		
606		
637		
663		
679		
702		
729		
766		
785		
808		
835		
880		
992		

Uran

5. Mechanische Eigenschaften

Härte	Temperatur °C	Elastizitätsmodul kg/mm ²	Zugfestigkeit kg/mm ²	Streckgrenze (0,2 % bleibende Dehnung) kg/mm ²
s. Fig. 13	20	19400	35	15
	40	19300	37	14
	60	19200	39,5	13,2
	80	19100	44	12,2
	100	18800 39)	46 39)	15,2 39)
	150	18100	36	14,5
	200	17700	29	13,2
	250	17100	24	12
	300	16500	20	11,2
	350	15800	16	10,6
	400	15200	15	10

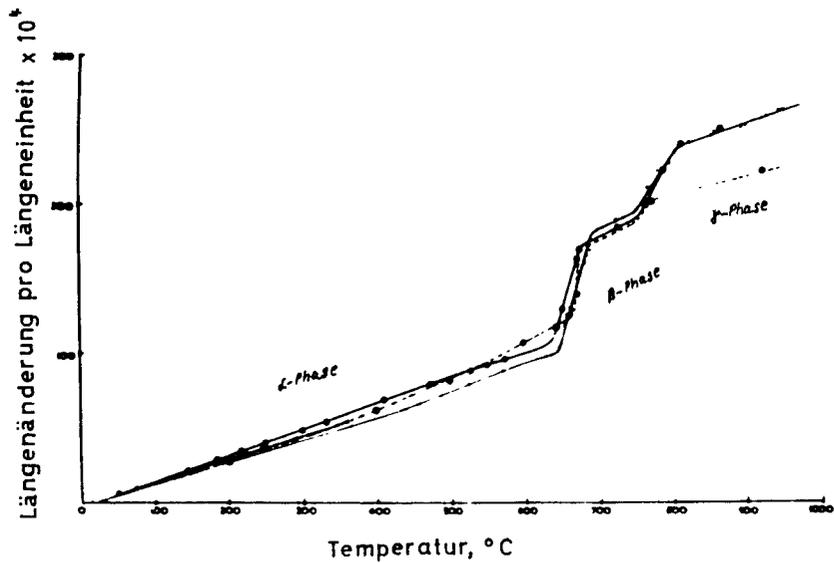


Fig.10: Lineare thermische Ausdehnung von gegossenem Uran nach S.M. Makin, P. Hunter 30)

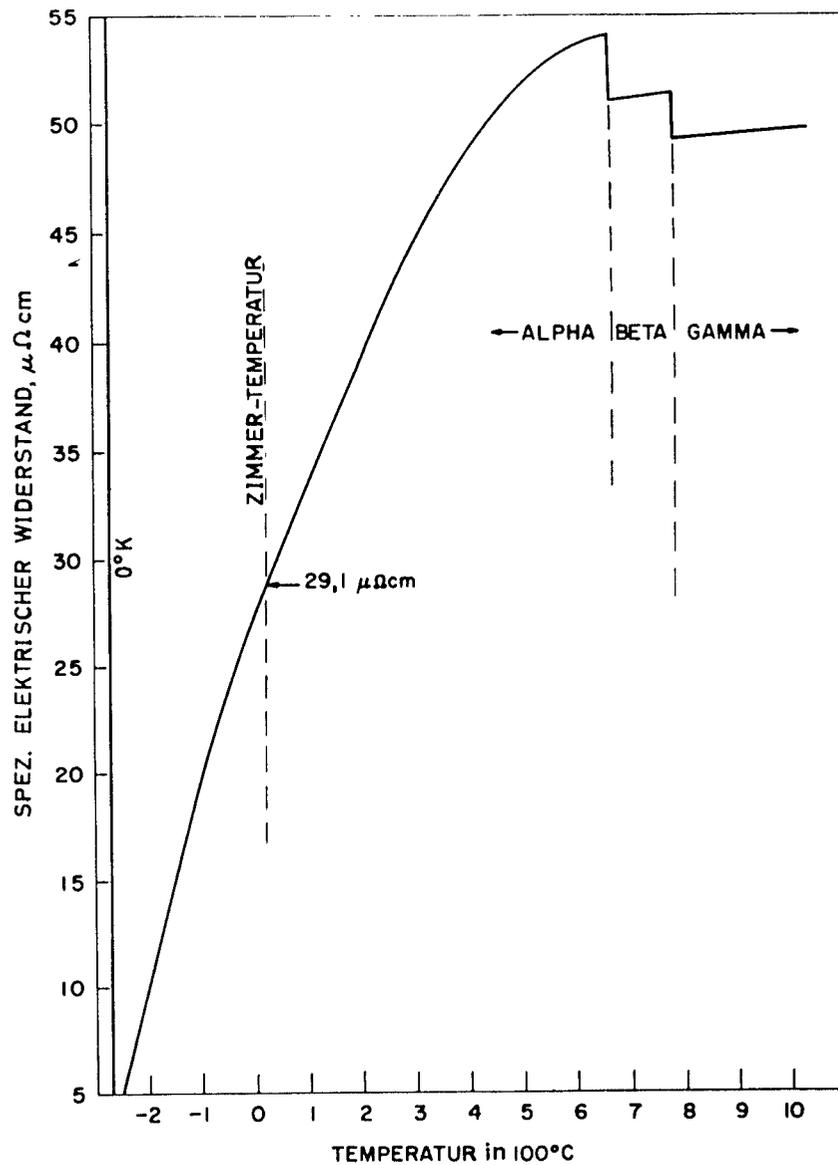


Fig.11: Spezifischer elektrischer Widerstand von β -wärmebehandeltem unlegiertem Uran nach K.F. Smith 34)

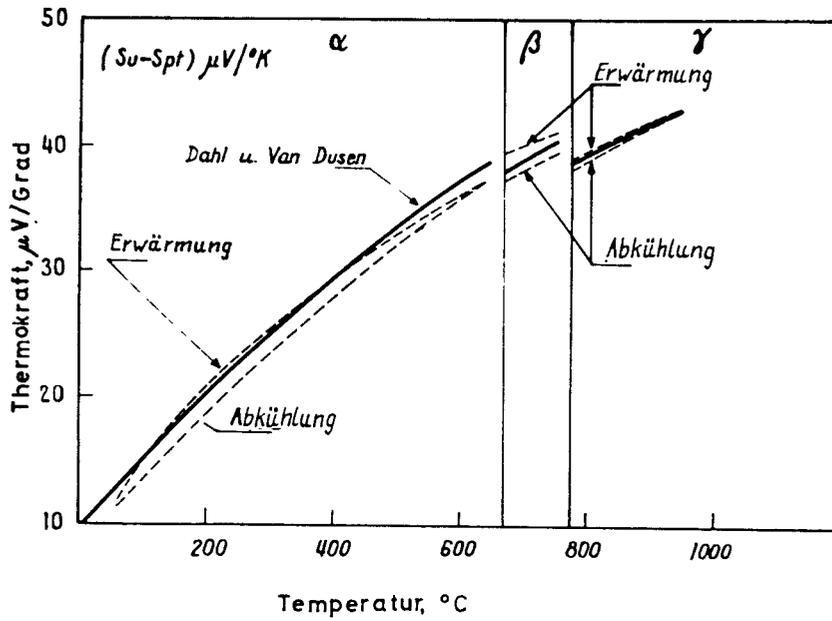


Fig.12: Thermokraft von Uran nach P. Costa³⁵⁾ und nach A.P. Dahl und van Dusen³⁶⁾

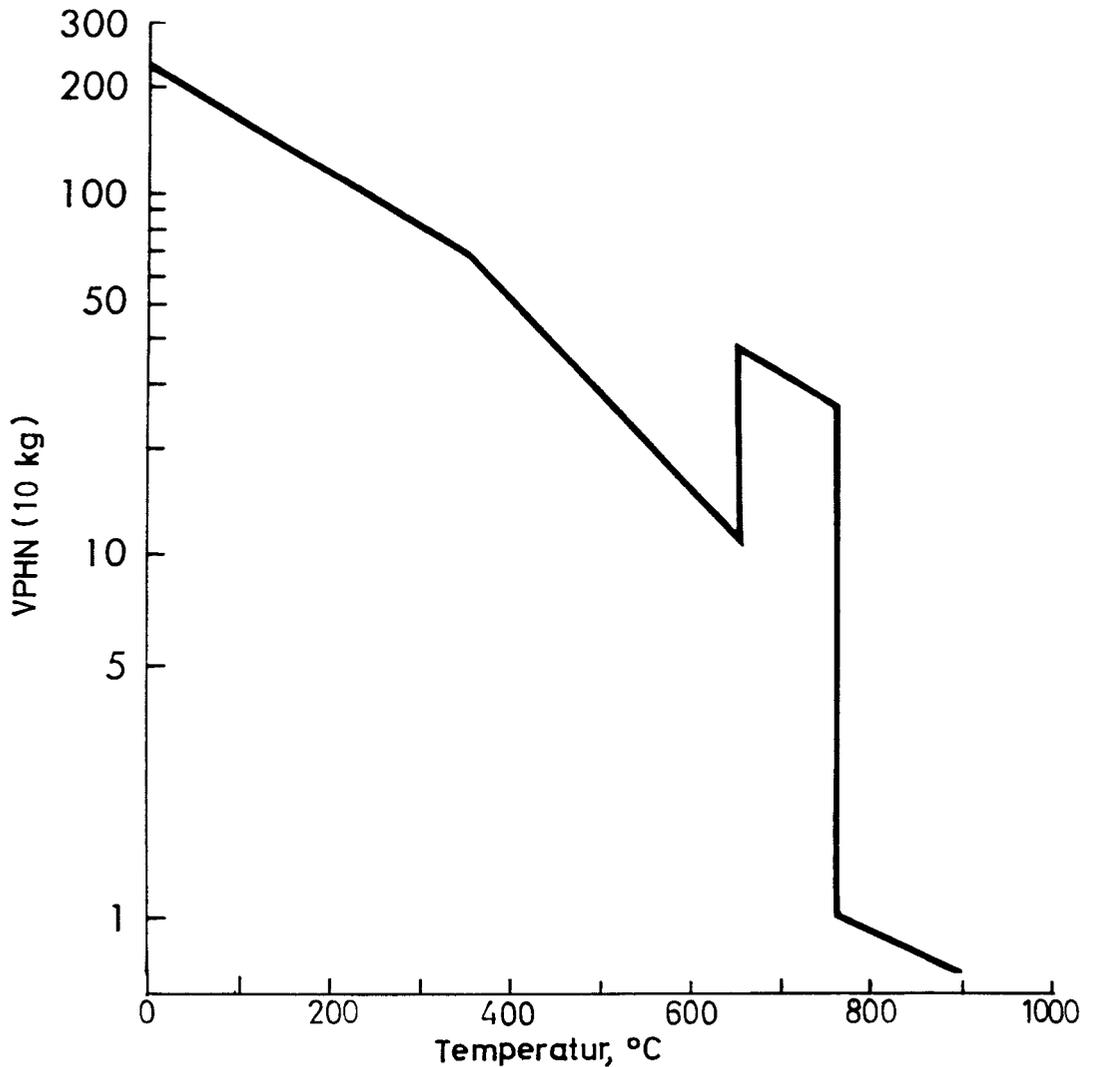


Fig.13: Härte von Uran in Abhängigkeit von der Temperatur nach W. Chubb³⁸⁾

Plutonium und Uran

- 1) Zachariasen, W.H., Ellinger, F.H. 6780
The Crystal Structure of Alpha Plutonium Metal
(Acta Crystallographica, 16 (1963) S.777-83)
(LADC-5523 (1961) 33 S.)
- 2) Zachariasen, W.H., Ellinger, F.H. 6679
The Crystal Structure of Beta Plutonium Metal
(Acta Crystallographica, 16 (1963) S.369-75)
(LADC-5373 (1961) 27 S.)
- 3) Zachariasen, W.H., Ellinger, F.H. 828
Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements.
XXIV. The Crystal Structure and Thermal Expansion of γ -Plutonium
(Acta Crystallographica, 8 (1955) S.431-33)
- 4) Ellinger, F.H. 1012
Crystal Structure of Delta-Prime Plutonium and the Thermal
Characteristics of Delta, Delta-Prime, and Epsilon Plutonium
(Journal of Metals, 8 (1956) S.1256-59)
- 5) Elliott, R.O., Larson, A.C. 2619
Delta-Prime Plutonium
(The Metal Plutonium. - Chicago: The University of Chicago
Press (1961) S.265-280)
- 6) 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)
- 7) Phipps, T.E., Sears, G.W., Seifert, R.L., Simpson, O.C. 465
Vapor Pressure of Liquid Plutonium
(Proceedings of the International Conference on the Peaceful
Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, Vol.7 (1956) S.383-85)
- 8) Kay, A.E. 2617
Some Physical and Physico-Chemical Properties of Plutonium
Metal
(The Metal Plutonium. - Chicago: The University of Chicago
Press (1961) S.183-193)
- 9) Jette, E.R. 837
Some Physical Properties of Plutonium Metal
(The Journal of Chemical Physics 23 (1955) S.365-68)

- 10) Sandenaw, T.A., Gibney, R.B. 2303
The Electrical Resistivity and Thermal Conductivity of
Plutonium Metal
(The Physics and Chemistry of Solids, 6 (1958) S.81-88)
- 11) Ball, J.G., Lord, W.B.H. 3
A History of the Early British Work on Plutonium Metallurgy
(The Journal of the British Nuclear Energy Conference, 3 (1958)
S.225-36)
(The Journal of the Institute of Metals, 86 (1958) S.369-79)
- 12) Lee, J.A., Hall, R.O.A., King, E., Meaden, G.T. 3264
Some Properties of Plutonium and Plutonium-Rich Alloys
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.39-50)
- 13) Seguin, M., Folmer, M.-M., Friedel, J., Grison, E. 3171
Etude thermomagnétique des variétés allotropiques du plutonium
(Comptes rendus hebdomadaires ... de l'Academie des Sciences,
246 (1958) S.3243-46)
- 14) Konobeevsky, S.T. 132
Phase Diagrams of Some Plutonium Systems
(Conference of the Academy of Science of the USSR on the Peace-
ful Uses of Atomic Energy, July (1955) Vol.3, S.207-14)
- 15) Meaden, G.T. 7365
Electronic Properties of the Actinide Metals at Low Temperatures
(Proceedings of the Royal Society, Ser.A, 276 (1963) S.553-70)
- 16) Storhok, V.W. 6987
Plutonium Metal and Alloys
(Reactor Materials, 5 (1962) No.2, S.5-8)
- 17) 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)
- 18) Gardner, H.R., Mann, I.B. 3296
Mechanical Property and Formability Studies on Unalloyed
Plutonium
(Plutonium 1960. - London: Cleaver-Hume Pr. (1961) S.513-70)
- 19) Conolly, D.E.
The Crystal Structure of Alpha Uranium, and Tables of
Crystallographic Functions
(TRG Report 359(S))
- 20) Thewlis, J.
An X-Ray Powder Study of β -Uranium
(Acta crystallographica, 5 (1952) S.790-94)

- 21) Thewlis, J., Steeple, H.
The β -Uranium Structure
(Acta crystallographica, 7 (1954) S.323-28)
- 22) Tucker, C.W., Senio, P.
An Improved Determination of the Crystal Structure of β -Uranium
(Acta crystallographica, 6 (1953) S.753-60)
- 23) Klepfer, H., Chiotti, P.
Characteristics of the Solid State Transformations in Uranium
(ISC-893)
- 24) Thewlis, J.
Structures of Uranium
(Nature, 168 (1951) S.198-99)
- 25) Blumenthal, B.
The Transformation Temperatures of High-Purity Uranium
(Journal of Nuclear Materials, 2 (1960) S.23-30)
- 26) Rauh, E.G., Thorn, R.J.
Vapor Pressure of Uranium
(Journal of Chemical Physics, 22 (1954) S.1414-20)
- 27) Klein, J.L.
Uranium and Its Alloys
(Kaufmann, A.R.: Nuclear Reactor Fuel Elements. New York-London: Intersci. Publ., John Wiley & Sons. 1962, S.31-91)
- 28) Moore, G.E., Kelley, K.K.
High-Temperature Heat Contents of Uranium, Uranium Dioxide and Uranium Trioxide
(J. American Chemical Society, 69 (1947) S.2105-07)
- 30) Makin, S.M., Hunter, P.
Determination of the Coefficient of Linear Thermal Expansion of Metals at $t^{\circ}\text{C}$
(R&DB(C)TN-20)
- 31) Konobeevsky, S.T., Zainovsky, A.S., Levitzky, B.M., 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) 1732
- 32) Corruccini, R.J., Ginnings, D.C.
Specific Heat, Enthalpy, and Entropy of Uranium from 0 to 900°C
(A-3947, zitiert nach Fascal, Nouveau traité de chimie minérale, Tome XV, 1, S.290)

- 33) Koch, L.J.
Engineering Report on EBR-II
(ANL-5788, zitiert nach Metal Plutonium, S.380)
- 34) Smith, K.F.
The Electrical Conductivity of Uranium
(ANL-5700, Part B)
- 35) Costa, P. 3933
Détermination du pouvoir thermo-électrique de l'uranium
et du plutonium
(Journal of Nuclear Materials, 2 (1960) S.75-80)
- 36) Dahl, A.J., van Dusen, M.S.
(J. Res. Nat. Bur. of Standards, 39 (1947) S.53)
- 37) Gordon, P.
The Magnetic Susceptibility of Uranium and Some Uranium
Alloys with Manganese, Iron, Cobalt and Nickel
(AECU-1833)
- 38) Chubb, W.
A Method of Measuring the Contribution of Crystal Structure
to the Hardness of Metals
(BMI-X-112)
- 39) Bernard, J.L., Coureau, G.
Comportement mécanique de l'uranium
(CEA-693)
- 40) Stephens, D.R. 7794
The Phase Diagram of Plutonium
(Journal of Physics and Chemistry of Solids, 24 (1963)
S. 1197-1202)