



KfK 2985
EUR 6408 d
September 1980

Zum Aufbau der Systeme Pu-Ru-C, Pu-Rh-C und Pu-Pd-C

H. Holleck, H. Kleykamp, U. Benedict, C. Sari
Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

KfK 2985
EUR 6408 d

Zum Aufbau der Systeme Pu-Ru-C, Pu-Rh-C und Pu-Pd-C

H.Holleck, H.Kleykamp, U.Benedict⁺, C.Sari⁺

+) Kommission der Europäischen Gemeinschaften
Gemeinsame Forschungsstelle
Europäisches Institut für Transurane, Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH., Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Die Phasenbeziehungen in den platinmetallreichen Gebieten der Systeme Pu-Ru-C, Pu-Rh-C und Pu-Pd-C werden experimentell untersucht und diskutiert. Es treten ternäre Perowskit-Carbide auf, deren Existenz, Zusammensetzung, Struktur und Gitterkonstanten in Übereinstimmung mit früher gewonnenen empirischen Zusammenhängen über das Reaktionsverhalten der Actinoiden in Carbid-Systemen stehen. Zusätzliche experimentelle Untersuchungen im System U-Pu-Ru-Rh-Pd-C zeigen, daß die gefundenen Phasenbeziehungen in den ternären Systemen sich nicht ohne weiteres auf das Sechsstoffsystem übertragen lassen.

On the Phase Behaviour of the Pu-Ru-C, Pu-Rh-C and Pu-Pd-C Systems.

Summary

The phase relations in the platinum metal rich regions of the Pu-Ru-C, Pu-Rh-C and Pu-Pd-C systems have been investigated by experiments and are discussed. Ternary perovskite type carbides are observed; the existence, composition, structure and lattice parameters are in accordance with empirical relations obtained previously which are correlated with the reaction behaviour of the actinides within the carbide systems. Additional experiments in the U-Pu-Ru-Rh-Pd-C system reveal that the phase relations obtained in the ternary systems can be extrapolated only with limitations to the six-component system.

5. September 1980

Inhaltsverzeichnis

	S e i t e
1. Experimentelles	1
2. Diskussion	3
Literatur	4

Die Konstitution in den ternären Systemen der Actinoiden Thorium und Uran mit den Platinmetallen Ruthenium, Rhodium und Palladium und mit Kohlenstoff ist Gegenstand zahlreicher früherer Untersuchungen (Th-Ru-C /1,2/, U-Ru-C / 3,18/, Th-Rh-C /1/, U-Rh-C /4/, Th-Pd-C /5/, U-Pd-C /5/). Stichproben in den ternären Systemen mit Plutonium /6/ sowie Abschätzungen über die Existenz ternärer Phasen /7/ haben zum Vorschlag einer Phasenfeldaufteilung im System Pu-Ru-C geführt /8/. Das Auftreten eines Komplexcarbids PuRu_3C wurde aufgrund empirischer Zusammenhänge über das Reaktionsverhalten der Actinoiden von uns vorausgesagt /7,8,9/. Abschätzungen /10/ und experimentelle Untersuchungen /11/ brachten im weiteren Verlauf neue Erkenntnisse über den Aufbau der Systeme von Plutonium mit Ruthenium, Rhodium, Palladium und Kohlenstoff. In den nachstehend beschriebenen Experimenten sollte darüber hinaus das Auftreten von Perowskit-Carbiden in den Dreistoffsystemen und im Sechsstoffsystem U-Pu-Ru-Rh-Pd-C geprüft werden. Die Kenntnis des Reaktionsverhaltens in diesem Bereich ist für die Deutung der Befunde an bestrahlten Carbid-Brennstoffen erforderlich.

1. Experimentelles

In den Systemen Pu-Ru-C, Pu-Rh-C und Pu-Pd-C wurden Proben mit der Zusammensetzung 20 At.% Pu, 60 At.% Ru, Rh oder Pd und 20 At.% C, im Sechsstoffsystem gemäß 16 U, 4 Pu, 32 Ru, 7 Rh, 21 Pd und 20 C (At.%) im Lichtbogen erschmolzen und anschließend 40 Stunden bei 1200°C im Hochvakuum homogenisiert. Die Proben wurden röntgenographisch, metallographisch und mikrobereichsanalytisch untersucht.

Plutonium-Ruthenium-Kohlenstoff

Abb.1 zeigt das Schlifffbild einer untersuchten Probe. Metallographisch und röntgenographisch können drei Phasen nachgewiesen werden:

Ruthenium (hell) mit $a = 0,2706 \pm 2 \text{ nm}$ und $c = 0,4280 \pm 1 \text{ nm}$, Graphit und eine kubisch flächenzentrierte Ordnungsphase mit einer Gitterkonstante von $a = 0,4136 \pm 2 \text{ nm}$. Mit der Mikrosonde wurde die Zusammensetzung dieser Phase zu PuRu_3C bestimmt. Offensichtlich trat durch das Lichtbogenschmelzen ein Plutonium-Verlust auf, so daß die Probe in das Dreiphasenfeld $\text{PuRu}_3\text{C} + \text{Ru} + \text{C}$ verschoben wurde. Die Bildung eines Perowskit-Carbids dieser Zusammensetzung sowie ein ähnlicher Gitterpara-

meter wurden von uns schon früher vorausgesagt /7/. Unter Berücksichtigung der anderen experimentellen und theoretischen Arbeiten in diesem System /6,8,10,11/ ergibt sich der in Abb.2 wiedergegebene Schnitt im System Pu-Ru-C bei 1200°C.

Plutonium-Rhodium-Kohlenstoff

Eine untersuchte Probe der Zusammensetzung 20 At.% Pu, 60 At.% Rh und 20 At.% C enthält, wie Abb.3 zeigt, drei Phasen: Rhodium (hell) mit $a = 0,3803 \pm 1$ nm, Graphit und wiederum eine kubisch flächenzentrierte Ordnungsphase, die mit $a = 0,4092 \pm 1$ nm den Literaturwert für PuRh_3 ($a = 0,4040$ nm) beträchtlich übersteigt. Die Analyse mit der Mikrosonde ergibt für diese Phase eine Zusammensetzung von $\text{PuRh}_3\text{C}_{\sim 0,7}$. Unter Einbeziehung der anderen vorliegenden Arbeiten /6,10,11/ folgt der in Abb.4 angegebene Schnitt im System Pu-Rh-C für 1200°C.

Plutonium-Palladium-Kohlenstoff

In einer Probe mit 20 At.% Pu, 60 At.% Pd und 20 At.% C waren metallographisch und röntgenographisch drei Phasen nachweisbar: Pu_2C_3 mit $a = 0,8139 \pm 2$ nm, PuPd_3 mit $a = 0,4111 \pm 1$ nm und Graphit. Abb.5 zeigt ein Schliffbild mit primär ausgeschiedenen Graphitnadeln, an die sich Pu_2C_3 angelagert hat, sowie eine Matrix aus PuPd_3 . Die kubisch flächenzentrierte Ordnungsphase im System Pu-Pd hat nach Kutaitsev et al. /13/ einen Homogenitätsbereich zwischen der Zusammensetzung von etwa PuPd_3 und PuPd_4 , wobei sich die Gitterkonstante von 0,4119 nm auf 0,4077 nm erniedrigt. Abb.6 zeigt die relativen Konzentrationsprofile von Plutonium, Palladium und Kohlenstoff über einer Kohlenstoffnadel, die von Pu_2C_3 in einer Matrix aus PuPd_3 umgeben ist (vgl. Schliffbild in Abb.5). Die Analyse mit der Mikrosonde ergab für die Zusammensetzung der metallischen Ordnungsphase im Gleichgewicht mit Pu_2C_3 und C ein Atomverhältnis Pu/Pd wie 1/3. Eine Kohlenstoff-Löslichkeit in PuPd_3 tritt nicht auf. Die gemessene Gitterkonstante von $a = 0,4111 \pm 1$ nm stimmt mit den Literaturwerten für die plutoniumreiche Phasengrenze gut überein. Unter gleichzeitiger Berücksichtigung anderer Arbeiten /6,10,11/ folgt der in Abb.7 wiedergegebene Schnitt im System Pu-Pd-C bei 1200°C.

2. Diskussion

In einer früheren Arbeit über die Kohlenstoff-Stabilisierung von kubisch flächenzentrierten Ordnungsphasen in Systemen der Actinoiden und Lanthanoiden mit Platinmetallen /7/ wurde auf die wahrscheinliche Existenz von Perowskit-Carbiden der Formel PuRu_3C und $\text{PuRh}_3\text{C}_{1-x}$ hingewiesen. Aus den dort diskutierten Beziehungen zwischen Gitterkonstante und Atomradius läßt sich ein Wert für PuRu_3C zu $a = 0,414$ nm und für PuRh_3C zu etwa $a = 0,412$ nm abschätzen. In Anbetracht des Befundes, daß in der Rhodium-Phase nicht alle Oktaederlücken mit Kohlenstoff besetzt sind, ist dies eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten. Auffallend ist die Übereinstimmung der Phasenfeldaufteilung in den platinmetallreichen Gebieten der Systeme $\text{Sc}-(\text{Ru},\text{Rh},\text{Pd})-\text{C}$, $\text{Ce}-(\text{Ru},\text{Rh},\text{Pd})-\text{C}$ und $\text{Pu}-(\text{Ru},\text{Rh},\text{Pd})-\text{C}$. Hierfür ist der mögliche Wechsel vom dreiwertigen zum vierwertigen Verhalten bei diesen drei Metallen verantwortlich. Dies wurde kürzlich von einem der Autoren diskutiert /9/. Die Frage nach der Existenz von Komplexcarbiden der Formel Pu_2MC_2 , wie sie in den Systemen Uran-Platinmetall-Kohlenstoff beobachtet werden /18/, wurde von Haines und Potter geprüft und verneint /6,11/. Plutonium löst sich allerdings in der entsprechenden Uranphase U_2RuC_2 bis $(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})_2\text{RuC}_2$ /11/. Diese Phase wurde in bestrahltem, überstöchiometrischem UC und $(\text{U},\text{Pu})\text{C}$ in der Zusammensetzung $(\text{U},\text{Pu})_2(\text{Tc},\text{Ru},\text{Rh})\text{C}_2$ beobachtet /15,16,17/.

Die Platinmetalle Ruthenium, Rhodium und Palladium sind häufige Spaltprodukte der Plutonium-Spaltung. In einer bestrahlten $(\text{U},\text{Pu})\text{C}$ -Probe wurde eine kubisch flächenzentrierte Ordnungsphase, die die Elemente U, Pu, Rh und Pd enthielt, nachgewiesen /14/. Da von den Gleichgewichten in ternären Systemen in der Regel nicht auf die Phasenverhältnisse in multi-nären Systemen geschlossen werden kann, wurde von uns geprüft, inwieweit die Platinmetalle in den Konzentrationen ihrer Entstehung in einer solchen Ordnungsphase zusammen auftreten können. Mit diesem Ziel wurde eine Probe in einer Zusammensetzung gemäß $(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2}) \cdot (\text{Ru}_{0,54}\text{Rh}_{0,12}\text{Pd}_{0,34})_3\text{C}$ im Lichtbogen geschmolzen und bei 1200°C homogenisiert. Metallographisch, röntgenographisch und mikrobereichsanalytisch können vier Phasen unterschieden werden:

- I. hexagonales Ruthenium mit $a = 0,2705 \pm 2$ nm und $c = 0,4284 \pm 5$ nm; diese Gitterkonstanten entsprechen praktisch den Literaturwerten für reines Ruthenium;

- II. eine kubisch flächenzentrierte Ordnungsphase, die vorwiegend Uran und Rhodium enthält, mit $a = 0,4049 \pm 1 \text{ nm}$;
- III. eine kubisch flächenzentrierte Ordnungsphase die vorwiegend Plutonium und Palladium enthält, mit $a = 0,4098 \pm 2 \text{ nm}$;
- IV. Graphit.

Abb.8 zeigt ein Schlifffbild dieser Probe. In Abb.9 ist das Spektrogramm der mittelgrauen Phase in der ungefähren Zusammensetzung $\text{U}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}\text{Pd}_3$ dargestellt. Die Koexistenz von Ruthenium, $\text{URh}_3\text{C}_{1-x}$, $(\text{Pu,U})\text{Pd}_3$ und Kohlenstoff als getrennte Phasen ist unter Berücksichtigung der Phasenbeziehungen in den Systemen U-Ru-C, U-Rh-C, U-Pd-C, Pu-Ru-C, Pu-Rh-C und Pu-Pd-C überraschend. Obwohl die binären bzw. ternären isotypen Phasen URu_3 , URh_3 , PuRu_3 , PuRh_3 , $\text{PuRh}_3\text{C}_{1-x}$ und PuPd_3 sehr ähnliche Gitterparameter aufweisen, beobachtet man in dem Sechsstoffsystem eine Phasentrennung in dem Sinne, daß Plutonium bevorzugt Palladium, dagegen Uran bevorzugt Rhodium bindet, während Ruthenium elementar verbleibt. Diese Phasenverteilung entspricht Beobachtungen in anderen Systemen, die darauf schließen lassen, daß dreiwertige Übergangsmetalle besonders starke Bindungen mit Palladium und Platin eingehen, während vier- und fünfwertige besonders stark an Rhodium oder Iridium gebunden werden.

Literatur

- /1/ H. Holleck, J. Nucl. Mat. 66 (1977) 273
- /2/ H. Holleck, J. Nucl. Mat. 39 (1971) 226
- /3/ H. Holleck, H. Kleykamp, J. Nucl. Mat. 35 (1970) 158
- /4/ H. Holleck, H. Kleykamp, J. Nucl. Mat. 45 (1972) 47
- /5/ H. Holleck, Monatsh. f. Chemie 102 (1971) 1699
- /6/ H.R. Haines, P.E. Potter, AERE-R 6512 (1970)
- /7/ H. Holleck, J. Nucl. Mat. 42 (1972) 278

- /8/ H. Holleck, E. Smailos, in: Behaviour and Chemical State of Irradiated Ceramic Fuels, IAEA-PL-463/20, Wien, 1972, S.361
- /9/ H. Holleck, Ber. Bunsenges. f. physik. Chem. 79 (1975) 975
- /10/ H. Holleck, Thermodyn. of Nucl. Mat., IAEA, Wien, 1974, S.213
- /11/ H.R. Haines, P.E. Potter, *ibid.*, S.175
- /12/ H. Holleck, J. Less Common Met. 52 (1977) 167
- /13/ V.I. Kutaitsev, N.T. Chebotarev, I.G. Lebedev, M.A. Andrianov, V.N. Konev, T.S. Menshikova, in A.E. Kay, M.B. Waldron (Eds.), Plutonium 1965, London, 1967, S. 420
- /14/ J.I. Bramman, R.M. Sharpe, R. Dixon, J. Nucl. Mat. 38 (1971) 226
- /15/ H. Kleykamp, J. Nucl. Mat. 47 (1973) 271
- /16/ H. Kleykamp, Reaktortagung Düsseldorf, 1976, Tagungsber. S.542
- /17/ H. Kleykamp, in Advanced LMFBR Fuels, Proc. Symp., Tucson/Arizona, 1977, S.161
- /18/ H. Holleck, J. Nucl. Mat. 28 (1968) 339

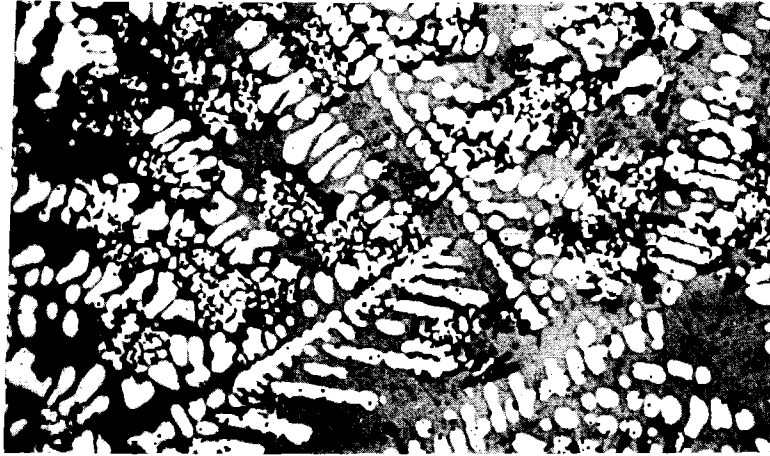


Abb.1

Schliffbild einer bei 1200°C homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung 20 Pu/ 60 Ru/ 20 C (At.%), geätzt. Röntgenbefund: PuRu₃C (grau), Ru (hell), C (dunkel).

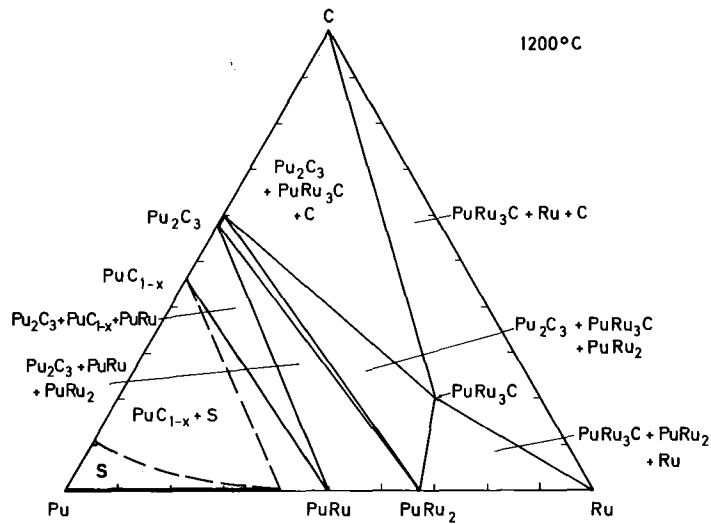


Abb.2

Isothermer Schnitt im System Pu-Ru-C bei 1200°C, S = Schmelze.

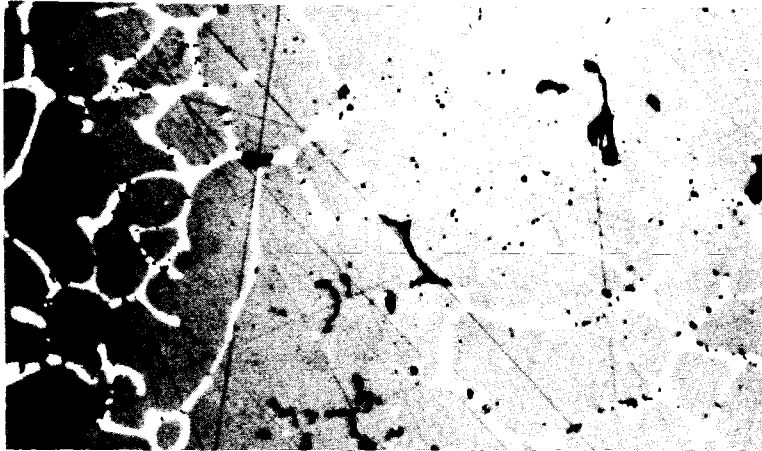


Abb. 3

Schliffbild einer bei 1200°C homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung 20 Pu/ 60 Rh/ 20 C (At.%), geätzt. Röntgenbefund: $\text{PuRh}_3\text{C}_{1-x}$ (grau), Rh (hell), C (dunkel).

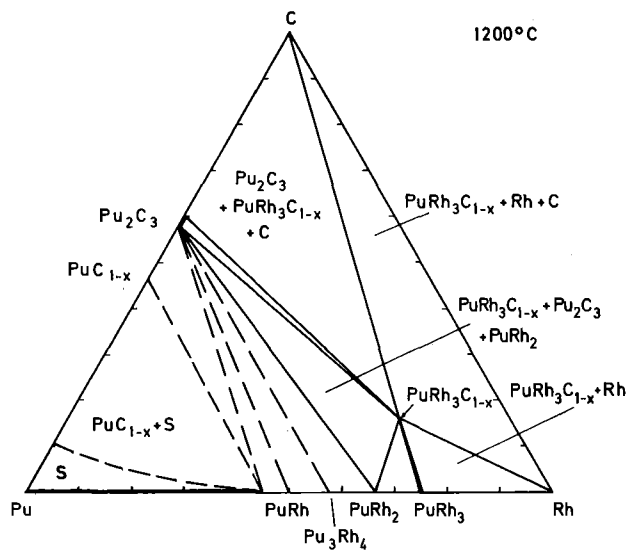


Abb. 4

Isothermer Schnitt im System Pu-Rh-C bei 1200°C , S = Schmelze.



Abb.5

Schliffbild einer bei 1200°C homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung 20 Pu/ 60 Pd/ 20 C (At.%), geätzt. Röntgenbefund: PuPd₃ (hell), Pu₂C₃ (grau), C (dunkel).

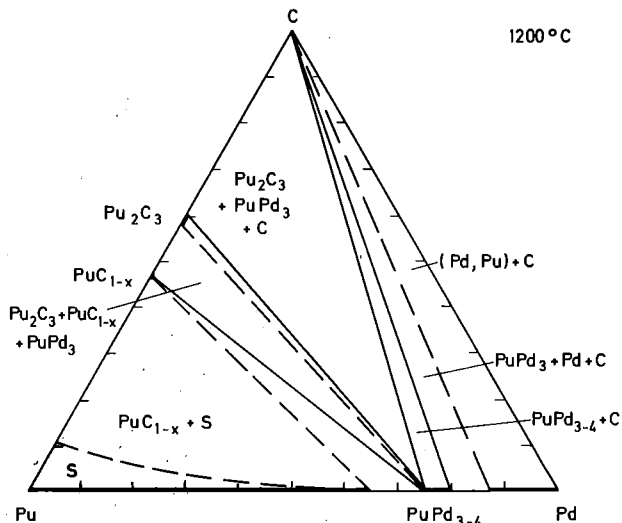
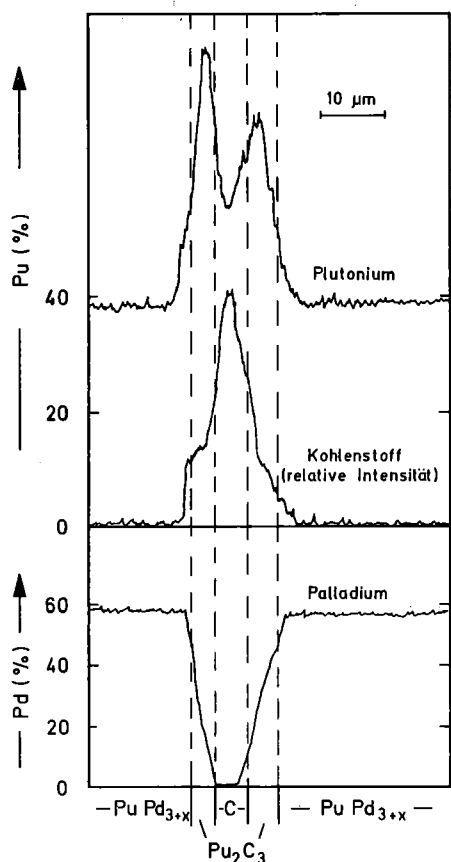


Abb.6 (links)

Konzentrationsprofile von Pu, Pd und C in den Phasen einer Probe mit 20 Pu/ 60 Pd/ 20 C (At.%).

Abb.7 (rechts)

Isothermer Schnitt im System Pu-Pd-C bei 1200°C, S = Schmelze.

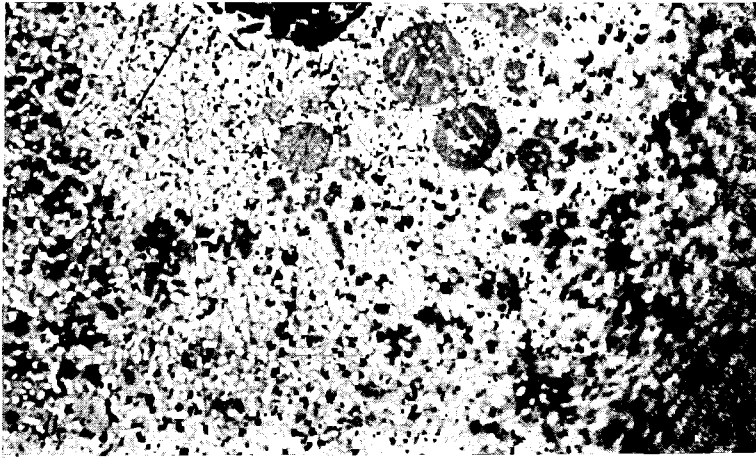


Abb. 8

Schliffbild einer bei 1200°C homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung entsprechend $(U_{0,8}Pu_{0,2})(Ru_{0,54}Rh_{0,12}Pd_{0,34})_3C$, geätzt. Röntgenbefund: Ru(Rh) (hell), (U,Pu)Rh₃ (hellgrau), (U,Pu)Pd₃ (mittelgrau), C (dunkel).

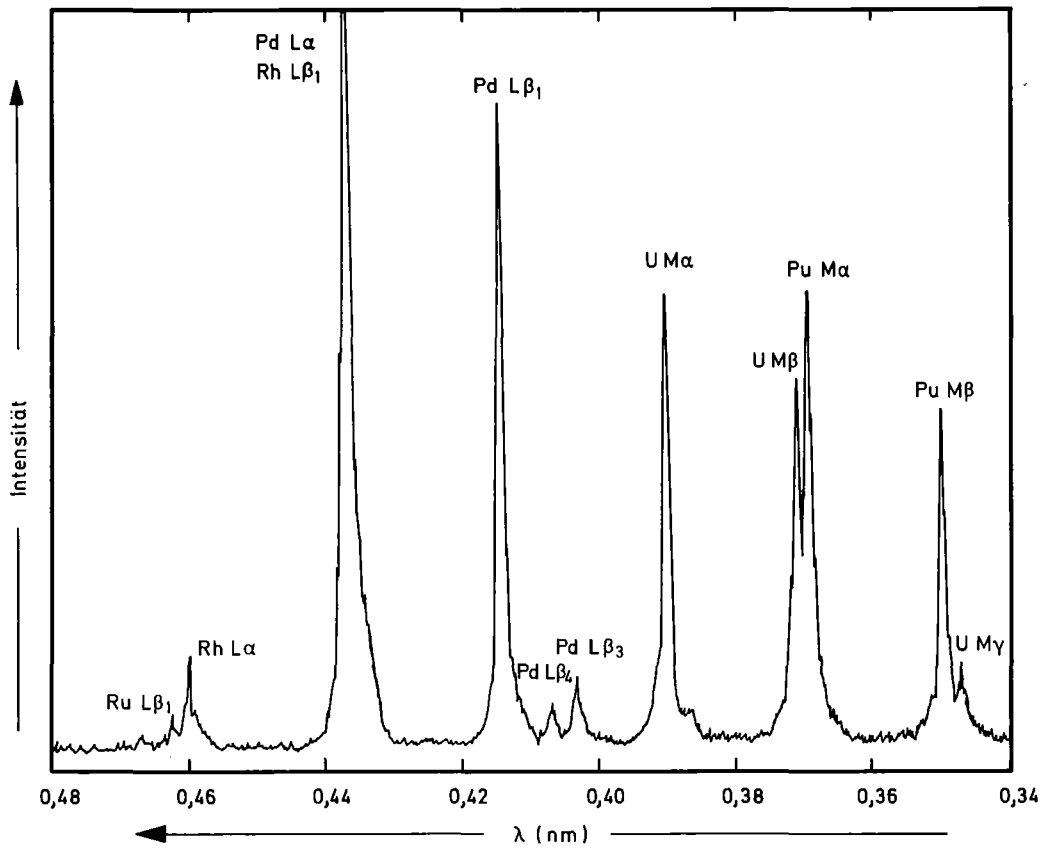


Abb. 9

Spektrogramm der mittelgrauen Phase $U_{0,5}Pu_{0,5}Pd_3$ in Abb. 8 aus dem Sechsstoffsystem U-Pu-Ru-Rh-Pd-C.