

## Zum Aufbau der Systeme U—Pd—C, U—Pt—C und Th—Pd—C\*

Von

**H. Holleck**

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 22. April 1971)

*Phase Equilibria in the Systems U—Pd—C, U—Pt—C, and Th—Pd—C*

Isothermal sections show that the phase relations in the ternary systems U—Pd—C and Th—Pd—C are similar. The compounds of the binary systems determine the phase equilibria. At 1300° C for UPd<sub>3</sub> and 1100° C for ThPd<sub>3</sub>, these ordered phases form two-phase equilibria with UC, U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> and carbon or ThC, ThC<sub>2</sub> and carbon. In the U—Pt—C system at 1300° C a ternary carbide U<sub>2</sub>PtC<sub>2</sub>, which is formed peritectically is in equilibrium with UC, U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, UPt<sub>3</sub>, UPt<sub>2</sub> and carbon.

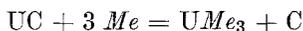
Isotherme Schnitte zeigen, dass die ternären Systeme U—Pd—C und Th—Pd—C in ihrem Aufbau sehr ähnlich sind. Die Verbindungen der binären Randsysteme bestimmen die Phasengleichgewichte. Bei 1300° C bzw. 1100° C bilden Ordnungsphasen UPd<sub>3</sub> bzw. ThPd<sub>3</sub> Zweiphasengleichgewichte mit UC, U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> und Kohlenstoff bzw. ThC, ThC<sub>2</sub> und Kohlenstoff. Im System U—Pt—C ist bei 1300° C ein ternäres Carbid U<sub>2</sub>PtC<sub>2</sub>, das sich peritektisch bildet, mit UC, U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, UPt<sub>3</sub> UPt<sub>2</sub> und Kohlenstoff im Gleichgewicht.

Die Actinide Thorium, Uran und Plutonium bilden mit den Platinmetallen eine Reihe von Verbindungen, von denen die Phasen der Zusammensetzung ThMe<sub>3</sub>, UMe<sub>3</sub> und PuMe<sub>3</sub> besonders stabil sind. Die Stabilität dieser Verbindungen wurde erstmals durch die Reaktion von Uranmonocarbide mit den Metallen Rhodium, Iridium<sup>1</sup>, Ruthenium, Palladium und Platin<sup>2</sup> gemäß der Gleichung

\* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

<sup>1</sup> N. H. Krikorian, R. C. Wallace, M. C. Krupka und C. L. Radosevich, J. Nucl. Mat. **21**, 236 (1967).

<sup>2</sup> H. Holleck, J. Nucl. Mat. **28**, 339 (1968).



nachgewiesen. Um quantitative Aussagen zu erhalten, ermittelten wir die freien Bildungsenthalpien der Verbindungen  $\text{URu}_3$ ,  $\text{URu}_3\text{C}_x$  ( $x \approx 0,7$ )<sup>3</sup>,  $\text{URh}_3$  und  $\text{URh}_3\text{C}_x$  ( $x \approx 0,1$ )<sup>4</sup> mit Hilfe von *EMK*-Messungen. Neuerdings wurde die Stabilität der Verbindungen der Actinide mit den Metallen Palladium und Platin auch durch gekoppelte Reduktion der entsprechenden Dioxide der Actinide in Wasserstoff unter Anwesenheit von Palladium und Platin demonstriert<sup>5</sup>. Ein interessanter technologischer Aspekt, welcher auf die Stabilität dieser Verbindungen hinweist, ist das Auftreten einer Spaltstoff—Spaltprodukt-Phase  $(\text{U, Pu})(\text{Ru, Rh, Pd})_3$  in einem hochabgebrannten oxidischen und carbidischen Brennstoff der Ausgangszusammensetzung  $(\text{U, Pu})\text{O}_{2-x}$  bzw.  $(\text{U, Pu})\text{C}^{6-8}$ .

Die Existenz einer neuen Art uranhaltiger Komplexcarbide der Formel  $\text{U}_2\text{MeC}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ru, Rh, Os, Ir, Pt}$ )<sup>2, 9</sup> ist kristalchemisch interessant sowie für eine Betrachtung der Stöchiometrieverschiebung in einem hochabgebrannten Carbid-Brennstoff von Bedeutung. Die Struktur dieser tetragonalen Verbindungen wurde kürzlich am Beispiel von  $\text{U}_2\text{IrC}_2$  bestimmt<sup>10</sup>.

Im folgenden wird über die Phasenbeziehungen in den ternären Systemen Uran—Palladium—Kohlenstoff, Uran—Platin—Kohlenstoff und Thorium—Palladium—Kohlenstoff berichtet.

### Experimenteller Teil

Ausgangssubstanzen waren: UC (Fa. Nukem, Wolfgang bei Hanau) mit 4,77% C, 400 ppm O, < 10 ppm N; Uranspäne (Fa. Nukem) mit 120 ppm O, 120 ppm N, 53 ppm C; Thoriumspäne (UKAEA) 0,30% O; Palladium, Platin (Degussa, Hanau) > 99,9%; Graphit (Ringsdorf, Köln) spektralrein.

U—Pd—C: Es wurden Proben neun verschiedener Zusammensetzungen aus den Komponenten kalt gepreßt und entweder im Lichtbogen erschmolzen und anschließend 63 Stdn. bei 1300° C im Hochvak. homogenisiert oder nur einer Homogenisierungsglühung ausgesetzt.

U—Pt—C: Die Proben zwölf verschiedener Zusammensetzungen wurden teils lichtbogengeschmolzen und geglüht, teils nur zwischen 1300° C und 1500° C homogenisiert.

<sup>3</sup> H. Holleck und H. Kleykamp, *J. Nucl. Mat.* **35**, 158 (1970).

<sup>4</sup> H. Holleck und H. Kleykamp, in Vorbereitung.

<sup>5</sup> B. Erdmann und C. Keller, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **7**, 675 (1971).

<sup>6</sup> J. I. Bramman, R. M. Sharpe, D. Thom und G. Yates, *J. Nucl. Mat.* **25**, 201 (1968).

<sup>7</sup> H. Holleck und H. Kleykamp, KFK 1181 (1970).

<sup>8</sup> J. I. Bramman, R. M. Sharpe und R. Dixon, *J. Nucl. Mat.* **38**, 226 (1971).

<sup>9</sup> H. R. Haines und P. E. Potter, *Nature [London]* **221**, 1238 (1969).

<sup>10</sup> A. L. Bowman, G. P. Arnold, N. H. Krikorian und W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, **B 27**, 1067 (1971).

Th—Pd—C: Proben 14 verschiedener Zusammensetzungen wurden im Lichtbogen erschmolzen und 50 Stdn. bei 1100° C im Hochvak. geglüht.

Alle Proben wurden röntgenographisch (*Guinier*-Aufnahmen) und metallographisch untersucht. Die Gitterkonstanten wurden unter Bezug auf NaCl als Eichsubstanz bestimmt. Als Ätzflüssigkeit bei der Schliﬀpräparation wurde  $\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$  im Verhältnis 1 : 1 : 1 verwendet.

## Ergebnisse

### *Binäre Systeme*

Die binären Systeme sind in wesentlichen Punkten bekannt, (vgl.<sup>11–13</sup> für Uran—Palladium;<sup>14</sup> für Uran—Platin;<sup>15</sup> für Thorium—Palladium;<sup>16</sup> für Uran—Kohlenstoff;<sup>17</sup> für Thorium—Kohlenstoff und<sup>18</sup> für Palladium—Kohlenstoff bzw. Platin—Kohlenstoff) und wurden nicht näher geprüft. Es ergaben sich jedoch bei der Untersuchung der ternären Proben einige Aussagen über binäre Gleichgewichte. So wurde im System Uran—Kohlenstoff das gelegentlich<sup>19</sup> in Zweifel gezogene Zweiphasenfeld  $\text{UC}_x + \text{C}$  nachgewiesen. Abb. 1 zeigt das Schliﬀbild einer Schmelzprobe der Zusammensetzung 25 U/25 Pd/50 C (At%). Die röntgenographische Analyse ergab für diese reine Schmelzprobe die Phasenzusammensetzung  $\text{UC}_2 + \text{UPd}_3$ . Im primär ausgeschiedenen  $\text{UC}_2$  sind plättchenförmige  $\text{UC}_x$ -Ausscheidungen zu sehen. Daneben enthält diese Probe geringe Mengen an freiem Kohlenstoff. Eine 63stdg. Homogenisierungsglühung bei 1300° C im Hochvak. führt zur Bildung von  $\text{U}_2\text{C}_3$  unter weiterer Ausscheidung von freiem Kohlenstoff (Abb. 2).

Von den metallischen Phasen wurden die Verbindungen  $\text{UPd}_3$  (hexagonal,  $\text{DO}_{24}$ ,  $a = 5,769 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,640 \text{ \AA}$ )<sup>20</sup>,  $\text{UPd}_4$  (kubisch, Defekt- $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Typ,  $a = 4,063 \text{ \AA}$ )<sup>12</sup>,  $\text{UPt}_2$  (orthorhombisch, verzerrter  $\text{Ni}_2\text{In}$ -Typ,  $a = 5,60 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,68 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,12 \text{ \AA}$ )<sup>21</sup>,  $\text{UPt}_3$  (hexagonal,  $\text{DO}_{19}$ ,

<sup>11</sup> J. A. Catterall, J. D. Grogan und R. J. Pleasance, J. Inst. Metals **85**, 63 (1956).

<sup>12</sup> G. P. Pells, J. Inst. Metals **92**, 416 (1964).

<sup>13</sup> G. I. Terekhov, S. I. Sinyakova, M. V. Verdernikov und O. S. Ivanov, in: Physik. Chemie der Legierungen und hochschmelzenden Verbindungen von Thorium und Uran, S. 103. Moskau: Nauka. 1968.

<sup>14</sup> J. J. Park und D. P. Fickle, NBS 5946 (1958).

<sup>15</sup> J. R. Thomson, J. Less-Common Metals **6**, 94 (1964).

<sup>16</sup> E. K. Storms, The Refractory Carbides, Academic Press, New York 1967.

<sup>17</sup> R. Benz und P. L. Stone, High Temp. Science **1**, 114 (1969).

<sup>18</sup> G. L. Selman, P. J. Ellison und A. S. Darling, Platinum Metals Review **14**, 1 (1970).

<sup>19</sup> M. B. Sears und L. M. Ferris, J. Nucl. Mat. **32**, 101 (1969).

<sup>20</sup> T. J. Heal und G. I. Williams, Acta Cryst. **8**, 494 (1955).

<sup>21</sup> B. A. Hatt und G. I. Williams, Acta Cryst. **12**, 655 (1959).

$a = 5,764 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,899 \text{ \AA}$ )<sup>20</sup>,  $\text{UPt}_5$  (kubisch,  $\text{UNi}_5$ -Typ,  $a = 7,417 \text{ \AA}$ )<sup>5</sup>,  $\text{ThPd}_3$  (hexagonal,  $\text{DO}_{24}$ ,  $a = 5,856 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,826 \text{ \AA}$ )<sup>22</sup> und  $\text{ThPd}_4$

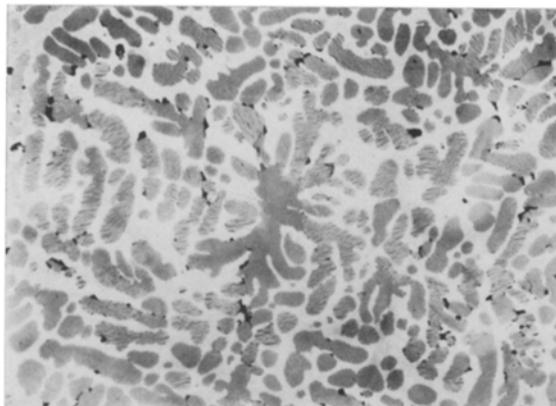


Abb. 1. Schliffbild einer Schmelzprobe der Zusammensetzung 25 U/25 Pd/50 C (At%), geätzt, Röntgenbefund:  $\text{UC}_2 + \text{UPd}_3$  (hell). 330fach

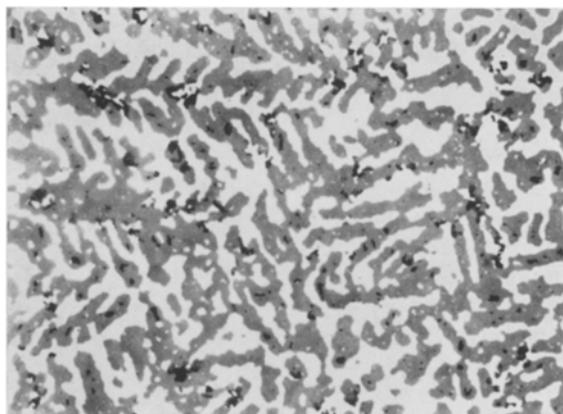


Abb. 2. Schliffbild einer bei  $1300^\circ \text{ C}$  homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung 25 U/25 Pd/50 C (At%), geätzt, Röntgenbefund:  $\text{U}_2\text{C}_3 + \text{UPd}_3$ . 330fach

(kubisch, Defekt- $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Typ,  $a = 4,110 \text{ \AA}$ )<sup>23</sup> in den ternären Legierungen beobachtet und die Gitterparameter bestätigt.

<sup>22</sup> S. E. Dwight, J. W. Downey und R. A. Conner, Acta Cryst. **14**, 75 (1961).

<sup>23</sup> J. R. Thomson, Advanc. X-Ray Anal. **6**, 91 (1963).

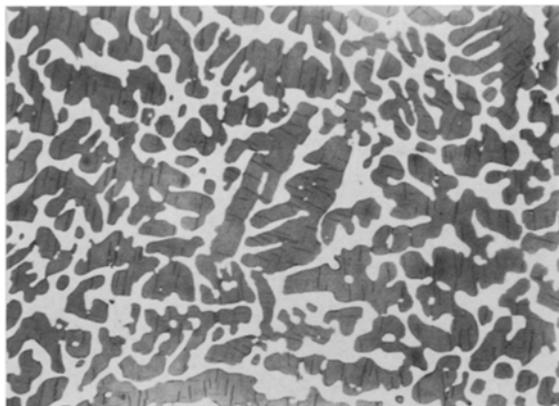


Abb. 3. Schliffbild einer bei 1300° C homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung 40 U/20 Pd/40 C (At%), geätzt, Röntgenbefund: UC + U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> (dunkle Ausscheidungen) + UPd<sub>3</sub>. 330fach

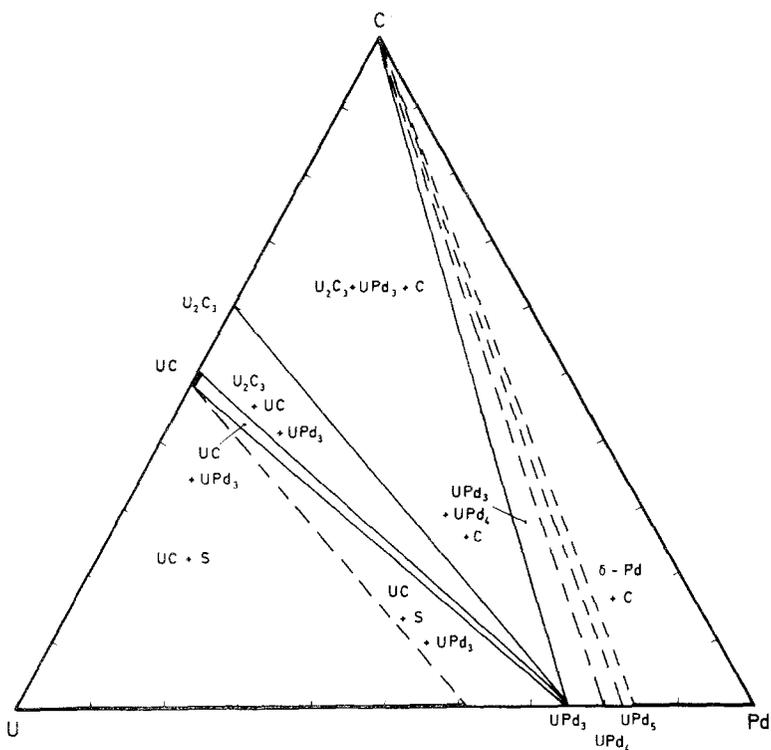


Abb. 4. Schnitt bei 1300° C im System Uran—Palladium—Kohlenstoff

*Ternäre Systeme**Uran—Palladium—Kohlenstoff*

Bei 1300° C bestimmen die binären Verbindungen die Gleichgewichte. Sowohl UC als auch  $U_2C_3$  reagieren mit Palladium unter Bildung von

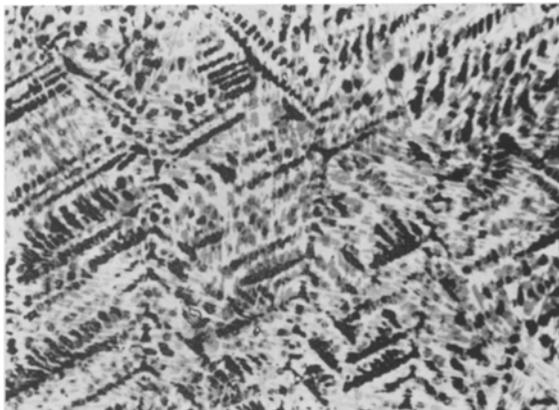


Abb. 5. Schliffbild einer Schmelzprobe der Zusammensetzung 40 U/20 Pt/40 C (At%), geätzt, Röntgenbefund: UC (dunkel) +  $U_2PtC_2$  (grau) +  $UPt_2$  (hell). 330fach

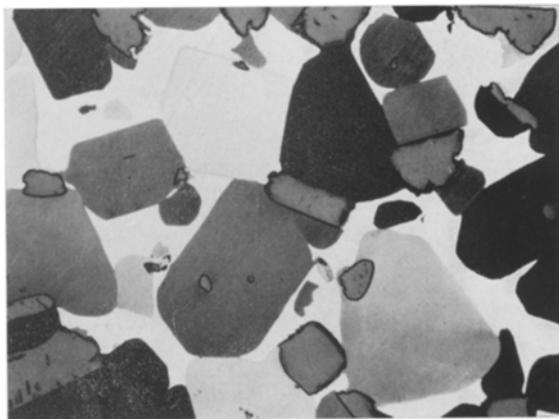


Abb. 6. Schliffbild einer bei 1500° C homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung 40 U/20 Pt/40 C (At%), geätzt, Röntgenbefund:  $U_2PtC_2$  + UC (grau) +  $UPt_2$ . 330fach

$UPd_3$  oder palladiumreicheren Phasen und freiem Kohlenstoff. Die Dreiphasenfelder: UC +  $U_2C_3$  +  $UPd_3$  (Abb. 3 zeigt  $U_2C_3$  als Ausscheidungen in UC und als Matrix  $UPd_3$ ) und  $U_2C_3$  +  $UPd_3$  + C (Abb. 2) bestimmen einen isothermen Schnitt bei 1300° C (Abb. 4). Es konnten keine

Löslichkeiten der dritten Komponente in den binären Verbindungen der beiden anderen Komponenten nachgewiesen werden.



Abb. 7. Schliffbild einer bei 1300° C homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung 25 U/30 Pt/45 C (At%), geätzt, Röntgenbefund:  $U_2PtC_2 + UPt_3$  (hell). + C 330fach

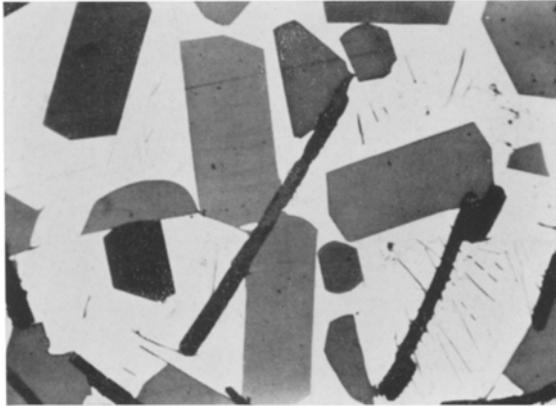


Abb. 8. Schliffbild einer bei 1500° C homogenisierten Schmelzprobe der Zusammensetzung 25 U/30 Pt/45 C (At%), geätzt, Röntgenbefund:  $U_2PtC_2$  (regelmäßige Kristalle) +  $UPt_2 + C$ . 330fach

### *Uran—Platin—Kohlenstoff*

Folgende Reaktionen von Uranmonocarbide mit Platin wurden bei 1300° C beobachtet:  $2 UC + Pt = U_2PtC_2$  und  $UC + 3 Pt = UPt_3 + C$ . Das Komplexcarbide  $U_2PtC_2$  bildet sich peritektisch, wie Abb. 5 und 6 zeigen. Die Schmelzprobe (Abb. 5) enthält neben primär ausgeschiedenem  $UC_{1+x}$  (dunkel) peritektisch gebildetes  $U_2PtC_2$  (grau) und als

metallische Phase im wesentlichen  $UPt_2$ . Auch nach einer 65stdg. Homogenisierungsglühung bei  $1500^\circ C$  sind Reste des primär ausgeschiedenen  $UC_{1+x}$ , umgeben von regelmäßigen Kristalliten des Komplexcarbides  $U_2PtC_2$ , vorhanden (Abb. 6).  $U_2PtC_2$  kristallisiert tetragonal mit

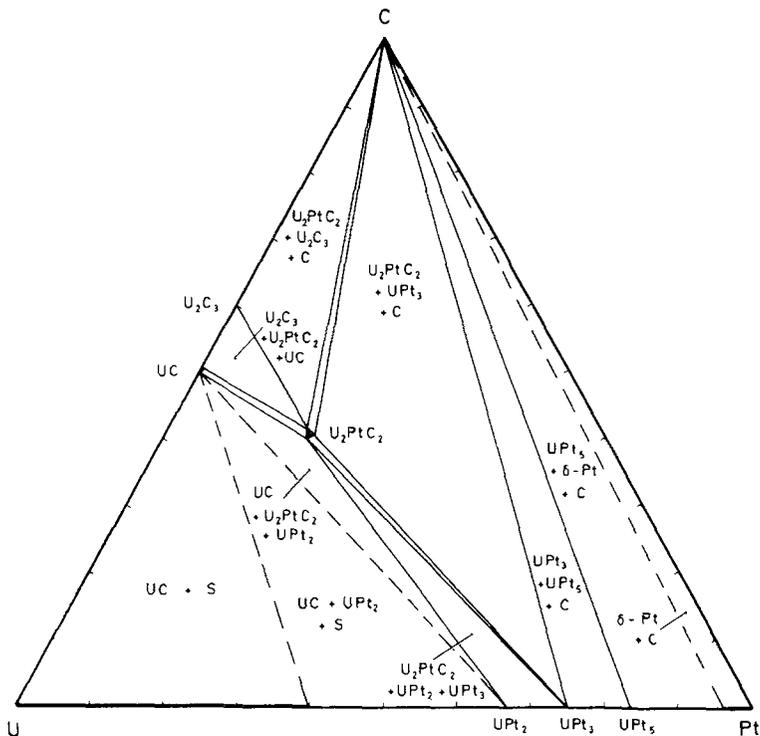


Abb. 9. Schnitt bei  $1300^\circ C$  im System Uran—Platin—Kohlenstoff

den Gitterkonstanten  $a = 3,529 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,57 \text{ \AA}$  und steht bei  $1300^\circ C$  mit  $UC$ ,  $U_2C_3$ ,  $C$ ,  $UPt_3$  und  $UPt_2$  im Gleichgewicht. Abb. 7 und 8 zeigen Schlibfbilder von Proben aus dem Dreiphasenfeld:  $U_2PtC_2 + UPt_3 + C$  bei  $1300^\circ C$  (Abb. 7) und  $U_2PtC_2 + C + S(UPt_2)$  bei  $1500^\circ C$  (Abb. 8) mit regelmäßig gewachsenen Kristalliten des Komplexcarbides. Die Befunde bei  $1300^\circ C$  lassen sich in der Phasenaufteilung der Abb. 9 zusammenfassen. Löslichkeiten konnten auch in diesem System röntgenographisch nicht festgestellt werden.

#### *Thorium—Palladium—Kohlenstoff*

Thoriummonocarbide stöchiometrischer Zusammensetzung und Thoriumdicarbide reagieren mit Palladium unter Bildung von  $ThPd_3$

oder palladiumreicheren Verbindungen und freiem Kohlenstoff. Bei understöchiometrischer Zusammensetzung ( $\text{ThC}_{1-x}$ ) können auch thoriumreichere intermetallische Phasen auftreten unter gleichzeitiger Aufkohlung des Thoriumcarbids. Ein isothermer Schnitt bei  $1100^\circ\text{C}$  ist in Abb. 10 wiedergegeben.

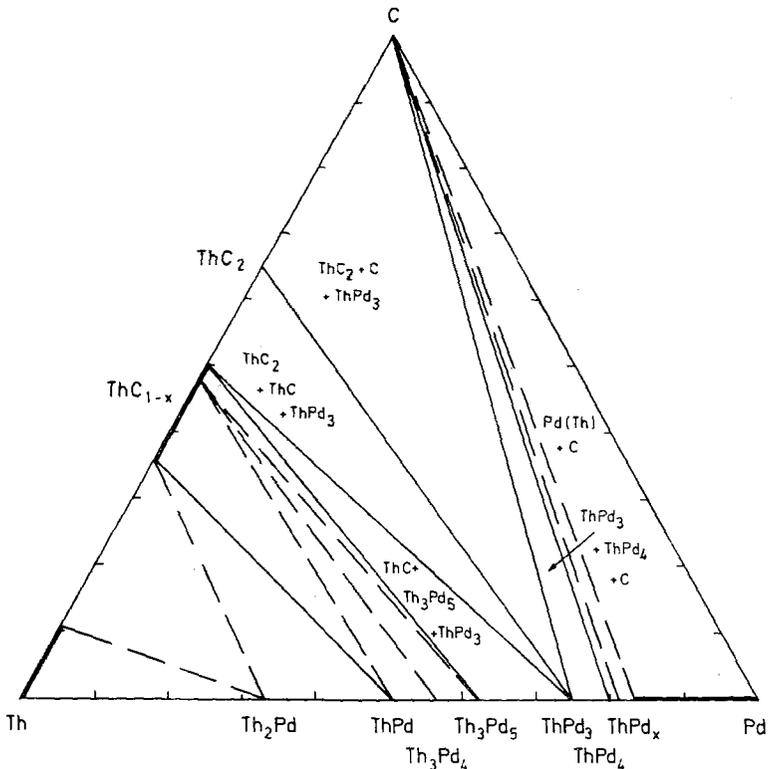


Abb. 10. Schnitt bei  $1100^\circ\text{C}$  im System Thorium—Palladium—Kohlenstoff

### Diskussion

Die Mischcarbide der Actiniden Thorium, Uran und Plutonium stehen als Brennstoffverbindungen fortschrittlicher Reaktoren zur Diskussion. Es werden z. B. bei Brutreaktoren Abbrände in der Größenordnung von 10% der spaltbaren Atome angesteht. Hierbei führt die hohe Konzentration der Spaltprodukte zu merklichen chemischen Veränderungen innerhalb des Brennstoffes und unter ungünstigen Bedingungen durch eine Stöchiometrieverschiebung des Brennstoffes während des Abbrandes oder durch direkten chemischen Angriff der Spaltprodukte zu Schädigungen der Hülle. Eine Charakterisierung des Reaktionsverhaltens der häufigen und leichtflüchtigen Spaltprodukte (in diesem

Falle Palladium) ist deshalb für das Verständnis der Eigenschaftsänderungen eines bestimmten Brennstoffes während des Abbrandes erforderlich. Gleichgewichtsuntersuchungen in bestimmten Teilsystemen haben sich hierbei als sehr nützlich erwiesen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit und Stichproben im System Plutonium—Palladium—Kohlenstoff<sup>24</sup> zeigen, daß der Aufbau der Systeme Th—Pd—C, U—Pd—C und Pu—Pd—C sehr ähnlich ist. Es werden keine ternären Verbindungen beobachtet, und binäre Gleichgewichte metallischer Ordnungsphasen  $MPd_3$  ( $M = \text{Th, U, Pu}$ ) mit den Monocarbiden ThC, UC und PuC, den höheren Carbiden  $\text{ThC}_2$ ,  $\text{U}_2\text{C}_3$  und  $\text{Pu}_2\text{C}_3$  sowie freiem Kohlenstoff bestimmen die Aufteilung der Phasenfelder.

Palladium ist das einzige Platinmetall, mit dem kein ternäres Carbid der Formel  $\text{U}_2\text{MeC}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ru, Os, Rh, Ir, Pt}$ ) gefunden wurde, während das homologe Element Platin ein Komplexcarbidgebiet dieser Zusammensetzung zu bilden vermag. Auf das teilweise unterschiedliche Verhalten der Elemente der zweiten langen Periode hinsichtlich der Bildung intermetallischer Phasen in Systemen zwischen Uran und anderen Übergangsmetallen, im Vergleich zu den homologen Elementen der ersten und dritten langen Periode wies kürzlich *Dwight* hin<sup>25</sup>. Das Verhalten der Metalle der ersten, zweiten und dritten langen Periode gegenüber Uran läßt sich danach besser vergleichen bei einer Verschiebung der zweiten langen Periode nach rechts, so daß zum Beispiel Platin in seinem Verhalten zwischen Rhodium und Palladium einzuordnen wäre. Auch bei Ruthenium und Osmium wurde übrigens ein unterschiedliches Verhalten festgestellt. Während  $\text{U}_2\text{RuC}_2$  nur stöchiometrisch existiert, zeigt die homologe Verbindung  $\text{U}_2\text{OsC}_{2+x}$  einen homogenen Bereich, wobei das ursprünglich tetragonale Gitter mit steigendem Kohlenstoffgehalt orthorhombische Symmetrie annimmt.

In den Systemen der Actinidencarbide mit den Platinmetallen bestimmen stabile intermetallische Verbindungen das Reaktionsverhalten. Hinsichtlich Stabilität und Strukturtyp der Verbindungen und der Stellung der sie bildenden Metalle im Periodensystem lassen sich bestimmte Regelmäßigkeiten erkennen, die in einer späteren Arbeit diskutiert werden.

Frl. *K. Biemüller*, Frau *J. Seibold* und Herrn *G. Schlickeiser* sei für die Mitarbeit bei den Experimenten gedankt.

<sup>24</sup> *H. R. Haines* und *P. E. Potter*, AERE-R-6512 (1970).

<sup>25</sup> *A. E. Dwight*, in: *B. C. Giessen* (Hrsg.): *Developments in the Struct. Chem. of Alloy Phases*, S. 181. New York: Plenum Press. 1969.