

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

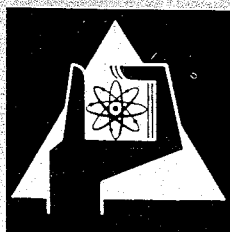
Februar 1969

KFK 972

Institut für Material- und Festkörperforschung
Institut für Heiße Chemie

Untersuchungen im System Urandioxid-Kupfer

G. Ondracek, B. Kanellakopulos



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

UNTERSUCHUNGEN IM SYSTEM URANDIOXID-KUPFER

G. ONDRACEK

Institut für Material- und Festkörperforschung

und

B. KANELLAKOPOLOS

*Institut für Heisse Chemie,
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Deutschland*

Eingegangen am 29. August 1968

Angeregt durch Bestrahlungsversuche an UO_2 -Cu-Formkörpern in der UdSSR wurden Versuche zur Herstellung solcher Sinterlinge und zur Aufstellung des UO_2 -Cu-Zustandsdiagramms durchgeführt. UO_2 -Cu-Cermets eignen sich möglicherweise als Brennstoff für Höchstflussreaktoren mit schnellen Neutronen, zumal gewisse Cu-Legierungen als Hüllwerkstoff auch mit Natrium als Kühlmittel verträglich sind. Die Technologie des Kaltpressens und Sinterns führt zu formstabilen Pellets jeder Konzentration (Dichte $> 90\%$ TD). Randwinkelmessungen zeigen, dass das Kupfer das Urandioxid nur schlecht benetzt. Bei Wärmebehandlung oberhalb der Schmelzpunkte der Komponenten tritt daher Entmischung ein.

Aus mikroskopischen Bildern und Mikrohärtmessungen ergibt sich kein eindeutiger Hinweis auf die Bildung einer neuen Phase an der Grenzfläche. Auch die Mikrosonden- und röntgenografische Analyse liefern keinen Beweis für Wechselwirkungen zwischen Kupfer und Urandioxid. Nimmt man daher Löslichkeiten unterhalb der Nachweisgrenze der Untersuchungsmethoden aus, so kann man die UO_2 -Cu-Kombinationen als stabile Cermets bezeichnen. Das Zustandsdiagramm ist — wie beim Urandioxid-Molybdän — entartet monotektisch.

Recent irradiation tests with UO_2 -Cu-pellets in the USSR have led us to study the above system. The construction of the phase diagram UO_2 -Cu has been attempted. It may be possible, that UO_2 -Cu-cermets could be used as a fuel for high flux reactors with fast neutrons, all the more since some Cu-alloys as cladding are compatible with sodium as a coolant. Dense pellets can be obtained by cold pressing and sintering (density $> 90\%$ TD), with stable shape at all concentrations. It is shown by measurements of the contact angle that there is a bad wettability between copper and uranium dioxide. Heat treatment

above the melting points of one or both components results in segregation.

No tendency to form a new phase at the boundary is observable using microscopic analysis or microhardness measurements. X-ray- and microanalysis lead to the same result. Therefore, within the accuracy limits of the methods, reaction or solubility could not be detected. UO_2 -Cu cermets are a stable combination. The phase diagram is a limiting case of monotectic, similar to that of UO_2 -Mo (see figures, titles are given in English, too).

Des essais d'irradiation récents de pastilles de UO_2 -Cu en URSS nous ont conduits à étudier ce même système. La construction du diagramme de phase UO_2 -Cu a été tentée. Il peut être possible que des cermets UO_2 -Cu puissent être utilisés comme combustible pour des réactions à haut flux avec des flux de neutrons rapides. Des pastilles denses peuvent être obtenues par pressage à froid et frittage jusqu'à des densités supérieures de 90% de la densité théorique, pastilles ayant une forme stable à toute concentration. On montre par des mesures de l'angle de contact qu'il y a des mouillabilités médiocres entre le cuivre et le dioxyde d'uranium. Des traitements thermiques au-dessus du point de fusion de l'un ou l'autre des composants ont pour effet une ségrégation.

Aucune tendance à former une nouvelle phase à la limite des 2 constituants n'a été observée, soit par l'examen microscopique, soit par des mesures de microdureté. Des examens radiocristallographiques et de microanalyse conduisent aux mêmes résultats. Il n'y a donc, dans la limite de précision des méthodes, aucune réaction ou solubilité entre les 2 constituants. Les cermets UO_2 -Cu constituent une combinaison stable. Le diagramme de phase est un cas limite d'une réaction monotectique similaire à celle de UO_2 -Mo.

1. Einleitung

Cermets finden bereits seit geraumer Zeit Verwendung in Dispersionsbrennelementen von Forschungsreaktoren. In einem neueren Typ solcher Reaktoren sollen möglichst hohe Neutronenflüsse erreicht werden. Hierbei ergibt sich die Notwendigkeit, die Spaltwärme rasch abzuführen, da das Festigkeits- und Korrosionsverhalten nur bei niedrigen Betriebstemperaturen den Anforderungen entspricht. Die Metallmatrix in Dispersionsbrennstoffen sorgt für eine solche Wärmeabfuhr. Bisher angewendet wurden U_3O_8 -Al^{1, 2)} und UAl_3 -Al-Dispersionen^{3, 4)}. Beide sind instabil^{3, 5)}, d.h. ihre Komponenten reagieren miteinander. Als Folge solcher Reaktionen verändert sich der geometrische und materialbedingte Aufbau⁶⁾ des Verbundstoffgefüges und damit das Verhalten des Brennstoffes. Solche Veränderungen müssen gesondert verfolgt und in ihrer Wirkung auf die Eigenschaften der Brennelemente abgeschätzt werden. Einfacher zu übersehen wäre daher eine stabile Cermetkombination, deren Phasen nicht miteinander in Wechselwirkung treten. Wie die folgenden Untersuchungen zeigen, trifft dies auf UO_2 -Cu-Cermets zu. Ausserdem besitzt ihre metallische Phase einen relativ niedrigen Neutronenabsorptionsquerschnitt [3,59 b für thermische Neutronen; 0,02 b für (0,2–0,4 MeV)-Neutronen; 0,014 b für (0,4–0,8 MeV)-Neutronen; 0,01 b für (0,8–1,8 MeV)-Neutronen] und sehr gute Wärmeleitfähigkeit [Cermetleitfähigkeit bei 22 Vol. % $UO_2 = 0,586 \text{ cal/cm} \cdot \text{C} \cdot \text{sec}^{32)}$]. UO_2 -Cu-Cermets müssten sich unter diesen Gesichtspunkten gut als Brennstoff für Höchstflussreaktoren mit schnellen Neutronen eignen. Kupferlegierungen mit Aluminium, Beryllium oder Nickel wären als Hüllwerkstoff bei Na-Kühlung geeignet. Sie sind mit Natrium auch bei höheren Temperaturen ($< 600 \text{ }^\circ\text{C}$) verträglich^{33, 34)}.

2. Literaturüberblick

Der Gedanke, Urandioxid in einer Kupfermatrix zu dispergieren, wurde erstmals in der sowjetischen Literatur beschrieben^{8, 12)}. Es wurden UO_2 -Cu-Proben (32 Vol. % UO_2) aus

Pulvermischungen gepresst und zu hohen Dichten ($\approx 95\%$ TD) gesintert. Vor der Bestrahlung im Reaktor wurden diese Sinterlinge (5 mm Durchmesser) mit nichtrostendem Stahl (0,2–1 mm Wanddicke) umhüllt. Die Oberflächentemperatur (80–90 $^\circ\text{C}$) der Proben zu Beginn des Reaktorexperiments wurde gemessen, ihre Zentraltemperatur (120 $^\circ\text{C}$) berechnet.

Wegen der grossen Schmelzpunktunterschiede von Urandioxid und Kupfer käme zur Verdichtung der Pulvermischungen bei guter Benetzbarkeit auch das Sintern mit flüssiger Phase in Betracht. Randwinkelmessungen zeigen aber, dass die Benetzbarkeit schlecht ist. Sie ist unter Argon [134 Grad bei 1145 $^\circ\text{C}^9)$; 130 Grad bei 1480 $^\circ\text{C}^9)$] schlechter als unter Vakuum [125 Grad bei 1100 $^\circ\text{C}^{14)}$; 113 Grad bei 1175 $^\circ\text{C}^9)$; 104 Grad bei 1255 $^\circ\text{C}^9)$; 92 Grad bei 1305 $^\circ\text{C}^9)$]. In Sinterlingen mit Kupfermatrix aus Pulvermischungen können beim Abkühlen von der Sintertemperatur Spannungen auftreten. Sie werden durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Phasen verursacht und können näherungsweise berechnet werden¹⁰⁾. Da sich die Kupfermatrix beim Abkühlen stärker zusammenzieht als die eingelagerten UO_2 -Partikel, entsteht kein Spalt zwischen Matrix und Dispergient. Gefügeaufnahmen bestätigen diese Erwartung⁶⁾. Im Falle von Sinterlingen mit UO_2 -Matrix dagegen würde ein solcher Spalt entstehen, sofern die Grenzflächenfestigkeit zwischen Urandioxid und Kupfer kleiner ist als die auftretenden Spannungen [$\approx 56 \text{ kp/mm}^2$]. Aus Versuchen an Proben nach Abb. 1 ergab sich, dass die Festigkeit der Phasengrenze ($< 2 \text{ kp/mm}^2$) so klein ist, dass die Bindung zwischen den Phasen bei Abkühlung von Sintertemperatur abreißen müßte¹⁰⁾. Es war aufgrund dieser schwachen Phasenbindung auch zu erwarten, dass die Kurve der Konzentrationsfunktion der Bruchfestigkeit mit zunehmendem Gehalt an dispergierter Phase fallende Tendenz zeigt. Dies ist tatsächlich der Fall, d.h. Querschnittsschwächung und Kerbspannungen in der Matrix werden nicht durch gute Phasenhaftung kom-

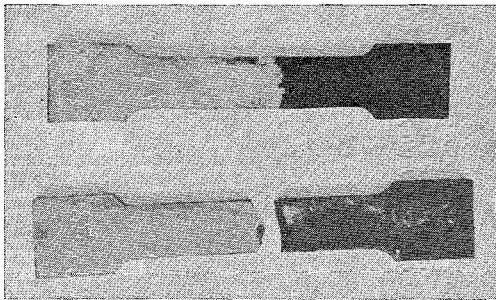


Abb. 1. UO₂-Cu-Zugproben zur Bestimmung der Grenzflächenfestigkeit.
UO₂-Cu-tensile test specimens for measuring the interface strength.

pensiert. Auch die Konzentrationsfunktion des Elastizitätsmoduls von UO₂-Cu-Cermets zeigt – jeweils ausgehend von den Komponenten – fallende Tendenz bis zum Matrixwechsel. Dies gilt für sphärische und nicht-sphärische Dispergenten und ist von der Porosität unabhängig, da alle Proben auf gleiche Dichten korrigiert wurden¹⁰).

Aus den Gefügeaufnahmen lassen sich Wechselwirkungen an der Phasengrenze nicht ablesen⁶). Die möglichen Reaktionen zwischen den Komponenten unter Bildung von Kupferoxiden wurden rechnerisch bereits behandelt und sind thermodynamisch nicht wahrscheinlich¹⁰). Der experimentelle Nachweis soll im folgenden erbracht werden. Er scheint auch deshalb angebracht, weil Reaktionen unter UCu₅- oder CuO·3UO₃-Bildung thermodynamisch nicht abgeschätzt werden konnten, da die entsprechenden Zustandsfunktionen unbekannt sind^{10, 13}). Gleichzeitig wird untersucht, ob Löslichkeiten auftreten und welches UO₂-Cu-Zustandsdiagramm sich danach ergibt.

3. Eigene Untersuchungen

3.1. PROBENHERSTELLUNG

Aus Pulvermischungen wurden Proben über den gesamten Konzentrationsbereich durch Kaltpressen und Sintern hergestellt. Die Pulvercharakteristiken wurden – ebenso wie die Verdichtungsbedingungen – in zehn Versuchsserien variiert (Tabelle 1 und 2). So wurden UO₂-Pulver verschiedener Stöchiometrie, in sphärischer und nicht-sphärischer Gestalt und unter-

schiedlicher Teilchengröße verwendet. Es wurden zylindrische und quaderförmige Proben gepresst und in Argon und Vakuum unterschiedlich lange gesintert. Als Temperatur des Schwindungsbeginns bei höherem UO₂-Gehalt (70 Vol. %) wurde dilatometrisch, wie in der Literatur beschrieben¹⁵), 650 ± 50 °C festgestellt. Die erreichten Dichten sind in Abb. 2 wiedergegeben. Vergleicht man deren Konzentrationsfunktionen untereinander und berücksichtigt die Herstellungsbedingungen (Tabelle 1 und 2), so lässt sich folgendes sagen:

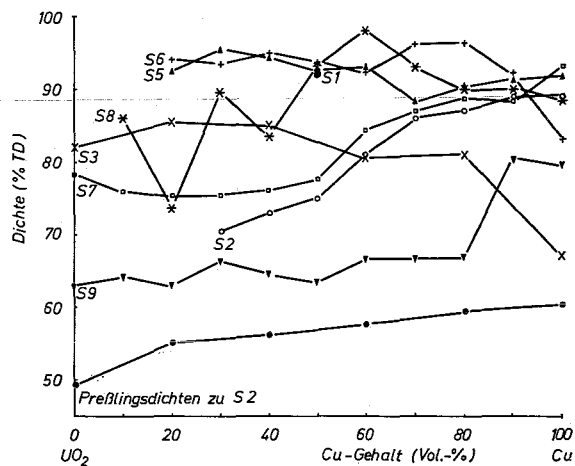


Abb. 2. Dichten von UO₂-Cu-Formkörpern nach verschiedenen Herstellungsbedingungen gemäss Tabelle 1 und 2.


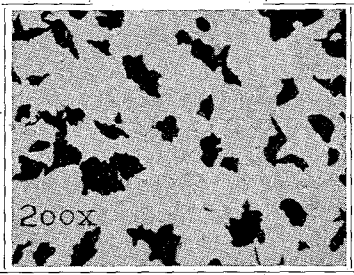
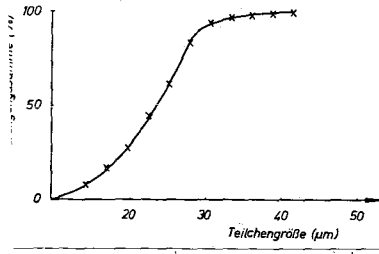
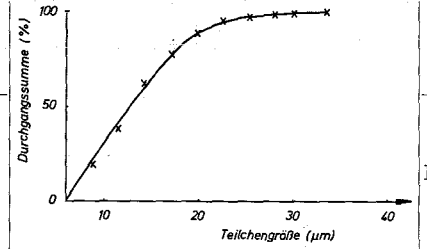
Densities of UO₂-Cu compacts with varying technological conditions (according to Tab. 1 and 2).

Auf der kupferreichen Seite wird die Sinterlingsdichte merklich beeinflusst durch die Teilchengrößenverteilung des Cu-Pulvers. Alle Serien (2, 6, 7.1, 8) mit gleicher oder ähnlicher Pulvercharakteristik wie Versuchsreihe 5.1 zeigen höhere Dichten als diejenigen mit anderem Cu-Pulver (3, 9). Sinterdauer und Sinteratmosphäre lassen ebensowenig einen deutlichen Einfluss erkennen wie die Teilchengestalt des Urandioxids (vgl. 5.1 und 7.1 mit 2, 6 und 8).

Auf der urandioxidreichen Seite führen stöchiometrische UO₂-Pulver (5.2, 6) offensichtlich zu höheren Dichten als nichtstöchiometrische. Die günstigsten technologischen Be-

TABELLE 1

Versuchsserien von UO₂-Cu-Cermets
various UO₂-Cu-cermets.

5.2	6	7.1	7.2	8	9	10
2.00	2.00	2.003	2.00	2.00	2.21	2.21
elektrolytisch						
10,62	10,69	10,69	10,61	10,61		
8,96	8,92	8,92	8,96	8,92		
			siehe 5.2+6	siehe 5.2+6	unregelmässig	
asphärisch	siehe 8					unregelmässig
		sphärisch			unregelmässig	
		siehe 8	sphärisch		unregelmässig	unregelmässig
		113 Ø	siehe 5.2+6	siehe 5.2+6	15-20 Ø	
						15-20 Ø
		siehe 8				
			45 Ø		1 Ø	1 Ø
45 Ø	siehe 8					

dingungen für dichte Formkörper mit UO₂-Matrix bei sphärischen Cu-Dispergenten scheinen diejenigen der Serie 5.2 zu sein, für Formkörper mit Cu-Matrix bei sphärischen UO₂-Dispergenten diejenigen der Serie 7.1. Formkörper aus unregelmässig gestaltetem Pulver lassen sich über den gesamten Konzentrationsbereich am besten mit den Bedingungen der Serie 8 verdichten.

3.2. GEFÜGEANALYSE

Sintert man UO₂-Cu-Presslinge unterhalb des Cu-Schmelzpunktes, wie in Tabelle 2 angegeben, so erhält man ein Gefüge, wie es in Abb. 3a gezeigt ist [Präparation siehe 6)]. Erhöht man die Temperatur im Lichtbogen über den Schmelzpunkt beider Komponenten (> 2800 °C/

1 min/Argon 500 Torr), so tritt völlige Entmischung ein (Abb. 3b). Das spezifisch leichtere Kupfer steigt nach oben. Mikroskopisch lassen sich an den Phasengrenzen keine Wechselwirkungen zwischen Urandioxid und Kupfer erkennen. Auch in Gefügaufnahmen mit sphärischem Urandioxid in Kupfermatrix beobachtet man keine neue Phasen 6). Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, dass sich unter den mikroskopisch untersuchten Proben auch solche befinden (Serie 7), die nicht unter dynamischer Atmosphäre, sondern im geschlossenen System (in Quarz eingeschmolzen) gesintert wurden. Solche Proben wurden zusätzlich bei höheren Temperaturen längere Zeit (1050 °C/120 h; 1250 °C/60 h; 1320 °C/60 h; 1400 °C/60 h) gegläht. Es darf angenommen

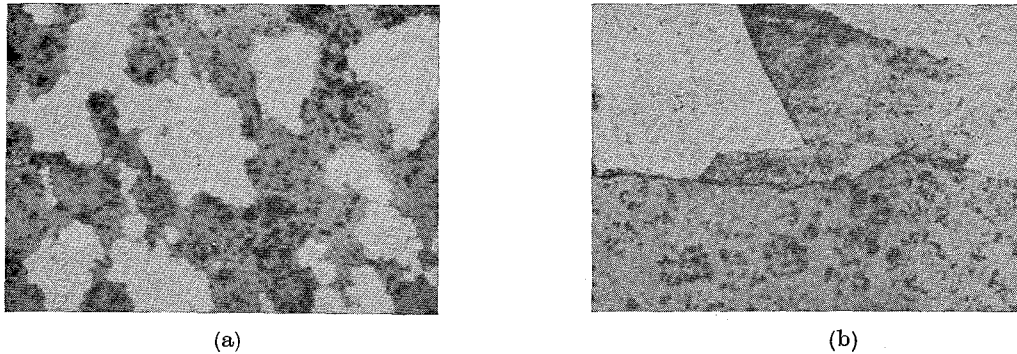


Abb. 3. UO₂-Cu-Gefüge (500 fach). a) gesintert unter Argon (1000 °C); Cu=weiss; b) entmischt nach Glühung unter Argon (> 2800 °C); Cu=geätzt.
 UO₂-Cu microstructure (500×). a) sintered in Argon (1000 °C); Cu=light. b) segregated after annealing under Argon (> 2800 °C); Cu=etched.

TABELLE 3

Randwinkel zwischen Urandioxid und Kupfer (1200 ± 50 °C; Vakuum).
 Contact angle between uranium dioxide and copper (1200 ± 50 °C, Vacuum).

Randwinkel (Grad)	96	94	96	100	99	93	113	110
Mittelwert	100 Grad							
mittlerer Fehler des Mittelwertes	± 2,6 Grad							

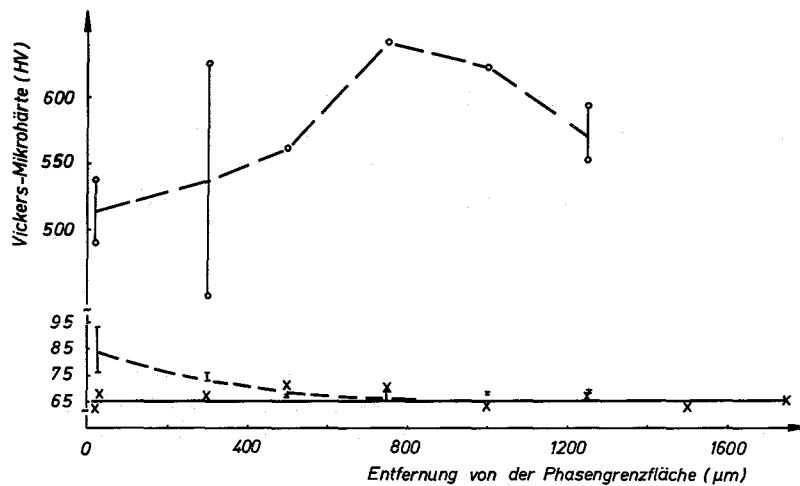


Abb. 4. Mikrohärtewerte von Urandioxid und Kupfer beidseitig der Phasengrenze (Zeiss Mikrohärtprüfer, 20 p Belastung). ○=UO₂-Phase in der Grenzflächenprobe; I=Cu-Phase in der Grenzflächenprobe; ×=Reine Cu-Probe ohne Grenzfläche.

Microhardness values of uranium dioxide and copper on each side of the interface (20 gf load) ○=UO₂-phase; I=Cu-phase (in the specimen) ×=pure Cu specimen

werden, dass sich unter diesen Bedingungen Gleichgewicht auch hinsichtlich der Partialdrucke einstellt. Randwinkelmessungen oberhalb des Cu-Schmelzpunktes (Tabelle 3), durchgeführt wie bei U_3O_8 -Al-Cermets⁵⁾, stimmen mit Literaturangaben im Rahmen der Messungsgenauigkeit überein^{9, 14)}. Ihre Werte erklären "Ausschwitzen" und Entmischung am Schmelzpunkt des Kupfers infolge mangelnder Benetzung (> 90 Grad).

Versuche zur experimentellen Bestimmung der Adhäsionsfestigkeit an der UO_2 -Cu-Phasengrenze schlugen fehl. Die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Phasen bauen beim Abkühlen in der Grenzfläche offenbar so hohe Spannungen auf¹⁰⁾, dass im Urandioxid Mikrorisse entstehen. Von diesen ausgehend reißt – statt der Grenzfläche – ein Teil des Urandioxids beim Ablösen des Cu-Tropfens aus.

Mikrohärtemessungen über eine solche Phasengrenzfläche sind in Abb. 4 wiedergegeben. Die Streuung der Werte beim Urandioxid lässt Schlüsse auf Veränderungen im Phasengrenzflächenbereich nicht zu. Mit höherer Belastung (30 p) wurde an einer reinen UO_2 -Probe aus 50 Messungen ein Mittelwert der Mikrohärte von 600 ± 40 HV ermittelt.

In der Cu-Phase (gestrichelte Kurve) scheint dagegen eine geringe Verfestigung an der Grenzfläche vorzuliegen. Messungen an einer gleich behandelten reinen Cu-Probe (durchgezogene Kurve) ergaben – ausgehend von ihrer Peripherie – einen konstanten Mikrohärte wert (65 HV). Im Hinblick auf die Ergebnisse aus anderen Messmethoden ist diese Härtesteigerung jedoch nicht aus Phasenwechselwirkungen zu erklären. Vielmehr darf angenommen werden, dass entweder das Kupfer an der Phasengrenze beim Abkühlen der Probe infolge der UO_2 -Cu-Ausdehnungsdifferenz plastisch verformt und daher verfestigt wurde¹⁰⁾ oder eine Verfestigung durch Sauerstoffaufnahme eingetreten ist¹¹⁾.

3.3. MIKROSONDEN- UND RÖNTGENOGRAFISCHE ANALYSE

Mikrosondenaufnahmen an den in der Gefügeanalyse verwendeten Proben der Serie 7

mit zusätzlicher Wärmebehandlung zeigten sämtlich scharfe Phasengrenzen ohne Reaktions- und Diffusionszonen. In Abb. 5 ist die Elektronenrasteraufnahme über den Probenstrom einer UO_2 -Cu-Probe wiedergegeben, die nicht über den Cu-Schmelzpunkt erhitzt wurde. Abb. 6 zeigt die Röntgeneigenstrahlungsaufnahmen für Cu- und U-Eigenstrahlung (10 kV, 10 mA) von einer Phasengrenze, deren Cu-Seite aus der Schmelze erstarrt war.

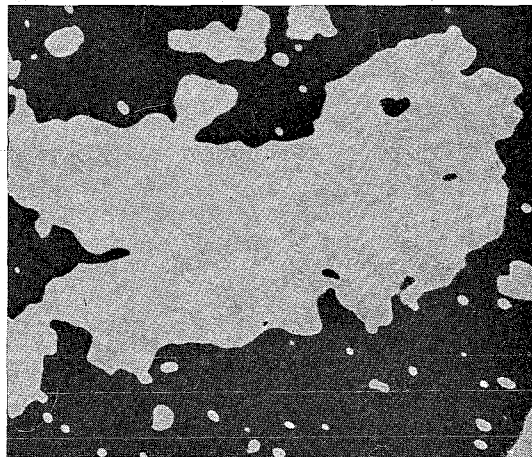


Abb. 5. Elektronenrasteraufnahme (über Probenstrom) einer UO_2 -Cu-Probe (Cu=hell, 700 fach).
Specimen current image of a microanalysed UO_2 -Cu-specimen (Cu=light, 700 \times).

Zur röntgenografischen Analyse auf neue Phasen wurden Guinier- und Debye-Scherrer-Aufnahmen angefertigt. Die Sinterlingsoberfläche war vor der Probenentnahme abgedreht worden. Interferenzen neuer Phasen konnten in keiner Aufnahme festgestellt werden. Lediglich in den Debye-Scherrer-Aufnahmen von zwei unter Argon geätzten Proben traten drei schwache Linien auf ($\theta = 27,8; 36,1; 62,9$ Grad), die nicht identifiziert werden konnten.

Um mögliche sehr geringe Löslichkeiten zu erfassen, wurde eine röntgenografische Gitterparameterbestimmung über den gesamten Konzentrationsbereich vorgenommen (UO_2 -Cu-Pellets 100 h bei 1050 °C und 10^{-2} Torr gegläht). Die Aufnahmen wurden mit einer Kristalloflex-IV Gerät (Siemens-Halske, 45 kV, 16 mA,

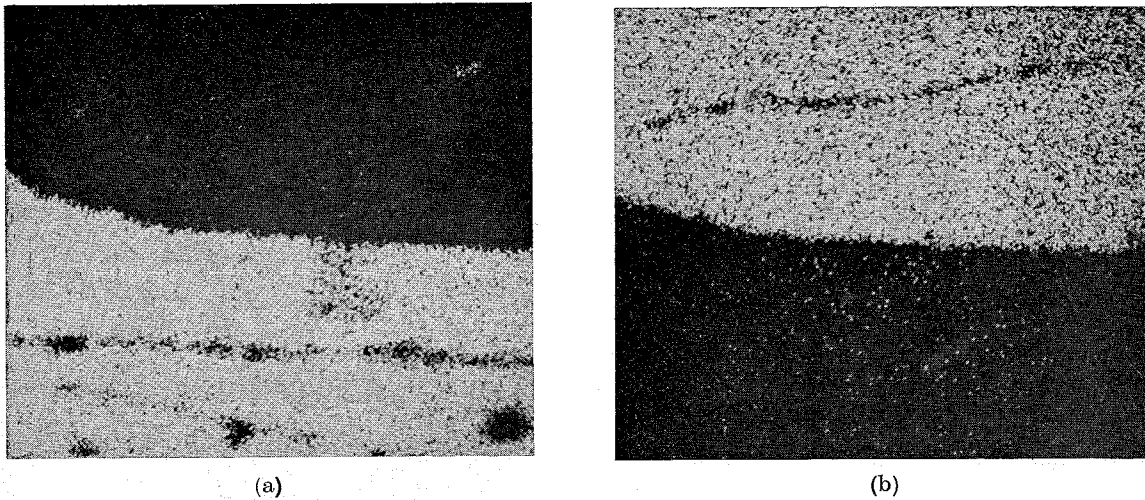


Abb. 6. Röntgeneigenstrahlungsaufnahme einer UO_2 -Cu-Phasengrenze. a) Cu-Eigenstrahlung (Cu=hell); b) U-Eigenstrahlung (UO_2 =hell).
 Characteristic x-ray radiation of an UO_2 -Cu-interface. a) Cu characteristic radiation (Cu=light). b) U characteristic radiation (UO_2 =light).

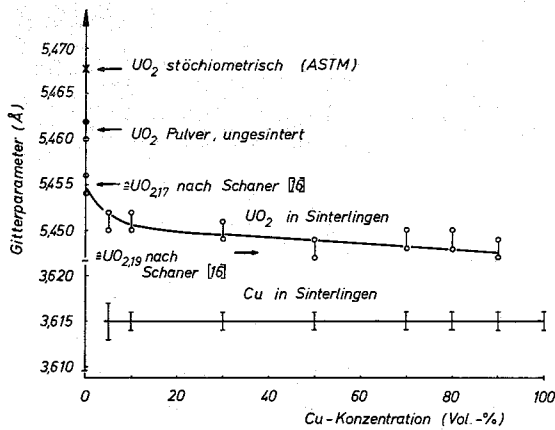


Abb. 7. Gitterparameter von Urndioxid und Kupfer in UO_2 -Cu-Sinterlingen (1050 °C, 100 h, 10^{-2} Torr). Lattice constants of UO_2 and Cu in sintered UO_2 -Cu-compacts (1050 °C, 100 h, 10^{-2} Torr).

Winkelvorschub 0,5°/min) und NaCl-Eichsubstanz gemacht. Der Gitterparameter des Kupfers zeigt keine Änderung; im Urndioxid liegt jedoch schwach fallende Tendenz vor (Abb. 7). Diese ist allerdings eher aus Stöchiometrieänderungen des Urndioxids zu deuten, als aus einer Cu-Löslichkeit im UO_2 -Gitter. Da sich die fallende Tendenz nur im Bereich von Tausendstel Angström ergibt, würde es sich auch

höchstens um eine sehr geringe Grenzlöslichkeit handeln können.

3.4. UO_2 -Cu-ZUSTANDSDIAGRAMM

Aus den mitgeteilten Messergebnissen lässt sich folgern, dass Urndioxid und Kupfer ein entartetes monotektisches Zustandsdiagramm

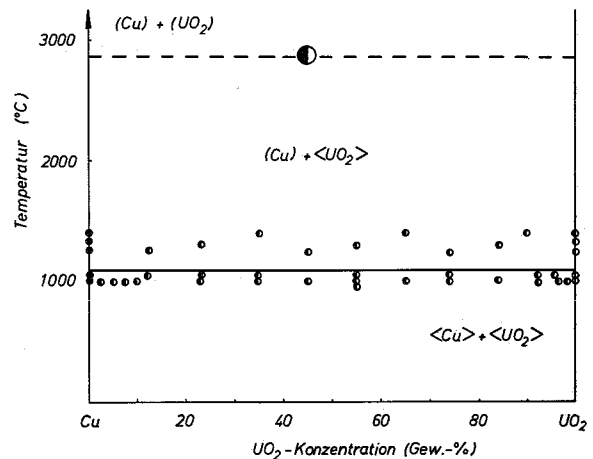


Abb. 8. UO_2 -Cu-Zustandsdiagramm. ●○=einphasig; ●○=zweiphasig; ()=flüssig; < >=fest.
 UO_2 -Cu phase diagram. ●○=single phased; ●○=two phased; ()=liquid; < >=solid.

bilden, wie Urandioxid und Molybdän¹⁹⁾. Auch andere Verbundstoffsysteme bilden entartete monotektische [$\text{AlCl}_3\text{-Al}$ ^{17, 22)}, $\text{AlCl}_3\text{-Zn}$ ^{17, 22)}, $\text{MgCl}_2\text{-Mg}$ ^{18, 22)}, $\text{PbCl}_2\text{-Pb}$ ^{18, 22)}, $\text{ZnCl}_2\text{-Zn}$ ^{17, 22)}, $\text{UO}_2\text{-Mo}$ ¹⁹⁾] oder monotektische Zustandsdiagramme [$\text{BiCl}_3\text{-Bi}$ ^{22, 23)}, $\text{CeCl}_3\text{-Cl}$ ^{22, 23)}, $\text{CdCl}_2\text{-Cd}$ ^{20, 22)}, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ ^{21, 22)}, $\text{Cu}_2\text{O-Cu}$ ^{22, 25, 31)}, $\text{GeO}_2\text{-Ge}$ ^{22, 26)}, KBr-K ^{22, 27)}, KCl-K ^{22, 27)}, KF-K ^{22, 27)}, KJ-K ^{22, 27)}, LiF-Li ^{22, 28)}, NaBr-Na ^{22, 29)}, NaCl-Na ^{22, 29)}, NaF-Na ^{22, 28)}, NaJ-Na ^{22, 29)}, PbO-Pb ^{22, 25)}, RbBr-Rb ^{22, 30)}, RbCl-Rb ^{22, 30)}, RbF-Rb ^{22, 30)}, RbJ-Rb ^{22, 30)}]. Es fällt freilich auf, dass fast alle diese Systeme einem Sonderfall zuzuordnen sind: ihre Metallphase ist gleichzeitig Bindungspartner in ihrer nichtmetallischen Phase. Ausserdem ist letztere bei den meisten Systemen ein Halogenid. Das $\text{UO}_2\text{-Cu}$ -Zustandsdiagramm ist in Abb. 8 wiedergegeben.

Danksagung

Fräulein Traude Herrmann (DVL-Institut, Stuttgart) hat bei den Röntgenaufnahmen mitgeholfen, Fräulein Uta Ludwig bei der metallografischen Analyse. Die Herren Bürkin, Dr. Giacchetti, Nazare und Politis haben bei der Probenherstellung und Mikrosondenanalyse, Herr Dr. F. Gahm (Zeiss, Oberkochen) bei den Mikrohärtmessungen mitgewirkt.

Für die kritische Durchsicht des Manuskriptes bedanken sich die Verfasser besonders bei Herrn Prof. Thümmeler.

Literatur

- 1) J. A. Swartout und A. L. Bock, A Conf. 28 P. (1964) 221
- 2) G. Ondracek und B. Schulz, Ber. DKG 45, 10 (1968) 509
- 3) F. Thümmeler, S. Nazare und G. Ondracek, Powder Metallurgy, 10 (1967) 264
- 4) T. E. Cole, CF-60 333-10 F 3 (1960)
- 5) G. Ondracek und E. Patrassi, Ber. DKG 45, H. 12 (1968)
- 6) G. Ondracek, B. Leder und C. Politis, Z. Prakt. Metallographie 5 (1968) 71
- 7) R. L. Murray, Einführung in die Kerntechnik (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 1959) 383
- 8) S. T. Konobeevskiy, N. F. Pravdjuk, S. M. Astrachantsev, V. J. Karpuchin, V. A. Nikolaenko und V. V. Skvorcov, NP-13108, 1 (1963) 269
- 9) D. T. Livey und P. Murray in 2. Planseeseminar (1956)
- 10) G. Ondracek und F. Thümmeler, 2. Europäisches Symposium über Pulvermetallurgie in Stuttgart, Bd II/III, Bericht Nr. 5.1 (Mai 1968)
- 11) K. Dies, Kupfer und Kupferlegierungen (Springer-Verlag, Berlin, 1967) 136
- 12) N. F. Pravdjuk, S. M. Astrachantsev, K. P. Dubrovin, E. G. Ivanov und V. S. Karpuchin, A/Conf. 28/P/338b (1964)
- 13) J. S. Gill und W. L. Marshall, CF-59-8-95 (1959)
- 14) A. Milner und C. R. Tottle, J. Inst. Metals 93 (1964) 2
- 15) G. Ondracek und G. Petzow, Z. Metallk. 56 (1965) 498
- 16) J. Belle, Uraniumdioxid, Naval Reactors, Div. of Reactor Development, USAEC, US-Government Printing Office
- 17) A. P. Palkin und O. K. Belousov, Zh. Neorg. Khim. 2 (1957) 1627
- 18) A. P. Palkin und V. T. Redchenko, Zh. Neorg. Khim. 1 (1956) 143
- 19) E. Gebhardt und G. Ondracek, J. Nucl. Mat. 13 (1964) 220
- 20) E. J. Elagina und A. P. Palkin, Zh. Neorg. Khim. 1 (1956) 1044
- 21) Y. J. Olskanskii und V. K. Shlepov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 91 (1953) 563
- 22) E. M. Levin, C. R. Robin und H. F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists, The Am. Ceram. Soc. (1964)
- 23) S. J. Josim, A. J. Darnell, W. G. Gehmann und S. W. Mayer, J. Phys. Chem. 62 (1959) 231
- 24) G. W. Mellors und S. Senderoff, J. Phys. Chem. 63 (1959) 111
- 25) E. Gebhardt und W. Obrowski, Z. Metallk. 45 (1954) 333
- 26) F. A. Trumbore, C. D. Thurmond und M. Kowalehik, J. Chem. Phys. 24 (1956) 1112
- 27) J. W. Johnson und M. A. Bredig, J. Phys. Chem. 62 (1958) 606
- 28) A. S. Dworkin, H. R. Bronstein und M. A. Bredig, J. Phys. Chem. 66 (1962) 572
- 29) M. A. Bredig und H. R. Bronstein, J. Phys. Chem. 64 (1960) 65
- 30) M. A. Bredig und J. W. Johnson, J. Phys. Chem. 64 (1960) 1900
- 31) G. Gerlach, G. Osterwald und W. Stichel, Z. Metallk. 59 (1968)
- 32) S. H. Fitch und N. E. Huston, NAA-SR-1634 (1956)
- 33) R. N. Lyon, Metals Handbook, 1952
- 34) C. R. Tipton, Reactor Handbook, Vol. I, 1960