

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

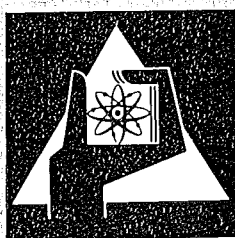
August 1974

KFK 2038

Institut für Material- und Festkörperforschung

**Bestimmung von Grenzflächenenergien  
für Oxid-Metall-Kombinationen**

P. Nikolopoulos



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2038

Institut für Material- und Festkörperforschung

Bestimmung von Grenzflächenenergien  
für Oxid-Metall-Kombinationen

von

P. Nikolopoulos

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

---

<sup>†</sup>) Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe  
genehmigte Dissertation



## Zusammenfassung

Mit Hilfe der Mehr-Phasen-Gleichgewichtsmethode wurden die Oberflächen- und die Korngrenzenenergie von stöchiometrischem  $\text{UO}_2$ , bei  $1500^\circ\text{C}$ ,  $1750^\circ\text{C}$  und  $1900^\circ\text{C}$  experimentell bestimmt. Es ergaben sich lineare Temperaturfunktionen für beide Größen zwischen dem Nullpunkt und dem Schmelzpunkt des  $\text{UO}_2$  durch Extrapolation.

Messungen der Phasengrenzflächenenergie von  $\text{UO}_2$  mit Nickel ergaben einen linearen Verlauf mit der Temperatur für  $T > T_{\text{Ni}}$  ( $T_{\text{Ni}}$  = Schmelzpunkt des Nickels). Unter Hinzunahme von Literaturdaten der Phasengrenzflächenenergien zwischen  $\text{UO}_2$  und anderen flüssigen Metallen konnte gezeigt werden, daß die an Nickel gefundene Beziehung auf alle Kombinationen von  $\text{UO}_2$  mit flüssigen Metallen ausgedehnt werden kann:

$$\gamma_{s1} = \gamma_{s1m} + K (T - T_m)$$

$\gamma_{s1m} = 1700 \pm 60 \text{ erg/cm}^2$  (Phasengrenzflächenenergie am Schmelzpunkt des jeweiligen Metalls)

$K = - 1,4 \text{ erg/cm}^2 \text{ grad}$

$T = \text{Temperatur in } ^\circ\text{C}$

$T_m = \text{Schmelzpunkt des Metalls in } ^\circ\text{C}.$

Für Kombinationen von anderen Oxiden mit flüssigen Metallen lassen sich für die Phasengrenzflächenenergien ebenfalls lineare Beziehungen angeben.

Es wurde zusätzlich erörtert ob ein Zusammenhang zwischen dem Anstieg der Phasengrenzflächenenergie mit der Temperatur ( $\frac{d\gamma_{s1}}{dT}$ ) und dem Ionen-Radius des oxidbildenden Metalls existiert.

Außerdem wurden die Grenzflächenenergien zwischen  $\text{UO}_2$  und den Metallen Cr, Mo und V im festen Zustand bestimmt. Mit ihrer Hilfe wurden Abschätzungen der Phasengrenzenfestigkeit durchgeführt.

## Determination of Interfacial Energies for Oxide-Metal Combinations

### Summary

Using the multiphase equilibrium method the surface and grain boundary energies of stoichiometric  $\text{UO}_2$  were determined experimentally at  $1500^\circ\text{C}$ ,  $1750^\circ\text{C}$ , and  $1900^\circ\text{C}$ . Linear temperature functions were obtained by extrapolation for both quantities between zero and the melting point of  $\text{UO}_2$ .

Measurements of the interfacial energy of  $\text{UO}_2$  with nickel yielded a linear development with the temperature for  $T > T_{\text{Ni}}$  ( $T_{\text{Ni}}$  = melting point of nickel). Including literature data on interfacial energies between  $\text{UO}_2$  and other liquid metals we could show that the relation found for nickel can be extended to all combinations of  $\text{UO}_2$  with liquid metals:

$$\gamma_{\text{s1}} = \gamma_{\text{s1m}} + K (T - T_{\text{m}})$$

$\gamma_{\text{s1m}} = 1700 \pm 60 \text{ erg/cm}^2$  (interfacial energy at the melting point of the respective metal)

$K = -1.4 \text{ erg/cm}^2 \text{ degree}$

$T = \text{temperature in } ^\circ\text{C}$

$T_{\text{m}} = \text{melting point of the metal in } ^\circ\text{C}$

For combinations of other oxides with liquid metals linear relations can also be indicated for the interfacial energies.

It was discussed in addition whether a relationship exists between the rise of the interfacial energy with the temperature ( $\frac{d\gamma_{\text{s1}}}{dT}$ ) and the ion radius of the oxide-forming metal.

Moreover, the interfacial energies were determined between  $\text{UO}_2$  and the metals Cr, Mo, and V in the solid state. They help to estimate the strength of the phase boundary.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
Symbole	
Einführung	1
1. Theoretische und methodische Grundlagen	3
1.1. Definition der Grenzflächen	3
1.2. Thermodynamik der Grenzflächen	4
1.3. Benetzungswinkel und JOUNG-Gleichung	6
1.4. Oberflächenenergie flüssiger Phasen	9
1.5. Oberflächenenergie fester Phasen	13
1.6. Korngrenzenenergie	18
1.7. Grenzflächenenergie (Phasengrenze)	21
1.8. Adhäsionsarbeit	24
2. Meßmethoden und Materialien	26
2.1. Mehr-Phasen-Gleichgewichtsmethode	26
2.2. Materialien	28
3. Experimenteller Teil	31
(Versuchsdurchführung und Ergebnisse)	
3.1. Liegender Tropfen	31
3.1.1. Versuchsanordnung	31
3.1.2. Versuchsdurchführung	31
3.1.3. Versuchsergebnisse	34
3.1.3.1 Benetzungswinkel von $UO_2/Cr$ - und $UO_2/V$ -Systemen $\theta < 90^\circ$	35
3.1.3.2 Computerprogramm zur Berechnung der Oberflächenenergie ( $\gamma_{1V}$ ) und des Benetzungswinkels für $\theta > 90^\circ$	39
3.1.3.3 $UO_2/Ni$ -System $\theta > 90^\circ$	42
3.2. Thermisches Ätzen (Furchenwinkel $\psi, \psi^*$ )	44
3.2.1. Versuchsdurchführung	44
3.2.2. Versuchsergebnisse	45
3.3. Dihedral-Winkel ( $\phi$ )	54
3.3.1. Versuchsdurchführung	54
3.3.2. Versuchsergebnisse	54

	Seite
4. Auswertung und Diskussion	62
4.1. Oberflächen- bzw. Korngrenzenenergie von $\text{UO}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur	62
4.2. Grenzflächenenergien der Metalle Ni, Cr, V und Mo in Kontakt mit $\text{UO}_2$	69
4.3. Näherungsformel zur Abschätzung der Grenzflächenenergie von $\text{UO}_2$ /Flüssig-Metall-Systemen	74
4.4. Elektronische Deutung des Benetzungsverhaltens von Oxid/Metall-Systemen	78
4.5. Relation zwischen $\frac{d\gamma_{sl}}{dT}$ und Radius des Metallkations im Oxid (auf $\text{UO}_2$ normiert)	81
4.6. Einfluß von Metaldampf-Kontaminationen auf die Oberflächenenergie des $\text{UO}_2$	85
4.7. Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die Grenzflächenenergie und die Adhäsionsarbeit in $\text{UO}_2$ /Cr-, V-Systemen	86
4.8. Adhäsionsarbeit und Zerreißfestigkeit von $\text{UO}_2$ /Cr-, $\text{UO}_2$ /V- und $\text{UO}_2$ /Mo-Cermets	90
5. Zusammenfassung	95
6. Literatur	97
7. Anhang	107



## Symbole

$\gamma$	=	Grenzflächenenergie allgemein $[\text{erg/cm}^2]$
$\gamma_{sv}$	=	Oberflächenenergie fest( $\alpha$ )-Gas $[\text{erg/cm}^2]$
$\gamma_{s^*v}$	=	Oberflächenenergie fest( $\beta$ )-Gas $[\text{erg/cm}^2]$
$\gamma_{lv}$	=	Oberflächenenergie flüssig-Gas $[\text{erg/cm}^2]$
$\gamma_{ss}$	=	Korngrenzenenergie fest( $\alpha$ )-fest( $\alpha$ ) $[\text{erg/cm}^2]$
$\gamma_{sl}$	=	Grenzflächenenergie fest-flüssig $[\text{erg/cm}^2]$
$\gamma_{ss}^*$	=	Grenzflächenenergie fest( $\alpha$ )-fest( $\beta$ ) $[\text{erg/cm}^2]$
$\gamma_{sv}^*$	=	Grenzflächenenergie fest-Gas $[\text{erg/cm}^2]$ in Metall-Dampf Atmosphäre
$\gamma_c$	=	Kritische Oberflächenenergie $[\text{erg/cm}^2]$
$\theta$	=	Benetzungswinkel
$\psi$	=	Furchen (Groove)-Winkel in Ar-Atmosphäre
$\psi^*$	=	Furchen(Groove)-Winkel in Ar- + Metall-Dampf-Atmosphäre
$\phi$	=	Dihedral-Winkel
$T_m$	=	Schmelztemperatur
$T_b$	=	Siedetemperatur
$T_c$	=	Kritische Temperatur
$T_o$	=	0 $[\text{°K}]$
$W_A$	=	Adhäsionsarbeit $[\text{erg/cm}^2]$
$K$	=	$\frac{d\gamma}{dT} = [\text{erg/cm}^2 \text{ grad}]$
$\gamma_{slm}$	=	Grenzflächenenergie fest-flüssig am Schmelzpunkt der flüssigen Phase $[\text{erg/cm}^2 \text{ grad}]$

## Einführung

Keramik/Metall-Verbundwerkstoffe, unter dem Begriff Cermets bekannt, haben in den letzten Jahren eine vielfältige, technische Anwendung als Hochtemperaturwerkstoffe, besonders in der Kerntechnik, gefunden.

Man ist bestrebt, die hohe Duktilität und Wärmeleitfähigkeit der metallischen Komponenten mit der hohen Härte, Warmfestigkeit und der Korrosionsbeständigkeit der keramischen Komponenten so zu kombinieren, daß der dabei entstehende Verbundkörper die günstigen Eigenschaften der beiden Komponenten optimal verbindet.

UO<sub>2</sub>/Cr-, UO<sub>2</sub>/V- und UO<sub>2</sub>/Mo-Cermetkombinationen wurden vor einiger Zeit als Kernbrennstoffe für fortgeschrittene gasgekühlte Brüter in Erwägung gezogen. Während die Kernspaltung selbst in der keramischen Phase stattfindet, übernimmt die metallische Matrix den Wärmetransport und gewährleistet mit der Hülle die Stabilität des Brennelements.

Die Verhältnisse an der Phasengrenzfläche Keramik/Metall sind aus diesem Grunde von großer Bedeutung. Eine gute gegenseitige Haftbarkeit zwischen Spaltstoff und Matrix bewirkt einerseits einen guten Wärmetransport vom Spaltpartikel zum Kühlmittel und eine damit verbundene niedrige Arbeitstemperatur des Reaktors. Andererseits beeinflusst sie positiv die mechanischen Eigenschaften des Brennstoffs (hohe Zugfestigkeit).

Neuerdings sind Betrachtungen von Grenzflächenverhältnissen an nuklearen Werkstoffkombinationen im Rahmen der nuklearen Sicherheit erforderlich (Core-Schmelzen).

Die Literaturdurchsicht hat gezeigt, daß noch keine Meßergebnisse über die Grenzflächenenergie der Systeme UO<sub>2</sub>/Cr, UO<sub>2</sub>/V und UO<sub>2</sub>/Mo vorliegen. Die Bestimmung der Grenzflächenenergie der drei erwähnten Cermet-Kombinationen werden für die Temperaturen T = 1500 °C, 1750 °C, und 1900 °C vorgenommen. Dieser Temperaturbereich ist in der Absicht gewählt worden, um einen Vergleich mit den im Reaktorbetrieb erzeugten Temperaturen zu ermöglichen.

Die Metalle Cr und V mit einem Schmelzpunkt bei etwa 1900 °C liegen im gewählten Temperaturintervall sowohl in fester als auch in flüssiger Form vor, dagegen Mo nur in fester Form. Es wird also die Messung der Grenzflächenenergie sowohl für den fest-fest-Kontakt als auch für den fest-flüssig (Benetzung)-Kontakt verlangt. Im Falle von fest  $UO_2$ /flüssig Cr bzw. V sind Benetzungswinkelbestimmungen bis etwa 2150 °C vorgesehen.

Diese Betrachtungen gelten jedoch nicht nur für den nuklearen Sektor, sondern sind auch von erheblicher Bedeutung für die Pulvermetallurgie im allgemeinen. Eine gute Benetzung der keramischen Phase durch das geschmolzene Metall ermöglicht durch Sintern die Herstellung von hochdichten Verbundkörpern. Die Bestimmung der Grenzflächenenergie kann bisher nur auf dem experimentellen Weg geschehen. Deshalb werden die eigenen, an  $UO_2$ /flüssig-Metall-Systemen vorgenommenen Messungen im Vergleich mit Literaturdaten unter dem Aspekt untersucht, ob sich eine Gesetzmäßigkeit in den erzielten Ergebnissen erkennen läßt, die eine Voraussage über den Wert der Grenzflächenenergie ermöglicht, unter Umgehung des Experiments.

Die Arbeit wurde in folgende Abschnitte gegliedert:

- theoretische und methodische Grundlagen
- Versuchsdurchführung
- Auswertung der eigenen Experimente unter Hinzuziehung von Literaturdaten.

## 1. Theoretische und methodische Grundlagen

### 1.1. Definition der Grenzflächen

Grenzflächen sind Diskontinuitätsbereiche zwischen Phasen und Orientierungen.

Unter Phasengrenzflächen versteht man die Grenzflächen zwischen zwei kondensierten Phasen (fest-flüssig, flüssig ( $\alpha$ )-flüssig ( $\beta$ ) und fest ( $\alpha$ )-fest ( $\beta$ )); als Korngrenze wird dagegen die Grenzfläche zwischen zwei Kristalliten der gleichen Phase bezeichnet [2]. Mit Oberfläche bezeichnet man die Phasengrenze zwischen einer kondensierten Phase (Kristall, Flüssigkeit) und einer nichtkondensierten Phase (Gas oder Vakuum).

Um ein Atom bzw. Molekül aus dem Inneren eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit an die Oberfläche zu bringen, muß Energie aufgewendet werden. Oberflächen sind demnach Stellen erhöhten Energieinhalts. Die Bindungen eines Atoms bzw. eines Moleküls im Inneren werden von den Nachbarbindungen allseitig abgesättigt. Durch das Fehlen von allseitigen Nachbarn entsteht an der Oberfläche ein ungesättigter Bindungscharakter. Die Existenz von freien Bindungen erhöht die Bereitschaft der Oberflächenbausteine mit Nachbaratomen oder adsorbierten Molekülen in Wechselwirkung zu treten, um durch Energieabgabe neue Grenzflächen zu bilden [1]. Auf diesen energetischen Veränderungen der Oberflächen beruht das Phänomen der gegenseitigen Haftung zwischen zwei oder mehreren Phasen.

Die Größen, spezifische- (Oberflächen-, Grenzflächen-, Korngrenzen-) Energie, werden als der energetische Überschuß pro Flächeneinheit aufgefaßt, ihre Dimension wird in  $\text{erg/cm}^2$  angegeben. Mit Oberflächen-, Grenzflächen- und Korngrenzenenergie werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit immer die spezifischen Größen gemeint.

Die in der Literatur für flüssig-Gas-Kombinationen verwendete Bezeichnung 'Oberflächenspannung' ist mit der Oberflächenenergie identisch [ $\text{dyn/cm}$ ] = [ $\text{erg/cm}^2$ ]. Bei Gasen kommt es nicht zur Bildung von Oberflächen, deshalb kann ihre Oberflächenenergie gleich null gesetzt werden.

Als Grenzflächen, wenn es nicht anders ausdrücklich betont wird, werden immer die Phasengrenzflächen bezeichnet.

## 1.2. Thermodynamik der Grenzflächen

In einem heterogenen System mit einer oder mehreren Komponenten und zwei Phasen bildet sich eine Grenzfläche, die diese Phasen separiert [16].

Eine einfache Beziehung zwischen der Grenzflächenenergie und der freien Grenzflächenenergie kann nach dem GIBBS'schen Ein-Ebenen-Modell (Abb. 1a) zur Beschreibung der Thermodynamik der Grenzflächen gewonnen werden [17].

Die infinitesimale Änderung der HELMHOLTZ'schen freien Energie für ein n-Komponentensystem wird wie folgt angegeben:

$$dF = - SdT - pdV + \gamma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (1)$$

S = Entropie

T = absolute Temperatur

p = Druck

V = Volumen

$\mu_i$  = chem. Pot.

$N_i$  = Molzahl von n-Komponenten

A = Grenzfläche

$\gamma$  = Grenzflächenenergie

$\gamma dA$  = zur Erzeugung zusätzlicher Grenzfläche geleistete Arbeit

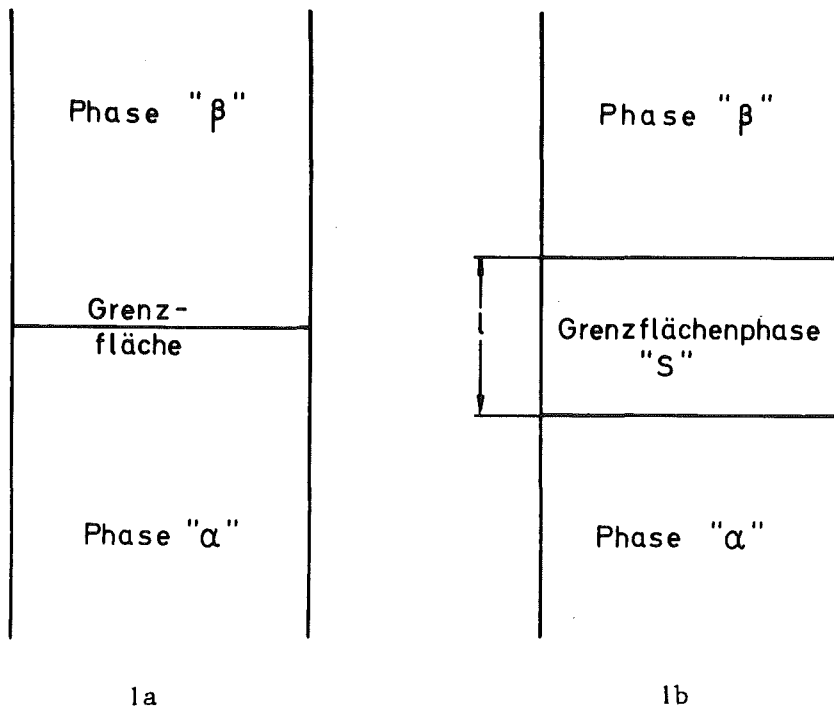


Abb. 1a, b: Thermodynamische Darstellung einer Grenzfläche

Aus Gleichung (1) erhält man  $\gamma = \left( \frac{F}{A} \right) T, V, N_i$  (2)

Die thermodynamische Beziehung zwischen Grenzflächenenergie, Zusammensetzung und Temperatur erhält man nach einem von GUGGENHEIM vorgeschlagenen Zwei-Ebenen-Modell [23]. In Abb. 1b ist die inhomogene Grenzflächenphase "s" zwischen den homogenen Phasen "α" und "β" eingezeichnet.

Die GIBBS'sche Fundamental-Gleichung der freien Enthalpie für die Grenzflächenphase "S" im Gleichgewicht lautet:

$$dG^S = -S^S dT + V^S dp - A d\gamma + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i^S \quad (3)$$

Die Integration von (3) mit  $T, p, \gamma$  und  $\mu_i = \text{konstant}$  liefert

$$G^S = \sum_{i=1}^n \mu_i N_i^S \quad (4)$$

Differenziert man Gleichung (4), erhält man

$$dG^S = \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i^S + \sum_{i=1}^n N_i^S d\mu_i \quad (5)$$

Gleichsetzung von (3) und (5) liefert die zur GIBBS-DUHEM analoge Gleichung unter Berücksichtigung der Grenzfläche

$$+ S^S dT - V^S dp + A d\gamma + \sum_{i=1}^n N_i^S d\mu_i = 0 \quad (6)$$

Für ein Zweistoffsystem, bezogen auf die Grenzflächeneinheit, erhält man durch Umformung

$$-d\gamma = \left( \frac{S}{A} \right) dT + \Gamma_1^S d\mu_1 + \Gamma_2^S d\mu_2 - l dp \quad (7)$$

wobei  $\Gamma_i^S = \frac{N_i^S}{A}$  und  $l = \frac{V^S}{A}$  ist.

Das Glied  $l dp$  in Gleichung (7) kann vernachlässigt werden, weil es selbst bei großen Druckunterschieden sehr klein bleibt, da  $l \approx 10^{-7}$  cm.

Für ein Ein-Komponentensystem  $\Gamma_1 = 0$  erhält man aus Gleichung (7)

$$-d\gamma = \left( \frac{S}{A} \right) dT \quad (8)$$

### 1.3. Benetzungswinkel und JOUNG-Gleichung

Benetzung tritt grundsätzlich bei kondensierten Zwei- oder Mehrkomponentensystemen ein, bei denen mindestens eine Phase flüssig ist.

Wenn ein System, das aus einer festen (s), einer flüssigen (l) und einer gasförmigen (v) Phase besteht, sich im Gleichgewicht befindet, so muß die freie Energie des gesamten Systems (bei konstanter Temperatur) ein Minimum besitzen [3]. Im kräftefreien Raum nehmen deshalb Flüssigkeitstropfen Kugelform an. Eine auf einer festen Unterlage ruhende flüssige Phase, nimmt unter dem Einfluß der Gravitation die Form eines Rotationskörpers an.

Wenn man die spezifischen Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien als Vektoren auffaßt, mit Verlauf entlang der jeweiligen Phasengrenzen und Ursprung am Drei-Phasen-Punkt (Abb. 2), gelangt man zu einer einfachen, zuerst von Joung [4], später von Dupré [5] theoretisch hergeleiteten Beziehung, die diese energetischen Größen miteinander verknüpft.

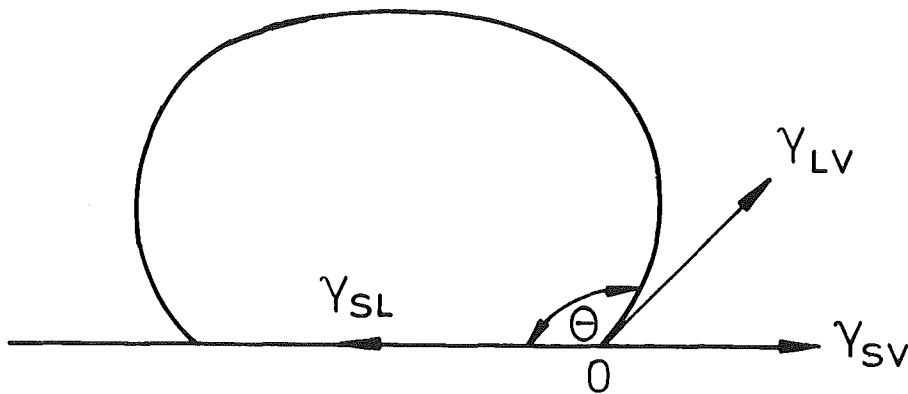


Abb. 2: Gleichgewicht im fest-flüssig-Gas-System

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (9)$$

mit

- $\gamma_{sv}$  = spez. Oberflächenenergie fest-Gas  $[\text{erg/cm}^2]$   
 $\gamma_{lv}$  = spez. Oberflächenenergie flüssig-Gas  $[\text{erg/cm}^2]$   
oder Oberflächenspannung  $[\text{dyn/cm}]$   
 $\gamma_{sl}$  = spez. Grenzflächenenergie fest-flüssig  $[\text{erg/cm}^2]$   
oder Grenzflächenspannung  $[\text{dyn/cm}]$   
 $\theta$  = Grenz- oder Benetzungswinkel

Der Winkel  $\theta$  in der Literatur als Kontakt-, Grenz-, Rand- oder Benetzungswinkel angeführt, ist ein Maß für die Benetzbarkeit eines Systems. Er ist temperaturabhängig und nimmt mit steigender Temperatur ab. Er ist invariant gegenüber Edelgasatmosphäre.

Wenn  $\theta = 180^\circ$  ist, bildet sich keine gemeinsame Grenzfläche zwischen den beiden Phasen (fest-flüssig), es findet keine Benetzung statt.

Für  $180^\circ > \theta > 90^\circ$  spricht man von schlechtbenetzenden Systemen. Sintervorgänge bei Verbundwerkstoffen werden nicht gefördert  $[\text{6}]$ , und es entsteht ein poröser Werkstoff mit schlechtem Verbund. Bei  $90^\circ > \theta > 0^\circ$  tritt unvollständige Benetzung ein. Die flüssige Phase überzieht einen Teil der Oberfläche der festen Phase. Man erzielt eine gute Verdichtung des Sinterkörpers  $[\text{7}]$ . Mit  $\theta = 0$  tritt vollständige Benetzung oder "Spreiten" der flüssigen um die gesamte feste Phase ein. Wenn die flüssige Phase in geringen Mengen vorhanden ist, dauert der Ausbreitungsvorgang solange, bis sich eine monomolekulare Schicht ausgebildet hat. Dies gilt für völlig saubere Oberflächen.

Gleichung (9) gilt für  $\gamma_{sl}$  im Bereich

$$\begin{aligned} \gamma_{sv} + \gamma_{lv} &\geq \gamma_{sl} \geq \gamma_{sv} - \gamma_{lv} \\ \text{oder } 180^\circ &\geq \theta \geq 0^\circ \end{aligned} \quad (10)$$



Es wurde nun versucht, den Gültigkeitsbereich der JOUNG-Gleichung (9) von flüssig-fest-Gas auf fest ( $\alpha$ )-fest ( $\beta$ )-Gas zu erweitern. Dabei geht man von der Gleichgewichtsform aus, die ein Partikel in Kontakt mit einer festen Phase annimmt (Abb. 3).

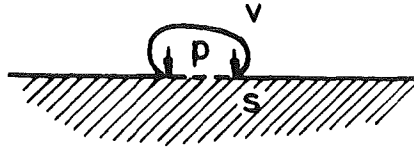


Abb. 3: Fest-Partikel p in Kontakt mit der festen Unterlage S

Die Gleichgewichtsform eines Partikels, umgeben von einer homogenen Phase, kann mit Hilfe der Wulff-Konstruktion [2, 10] bestimmt werden. Im Gleichgewicht, z.B. Partikel-Dampf, ist die Oberflächenenergie der Begrenzungsflächen des Partikels proportional dem Abstand dieser Flächen von einem zentralen Punkt des Partikels (Wulff-Punkt). Für die  $i$ -te Begrenzungsfläche gilt die Beziehung  $\gamma_i = \text{konst.} \cdot h_i$ . Unter der Annahme, daß die Oberfläche der festen Unterlage und die Grenzfläche Partikel-Unterlage die gleiche Orientierung (coplanar) besitzen, ist es Winterbottom [9] gelungen, qualitative Aussagen über vollständige, partielle oder Nichtbenetzung zu erzielen.

Als Kriterium gilt die Relation

$$\gamma_{sp} - \gamma_{sv} < |\gamma_{pv}|$$

mit

$\gamma_{sp}$  = Grenzflächenenergie Unterlage-Partikel

$\gamma_{sv}$  = Oberflächenenergie der Unterlage

$\gamma_{pv}$  = Oberflächenenergie des Partikels

Die Aussagen werden empfindlich gestört durch Verunreinigungen, Unebenheiten der Teilchenoberfläche [11] und Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Wulff-Punktes, wenn dieser außerhalb des Teilchens liegt. Die Bestimmung eines Kontaktwinkels ist sehr schwierig.

Quantitative Aussagen sind erst in letzter Zeit erzielt worden. Murr [12] hat mit Hilfe des Raster-Elektronenmikroskops den Kontaktwinkel, der sich zwischen einem kleinen festen Teilchen bzw. unterkühltem Tropfen und einer festen Unterlage bildet, bestimmt. Dieser Winkel entspricht dem Benetzungswinkel eines fest-flüssig-Gas-Systems. Mit bekannten Oberflächenenergien der festen Phase hat er die Grenzflächenenergie und die Adhäsionsarbeit von Ni/ThO<sub>2</sub>

bzw. rostfreiem Stahl/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $T = 1200^\circ\text{C}$  berechnet. Die Einstellzeiten je nach verwendeten Bestimmungsmethoden, die hier nicht näher erläutert werden, betragen für das System rostfreier Stahl/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  15 min. und für das Ni/ $\text{ThO}_2$ -System 50 Stunden.

#### 1.4. Oberflächenenergie flüssiger Phasen

Die Oberflächenenergie flüssiger Phasen ist temperaturabhängig. Sie nimmt mit steigender Temperatur ab (Gleichung (8)). Die Oberflächenenergie der flüssigen Metalle, wie Grosse [73] am Beispiel von Cäsium und Rubidium zeigt, ist keine lineare Funktion der Temperatur.

Eine empirische Gleichung, die den Verlauf der Oberflächenenergie sehr gut beschreibt, stammt von Eötvös [74]

$$\gamma_{1v} (M/\rho_L)^{2/3} = q (T_c - T)$$

ihre differentielle Form lautet

$$\frac{d\gamma_{1v}}{dT} = \frac{\gamma_{1v}}{T_c - T} \left[ -2 \frac{(T_c - T)}{3 L} \frac{d\rho_L}{dT} - 1 \right]$$

mit  $M$  = Molekulargewicht

$\rho_L(T)$  = Dichte des flüssigen Metalls

$T_c$  = Kritische Temperatur, bei welcher die Oberflächenenergie null wird

$q$  = EÖTVÖS-Konstante, sie ist gleich 0,64 erg/grad für geschmolzene Metalle.

Es gilt im allgemeinen die Relation

$$T_c \approx 6,6 T_m$$

$T_m$  = Schmelztemperatur

Die kritische Temperatur für Nickel liegt bei etwa  $12000^\circ\text{K}$ .

Wie aus den Arbeiten von Grosse [73] und Bodansky und Schins [75] hervorgeht, kann man für einen begrenzten Temperaturbereich etwa  $T_m$  bis  $T_b$  (= Siedepunkt) die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie als linear ansehen. Bei den flüssigen Metallen steigt in der Regel ihr Oberflächenenergiewert mit zunehmender Schmelztemperatur (Abb. 4).

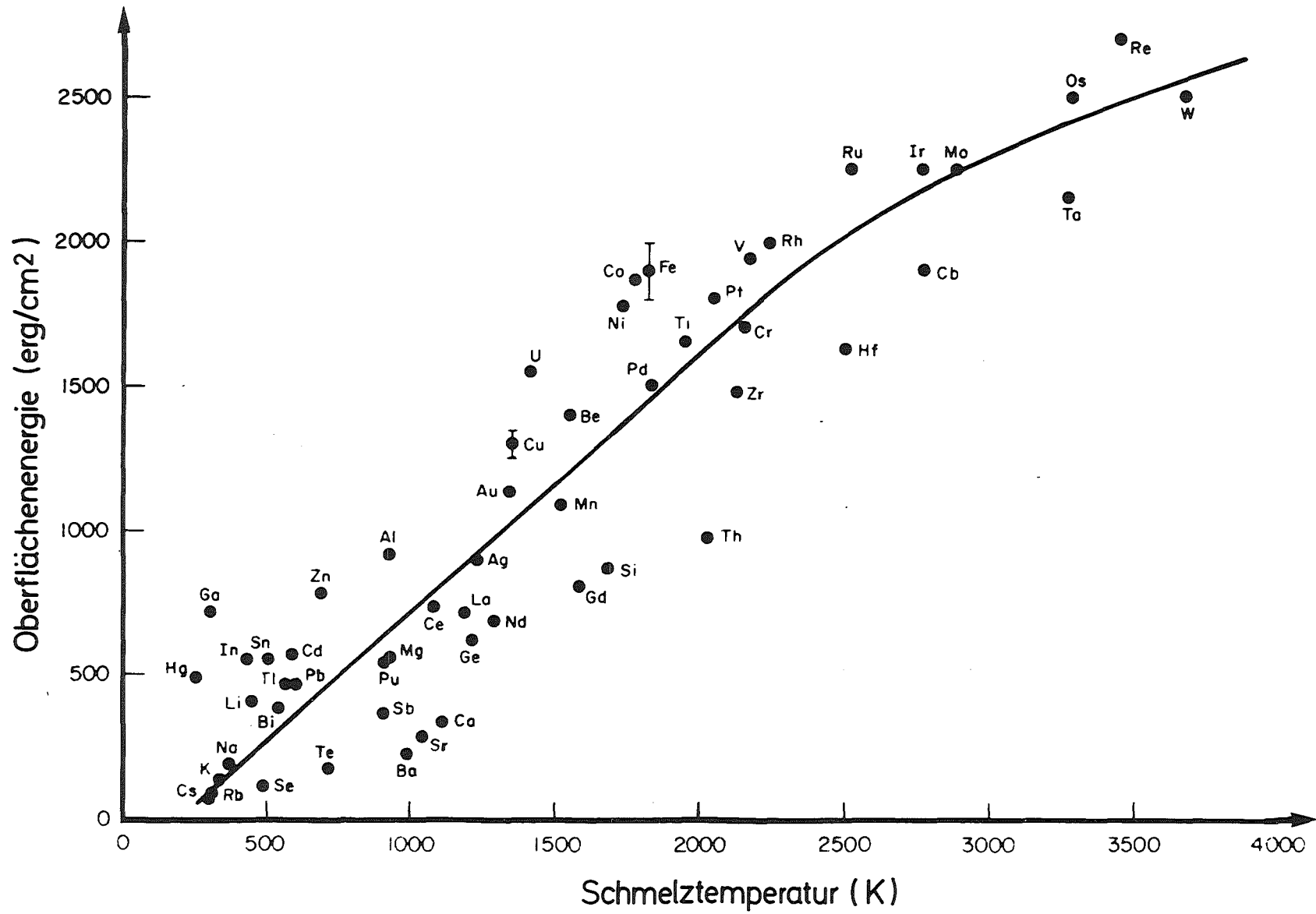


Abb. 4: Abhängigkeit der Oberflächenenergie vom Schmelzpunkt des Metalls [17]

Für die Messung der Oberflächenenergie von flüssigen Phasen gibt es eine Reihe von experimentellen Methoden. Sie sind statischer Natur, die Oberfläche befindet sich stets im Gleichgewicht mit der Umgebung.

Bei allen Methoden bildet die Kapillaritätsgleichung die Basis zur Berechnung der Oberflächenenergie

$$\Delta p = \gamma_{lv} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (11)$$

$R_1, R_2$  = Radien der gekrümmten Oberfläche

$\Delta p$  = Druckdifferenz

Es werden folgende Methoden verwendet:

- |                         |                               |
|-------------------------|-------------------------------|
| a) Wilhelmy Platte [14] | b) Ring Methode [14]          |
| c) Kapillarer Anstieg   | d) Maximaler Blasendruck [18] |
| e) Liegender Tropfen    | f) Gewicht des Tropfens [21]  |
| g) Hängetropfen [22]    |                               |

Die Anwendbarkeit der erwähnten Methoden wird bestimmt von der Einsatztemperatur und der geforderten Genauigkeit. Methoden a) und b) verlangen vollständige Benetzung und sind bei tieferen Temperaturen  $< 700 \text{ }^\circ\text{C}$  [17] anwendbar. Man mißt dabei das Gewicht, das eine Waage im Augenblick der Ablösung der Metallplatte (a) oder des Rings (b) von der Flüssigkeitsoberfläche zeigt. Bei c) ist die genaue Bestimmung des Benetzungswinkels schwierig. Für mittlere Temperaturen sind die Methoden d) und e) die am meisten verwendeten, weil sie den Verlauf der Oberflächenenergie mit der Temperatur am besten erfassen, wobei Methode e) zusätzlich die Messung des Benetzungswinkels ermöglicht. Bei Methode d) ist wegen der hydrostatischen Abflachung der Blasen für breite Tropfen eine Korrektur notwendig [19] (Beispiel: Messung von Bi-BiCl<sub>3</sub>/UO<sub>2</sub> [20]). Für die Messung der Oberflächenenergien von höchstschmelzenden Metallen (z.B. W) und Verbindungen, bei denen der Kontakt mit einer fremden festen Unterlage nicht in Frage kommt, benutzt man die Methoden f) und g).

In Tabelle 1 sind die Oberflächenenergien von geschmolzenen Metallen bei ihren Schmelzpunkten, sowie die lineare Steigung ihrer Temperaturfunktion enthalten. Die Werte sind aus der Arbeit von Allen [17] entnommen.

Tabelle 1

Metall	$T_m$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$\gamma_{lv}$ [ $\text{erg/cm}^2$ ]	$d\gamma_{lv}/dT$ [ $\text{erg/cm}^2$ $\text{grad}$ ]	Atmosphäre	Literatur
Na	98	191	-0,1	Argon	17
Hg	-38	498	-0,2	Vakuum	17
(Hg	+20	290		Luft	eigene)
Pb	327	468	-0,13	Argon	17
Al	660	914	-0,35	Stickstoff	17
Cu	1083	1360	-0,21	Helium	17
Ni	1453	1778	-0,38	Wasserstoff	17
(Ni	1500	1849		Argon	eigene)
Ag	961	903	-0,16	Wasserstoff	17
Co	1495	1873	-0,49	Wasserstoff	17
V	1900	1950	-0,31	Vakuum	17
Cr	1875	1700	-0,32	Argon	17
Mo	2610	2250	-0,30	Vakuum	17
Fe	1537	1872	-0,49	Helium	17

### 1.5. Oberflächenenergie fester Phasen

Ein Festkörper deformiert sich unter dem Einfluß von Belastung in elasto-plastischer Weise. Seine Form wird mehr durch seine 'Vorgeschichte' als durch den Einfluß von Oberflächenkräften definiert [18].

Die Atome besitzen in Festkörpern eine geringere Beweglichkeit als in Flüssigkeiten. Ein angenommener Oberflächenzuwachs würde neue Plätze für Atome aus dem Inneren freigeben. Da aber ihre Beweglichkeit gering ist, werden diese Plätze nicht besetzt, sodaß insgesamt die Dichte der Oberfläche abnimmt. Im Gegensatz dazu erfolgt bei Flüssigkeiten aufgrund der hohen Beweglichkeit ein rascher Dichteausgleich im gesamten Körper [23]. Aus diesem Grund darf im Festkörper die Oberflächenenergie nicht der Oberflächenspannung gleichgesetzt werden, wie es in Flüssigkeiten der Fall ist.

Für Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes des Festkörpers ist die Beweglichkeit der Atome so hoch, daß die Oberflächenenergie gleich der Oberflächenspannung gesetzt werden kann. Die gemessene Oberflächenenergie eines polykristallinen Körpers stellt einen Mittelwert dar, weil diese Größe orientierungsabhängig ist [24].

Die Methoden zur Messung der Oberflächenenergie werden generell in zwei Klassen eingeteilt

- 1.) Mechanische und
- 2.) Thermodynamische.

Zu den mechanischen Methoden gehört

- a.) die Rißmethode bei tiefen Temperaturen.

Bei dieser Methode wird die Arbeit bestimmt, die für die Spaltung eines Kristalls, d.h. für die Bildung zweier neuer Oberflächen, notwendig ist. Außerdem ist ein bestimmter Energiebetrag für die elastische Krümmung des Plättchens aufzuwenden, da sich dadurch die potentielle Energie erhöht. Die Oberflächenenergie läßt sich aus folgender Beziehung berechnen

$$\gamma = GF^2L^2/Ew^2t^2$$

E = Elastizitätsmodul

F = die kleinste Kraft, die für die Ausdehnung eines bereits vorhandenen Risses notwendig ist

L = Länge des Risses

W = Breite des Kristalls

t = halbe Dicke des Kristalls

J. Gilman [25] hat die Oberflächenenergien von Alkali- und Erdalkali-Oxid- und Halogenid-Kristallen gemessen. Diese Methode versagt aber bei höheren Temperaturen, da dann plastisches Fließen einsetzt.

b.) Kriechkompensations-Methode [26]

Diese Methode wird häufig zur Messung von Oberflächenenergien von Metallen und Legierungen angewandt. Sehr dünne Drähte oder Folien dehnen sich aus oder ziehen sich zusammen unter dem Einfluß von Oberflächen- bzw. Korngrenzen-wirksamen Kräften, wenn sie bis zu Temperaturen kurz unterhalb ihres Schmelzpunktes erhitzt werden. Durch Aufbringung einer kleinen Last, kann man diese Kräfte ausbalancieren, sodaß zum Beispiel ein Draht über längere Zeit seine Abmessungen nicht ändert. Es gilt

$$W = \pi r (\gamma_{sv} - \gamma_{ss} r/d)$$

mit  $W$  = Last,  $r$  = Radius des Drahtes,  $\gamma_{ss}$  = Korngrenzenenergie,  $d$  = mittlere Kornlänge.

Die Größe  $\gamma_{ss}$  muß anderweitig bestimmt werden. Es sind auf diese Weise die Oberflächenenergien von Kupfer [26], Nickel [27], Gold und Silber [28], Platin [29] und Molybdän [30] gemessen worden.

Zu den thermodynamischen Methoden gehören

a.) Messung der kritischen Oberflächenenergie

Zismann [31] hat als erster erkannt, daß ein linearer Zusammenhang zwischen dem Benetzungswinkel  $\theta$  und der Oberflächenenergie  $\gamma_{lv}$  von homologen Flüssigkeiten in Kontakt mit der gleichen festen Unterlage existiert. Durch Extrapolieren auf dem Benetzungswinkel  $\theta = 0$  erhält man die kritische Oberflächenenergie  $\gamma_c$ .

Die Größe  $\gamma_c$  ist unabhängig von den Oberflächenenergien der verwendeten Flüssigkeiten und ist nur eine Eigenschaft der festen Unterlage.

Die Linearitätsbeziehung ist gegeben durch die Gleichung

$$\cos \theta = 1 + b (\gamma_c - \gamma_{lv}) \quad (12)$$

$b$  = Konstante

Durch Einsetzen in die JOUNG-Beziehung, Gleichung (9) erhält man unter der Voraussetzung, daß  $\gamma_{s1} = 0$  für  $\theta = 0$  [32]

$$\gamma_{sv} = (b\gamma_c + 1)^2/4b \quad (13)$$

Mit Hilfe von gemessenen Oberflächenenergien und Benetzungswinkelwerten von Cu-Al-Legierungen an  $UO_{2+x}$  im Vakuum bei  $1100^\circ C$  [33] berechnete Rhee [32] anhand der Gleichungen (12) und (13) eine kritische Oberflächenenergie  $\gamma_c = 598 \text{ erg/cm}^2$ , und eine Oberflächenenergie von  $UO_2$   $\gamma_{sv} = 931 \text{ erg/cm}^2$ .

Durch Auftragung der an Wismut-Blei-Legierungen gemessenen  $\gamma_{lv}$  und  $\theta$ -Werten in Kontakt mit  $UO_2$  in einer Argon +  $O_2$ -Atmosphäre bei  $700^\circ C$  [34] berechnete Eberhardt [35]  $\gamma_c = 600 \text{ erg/cm}^2$ . Mit Hilfe der Gleichung (13) berechneten wir die Oberflächenenergie von  $UO_2$ ,  $\gamma_{sv} = 920 \text{ erg/cm}^2$ .

#### b.) Kalorimetrische Methode

Die Oberflächenenergie von Festkörpern kann aus der Lösungswärmedifferenz von Körpern gleicher Masse und unterschiedlicher Partikelgröße gemessen werden [23]. Die experimentelle Bestimmung der Differenz der Lösungswärme- bzw. Wärme-Kapazität erlaubt die Ausrechnung der Oberflächenenthalpie bzw. -entropie bezogen auf die Oberflächendifferenz der verwendeten Partikel. Jura und Garland [36] berechneten die Oberflächenenergien von  $MgO$  ( $\gamma_{sv} = 1000 \text{ erg/cm}^2$ ) in guter Übereinstimmung mit am gleichen Material durch Anwendung anderer Methoden bestimmten Werten.

#### c.) Die Helium-Blasen-Methode

Edelgase haben eine geringe Löslichkeit in Metallen. Heliumatome, die durch Bestrahlung von Metallen mit schnellen Neutronen in "in-pile"-Experimenten oder  $\alpha$ -Teilchen im Zyklotron erzeugt werden, zeigen die Tendenz, durch Agglomeration Blasen zu bilden [23].

Mit Hilfe des Elektronenmikroskops und des Massenspektrometers kann man das Volumen (V) einer Blase und die Anzahl (m) der Heliumatome, die in (n) Blasen enthalten sind, bestimmen.



Durch Anwendung der Gleichung

$$2 \gamma_{sv}/R = mKT/nV$$

kann die Oberflächenenergie des Metalls bestimmt werden, sofern sich die Gleichgewichts-Blasengröße und Druck eingestellt haben. (mit R = Blasenradius und K = Boltzmann Konstante)

Diese Methode wird kaum zur Bestimmung der Oberflächenenergie angewendet. Für die Reaktortechnologie ist sie aber von Bedeutung. Bei bekannter Oberflächenenergie des Metalls kann man die Anzahl der in den Blasen enthaltenen Heliumatome ausrechnen [37].

Neben den experimentellen Methoden gibt es eine Reihe von Ansätzen, die Oberflächenenergie in festem Zustand rechnerisch zu ermitteln.

Für Festkörper (Metalle und Nichtmetalle) kann man anhand der Skapski-Formel [38] die Oberflächenenergie am Schmelzpunkt berechnen, wenn die Oberflächenenergien der Schmelzen bei der gleichen Temperatur bekannt sind.

Die Theorie von Skapski stützt sich auf die Wechselwirkungskräfte, die ein Atom bzw. Molekül mit seinem nächsten Nachbarn im Festkörper eingeht. Da ein Atom bzw. ein Molekül an der Oberfläche nicht die gleiche Anzahl von Nachbarn wie ein gleiches im Inneren besitzt, entsteht eine Potentialdifferenz. Sie entspricht der Arbeit, die aufgewendet werden muß, um ein Atom bzw. Molekül aus dem Inneren eines Körpers an seine Oberfläche zu bringen.

$$\gamma_{sv} = \frac{Z_i - Z_a}{Z_i} \frac{Q_F}{A_s} + \left( \frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{2/3} \gamma_{lv} + \frac{T_m}{A_s} (\Delta S_L - \Delta S_S) \quad (14)$$

- mit  $Z_i$  = Anzahl der Nachbarn im Inneren  
 $Z_a$  = Anzahl der Nachbarn an der Oberfläche  
 $Q_F$  = Schmelzwärme Kcal/mol  
 $\rho_s, \rho_l$  = Dichte des festen bzw. flüssigen Körpers  
 $T_m$  = Schmelztemperatur  
 $\Delta S_L - \Delta S_S$  = Entropiedifferenz  
 $A$  = Molare Oberfläche =  $f \cdot N^{1/3} \cdot (M/\rho_s)^{2/3}$   
mit  $f$  = Packungsfaktor der Oberfläche  
 $N$  = Avogadro Zahl  
 $M$  = Molekulargewicht

Bei Festkörpern mit kubisch raumzentrierter Gitterstruktur wird folgendermaßen eingesetzt  $Z_i = 8$ ,  $Z_a = 6$ ,  $f = 1,12$  [58],  $\Delta S_L - \Delta S_S = 0,5 \times 10^7$  erg/grad, die Werte für  $Q_F$  und  $\rho_L$  sind aus den Tabellen in [39] und [17] entsprechend erhältlich. Den Wert für  $\rho_s$  erhält man durch Extrapolation des linearen Ausdehnungskoeffizienten bis zum Schmelzpunkt. Die berechneten Oberflächenenergiewerte befinden sich in gutem Einklang mit den experimentell an Alkali- und Übergangsmetallen gemessenen. Allen [40] stellte fest, daß aus der Skapski-Gleichung (14) im Mittel

$$\gamma_{sv} \approx 1,1 \gamma_{lv} \quad (15)$$

folgt.

Der erste Ansatz zu einer theoretischen Berechnung der Oberflächenenergie von Ionenkristallen des NaCl-Typs stammt von Born-Mayer. Nicolson [41] berechnete die Oberflächenenergie einer Reihe von Ionenkristallen. Es wurde der Beitrag zur Oberflächenenergie der einzelnen, über die kubische Fläche eines Kristalls vom NaCl-Typ wirkenden Kräfte ausgerechnet und darüber aufsummiert. Dabei wurde neben dem Anteil der stark wechselwirkenden Anziehungs- bzw. Abstoßungskräfte der Anteil an Van der Waal'schen und Ion-Dipol Kräften mit berücksichtigt. Die Oberflächenenergiewerte der [100]-Flächen von Alkalihalogenidkristallen bei 0°K sind von Benson und Yan [42] später teilweise korrigiert worden und liegen um den Faktor fünf höher als die korrespondierenden Oberflächenenergiewerte nach Zadumkin [43]. Der Oberflächenenergiewert von MgO übersteigt mit  $6.700 \text{ erg/cm}^2$  den mit Hilfe der kalorimetrischen Methode von Jura [36] gemessenen um das 6,5 fache ( $\gamma_{sv} = 1000 \text{ erg/cm}^2$ ).

Neuere theoretische Berechnungen von Walton [44] ergeben eine gute Übereinstimmung mit den von Zadumkin [43] berechneten Oberflächenenergiewerten.

Die Oberflächenenergie von  $UO_2$  in [111]-Richtung bei  $T = 0^\circ K$ , berechnet nach dem Born-Haber-Modell [45], ist gleich  $1030 \text{ erg/cm}^2$ .

Tabelle 2 enthält die Oberflächenenergien einiger Oxide.

Tabelle 2

Oxide	T	$\gamma_{sv}$ [erg/cm <sup>2</sup> ]	Literatur
CdO	970 °C	≈ 400	[33]
MgO	0 °K	1090 ± 220	[33]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 °K	1112 ± 230	[33]
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 °K	892	[90]

### 1.6. Korngrenzenenergie

Korngrenzen sind zweidimensionale Fehler im Kristallaufbau. Sie entstehen während des Kristallisationsvorganges als Ergebnis der Keimbildung. Die Korngrenzen bilden die Grenzflächen zwischen den Kristallen eines homogenen Körpers. Die Tatsache, daß polykristalline Körper einen höheren Energieinhalt besitzen als Einkristalline besagt, daß die Korngrenzen Stellen erhöhten Energieinhalts sind. Der Mehrgehalt an Energie gegenüber dem Einkristall wird als Korngrenzenenergie definiert. Korngrenzen beeinflussen stark die Eigenschaften der Festkörper und von ihnen können Diffusions-, Ausscheidungs-, Umwandlungs-, Korrosions- und Schmelzvorgänge ausgehen. Die Korngrenzenenergie ist eine schwer zugängliche Größe und ihre direkte experimentelle Bestimmung schwierig. Es gibt zwei direkte Messmethoden [23]:

#### a.) Kalorimetrische Bestimmungsmethode

Messung der freien abgegebenen Energie während des Kristallwachstums. Der so gemessene Korngrenzenenergiewert beträgt ungefähr 1/3 des Oberflächenenergiewertes.

#### b.) Korngrenzenbewegung unter dem Einfluß einer äußeren Kraft

Die Magnetisierung von zwei verschiedenen orientierten Kristallen mit anisotroper magnetischer Suszeptibilität (Wismut) erzeugt eine Druckspannung auf die gemeinsame Korngrenze, die durch die Krümmungsänderung dieser Fläche aufgefangen wird. Im Gleichgewicht gilt

$$\gamma_{ss}/r = H^2 \Delta K / 2 (\cos^2 \psi_1 - \cos^2 \psi_2)$$

r = Radius der Krümmung

H = Magnetisches Feld

$\Delta K$  = Suszeptibilitätsänderung

$\psi_1, \psi_2$  = Winkel zwischen Magnetfeld und Kristallachsen

Von den indirekten Methoden ist die am meisten angewandte die des 'Thermischen Ätzens'.

Die Bestimmung der Korngrenzenenergie erfolgt indirekt und setzt die Kenntnis der Oberflächenenergie voraus. Es werden die Furchen-(Grooves)-Winkel, die die Korngrenzen eines geglühten polykristallinen Körpers an den Durchstoßpunkten

zur Oberfläche mit der Oberfläche selbst bilden, gemessen.

Im Gleichgewicht gilt nach Smith [47] die einfache Dreiecksbeziehung (Abb. 5a)

$$\frac{\gamma_{ss}^*}{\sin\psi_1} = \frac{\gamma_{sv}^*}{\sin\psi_2} = \frac{\gamma_{sv}}{\sin\psi_3} \quad (16)$$

Bei hohen Temperaturen darf man annehmen, daß die Oberflächenenergie orientierungsunabhängig ist. Für einen homogenen Körper vereinfacht sich die Beziehung (16) in

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sv} \cos \psi/2 \quad (17)$$

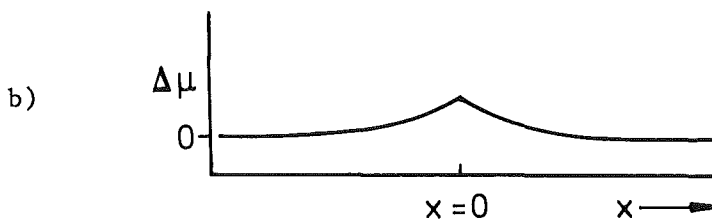
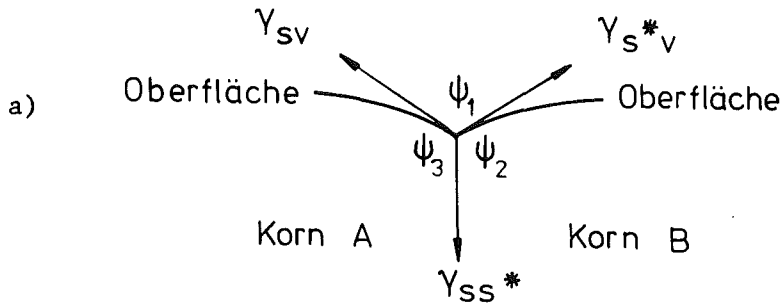


Abb. 5: a) Thermisch geätzte Korngrenze

b) Chemisches Potential der Oberflächenatome in Abhängigkeit von ihrem Ort entlang der Oberfläche

An dem Durchstoßpunkt der Korngrenzen zur Oberfläche wird an einer sonst flachen Oberfläche eine Krümmung erzeugt. Die Atome der Oberfläche mit dem Krümmungsradius  $r$  haben ein höheres chemisches Potential als die Atome der flachen Oberfläche bei sonst gleichen Druck- und Temperaturbedingungen (Abb. 5b).

Die Differenz des chemischen Potentials wird durch die Gibbs/Thomson Gleichung wiedergegeben [48]

$$\Delta\mu = \frac{\gamma\Omega}{r} = \gamma\Omega u$$

$\Omega$  = Atomvolumen

$u$  = Krümmung der Oberfläche

Der Gradient in  $\Delta\mu$  erzeugt einen Fluß von Oberflächenatomen beiderseits der Korngrenze. Diese Bewegung kann über Diffusion entlang der Oberfläche oder durch den Kristall und über die Dampfphase stattfinden und dadurch die Furchen (Grooves) erweitern und vertiefen.

Für die Entstehung der Korngrenzen-Furchen (Grooves) ist nach Maiya [49] an  $UO_2$  bei  $T < 1700^\circ C$  Diffusion über die Dampfphase als Massentransportmechanismus anzusehen, für  $1400^\circ C < T < 1700^\circ C$  ist die Oberflächendiffusion verantwortlich [49, 50]. Blakely [51] gibt an, daß bei Gold für  $T = 1000^\circ C$  die Oberflächendiffusion der Anfangsmechanismus zur Entstehung der Furchen ist, anschließend überwiegt die Volumendiffusion.

Neben der international am häufigsten angewandten interferometrischen Furchenwinkelbestimmungsmethode wurde in der letzten Zeit ein neues Verfahren von Achutaramayya und Scott [79] entwickelt. Bei dieser Methode erfolgt die Messung des Furchenwinkels mittels Rasterelektronen-Mikroskop. Nachteil dieser Methode ist, daß eine Markierung senkrecht zur Korngrenze vorhanden sein muß, die im Mikroskop sichtbar ist, um die Tiefe und die Breite der Furchen bestimmen zu können. Diese Leitlinie kann in Form von z.B. Kratzern oder Verunreinigungen angebracht sein. Wenn diese Voraussetzung erfüllt ist, ist die Bestimmung des Furchenwinkels für  $\psi < 155^\circ$  genauer als die interferometrische wie die beiden erwähnten Autoren [79] durch Fehlerabschätzung nachgewiesen haben.

Neben Furchen-Winkeln, die die Korngrenzen an ihren Durchstoßpunkten zur freien Oberfläche bilden, existieren in mehrphasigen Werkstoffen sogenannte Dihedral-Winkel, die die Korngrenzen der einen Phase am Durchstoßpunkt zur gemeinsamen Phasengrenzfläche bilden (Abb. 7c). Im Gleichgewicht erhält man durch Ersetzen der Oberflächenenergie  $\gamma_{sv}$  durch  $\gamma_{sl}$  (fest-flüssig) oder  $\gamma_{ss}$  (fest( $\alpha$ )-fest( $\beta$ )) und des Furchen-Winkels  $\psi$  durch den Dihedral-Winkel  $\phi$  eine , zu (17) analoge Beziehung. Sie lautet

$$\gamma_{ss} = 2 \gamma_{sl(ss^*)} \cos \phi/2 \quad (18)$$

Der Dihedral-Winkel kann nicht interferometrisch ermittelt werden, seine Größe wird anhand von Schlifffbildern bestimmt.

Wenn Beziehung (18) mit Ungleichheitszeichen existiert

$$\gamma_{ss} > 2 \gamma_{sl(ss^*)} \quad (18a)$$

tritt der Fall der Durchdringung der betrachteten Korngrenzen ein. Wenn man mit  $\Delta F = 2 \gamma_{sl} - \gamma_{ss}$  (19)

die freie Durchdringungsenergie für den fest-flüssig-Kontakt definiert, dann werden für  $\Delta F < 0$  die einzelnen Körner des Festkörpers mit einem Flüssigkeitsfilm überzogen.

### 1.7. Grenzflächenenergie (Phasengrenze)

Wenn zwei Phasen verschiedenen Energieinhalts in Kontakt gebracht werden, wird durch die Bildung einer gemeinsamen Grenzfläche die freie Oberflächenenergie des Gesamtsystems erniedrigt. Aus der energetischen Betrachtung der JOUNG-Gleichung (9) geht hervor, daß durch Erniedrigung der Grenzflächenenergie ein nicht-benetzendes in ein benetzendes System überführt werden kann. Eine Erhöhung der Oberflächenenergie der festen Phase begünstigt ebenfalls das Benetzungsverhalten.

Adsorptionsvorgänge an der Oberfläche einer festen oder flüssigen Phase bzw. an der Grenzfläche fest-flüssig sind im allgemeinen mit einer Änderung der Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien verbunden.

Eine freie Oberfläche wird durch Adsorption von gasförmigen Atomen oder Molekülen angereichert. Eine fest-flüssig-Grenzfläche wird mit bestimmten, in Lösung befindlichen Molekülen angereichert, wobei sich zwischen der Konzentration in der Grenzfläche und der Lösung ein Gleichgewicht einstellt. Der Überschuß des gesättigten Stoffes in der Grenzschicht wird durch die Oberflächen- bzw. Grenzflächenkonzentration definiert. Welche Stoffe an der Kristalloberfläche angereichert werden, hängt von der, mit der Adsorption verbundenen Änderung der Grenzflächenenergie ab.

Die Gibbs'sche Adsorptionsgleichung verknüpft die Grenzflächenkonzentration mit der Änderung der Grenzflächenenergie in Abhängigkeit von der Konzentration des gelösten Stoffes.

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma_{s1}}{d \ln c} \quad (20)$$

- $\Gamma$  = Grenzflächenkonzentrationsüberschuß
- $\gamma_{s1}$  = Grenzflächenenergie
- $c$  = Konzentration des gelösten Stoffes in der Lösung
- $R$  = Gaskonstante
- $T$  = absolute Temperatur

Eine Erhöhung der Grenzflächenkonzentration  $\Gamma > 0$  ist mit einer Erniedrigung der Grenzflächenenergie verbunden. Mit  $\frac{d\gamma_{s1}}{d \ln c} > 0$  wird  $\Gamma < 0$ , negative Adsorption [2].

In Abb. 6 ist die Abnahme der Grenzflächenenergie in Abhängigkeit von grenzflächenaktiven (6a) nichtmetallischen Zusätzen und (6b) metallischen Zusätzen von jeweils einem flüssig Metall-Oxid-System nach Halden und Kingery [52] bzw. Kurkjian und Kingery [53] aufgezeichnet.

Nichtmetallische Zusätze bewirken im allgemeinen eine größere Erniedrigung der Grenzflächenenergie als metallische.

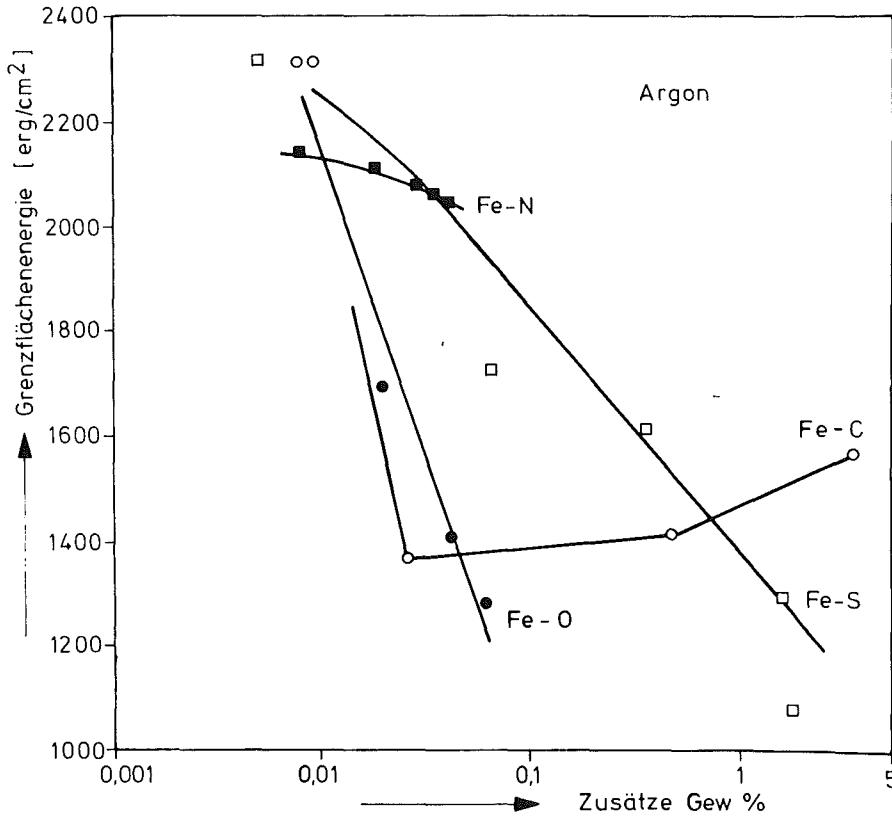


Abb. 6a: Einfluss von C, N, S und O auf die Grenzflächenenergie zwischen flüssig Fe und  $Al_2O_3$  [ 52, 53 ]

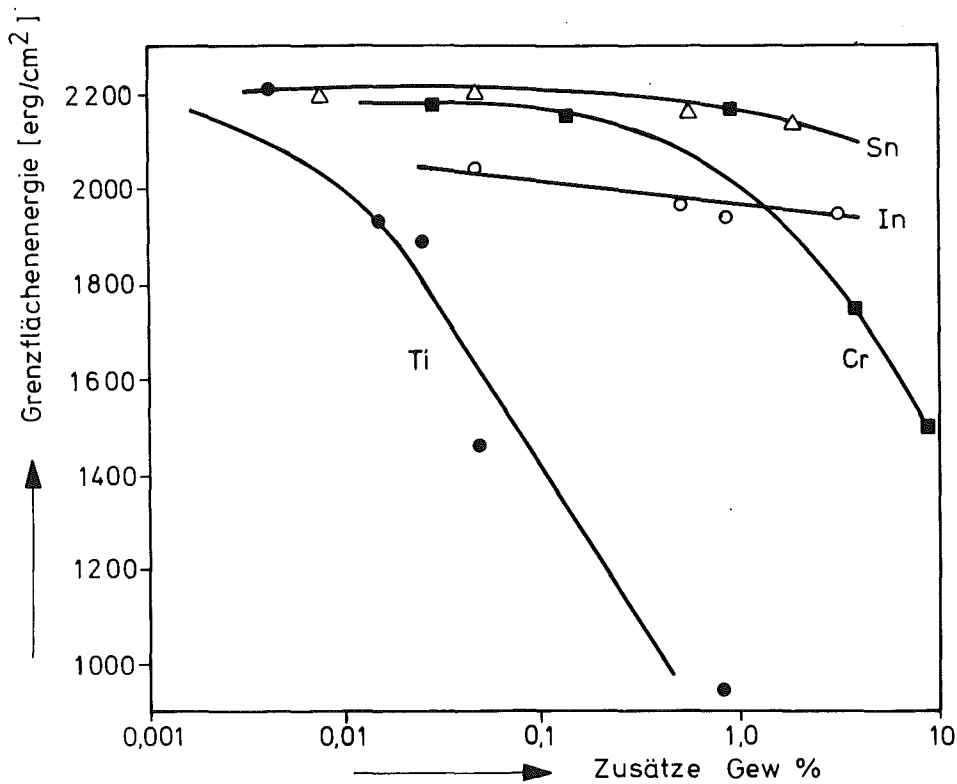


Abb. 6b: Einfluss von Ti-, Cr-, Sn-, In-Zusätzen auf die Ni- $Al_2O_3$  Grenzflächenenergie bei 1475 °C [ 52, 53 ]



Wie aus Abb. 6b zu ersehen ist, sind die Metalle Sn und In grenzflächeninaktiv. Bei einer schrittweisen Konzentrationserhöhung der grenzflächenaktiven Metalle Ti bzw. Cr zwischen 2-9 Gew.-% bzw. 12-20 Gew.-% in einem Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System bei T = 1500 °C und p = 10<sup>-4</sup> Hg bleibt die Grenzflächenenergie konstant,  $\gamma_{s1} \approx 700 \text{ erg/cm}^2$  wie Armstrong et al. [54] experimentell nachgewiesen haben. Neuere Experimente von Eremenko u.a. [55] an Ni-Cr-Schmelzen/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei T = 1600 °C in reiner Helium-Atmosphäre über den gesamten Konzentrationsbereich zeigen, daß die Grenzflächenenergie bei der Zusammensetzung 75% Ni - 25% Cr ein flaches Minimum durchläuft. Gelöste grenzflächenaktive Stoffe erniedrigen auch in der Regel, wie später besprochen wird, die Oberflächenenergie der flüssigen Phase. Als Gegenbeispiel führte Kingery [56] Fe-Si-Legierungen auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 1550 °C in Helium-Atmosphäre an. An der Oberfläche des flüssigen Eisens wurde kein Überschuß an Si-Konzentration festgestellt bis zu einem Si-Zusatz von 10%. Die Oberflächenenergie blieb konstant. Die Grenzflächenenergie dagegen erniedrigte sich stark mit zunehmender Si-Konzentration.

Ein zweiter Prozeß, verbunden mit Abnahme der Grenzflächenenergie, ist die Diffusion. Samsonov et al. [57] haben das Benetzungsverhalten der Metalle der Fe-Gruppe gegenüber TiC<sub>0,96</sub> untersucht und festgestellt, daß der Benetzungswinkel und die Grenzflächenenergie mit steigender Diffusionstiefe von Fe über Co zum Ni in das TiC hinein, abnimmt. Die direkte Bestimmung der Grenzflächenenergie ist aus dem Experiment nicht möglich; die Kenntnis der anderen oberflächenenergetischen Größen ermöglicht aber ihre Berechnung.

### 1.8. Adhäsionsarbeit

Die Adhäsionsarbeit  $W_a$  ist als die Arbeit definiert, die aufgewendet werden muß, um aus einer fest-flüssig-Grenzfläche ( $\gamma_{s1}$ ) zwei neue fest-Gas ( $\gamma_{sv}$ ) - und flüssig-Gas ( $\gamma_{1v}$ )-Grenzflächen zu schaffen.

$$W_a = \gamma_{sv} + \gamma_{1v} - \gamma_{s1} \quad (21)$$

$W_a$  ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Molekülen der festen und der flüssigen Phase (14). Aus Gleichung (9) und (21) erhält man

$$W_a = \gamma_{1v} (1 + \cos \theta) \quad (22)$$

Die Existenz eines durch den hohen Dampfdruck der flüssigen Phase bedingten Adsorptionsfilms auf der festen Oberfläche ändert den Wert

$$\gamma_{sv}^* = \gamma_{sv} + \Delta\gamma_{sv} \quad (23)$$

und

$$W_a = \Delta\gamma_{sv} + \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (22a)$$

Das bedeutet, daß Gleichung (2) in ihrer ursprünglichen Form nur dann gilt, wenn keine Adsorption stattfindet, sonst gilt die von Harkins und Livingston [15] aufgestellte Beziehung

$$\gamma_{sv}^* = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (24)$$

Für den fest( $\alpha$ )-fest( $\beta$ )-Kontakt gilt die Gleichung (21) in der abgeänderten Form

$$W_a = \gamma_{sv} + \gamma_{s^*v} - \gamma_{ss^*} \quad (21a)$$

wobei  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{s^*v}$  die Oberflächenenergien und  $\gamma_{ss^*}$  ihre Grenzflächenenergie bedeuten.

## 2. Messmethoden und Materialien

### 2.1. Mehr-Phasen-Gleichgewichtsmethode

Wegen des Fehlens von ausreichend gesicherten Literaturdaten über die Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien in  $UO_2$ - bzw.  $UO_2$ /Metall-Systeme wurden die gesuchten Größen experimentell bestimmt.

Die Mehrphasengleichgewichtsmethode bietet die Möglichkeit, durch vier voneinander unabhängigen Experimentiermethoden die an Phasen- bzw. Korngrenzen eingestellten Gleichgewichtswinkel zu bestimmen. Dabei setzt man voraus, daß

- a) die Festkörper isotrop und
- b) die Korngrenzen senkrecht zur Oberfläche bzw. Grenzfläche durchstoßen.

In Abb. 7a, b sind die Furchenwinkel  $\psi$  bzw.  $\psi^*$  eingezeichnet, die durch das thermische Ätzen erzeugt werden. Diese Winkel gelten für den Fall fest( $\alpha$ )-fest( $\alpha$ )-Gas (Ar) bzw. fest( $\alpha$ )-fest( $\alpha$ )-Gas (Ar) + Metaldampf-atmosphäre.

In Abb. 7c ist der durch Glühen eingestellte Dihedralwinkel  $\phi$  eingezeichnet, und gilt für den Fall fest( $\alpha$ )-fest( $\alpha$ )-flüssig( $\beta$ ) oder fest( $\alpha$ )-fest( $\alpha$ )-fest( $\beta$ ). Schließlich ist in Abb. 7d der Benetzungswinkel  $\theta$  für ein fest( $\alpha$ )-flüssig( $\beta$ )-Gas-Gleichgewicht am Dreiphasenpunkt dargestellt unter Berücksichtigung der Änderung der Oberflächenenergie der festen Phase unter dem Einfluß von an der Oberfläche adsorbierten Dämpfen des geschmolzenen Metalls.

Die aus den Gleichgewichtsbetrachtungen gewonnenen Beziehungen kann man in einem Gleichungssystem zusammenfassen:

$$\begin{aligned} \text{a) } \gamma_{ss} &= 2 \gamma_{sv} \cos \psi/2 \\ \text{b) } \gamma_{ss} &= 2 \gamma_{sv}^* \cos \psi^*/2 \\ \text{c) } \gamma_{ss} &= 2 \gamma_{s1(ss)^*} \cos \phi/2 \\ \text{d) } \gamma_{sv}^{(*)} &= \gamma_{s1} + \gamma_{1v} \cos \theta \end{aligned} \tag{25}$$

Das Gleichungssystem (25) enthält fünf unbekannte Grenzflächen- bzw. Oberflächenenergetische Größen. Für die eindeutige Angabe seiner Lösungen ist die Kenntnis einer dieser Größen erforderlich.

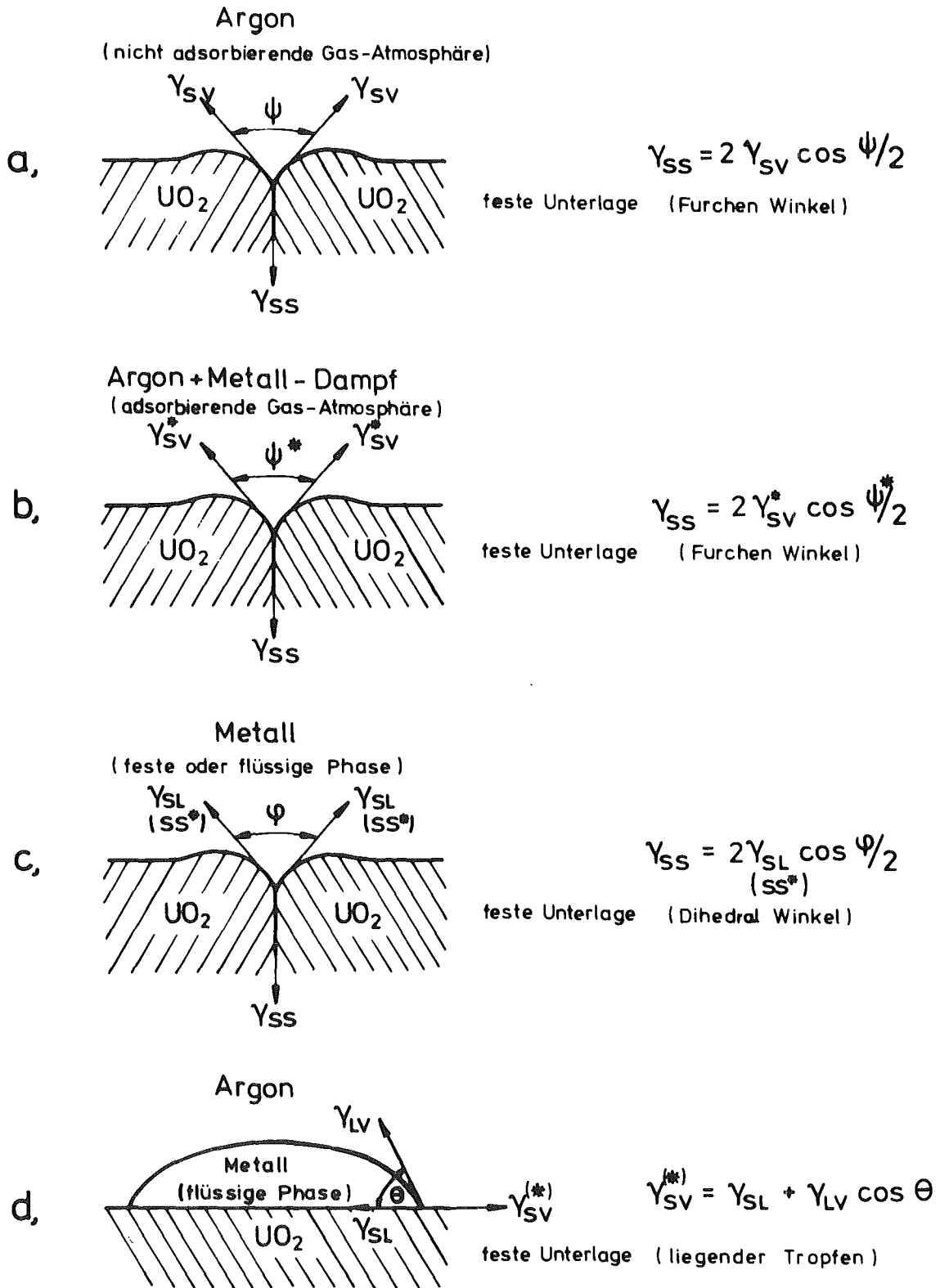


Abb. 7: Schematische Darstellung eines fest-flüssig-Gas-Systems mit Furchen-, Dihedral- und Benetzungswinkeln

Als freibestimmbarer Parameter wurde die Oberflächenenergie der flüssigen Phase ( $\gamma_{1v}$ ) gewählt. Für einen auf einer festen Unterlage ruhenden Tropfen (Rotationsellipsoid) mit  $180^\circ > \theta > 90^\circ$  hängt  $\gamma_{1v}$  von der Gestalt und Größe des Tropfens ab. Der Benetzungswinkel der flüssigen Metalle Cr und V ist, wie die Experimente zeigen,  $\theta < 90^\circ$  und erfüllt diese Forderung nicht.

Für den Fall des Kontakts zwischen zwei festen Phasen unter Ausschluß der flüssigen Phase entfällt Gleichung (25d). Wir haben dann ein Gleichungssystem mit drei Gleichungen und vier Unbekannten. Als zusätzliche Erschwerung kommt hinzu, daß der experimentell leicht zugängliche Oberflächenenergiewert der flüssigen Phase als Parameter entfällt. Für die Bestimmung der Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien, sowohl im fest-flüssig als auch im fest/fest-Kontakt (an den Oxid-Keramik/Metall-Systemen) ist es daher notwendig, die Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergie von  $UO_2$  gegenüber einem Hilfsmetall zu bestimmen. Mit Hilfe dieser Werte kann man die Grenzflächenenergien von  $UO_2$ /hochschmelzenden Metall-Systemen ausrechnen.

Da die Experimentier-Temperaturen gleich oder oberhalb von  $1500^\circ C$  liegen, soll das Hilfsmetall folgenden Forderungen genügen:

- a) sein Schmelzpunkt soll unterhalb  $1500^\circ C$  liegen
- b) bis zu hohen Temperaturen von ca.  $2000^\circ C$  das  $UO_2$  nicht benetzen ( $\theta > 90^\circ$ )
- c) möglichst geringe Affinität zu Sauerstoff haben.

Das Metall, daß diese Bedingungen erfüllt, ist Nickel.

## 2.2. Materialien

Die für die vorliegenden Untersuchungen benutzten Ausgangsmaterialien sind von der keramischen Seite  $UO_2$  und von der metallischen Seite Chrom, Vanadin, Molybdän und Nickel.

Für die vier unabhängig voneinander durchgeführten experimentellen Verfahren nach der Mehrphasengleichgewichtsmethode sind die oben angeführten Materialien auf ihre Zusammensetzung untersucht worden.

Die Faktoren, die eine große Änderung der Grenzflächenenergie bewirken, sind bei  $UO_2$  das O/U-Verhältnis und bei den Metallen, da es sich um reine Materialien handelt, der Anteil vor allem an nichtmetallischen Verunreinigungen.

Für das Experiment des liegenden Tropfens sind  $UO_2$ -Rundscheiben der Fa. NUKEM verwendet worden. Tabelle 3 enthält die chemische Analyse.

Tabelle 3

Spezifikation der  $UO_2$ -Scheiben in ppm

Verunreinigungen	Al	Nb	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Si	Sn	W	Mg
Konzentration ppm	8-10	+	5-10	<1	~20-30	5-10	2-3	max5	50	max10	~5	5

+ nicht untersucht

Stöchiometrie:  $UO_{2,005}$

Abmessung der Scheibe: 16 mm Durchmesser, 3 mm Dicke

Korndurchmesser des in den Scheiben enthaltenen  $UO_2$ :  $\approx 10 \mu m$

Dichte der Scheiben  $\rho = 94-95 \% TD$ .

Von der Fa. Vakuumschmelze Hanau wurde Nickel-Draht der Qualität Ni-S mit einem Reinheitsgrad  $>99,95\%$  bezogen, er enthält ca. 500 ppm Verunreinigungen an Co und Fe und 10 ppm Sauerstoff.

Die Gesellschaft für Elektrometallurgie m.b.H. Werk Nürnberg lieferte pulverisiertes Elektrolytchrom-Metall hochrein und Vanadinmetall (Pulver).

Das Elektrolytchrom-Pulver hatte einen Korndurchmesser von  $5-6 \mu m$  und einen Sauerstoffgehalt von  $0,35\%$ . Der Reinheitsgrad des Vanadinmetall-Pulvers betrug ca.  $99,6\%$ , der Korndurchmesser  $60 \mu m$  und der Sauerstoffgehalt  $\approx 0,4\%$ .

Das für die Experimente der thermischen Ätzung in Argon benutzte  $UO_2$  wurde aus den  $UO_2$ -Scheiben durch Schmelzen in einer Vakuum-Druck-Lichtbogenschmelzanlage LÜ55 bei 10 Atü Argondruck hergestellt. Durch das Schmelzen und Wiedererstarren des  $UO_2$  gelang es, dichte Proben (100% TD) mit einem Korndurchmesser von  $100-200 \mu m$  herzustellen.

Für die Messung der Dihedral-Winkel sind durch isostatisches Heißpressen hergestellte, idealisierte  $UO_2$ -Metall-Cermets benutzt worden [59]. Das zum Heißpressen verwendete stöchiometrische, kugelförmige  $UO_2$  erhält man durch Anwachsen von gut späröidisierten Granulaten [60] (UKAEA/Harwell). Die  $UO_2$ -Dichte beträgt ca.  $97\% TD$  und der Durchmesser  $104-124 \mu m$ .

Die metallischen Komponenten V, Cr und Mo sind durch Abscheidung aus der Gasphase auf die Keramikoberfläche aufgebracht worden, sodaß eine durchgehende Metallschicht die Keramikpartikel umgibt [61].

Das Hilfsmetall Nickel wurde in Pulverform mit den  $UO_2$ -Kugeln gemischt und kaltgepresst. Eine aufwendige Aufbringungsmethode war nicht notwendig, da Nickel in dem untersuchten Temperaturbereich nur in geschmolzenem Zustand auftritt.

### 3. Experimenteller Teil

(Versuchsdurchführung und Ergebnisse)

#### 3.1. Liegender Tropfen

##### 3.1.1 Versuchsanordnung

Für die Messung des Benetzungswinkels bei den geforderten hohen Temperaturen durch Anwendung der Methode des liegenden Tropfens wurde eine Apparatur gebaut, die in Abb. 8 schematisch dargestellt ist. Sie lehnt sich im Prinzip an frühere Konzepte für niedrigere Temperaturen an [3, 62, 63].

Als Heizquelle dient ein HF-Generator (Fa. EMA Elektromaschinen KG. Schulze und Co. Typ HGR 2, Leistung 15 KW, Arbeitsfrequenz  $\nu = 335$  KHz). Der Ofen besteht aus einem Quarzrohr (1) (500 mm Länge, 50 mm Durchmesser und 2 mm Wandstärke). Die Quarzrohrenden sind mit Führungsbuchsen (2) und O-Ringen vakuumdicht mit den Endköpfen verbunden. An beiden Enden sind Anschlüsse für Vakuum und Schutzgas vorgesehen. An ihren Stirnflächen befinden sich optische Fenster (3) aus Pyrex. Das Quarzrohr liegt in der Arbeitsspule des HF-Generators (2 Windungen) (4). Als Suszeptor (5) dient ein Wolframrohr (100 mm Länge, 30 mm Durchmesser, 0,2 mm Wandstärke). In dem Suszeptor befindet sich ein Tisch aus Wolfram (6), der als Unterlage für die Keramikscheibe (7) mit dem Metalltropfen (8) diente. Unmittelbar an beiden Enden des Suszeptorrohres sind Abschirmungsbleche (9) aus Molybdän angebracht, die einen Verlust an Strahlungswärme verhindern sollen. Um das Suszeptorrohr waagrecht innerhalb des Quarzrohres zentrieren zu können und jegliche gegenseitige Berührung auszuschließen, wurde innerhalb der Endköpfe eine besondere Aufhängevorrichtung angebracht. An dieser Vorrichtung ist jeweils ein Molybdänstab so befestigt (10), daß er in das Quarzrohr hineinragt. An den Enden der freiragenden Molybdänstäbe werden kleine gabelförmige Wolframstäbe angebracht, die dann das Suszeptorrohr tragen und in seiner Lage stabilisieren.

##### 3.1.2 Versuchsdurchführung

Sämtliche Experimente wurden in Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt, um nach der Mehrphasengleichgewichtsmethode vergleichbare Ergebnisse erzielen zu können.

Die metallischen Proben lagen in zylindrischer Form vor ( $\frac{\text{Höhe}}{\text{Durchmesser}} = 2,5$ ) entweder aus Pulver gepresst (Chrom und Vanadin), oder durch Schmelzen erhalten (Ni-Draht).



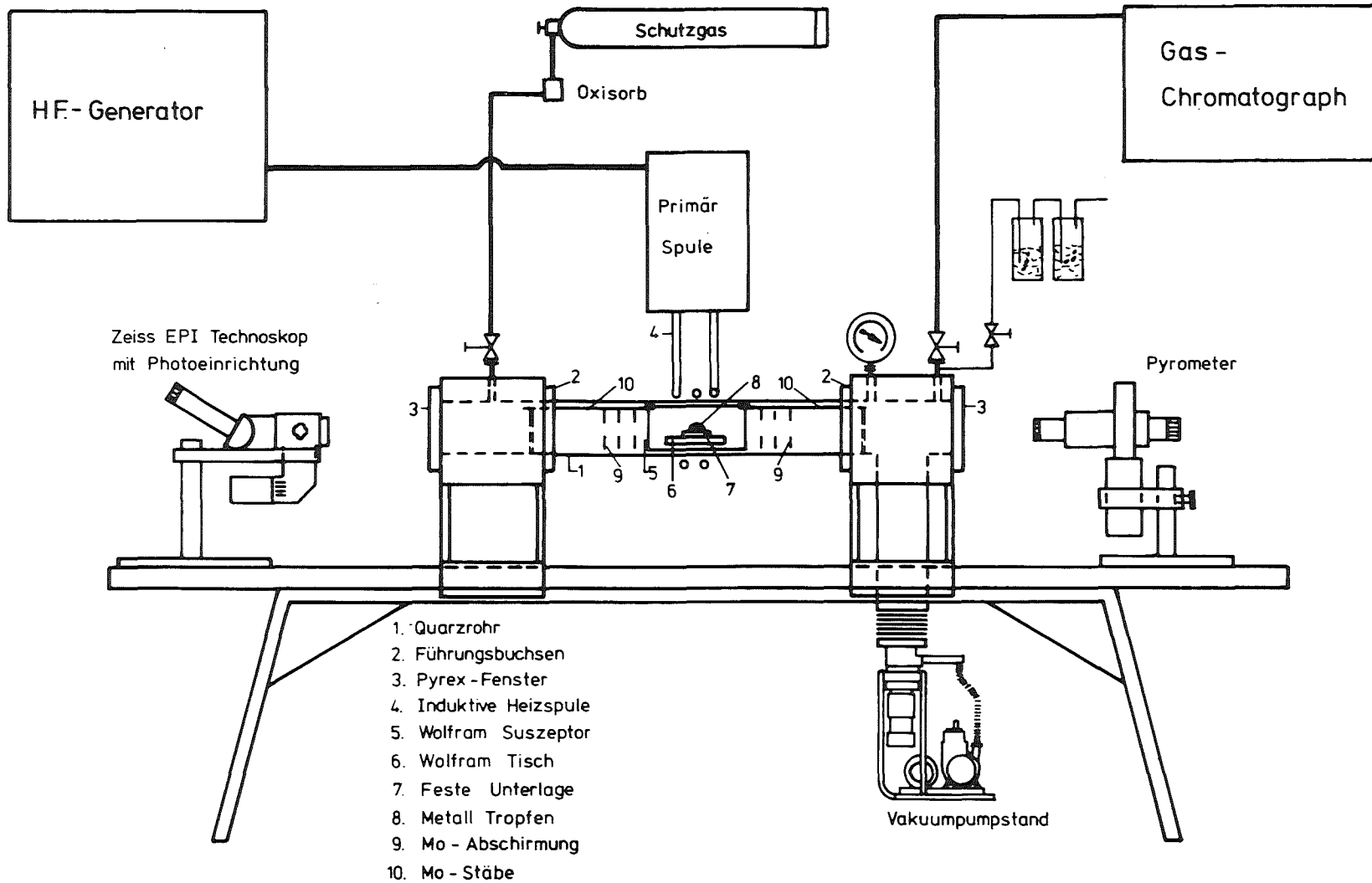


Abb. 8: Schematische Darstellung der Apparatur zur Messung des Benetzungswinkels

Nach sorgfältigem Justieren des W-Suszeptors mit dem W-Tisch wird eine polierte  $UO_2$ -Scheibe mit dem zu schmelzenden Metall auf den W-Tisch gebracht. Das Metallstück sollte sich in der Scheibenmitte befinden. Nun wird die Apparatur bis auf  $10^{-5}$  Torr evakuiert und anschließend mit hochreinem Argon durchflutet. Eine Oxisorbvorrichtung, zwischen Gasflasche und Apparatur geschaltet, drückt den im Schutzgas noch enthaltenen Gehalt an Sauerstoff von (1,8 vpm) auf  $< 1$  vpm und den an Wasserdampf von 2,1 vpm auf  $< 1$  vpm herab im kalten Zustand. Ein Teil des strömenden Schutzgases wird über einen Gaschromatographen (Fa. L'Air Liquide) geleitet und analysiert. Der restliche Teil wird durch zwei gegeneinander geschaltete Waschflaschen abgeleitet. Die Gaszusammensetzung wird von einem angeschlossenen Linienschreiber registriert.

Durch Aufrechterhalten eines leichten Überdruckes von 5-10 Torr kann man während des ganzen Experimentes aus der Zusammensetzung des leicht fließenden Gases auf die Zusammensetzung der Ofenatmosphäre schließen.

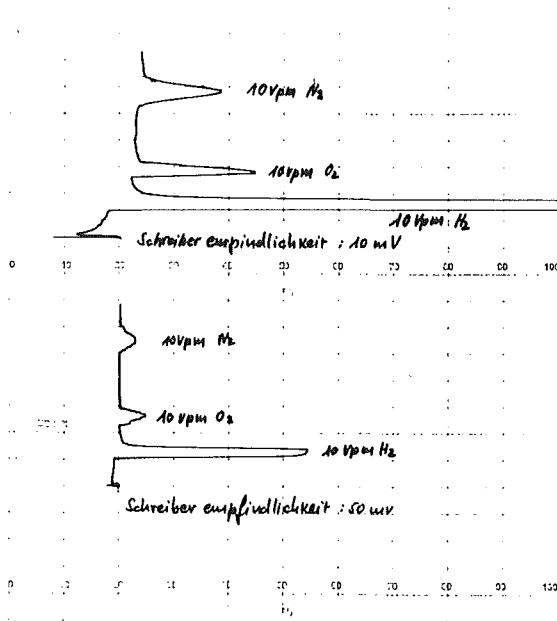
Abb. 9 zeigt ein Diagramm mit den Werten für  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ . Für sämtliche durchgeführten Experimente erhält man im Mittel für  $H_2 = < 20$  vpm,  $O_2 = < 10$  vpm,  $N_2 = < 20$  vpm. Die relativ hohen Werte für  $H_2$  und  $O_2$  sind durch das Cracken des in der Apparatur enthaltenen Wasserdampfes beim Passieren der Heizzone zu erklären.

Durch Einschalten des HF-Generators wird die Temperatur in der Apparatur stufenweise erhöht. Die Temperaturmessung erfolgt pyrometrisch. Eigens zu diesem Zweck sind an den Stirnseiten des W-Tisches kleine Bohrungen angebracht (2,5x5 mm), die als schwarze Körper dienen. Das Anpeilen des Metalltropfens durch das Pyrometer ist zur Temperaturbestimmung, wegen der hohen Abstrahlung der Tropfenoberfläche, nicht geeignet.

Kontrollexperimente mit Hilfe von Thermoelementen aus Pt-Pt/Rh L18, die an dem W-Tisch, der keramischen Unterlage und dem Metallstück angebracht waren, haben keine nennenswerte Abweichung des Temperaturwertes in den drei Systemen gezeigt. Temperaturmessungen am W-Tisch mit Thermoelement (3 W/Rh vs. 25 W/RH) und Pyrometer zeigten bis  $T = 2100$  °C übereinstimmende Werte.

Die Temperaturwerte sind mit einer durch das Pyrometer bedingten Genauigkeit von  $\pm 20$  °C angegeben. Der Anteil der vom Pyrexfenster absorbierten Strahlung wurde berücksichtigt.

Abb. 9: Gaschromatographische Bestimmung von  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$



Die Aufnahmen von dem System: Flüssig-Metall/Feste-Keramische Unterlage sind mit Hilfe eines EPI-Technoskops (Fa. Zeiss) erzielt worden. Der Arbeitsabstand beträgt 500 mm.

### 3.1.3. Versuchsergebnisse

Bei der Auswertung der experimentell erzielten Ergebnisse werden die untersuchten Systeme je nach Benetzungsgrad gesondert betrachtet, d.h. als Auswahlkriterium gilt  $\theta < 90^\circ$  bzw.  $\theta > 90^\circ$ .

3.1.3.1 Benetzungswinkel von  $UO_2$ /Cr- und  $UO_2$ /V-Systemen  $\theta < 90^\circ$

An den Systemen  $UO_2$ /Cr und  $UO_2$ /V sind Benetzungsexperimente im Temperaturbereich  $1900^\circ C < T < 2150^\circ C$  vorgenommen worden. Die experimentellen Daten sind in Tabelle 4 enthalten, wobei die angegebenen Benetzungswinkel  $\theta$  die Mittelwerte der jeweils unter gleichen Bedingungen durchgeführten Experimente sind. Die Extrapolation auf 20 Minuten Benetzungsdauer erfolgt für  $T = 2150^\circ C$  unter der Voraussetzung, daß die Abnahme des Benetzungswinkels proportional zur Temperatur verläuft. Mo wird aufgrund seines hohen Schmelzpunktes nicht untersucht.

Tabelle 4

Cr und V auf  $UO_2$

Feste Unterlage	Metall	Atmosphäre	T ( $^\circ C$ )	t (min)	$\theta$		
$UO_2$	Cr	$H_2 < 20$ vpm	1900	2'	$80^\circ 6' + 3^\circ 42'$	gemessen	
		$O_2 < 10$ vpm	1900	20'	$62^\circ 48' + 1^\circ 48'$	"	
		$N_2 < 10$ vpm					
	Cr	"		1970	8'	$62^\circ 41' + 1^\circ$	"
				1970	20'	$58^\circ 18'$	"
	Cr	"		2150	8'	$60^\circ 30'$	gemessen
2150				20'	$56^\circ 18'$	extrapoliert	
$UO_2$	V	"	1900	1'	$76^\circ$	gemessen	
				2'	$61^\circ 48' + 1^\circ 30'$	"	
				20'	$57^\circ 25' + 1^\circ 50'$	"	
	"	"	2020	4'	$55^\circ 12' + 3^\circ$	"	
				20'	$52^\circ 12'$	"	
	"	"	2150	4'	$51^\circ 30'$	"	
20'				$49^\circ 12'$	extrapoliert		

Bei der Auswertung der erzielten Aufnahmen betrachtet man den Metalltropfen (Abb. 10a und 10b) als Kugelsegment. Die Annäherung ist zulässig für kleine Tropfen, da der Einfluß der Erdschwere vernachlässigbar ist (Abb. 10a und b).

Es gilt

$$\frac{z}{x} = \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \quad (26) \quad \begin{array}{l} z = \text{Höhe} \\ x = \text{halbe Auflagebreite} \end{array}$$

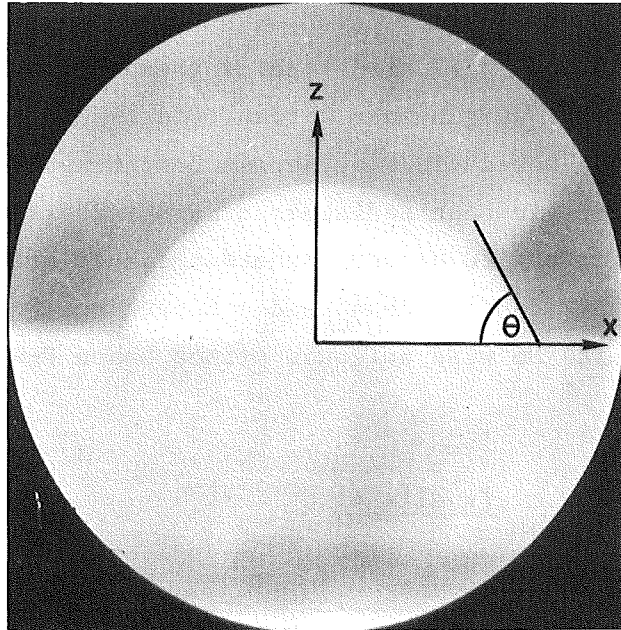


Abb. 10a: Cr auf  $UO_2$   
 $T = 1910^{\circ}C$      $t = 2 \text{ min}$      $v = 7,5x$

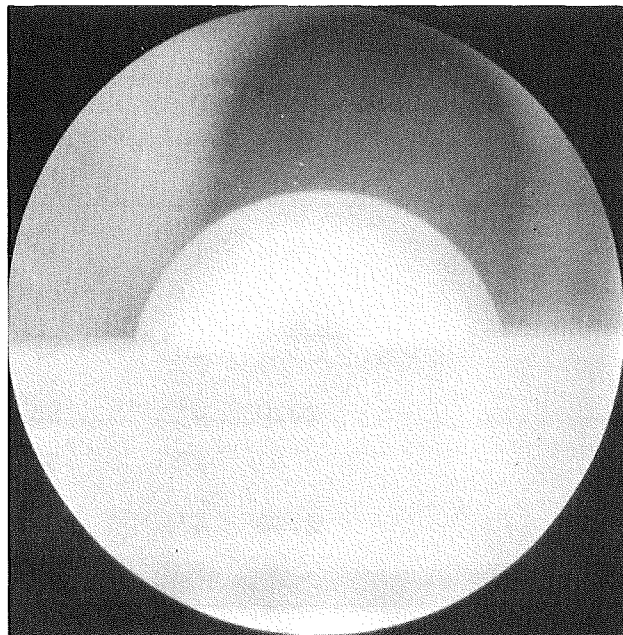


Abb. 10b: V auf  $UO_2$   
 $T = 1920^{\circ}C$      $t = 2 \text{ min}$      $v = 7,5x$

Diese Tropfenform erlaubt es jedoch nicht, gleichzeitig die jeweilige Oberflächenenergie  $\gamma_{1V}$  zu berechnen (s. 3.1.3.2). In Abb. 11 ist die zeitliche Abhängigkeit des Benetzungswinkels für verschiedene konstant gehaltene Temperaturen wiedergegeben. Eine Temperaturerhöhung bewirkt eine Abnahme des Benetzungswinkels und somit eine bessere Benetzung des Gesamtsystems.

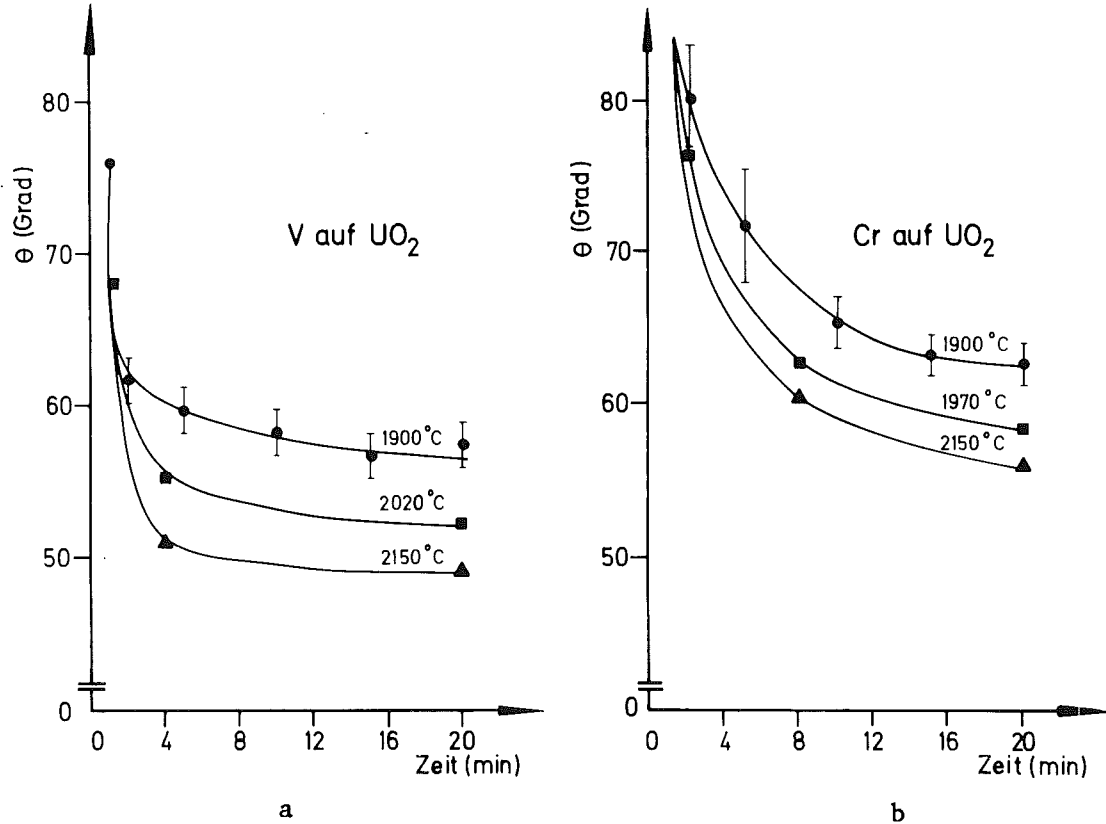


Abb. 11: Benetzungswinkel-Zeit-Abhängigkeit von  $UO_2/V$ - und  $UO_2/Cr$ -Systemen

Die zeitliche Abhängigkeit des Benetzungswinkels wird im Wesentlichen durch zwei entgegengerichtete Effekte bestimmt

- eine Abnahme von  $\theta$  wird verursacht, durch die Anreicherung der Grenzfläche mit grenzflächenaktiven, metallischen bzw. nichtmetallischen Stoffen, die in der Metallschmelze vorhanden sind [64].
- eine Zunahme erfolgt durch die Abnahme der Oberflächenenergie der festen Phase ( $UO_2$ ) verursacht durch adsorbierte Metaldämpfe.

Es überwiegt eindeutig Mechanismus a) (Abb. 11).

Der Benetzungswinkel nimmt linear mit der Temperatur ab Abb. 12 und 13. In diesen Abbildungen sind neben den eigenen Ergebnissen diejenigen von Manning [1] aufgetragen. Es handelt sich dabei um die gleichen Metalle in Verbindung mit verschiedenen dem  $UO_2$  vergleichbaren Oxiden.

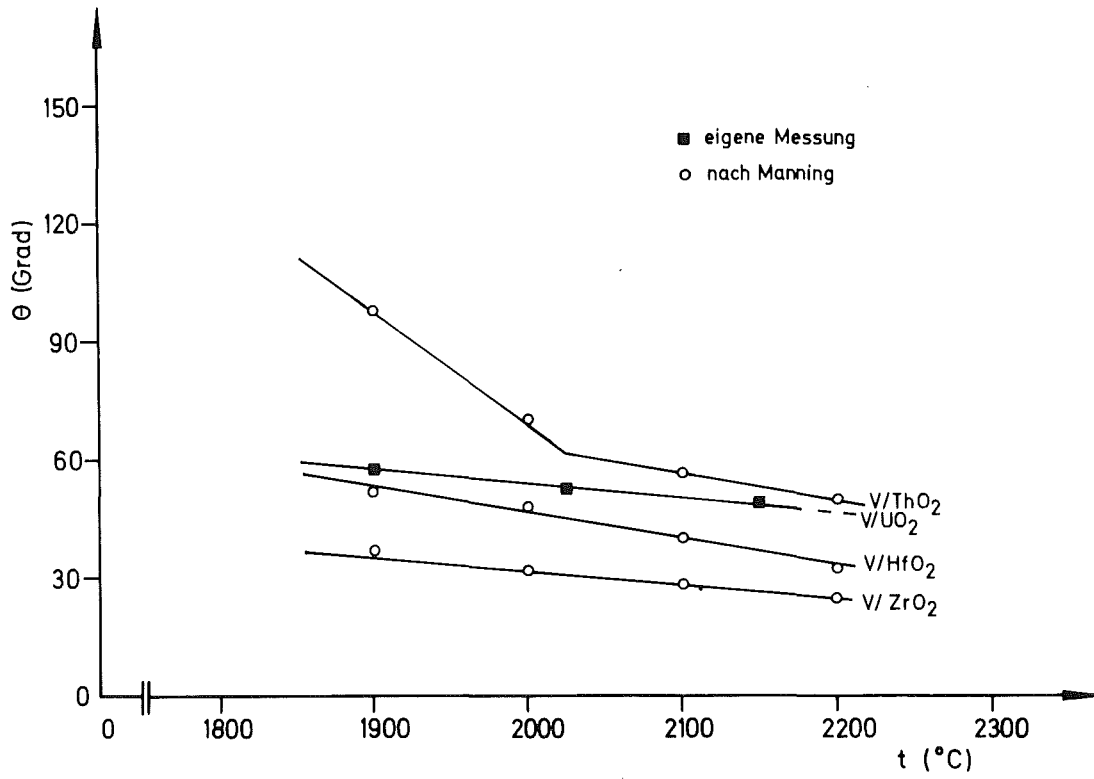


Abb. 12: Benetzungswinkel-Temperatur-Abhängigkeit von Vanadin auf verschiedenen Oxiden

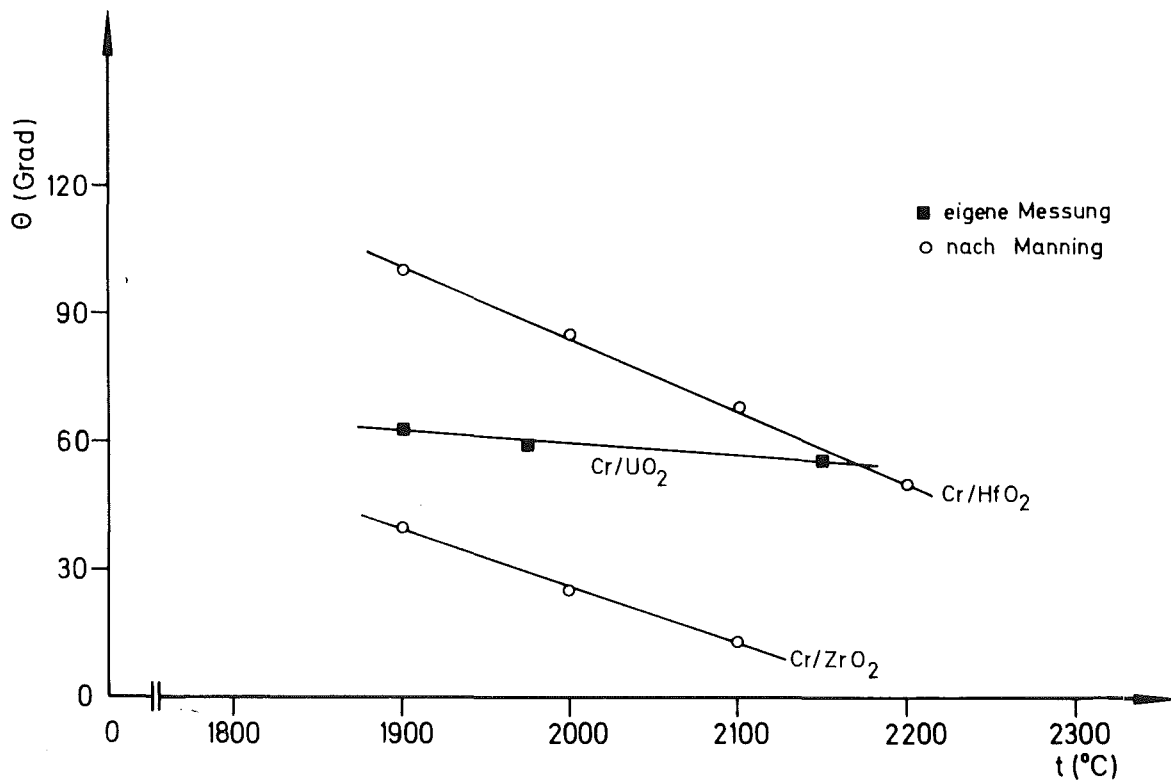


Abb. 13: Benetzungswinkel-Temperatur-Abhängigkeit von Chrom auf verschiedenen Oxiden

3.1.3.2 Computerprogramm zur Berechnung der Oberflächenenergie( $\gamma_{1v}$ ) und des Benetzungswinkels für  $\theta > 90^\circ$

Im Folgenden wird kurz versucht, den mathematischen Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Benetzungswinkel in Abhängigkeit von der Form des Tropfens aufzuzeigen. Die Differenzialgleichung einer gekrümmten Oberfläche unter dem Einfluß der Schwerkraft lautet (Kapillarität)

$$\gamma_{1v} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \rho g z + p \quad (27) \quad (11)$$

$\gamma_{1v}$  = Oberflächenenergie,  $R_1, R_2$  = Hauptkrümmungsradien  
 $\rho$  = Dichte,  $p$  = Krümmungsdruck,  
 $g$  = Erdschwere,  $z$  = Höhe

wobei

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2} \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + \sqrt{1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2} \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} - 2 \frac{\partial z}{\partial x} \frac{\partial z}{\partial y} \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2}^{3/2}} \quad (28)$$

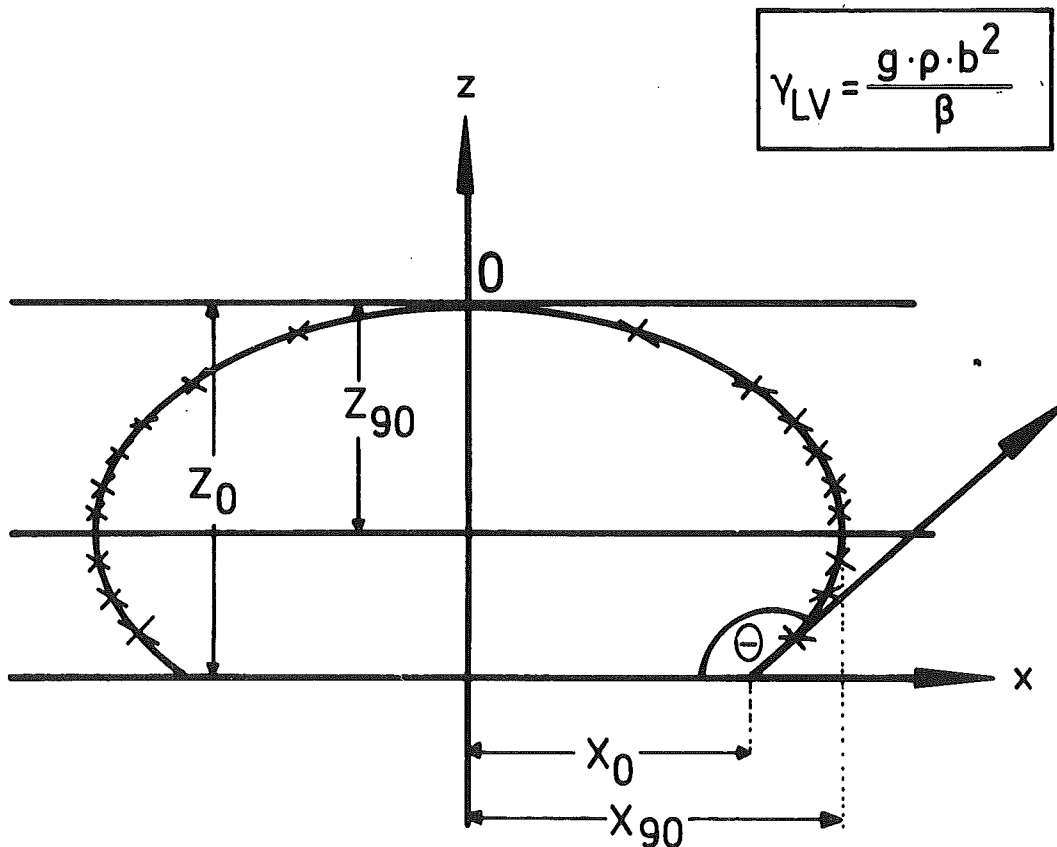


Abb. 14: Berechnung der Oberflächenenergie und des Benetzungswinkels aus der Tropfengestalt und der Tropfengröße



Die gewählte Experimentiermethode des liegenden Tropfens erlaubt das Aufstellen folgender Randbedingung: eine flüssige Phase (geschmolzener Tropfen) auf einer festen Unterlage nimmt die Form eines Rotationskörpers an - Isotropie vorausgesetzt -, dessen Rotationsachse mit der z-Achse des Koordinatensystems zusammenfällt [3].

Durch Verlegung des Koordinatenursprungs Abb. 14, an den Aufpunkt des Tropfens gilt für  $z = 0$

$$R_1 = R_2 = b \quad \text{und} \quad p = \frac{2 \gamma_{lv}}{b} \quad (29)$$

Unter Berücksichtigung der oben erwähnten Randbedingung kann man die Kapillaritätsgleichung im Zweidimensionalen ausdrücken, wobei die partiellen Differentiale in gewöhnliche übergehen [65].

Man erhält

$$b = \frac{d^2 z}{dx^2} + \frac{b}{x} \left[ 1 + \left( \frac{dz}{dx} \right)^2 \right] \frac{dz}{dx} = \left( 2 + \frac{\beta z}{b} \right) \left[ 1 + \left( \frac{dz}{dx} \right)^2 \right]^{3/2} \quad (30)$$

$$\beta = \frac{g \cdot \rho \cdot b^2}{\gamma_{lv}} \quad (31)$$

Gleichung (30) beschreibt die Form des Tropfens,  $\beta$  gibt seine Gestalt und  $b$  seine Größe bei vorgegebenen  $\beta$  an. Sie ist eine nichtlineare Differentialgleichung zweiter Ordnung und ihre Lösung kann nicht explizit angegeben werden.

Bashforth und Adams [66] erstellten durch numerische Integration der umgeformten Gleichung (30) ein umfangreiches Tabellenwerk. Die Tabellen sind so abgefaßt, daß die Kenntnis des äquatorialen Durchmessers  $2X_{90}^0$  und sein Abstand vom Aufpunkt  $Z_{90}$  (Abb. 14) genügen, um  $\beta$  und  $b$  zu bestimmen. Durch Hinzunahme der Größen  $2X_0$  = Auflagebreite des Tropfens und  $Z_0$  = Abstand vom Aufpunkt, kann man den Benetzungswinkel, das Volumen, die Dichte (bei bekannter Masse des Tropfens) und die Oberflächenenergie berechnen.

Smolders und Dyuis [67] entwickelten eine graphische Methode für die Bestimmung von  $\beta$ . Staicopolus [68] näherte die Lösungen der Gleichung (30) mit algebraischen Funktionen an. Die letzteren beiden Methoden sind genauer als die von Bashforth und Adams [66], aber dafür langwieriger.

Ellefson und Taylor [69] bzw. Zagar und Bernhardt [3] berechneten mit Hilfe der Tabellen von Bashforth und Adams [66] die Oberflächenenergien und Benetzungswinkel an geschmolzenen Salzen bzw. Metall-Oxidkeramik-Systemen. Die Genauigkeit der berechneten Werte ist von der genauen Bestimmung, der aus dem Experiment gewonnenen Abständen  $2X_{90}$ ,  $Z_{90}$  abhängig. Diese Abstände sind aber nicht exakt definierbar.

Buttler und Bloom [70] umgingen die Schwierigkeit der exakten Bestimmung von  $2X_{90}$  und  $Z_{90}$ , indem sie die Gestalt  $\beta$  des Tropfens aus einer großen Anzahl von Punkten aus der Peripherie des Tropfens berechnen ließen. Jedem Z-Wert sind zwei X-Werte am Rand des Tropfens zugeordnet. Das aufgestellte iterative Computerprogramm berechnet die zu den gemessenen X- bzw. Z-Werten zugehörige theoretische Kurve. Die Parameter  $\beta$  und  $b$  sind so angepaßt, daß sie die beste Verbindung zu den experimentellen Daten schaffen.  $\gamma_{lv}$  erhält man bei bekannter Dichte aus Gleichung (31).

Das Computerprogramm von Buttler und Bloom [70] wurde von uns dahingehend erweitert, daß wir durch Berücksichtigung der Auflagenbreite des Tropfens  $2X_0$  und des Abstandes  $Z_0$  (Abb. 14) mit Hilfe der Tabellen von Bashforth und Adams [66] den Benetzungswinkel, das Volumen und durch Eingabe seiner Anfangsmasse die Dichte des Tropfens berechnen können.

Das so erstellte Fortran-IV-Programm (s. Anhang) erweist folgende Vorteile:

- a) Neben dem Benetzungswinkel kann die Oberflächenenergie berechnet werden, obwohl die Dichte des geschmolzenen Tropfens ursprünglich unbekannt war.
- b) Wenn die Dichte bekannt ist, gibt der Vergleich mit der berechneten Dichte einen wertvollen Hinweis über die Lage des ruhenden Tropfens. Unebenheiten, Verschmutzungen oder eine Nicht-Planparallelität der festen Unterlage beeinflussen seine Rotationssymmetrie und somit die Berechnung der Dichte.

(Bei der Auswertung der Photoaufnahmen von  $UO_2/Ni$ -Systemen wurden Experimente mit einer großen Dichteabweichung von den theoretischen Werten nicht berücksichtigt).

In den bisher besprochenen Berechnungsmethoden ist es deutlich geworden, daß die gleichzeitige Bestimmung der Oberflächenenergie und des Benetzungswinkels nur dann möglich ist, wenn der äquatoriale Durchmesser des geschmolzenen Tropfens bekannt ist, d.h.  $\theta > 90^\circ$ .

Ivashchenko et al. [71] haben für breite Tropfen, die nicht als Kugel-segmente betrachtet werden können mit  $\theta < 90^\circ$ , ein anderes Verfahren zur Berechnung der Oberflächenenergie entwickelt. Durch Aufbringen von Tangenten an der Tropfenoberfläche, die mit der Horizontalen Winkel von  $\pi/4$  bzw.  $\pi/6$  bilden, kann man anhand eines Tabellenwerkes die Oberflächenenergie bestimmen. Diese Methode ist aber ungenau, da das Aufbringen der Tangenten anhand von Aufnahmen schwierig ist.

### 3.1.3.3 UO<sub>2</sub>/Ni-System $\theta > 90^\circ$

Mit Hilfe des Computerprogrammes wurde aus der Form des Tropfens die Oberflächenenergie und der Benetzungswinkel von Nickel in Kontakt mit UO<sub>2</sub> im Temperaturintervall  $1500^\circ\text{C} < T < 1900^\circ\text{C}$  bestimmt. Das Gewicht des verwendeten Ni betrug jeweils ungefähr 1  $\mu$ .

Die Messung der X- bzw. Z-Werte aus den Photoaufnahmen (Abb. 15) erfolgte mit Hilfe eines Koinzidenzmaßstabes (Genauigkeit 0,01 mm). Die geforderte Genauigkeit ist groß, ein Fehler von 0,1% bei den Abmessungen von Z entspricht ungefähr einem Fehler von 3% für  $\gamma_{1v}$  [70]. Die vergleichbaren Dichtewerte in Tabelle 5 sind der Arbeit von Didier-Lucas [72] entnommen und bis auf  $T = 1900^\circ\text{C}$  extrapoliert worden.

Tabelle 5

Ni auf UO <sub>2</sub>								
Feste Unterlage	Metall	Atmosphäre	T [°C]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	t [min]	$\theta$ [°]	$\gamma_{1v}$ [erg/cm <sup>2</sup> ]	$W_a = \gamma_{1v} (1 + \cos \theta)$ [erg/cm <sup>2</sup> ]
UO <sub>2</sub>	Ni	Argon b=770 Torr H <sub>2</sub> <20vpm O <sub>2</sub> <10vpm N <sub>2</sub> <10vpm	1500	7,67	20	111°45'±1°	1849±134	1164±84
			1750	7,37	20	111°45'±1°	1744±188	1097±119
			1900	7,2	20	102°40'±1°	1584±97	1235±76

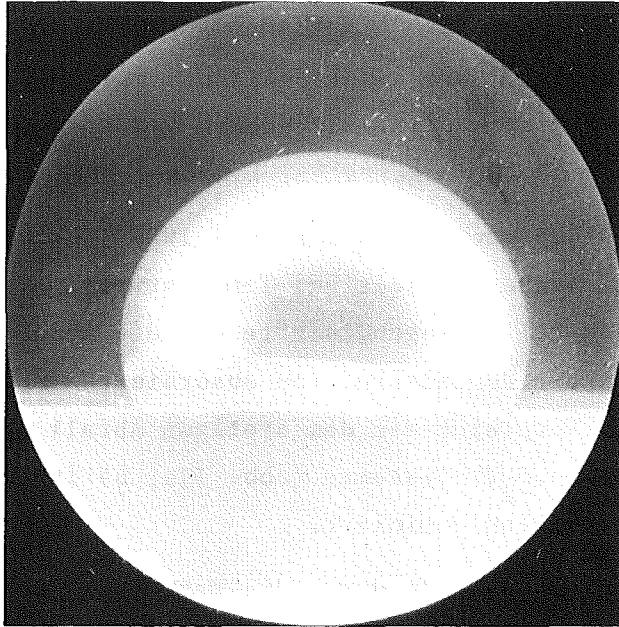
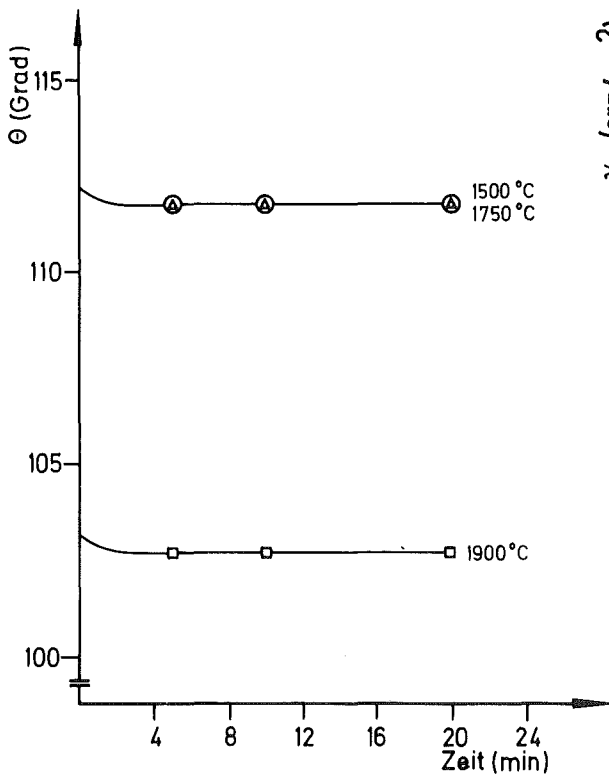
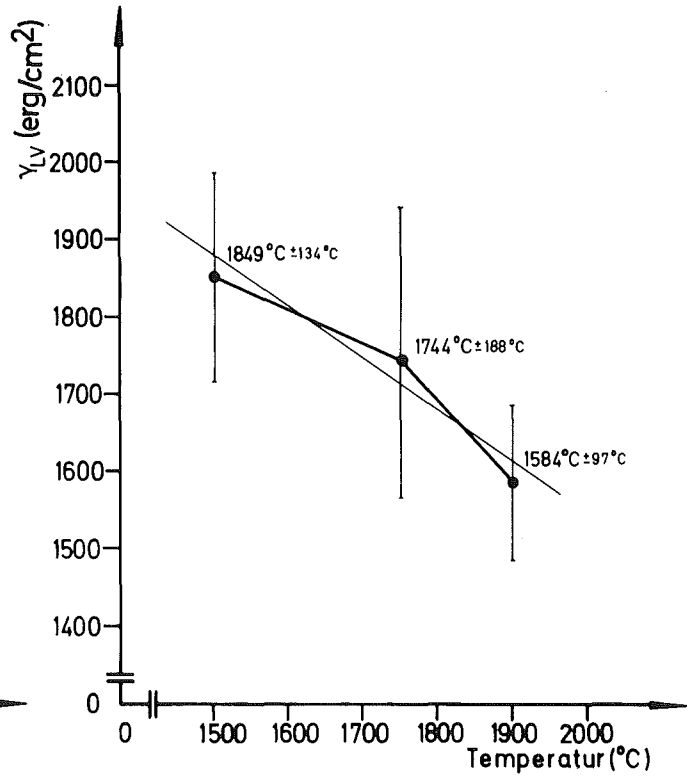


Abb. 15: Ni-Tropfen auf UO<sub>2</sub>-Unterlage  
(nach 5 min bei T = 1750 ± 10 °C Vergr. 7,5x)



a)



b)

Abb. 16: a) Benetzungswinkel-Zeit-Abhängigkeit des Ni auf UO<sub>2</sub>  
b) Oberflächenenergie-Temperatur-Abhängigkeit von Ni  
in Argon-Gas-Atmosphäre

In Abb. 16a, b ist die Benetzungswinkel-Zeit- und die Oberflächenenergie-Temperatur-Abhängigkeit dargestellt. Für hochreines Nickel bleibt der Benetzungswinkel, über die Zeit aufgetragen, konstant (Abb. 16a).

Die Temperaturabhängigkeit macht sich erst bei 1900 °C bemerkbar. Der einsetzende Abfall des Benetzungswinkels bei Temperaturen, die weit über der Schmelztemperatur des Metalls liegen, dürfte auf die Abnahme der Oberflächenenergie des  $\text{UO}_2$  (unter dem Einfluß von absorbierten Metalldämpfen) zurückzuführen sein. Ein Vergleich mit dem stetigen Abfall des Benetzungswinkels in den  $\text{UO}_2/\text{Cr}$ - bzw.  $\text{UO}_2/\text{V}$ -Systemen (Abb. 11a, b) ist nicht relevant, da dort der Sauerstoffeinfluß dominiert.

Durch Anlegen der Ausgleichsgerade durch die Meßpunkte (Abb. 16b) erhält man für die Oberflächenenergie des Ni an seinem Schmelzpunkt ( $T_m = 1453$  °C) den Wert  $\gamma_{1v} \approx 1900$  erg/cm<sup>2</sup>, der Temperaturanstieg beträgt  $\frac{d\gamma_{1v}}{dT} = -0,66$  erg/cm<sup>2</sup>grad.

Nach dem Benetzungsexperiment bei  $T = 1900$  °C und  $t = 20$  min wurde die Kontaktfläche des  $\text{UO}_2$  mit den geschmolzenen Metallen V, Cr und Ni mittels Mikrosonde untersucht. Die Röntgenraster-Bilder zeigten eine scharfe Trennung der beiden Phasen (Keramik/Metall) ohne neue Phasenbildung. Es findet auch, wie die Konzentrationsprofile zeigten, keine gegenseitige Diffusion statt.

### 3.2. Thermisches Ätzen (Furchen Winkel $\psi$ , $\psi^*$ )

#### 3.2.1. Versuchsdurchführung

Zur Messung der Furchen (Groove)-Winkel ist es notwendig, polykristalline  $\text{UO}_2$ -Proben mit möglichst großem Korndurchmesser zur Verfügung zu haben. Da die Messung interferometrisch erfolgt, zeigen große Körner ein ungestörten Verlauf von Interferenzstreifen (Abb. 17). Dicht aufeinander folgende Korngrenzen stören den parallelen Verlauf der Interferenzstreifen über die Probenoberfläche. Versuche, den erwünschten Korndurchmesser durch Glühen der  $\text{UO}_2$ -Scheiben über mehrere hundert Stunden in Ar-Atmosphäre und bei Temperaturen bis 2000 °C zu erhalten, haben sich als wenig sinnvoll erwiesen. Proben mit dem gewünschten Korndurchmesser wurden durch Schmelzen (Kap. 2.2) hergestellt.

Das anfänglich nach dem Schmelzen eingestellte Stöchiometrieverhältnis  $O/M = 1,997$  wurde durch 6 Stunden-Glügen in Ar-Atmosphäre bei  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter den Bedingungen des benutzten Ofens in  $O/M = 2,006$  übergeführt. Anschließend erfolgte die metallographische Behandlung der geglühten Proben, indem sie einzeln in 'Epofix' unter Vakuum eingebettet, dann geschliffen und mit Hilfe von Tonerde 2 + Chromoxidzusätzen poliert wurden.

Der eigentliche Ätzzvorgang fand in einem Degussa-Ofen (Typ VSL 6,5/18) statt, Aufheizgeschwindigkeit ca.  $25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Die Proben wurden ausgebettet und in den Ofen gelegt. Es war dabei darauf zu achten, daß die polierte Oberfläche freibleib. Die Ermittlung des Furchenwinkels  $\psi$  erfolgt in reiner Argonatmosphäre für  $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $1750\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Zusätzlich wird die Glühzeit/Furchenwinkelabhängigkeit für konstantgehaltene Temperatur untersucht. Anschließend wird thermogravimetrisch das O/M-Verhältnis der Proben bestimmt.

Bei der Bestimmung des Furchenwinkels  $\psi^*$  (diese Messung erlaubt es, den Metall-Dampf Einfluß quantitativ zu ermitteln) sind dem Argongas Metalldämpfe beigemischt. In dem Ofen befindet sich ein  $\text{ZrO}_2$ -Tiegelchen mit dem zu verdampfenden Metallpulver.

Für die Ätztemperaturen  $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $1750\text{ }^{\circ}\text{C}$  sind jeweils ein Experiment mit Argon/Ni-Dampf und für  $T = 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$  drei Versuche mit Argon und jeweils Ni-, Cr- und V-Dampf durchgeführt worden. Die Proben wurden schnell abgekühlt, um mögliche Änderungen der Furchen-Winkel bedingt durch die während der Abkühlphase ablaufenden Diffusionsprozesse zu verhindern.

### 3.2.2 Versuchsergebnisse

Die Messung der Furchenwinkel erfolgt mit Hilfe eines Leitz-Interferenzmikroskops. Die Interferenzstreifen verlaufen senkrecht zu den an der Oberfläche durchstoßenden Korngrenzen (Abb. 17).

Der tatsächliche Winkel  $\psi$  wird aus dem abgebildeten Streifenwinkel  $\alpha$  durch die von Amelinckx [76] angegebene Beziehung ermittelt.

$$\text{tg}\psi/2 = \frac{2d}{1,11 \cdot \lambda \cdot m} \quad \text{tg}\alpha/2 \quad (32)$$

d = Streifenabstand

$\lambda$  = Wellenlänge des verwendeten monochromatischen Lichts

m = Vergrößerung

Der Faktor  $F = 1,11$  entspricht der Tolmon und Wood'schen  $[\bar{77}]$  Korrektur für starke Objektivlinsen mit großer numerischer Apertur. Der Winkel  $\alpha$  (Abb. 17) wird mittels eines Koinzidenzmaßstabes (Genauigkeit  $\sim 0,01$  mm) aus seiner Breite und seiner Tiefe gemessen (Genauigkeit  $\sim 0,5^\circ$ ).

Anhand der Schlifffbilder (Abb. 17 bzw. 20) läßt sich nicht feststellen, ob die Korngrenzen senkrecht zur Oberfläche durchstoßen. Abweichungen von der Senkrechten führen zu Abweichungen bei der Bestimmung des Furchenwinkels. Eine Möglichkeit diese Fehlerquelle in den Griff zu bekommen ist, ganz flache Proben herzustellen, die es erlauben, den Verlauf der Korngrenzen von beiden Seiten zu verfolgen. Eine andere Möglichkeit besteht darin (wie in dieser Arbeit angewandt), nur solche Winkel  $\alpha$  (Abb. 17) in Betracht zu ziehen, bei denen die an den Furchen-Winkeln unterbrochenen Interferenzstreifen ihren Gang geradlinig ohne parallele Verschiebung fortsetzen. Eine weitere Fehlerquelle liegt in der Anisotropie der Oberflächenenergie mit der Kristallorientierung. Hodgson und Mykura  $[\bar{78}]$  haben für Ni bei  $T = 1000^\circ\text{C}$  gezeigt, daß die erfolgte Korrektur des Furchen-Winkels zwischen zwei Kristallen verschiedener Orientierung im Streubereich des experimentell, ohne Korrektur, ermittelten Wertes liegt.

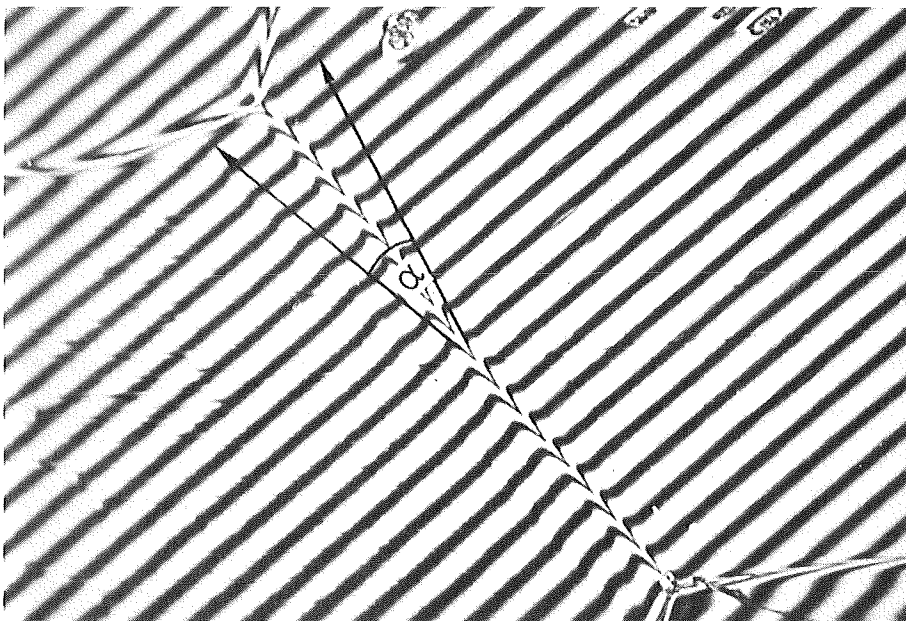


Abb. 17: Furchen-Winkel von  $\text{UO}_2$  in Argon-Atmosphäre ( $T = 1900^\circ\text{C}$ ,  
 $t = 2$  Stunden, Wellenlänge  $\lambda = 546$  nm)  $V = 1064\times$

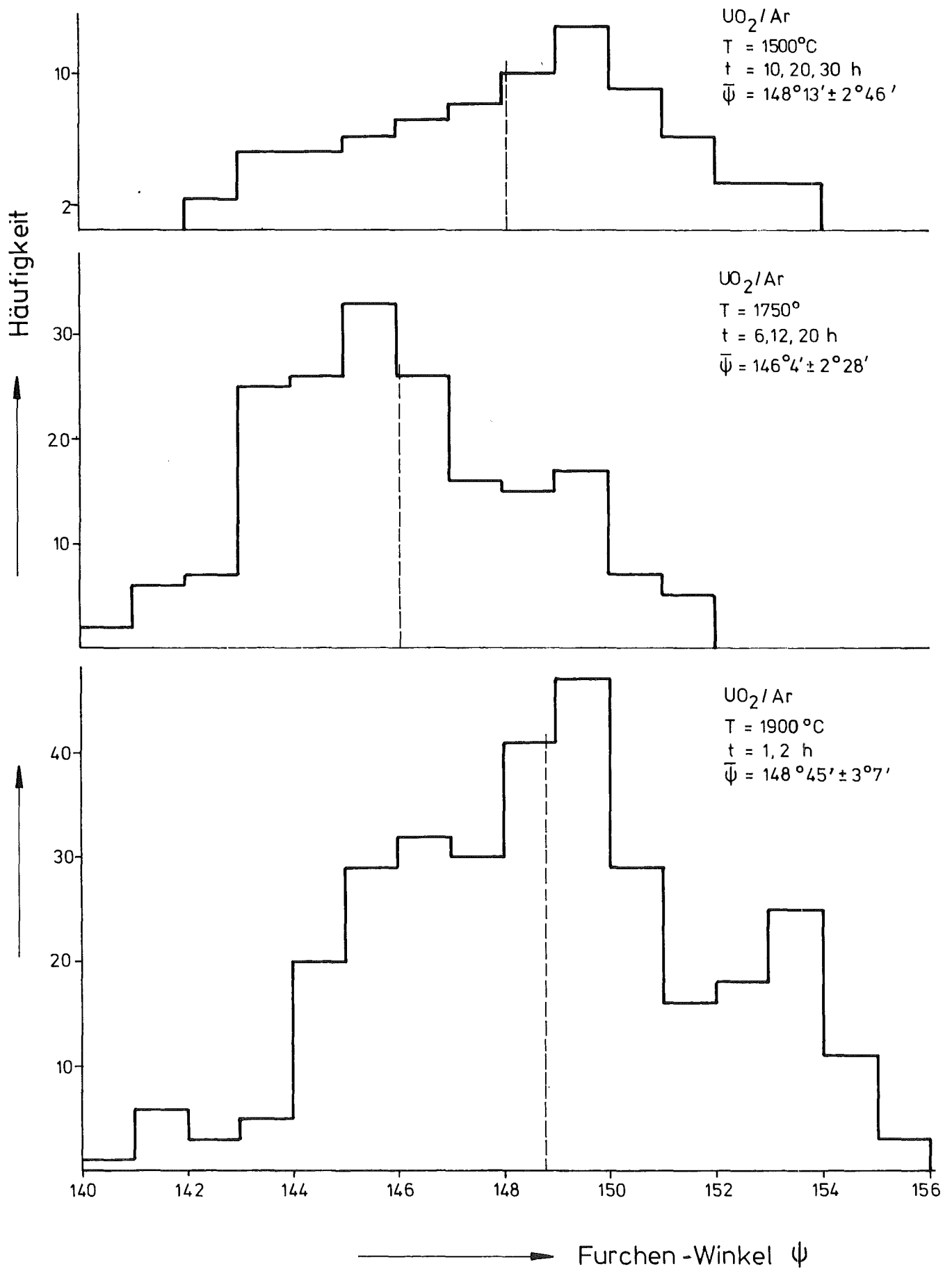


Abb. 18: Histogramm des Furchen-Winkels  $\psi$  für  $UO_2$  in Ar-Atmosphäre



Die in Tabelle 6 enthaltenen Werte entsprechen den Mittelwerten der in dem Histogramm (Abb. 18) aufgezeichneten Verteilungen. Aus Abb. 19 ist zu er-  
sehen, daß der Furchenwinkel weitgehend zeitunabhängig ist.

Tabelle 6

Daten zur Furchen-Winkelbildung von $UO_2$ in Argon-Gas (1 Atm)				
	$t/\bar{St.}$	$\psi$ [°']	$\bar{\psi}$ [°']	Stöchiometrie
1500	10	$147^{\circ}27' + 3^{\circ}36'$		
	20	$148^{\circ}30' + 2^{\circ}50'$	$148^{\circ}13' + 2^{\circ}46'$	$O/U = 2,025 \pm 0,006$
	30	$148^{\circ}26' + 1^{\circ}50'$		
1750	6	$146^{\circ}12' + 2^{\circ}42'$		
	12	$145^{\circ}56' + 2^{\circ}6'$	$146^{\circ}4' + 2^{\circ}28'$	$O/U = 2,006 \pm 0,006$
	20	$146^{\circ}3' + 2^{\circ}37'$		
1900	1	$147^{\circ}49' + 2^{\circ}50'$		
	2	$149^{\circ}48' + 3^{\circ}5'$	$148^{\circ}45' + 3^{\circ}7'$	$O/U = 1,999 \pm 0,006$

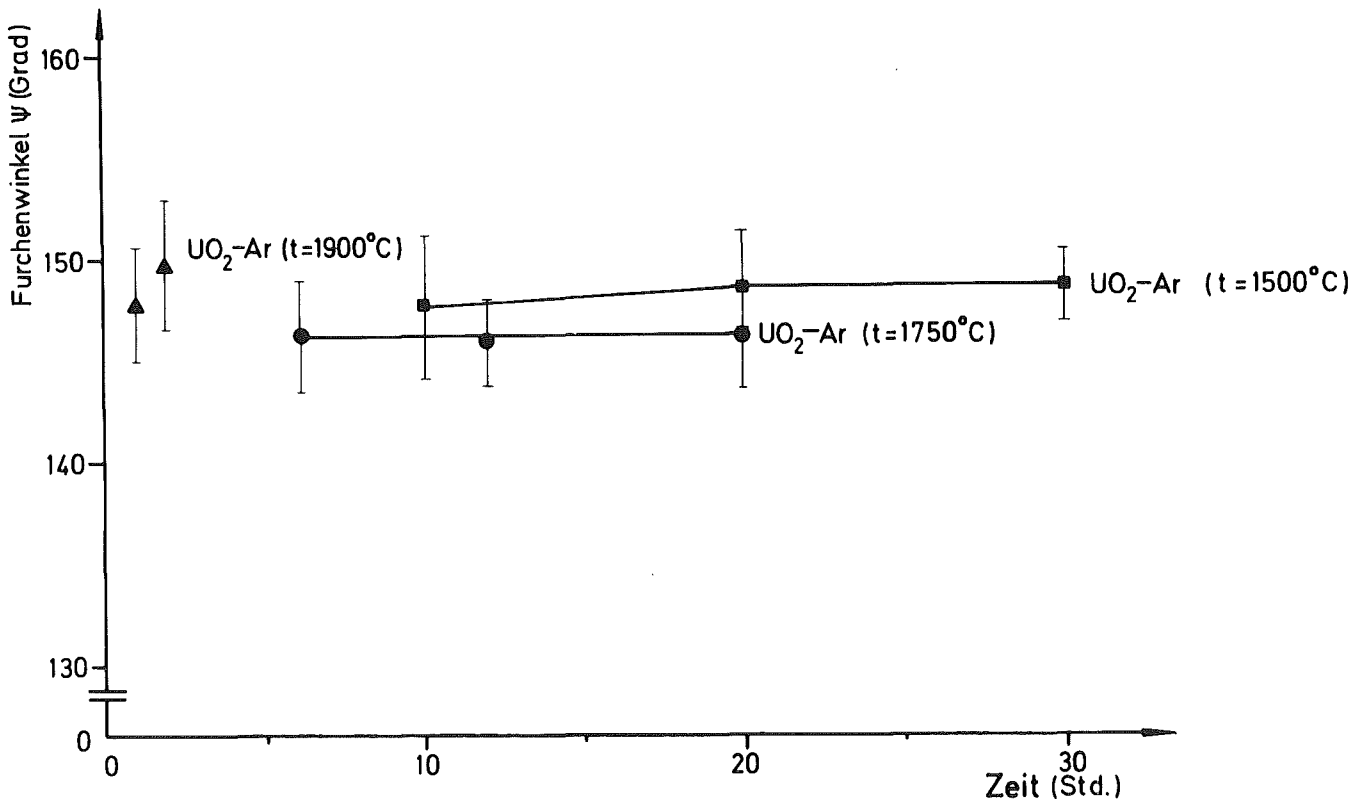


Abb. 19: Abhängigkeit des Furchen-Winkels von der Glühzeit

Bei  $T = 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$  und Glühzeiten länger als 2 Std. bildet sich freies Uran an der  $\text{UO}_2$ -Oberfläche (Abb. 20). Die Interferenzstreifen werden in ihrem Verlauf stark gestört, sodaß eine eindeutige Furchenwinkelbestimmung nicht mehr möglich ist. Hinzu kommt, daß bei längeren Glühzeiten die Furchentiefe zunimmt und dabei die Tiefenschärfe des verwendeten Mikroskops nicht mehr ausreichend ist.

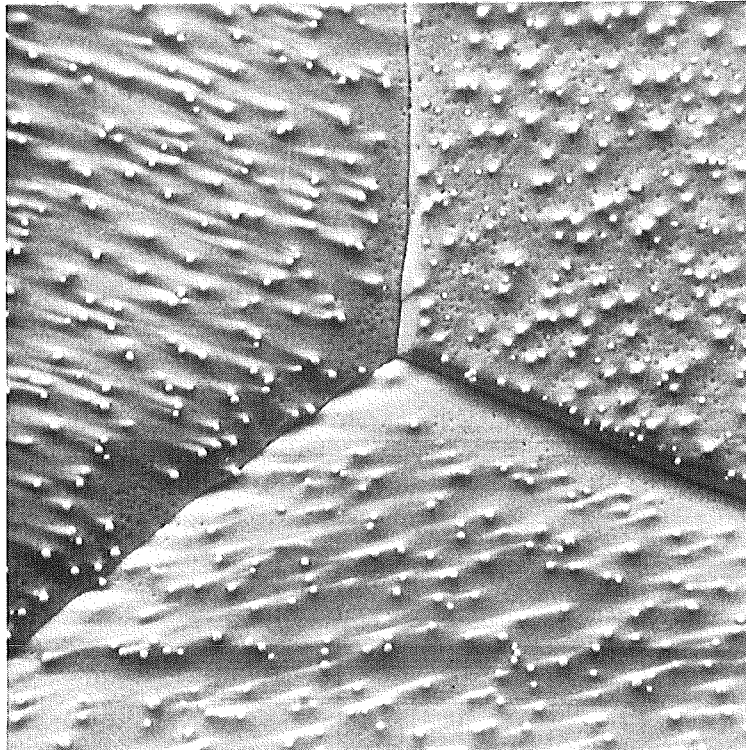


Abb. 20: Rastermikroskopaufnahme von  $\text{UO}_2$  in Argon geglüht  
bei  $T = 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 5\text{ Std.}$ ,  $1075:1, 0^{\circ}$ , weiße Phase U  
Graue Phase  $\text{UO}_2$

Nach der Bestimmung von  $\psi$  wurden die Furchen-Winkel  $\psi^*$  ermittelt. Die Glühzeiten wurden so gewählt, daß man zu  $\psi$  vergleichbare Ergebnisse bekam. Die Mittelwerte der aus den Histogrammen Abb. 21, 22 ermittelten Winkel, sowie die Glühzeiten, sind in Tabelle 7 enthalten. Bei allen Messungen wurde stets darauf geachtet, daß die Korngrenzen stabil waren.

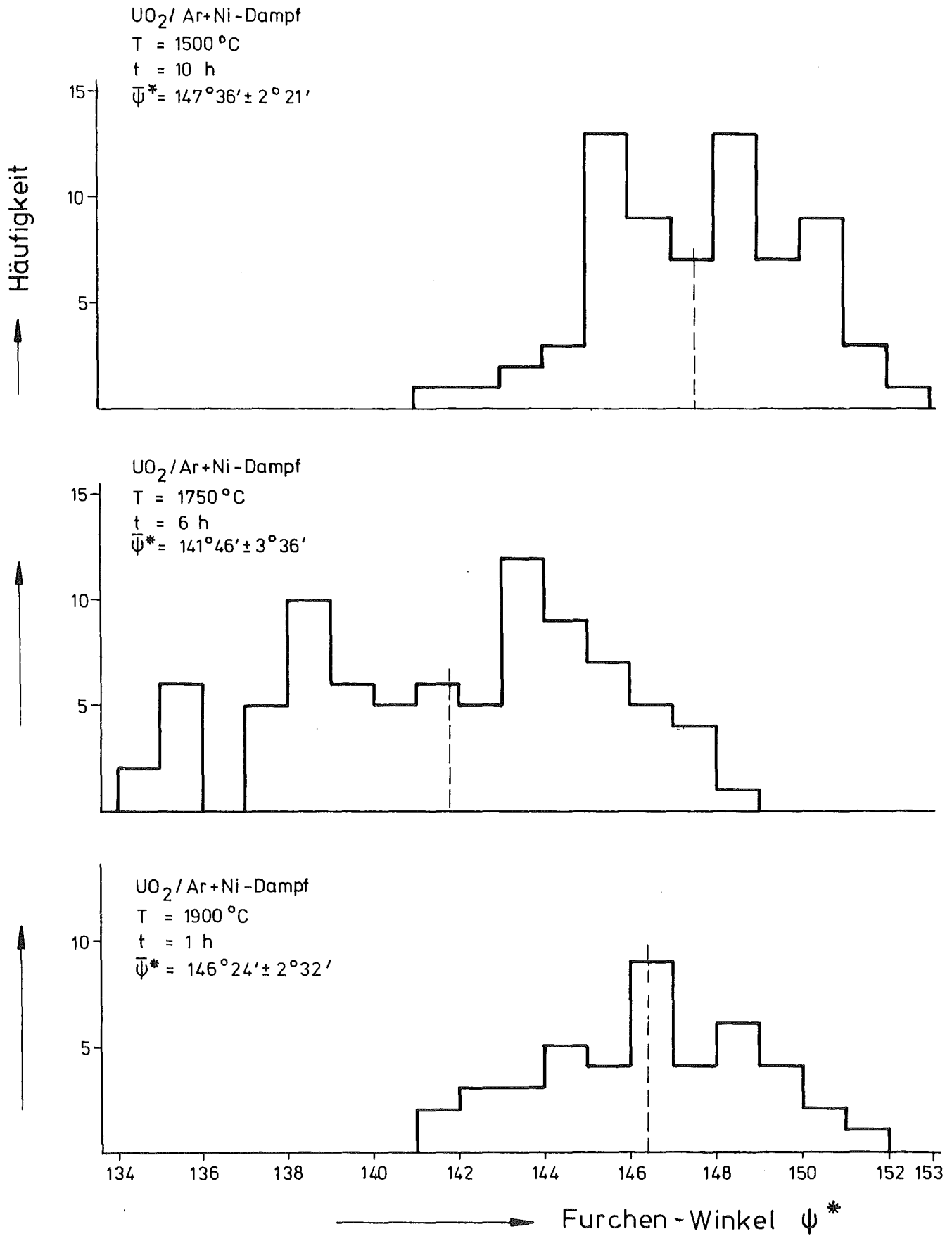


Abb. 21: Histogramm des Furchen Winkels  $\psi^*$  für UO<sub>2</sub>/Ar+Ni-Dampf Systeme

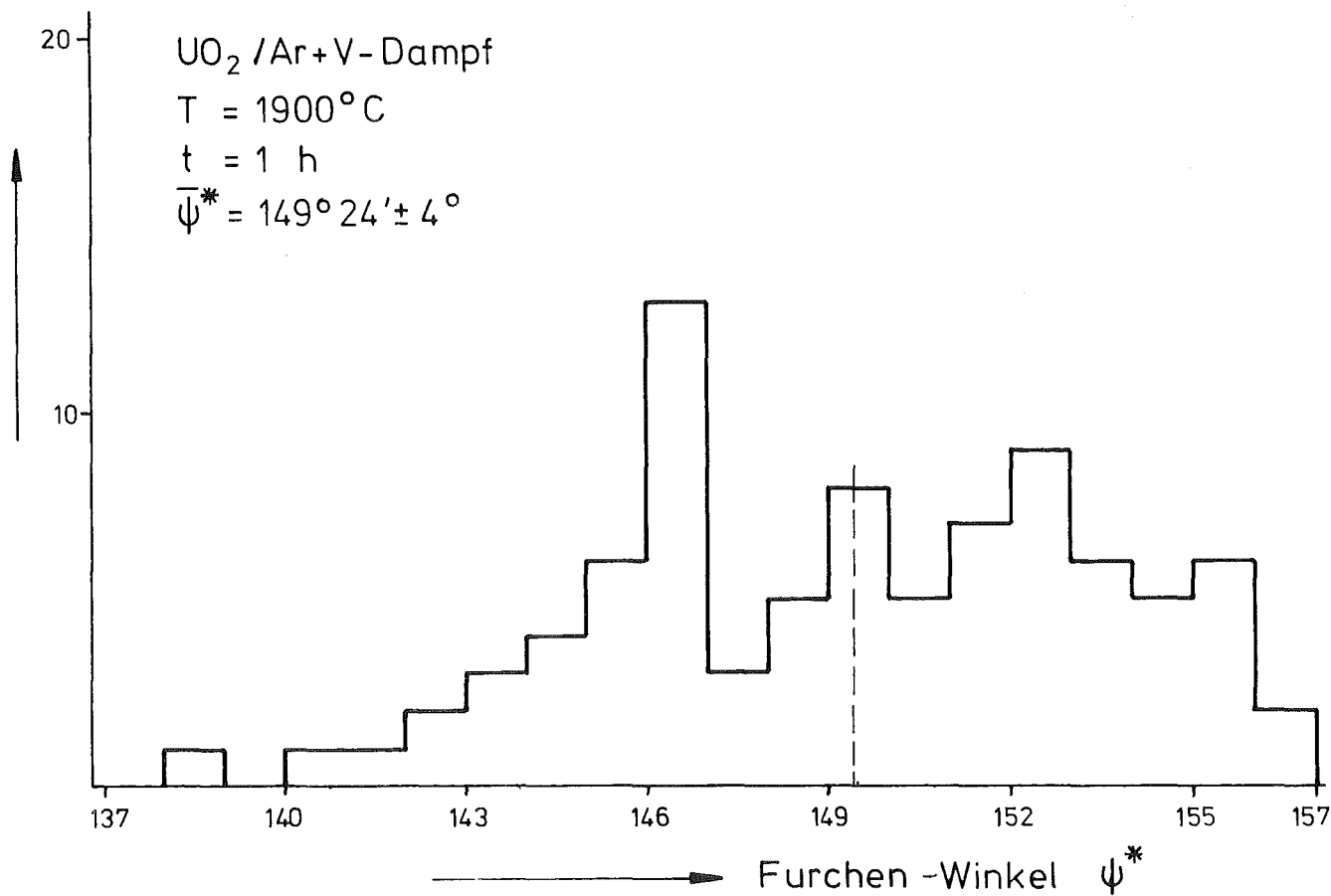
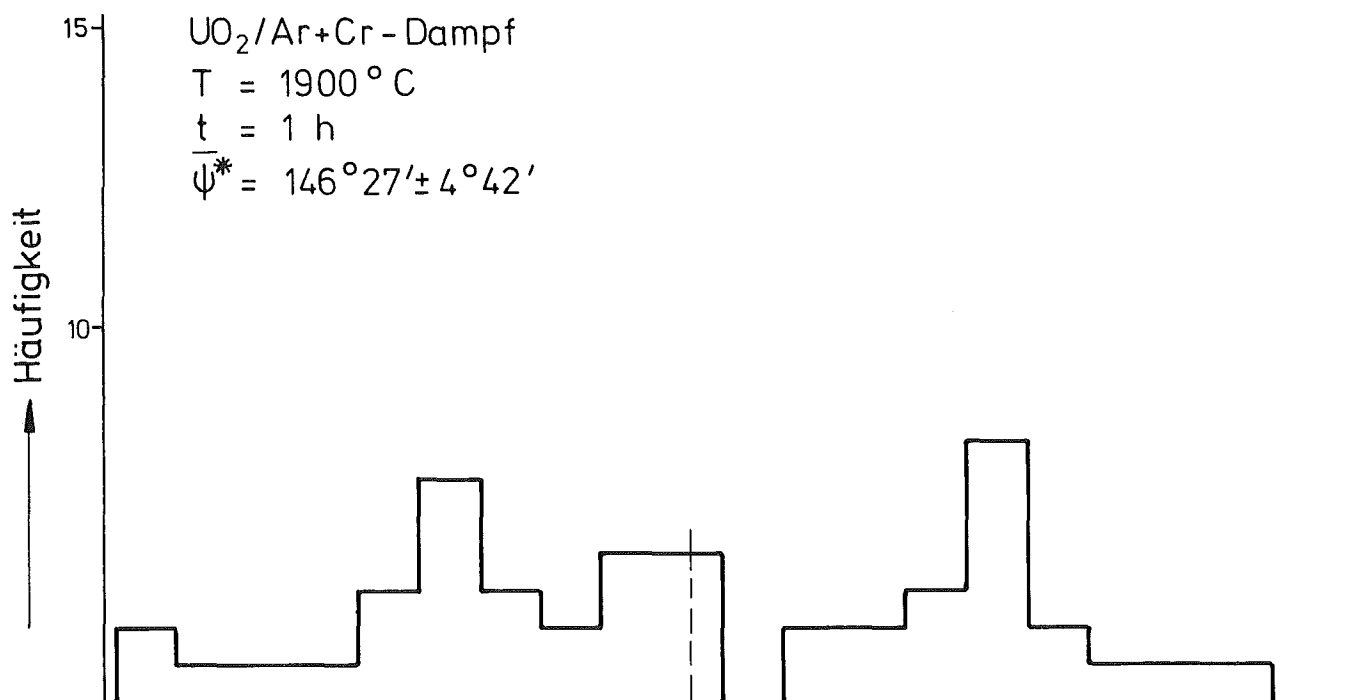


Abb. 22: Histogramm des Furchen Winkels  $\psi^*$  für UO<sub>2</sub>/Ar+V-Dampf Systeme

Tabelle 7

Daten zur Furchenwinkelbildung von $UO_2$ gegenüber Argon-Gas + Metaldampf Atm.					
Material	$UO_2/$ Ar+Ni-Dampf	$UO_2/$ Ar+Ni-Dampf	$UO_2/Ar$ +Ni-Dampf	$UO_2/Ar$ +Cr-Dampf	$UO_2/Ar$ +V-Dampf
T °C	1500	1750	1900		
$\psi^*$	$147^\circ + 2^\circ 21'$	$141^\circ 46' + 3^\circ 36'$	$146^\circ 24' + 2^\circ 32'$	$146^\circ 27' + 4^\circ 42'$	$149^\circ 24' + 4^\circ$
Std.	10	6	1		

In Abb. 23 ist die Temperaturabhängigkeit der Furchenwinkel  $\psi$ ,  $\psi^*$  aufgetragen.

Einer anfangs einsetzenden Abnahme des Furchenwinkels  $\psi$  (reines Argon) im Temperaturbereich  $1500^\circ C - 1750^\circ C$  folgt anschließend eine Zunahme zwischen  $1750^\circ C - 1900^\circ C$ . Als mögliche Ursache scheint - wie im Kapitel 1.6 besprochen wurde - die Änderung des Materietransportmechanismus zu sein. Bis etwa  $1700^\circ C$  überwiegt die Oberflächendiffusion, für  $T > 1700^\circ C$  erfolgt der Massetransport über die Dampfphase [49, 50]. Der Furchenwinkel  $\psi^*$  (Ar+Ni-Dampf) gehorcht den gleichen Gesetzmäßigkeit. Die  $\psi^*$  Werte für Ar+Ni-Dampf und Ar+Cr-Dampf liegen tiefer als die für reines Ar und Ar+V-Dampf. Die Erklärung liegt wahrscheinlich darin begründet, daß  $UO_2$  in der Lage ist, Cr und Ni in höherem Maße als V zu adsorbieren. Dadurch kann sich seine Oberflächenenergie erniedrigen.

Aus Gleichung (25b)

$$\gamma_{ss} = 2 \gamma_{sv}^* \cos \psi^*/2 \quad (25b)$$

ist ersichtlich, daß zur Erhaltung des Gleichgewichts  $\gamma_{sv}^*$  und  $\psi^*$  gleichzeitig abnehmen müssen.

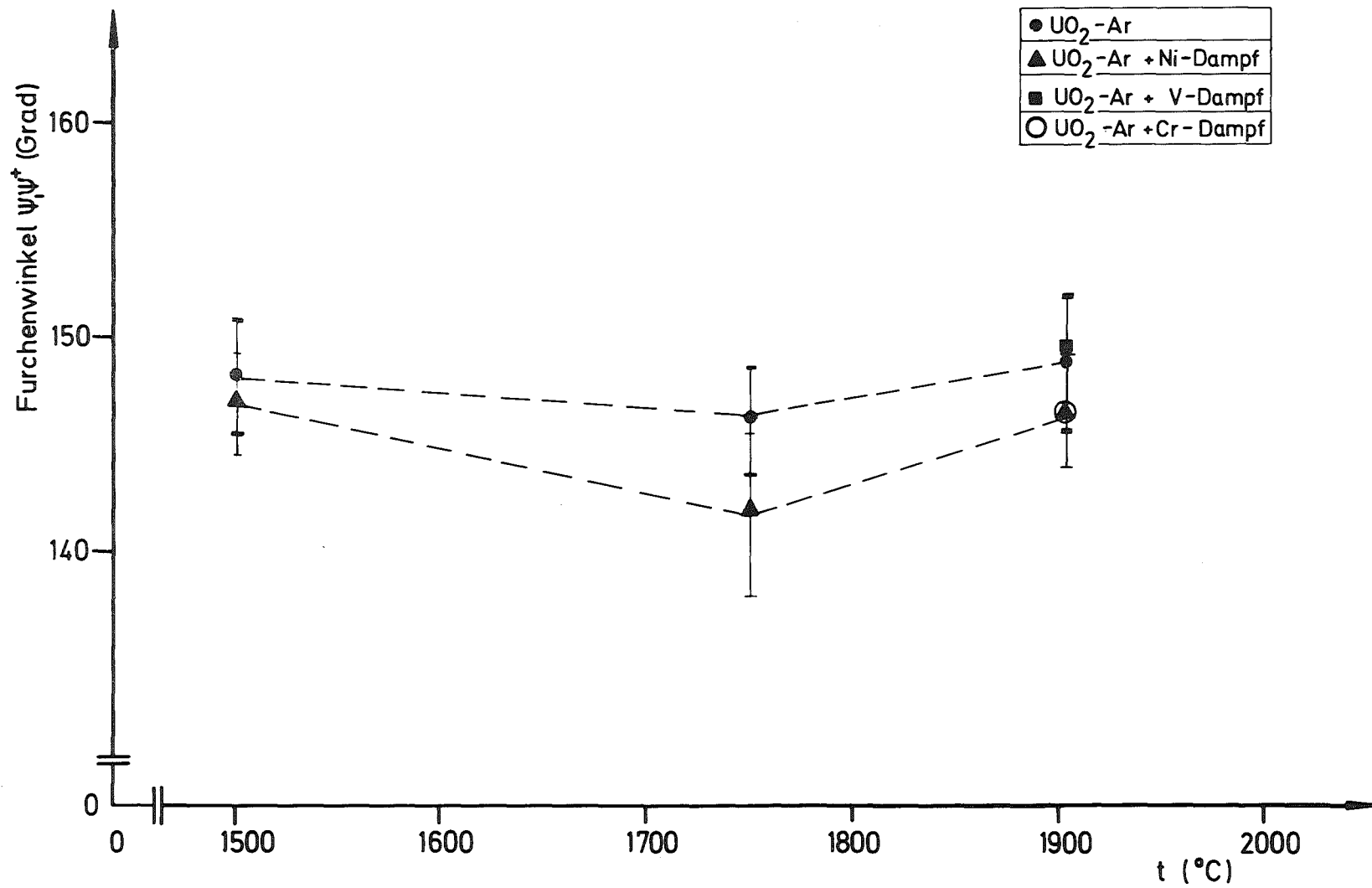


Abb. 23: Temperatur-Abhängigkeit der Furchen-Winkel  $\psi$  und  $\psi^*$  in  $\text{UO}_2/\text{Ar}+\text{Metall-Dampf-Atmosphäre}$

### 3.3 Dihedral-Winkel ( $\phi$ )

#### 3.3.1. Versuchsdurchführung

Die isostatisch heißgepressten  $\text{UO}_2/\text{Cr}$ -,  $\text{UO}_2/\text{V}$ - und  $\text{UO}_2/\text{Mo}$ -Cermets mit idealisiertem Gefüge und das kaltgepresste  $\text{UO}_2/\text{Ni}$  werden in Argon-Reinst-Atmosphäre gegläht. Die gewählten Glühtemperaturen betragen  $1500^\circ\text{C}$ ,  $1750^\circ\text{C}$  und  $1900^\circ\text{C}$ . Bei der jeweiligen Temperatur wird die Glühzeit variiert. Die Proben werden nach der Entnahme aus dem Ofenraum der üblichen metallographischen Behandlung unterworfen. Anschließend werden die sorgfältig präparierten Proben auf ihre keramische Komponente ( $\text{UO}_2$ ) zur Sichtbarmachung der Korngrenzen geätzt. Die jeweils verwendeten Ätzmittel sind in Tabelle 8 enthalten.

Wegen der hohen Löslichkeit des Molybdäns in den für  $\text{UO}_2$  bestimmten Ätzmitteln, ist es nicht gelungen, klare Ätzfiguren an  $\text{UO}_2/\text{Mo}$ -Cermets zu erzielen. In diesem speziellen Fall wurde deshalb die Metallkomponente geätzt. Durch die Bestimmung des Dihedral-Winkels von Molybdän gegenüber  $\text{UO}_2$  und unter Zuhilfenahme von gut gesicherten Literaturdaten über die Korngrenzen- und Oberflächenenergie des Molybdäns, war es möglich - wie es in Kapitel 4.2 besprochen wird - die gesuchten Dihedral-Winkel von  $\text{UO}_2$  gegenüber Molybdän zu berechnen. Deshalb wird in der Bezeichnung  $\text{UO}_2/\text{Mo}$ - bzw.  $\text{Mo}/\text{UO}_2$  unterschieden (Abb. 29).

Die geätzten Schliffoberflächen werden im Reichert-Mikroskop (Typ MeF 2) mit  $140\times$  Öl Objektiv schrittweise abgelichtet. Wie Abb. 24 am Beispiel eines  $\text{UO}_2/\text{Cr}$ -Cermets zeigt wird der Dihedral-Winkel am Durchstoßpunkt der Korngrenze der keramischen Komponente zur gemeinsamen Keramik/Metall-Grenzfläche gebildet.

#### 3.3.2 Versuchsergebnisse

Ausgehend vom Durchstoßpunkt (Abb. 24) werden die Tangenten angebracht. Mit Hilfe eines Winkelmessers kann man dann den Dihedral-Winkel bestimmen. Bei der Auswertung sind nur diejenigen Winkel berücksichtigt, bei denen die Korngrenzen möglichst senkrecht zur Grenzfläche durchstoßen (Abb. 24).

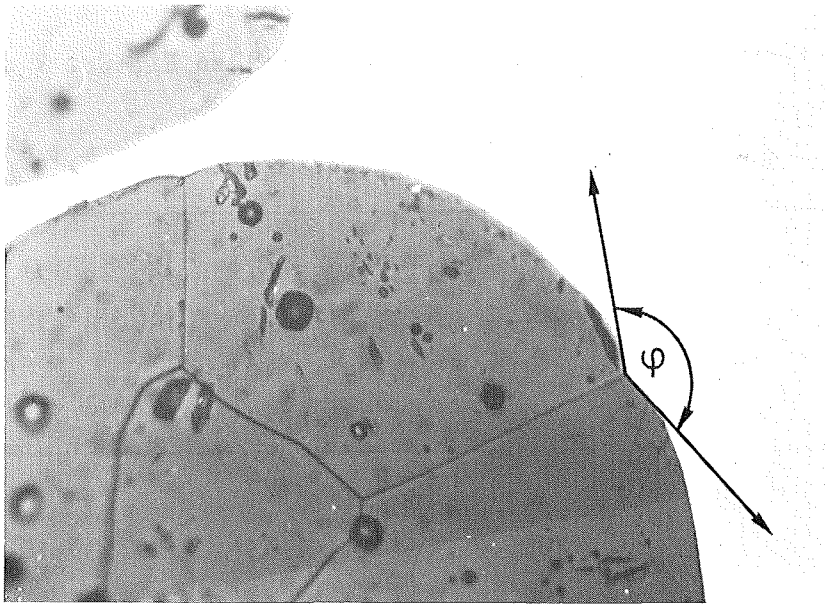


Abb. 24: Dihedral-Winkel von  $UO_2/Cr$  ( $T = 1750^{\circ}C, t = 100 \text{ h}, V = 1000x$  )

Die in Tabelle 8 enthaltenen Werte aus der gesondert durchgeführten, zeitabhängigen Auswertung der Verteilungen zeigen im allgemeinen eine schwach abfallende Tendenz. Da die Streubreite der Messwerte groß ist, kann man den Wert im Zeitmittel als konstant betrachten. Die über die Temperatur aufgetragenen Werte (Abb. 29) entsprechen den, aus den Histogrammen 25-28 ermittelten, zeitunabhängigen Mittelwerten.

Für die Cermets  $UO_2/Cr$  bzw.  $UO_2/V$  sind zusätzlich die Dihedral-Winkel eingezeichnet, die sich bei den isostatischen Heißpress-Bedingungen:  $T = 1250^{\circ}C$  bzw.  $T = 1300^{\circ}C, t = 2 \text{ Std.}$  und einem Druck von jeweils 100 atm in Helium-Gas einstellen.

Der starke Dihedral-Winkel-Abfall für  $UO_2/Cr$ - bzw.  $UO_2/V$ -Cermets mit steigender Temperatur dürfte auf die Anwesenheit von grenzflächenaktiven Verunreinigungen in den beiden metallischen Komponenten zurückzuführen sein. Hinzu kommt, daß durch die Verschiebung des Stöchiometrie-Verhältnisses in  $UO_2$  zu  $UO_{2-x}$  eine Sauerstoffanreicherung der Grenzfläche stattfindet. Der überschüssige Sauerstoff kann mit dem Chrom zu  $Cr_2O_3$ -Bildung führen und in Vanadin in großen Mengen gelöst werden. In beiden Fällen wird die Grenzflächenenergie erniedrigt.



Tabelle 8

Daten zur Dihedral-Winkelbildung von  $UO_2$  mit den Metallen Ni, Cr, V und Mo gegenüber  $UO_2$

	Atm.	T [°C]	t [h]	$\phi$ [grad °]	$\bar{\phi}$ [grad °]	Ätzmittel
$UO_2$ mit Ni	Argon	1500	10	$162^{\circ} \underline{+9}^{\circ} 27'$	$162^{\circ} \underline{+9}^{\circ} 27'$	$9H_2O_2 +$
	Argon	1750	2	$160^{\circ} 18' \underline{+7}^{\circ} 36'$	$160^{\circ} 18' \underline{+7}^{\circ} 36'$	1,5 $HNO_3$
		1900	1	$157^{\circ} 34' \underline{+6}^{\circ} 10'$		t = 45 sec
			2	$157^{\circ} 32' \underline{+6}^{\circ} 10'$	$157^{\circ} 32' \underline{+6}^{\circ} 10'$	
$UO_2$ mit Cr	Argon	1500	50	$164^{\circ} 45' \underline{+9}^{\circ}$		
			100	$161^{\circ} 24' \underline{+7}^{\circ} 45'$	$159^{\circ} 33' \underline{+10}^{\circ} 20'$	$9 H_2O_2 +$
			200	$157^{\circ} 15' \underline{+9}^{\circ} 27'$		1,5 $HNO_3$
		1750	20	$148^{\circ} 12' \underline{+9}^{\circ} 39'$		t = 1 min
			50	$150^{\circ} 26' \underline{+10}^{\circ} 45'$	$148^{\circ} \underline{+9}^{\circ} 48'$	
			100	$145^{\circ} \underline{+9}^{\circ}$		
		1900	4	$131^{\circ} 9' \underline{+17}^{\circ} 45'$	$129^{\circ} 7' \underline{+17}^{\circ} 58'$	
		10	$127^{\circ} 30' \underline{+17}^{\circ} 24'$			
$UO_2$ mit V	Argon	1500	100	$152^{\circ} 51' \underline{+13}^{\circ} 54'$	$154^{\circ} 24' \underline{+12}^{\circ} 34'$	$9 H_2O_2 +$
			200	$155^{\circ} \underline{+11}^{\circ} 48'$		1,5 $HNO_3$
		1750	20	$142^{\circ} 51' \underline{+6}^{\circ} 58'$		und 1 $HNO_3 +$
			50	$142^{\circ} 43' \underline{+7}^{\circ} 58'$	$140^{\circ} 25' \underline{+7}^{\circ} 20'$	$CH_2COOH$
			100	$138^{\circ} \underline{+7}^{\circ}$		
		1900	20	$125^{\circ} 50' \underline{+7}^{\circ}$		t > 5 min
		100	$123^{\circ} 32' \underline{+7}^{\circ} 15'$	$124^{\circ} 50' \underline{+7}^{\circ}$		
Mo mit $UO_2$	Argon	1500	200		$168^{\circ} 10' \underline{+4}^{\circ} 40'$	$60 H_2O +$ $10 NaOH$
		1750	100		$163^{\circ} 24' \underline{+5}^{\circ} 57'$	$+30 K_3 [Fe$ $(CN)_6]_7$
		1900	10		$160^{\circ} 54' \underline{+6}^{\circ} 21'$	oder $9 H_2O_2$ $+ 1,5 HNO_3$ t = 20 sec
$UO_2$ mit Cr	Helium (100 Atm.)	1250	2		$172^{\circ} 8' \underline{+5}^{\circ} 54'$	
$UO_2$ mit V	"	1300	2		$166^{\circ} 48' \underline{+4}^{\circ} 10'$	

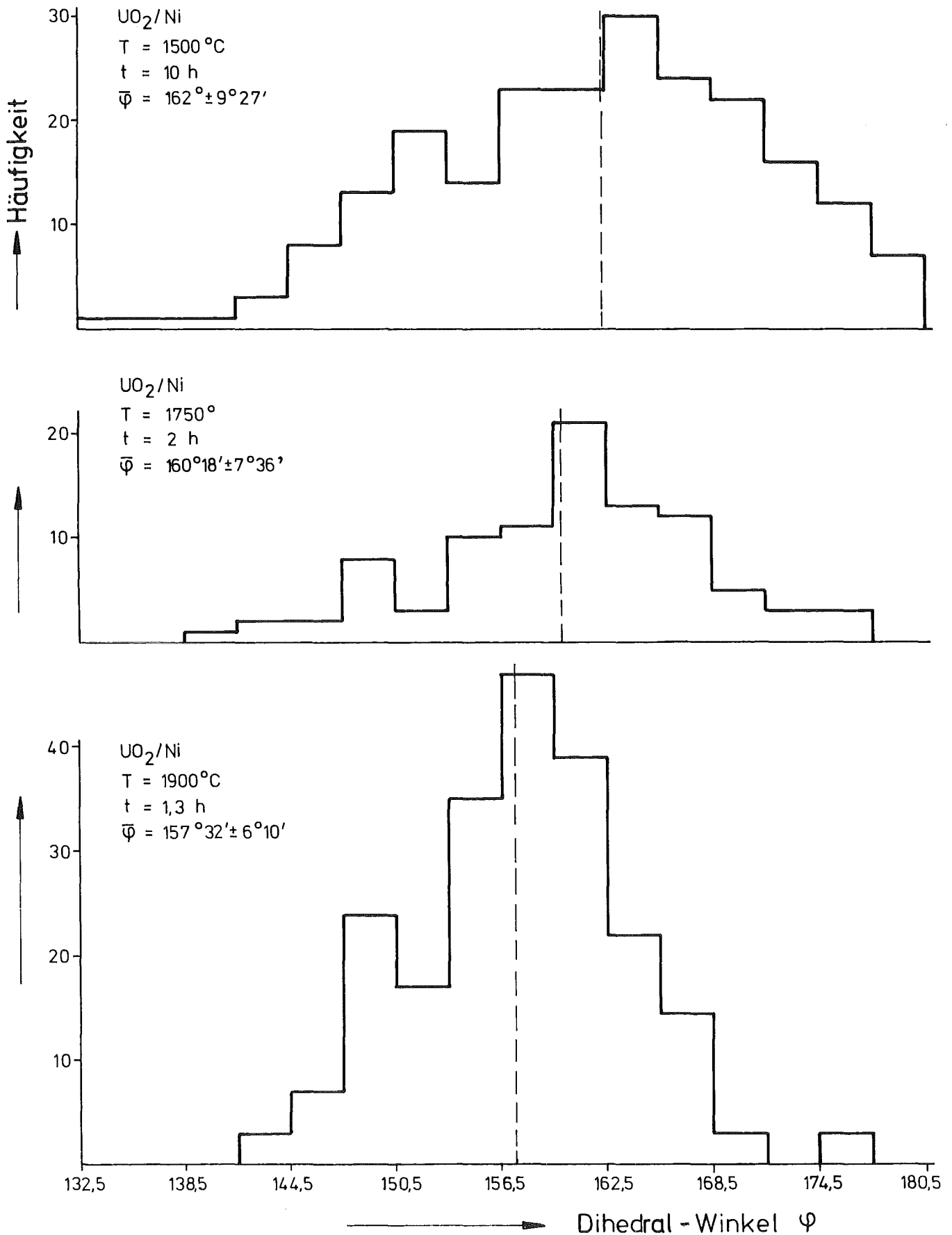


Abb. 25: Histogramm des Dihedral Winkels  $\phi$  für  $\text{UO}_2/\text{Ni}$  Systeme

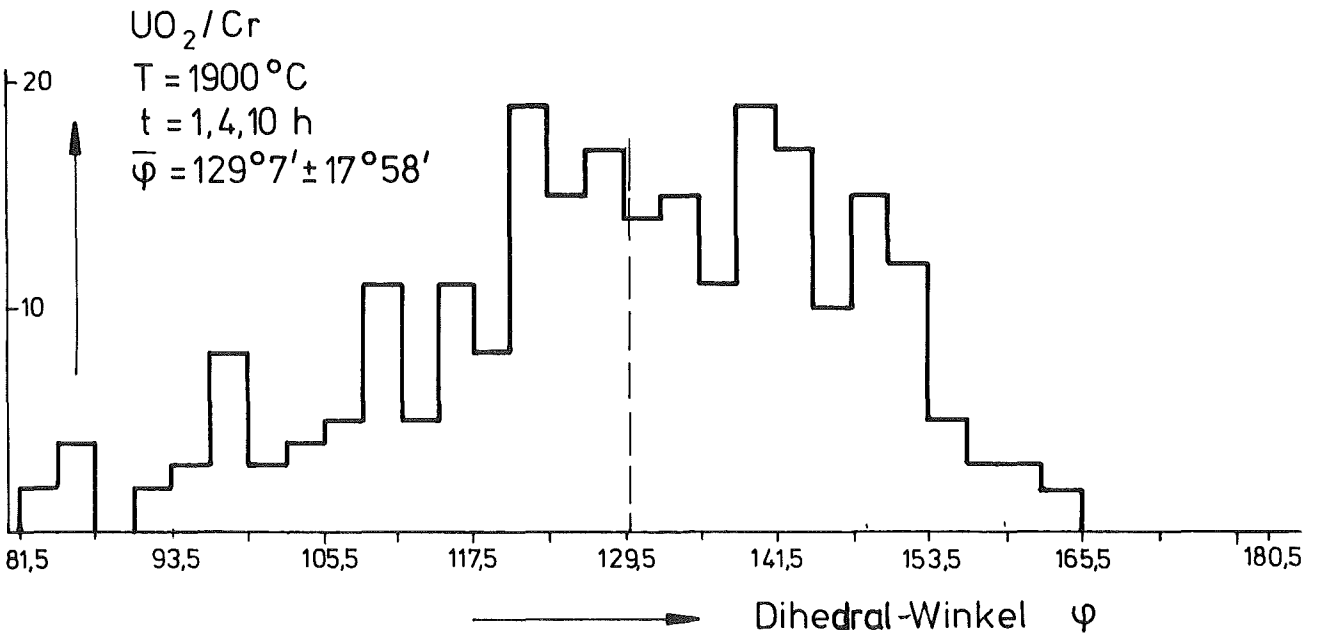
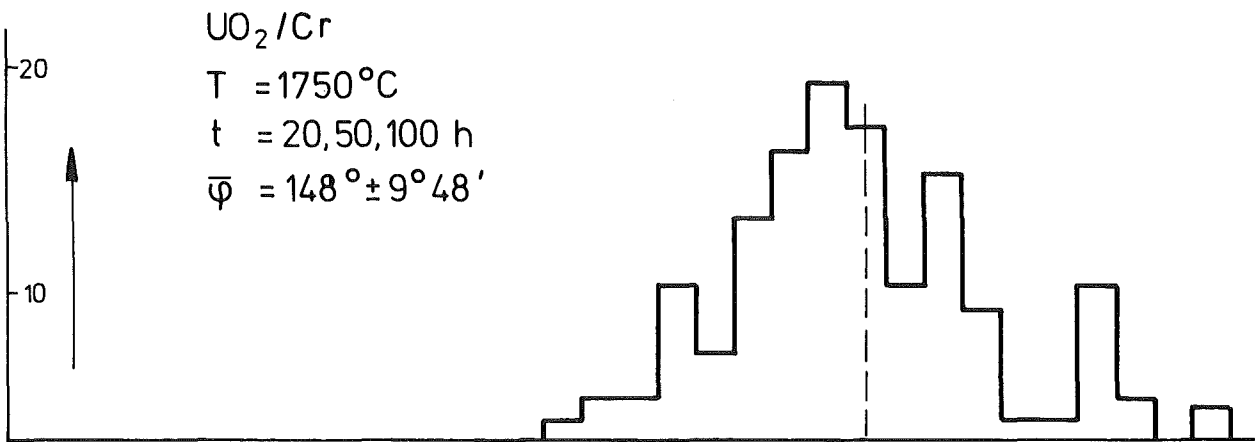
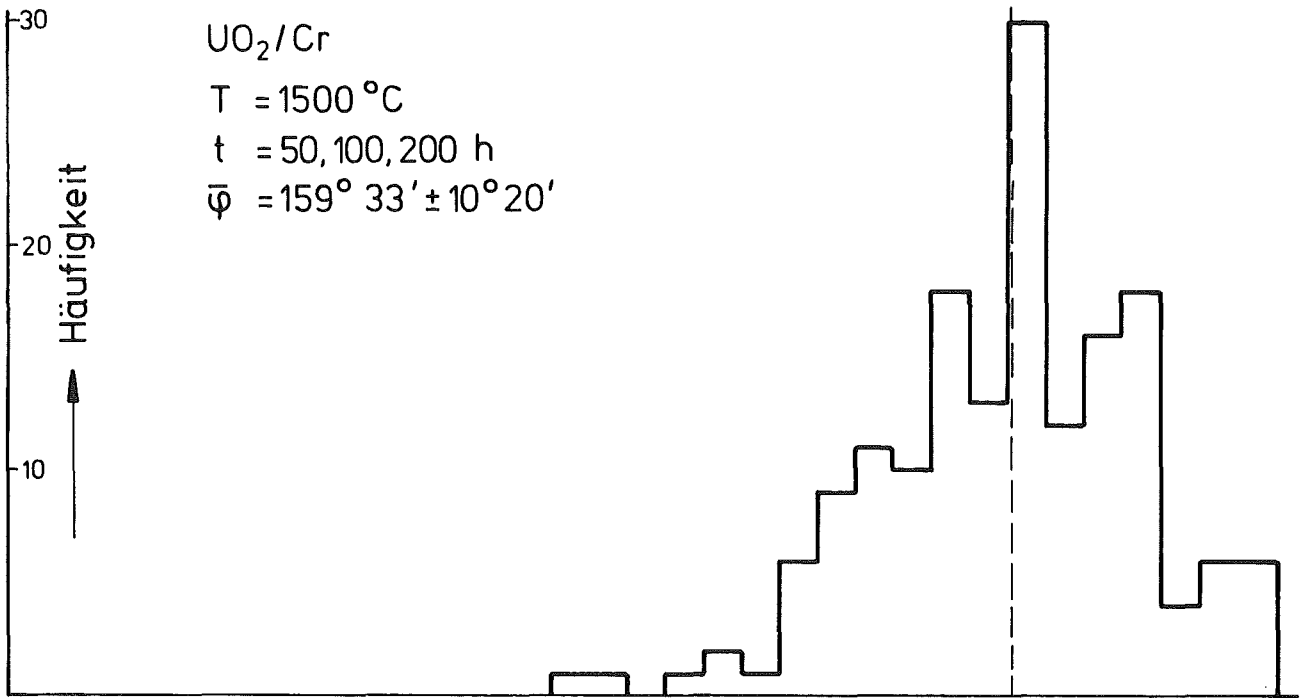


Abb. 26: Histogramm des Dihedral Winkels  $\phi$  für UO<sub>2</sub>/Cr Systeme

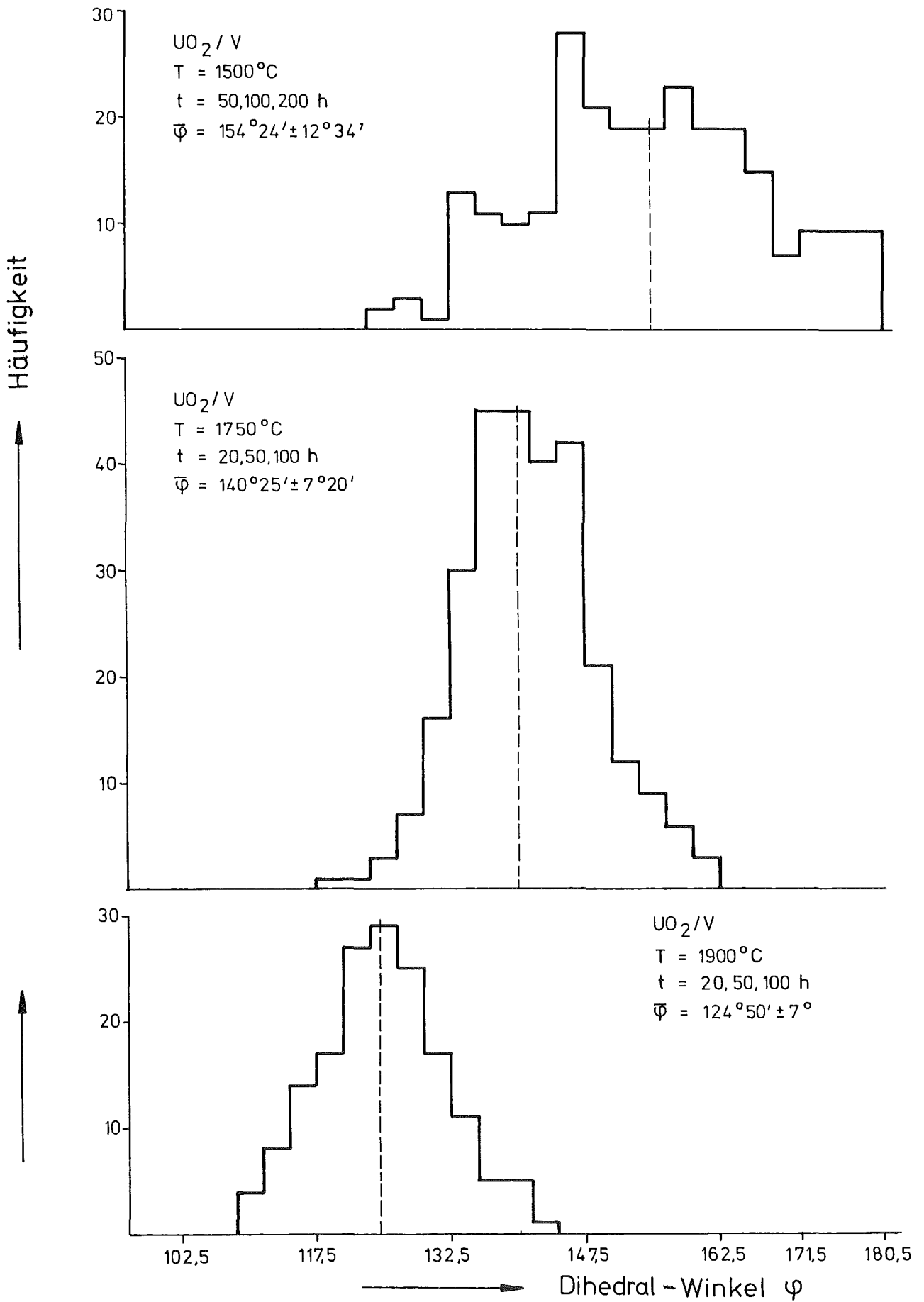


Abb. 27: Histogramm des Dihedral Winkels  $\phi$  für  $UO_2/V$  Systeme

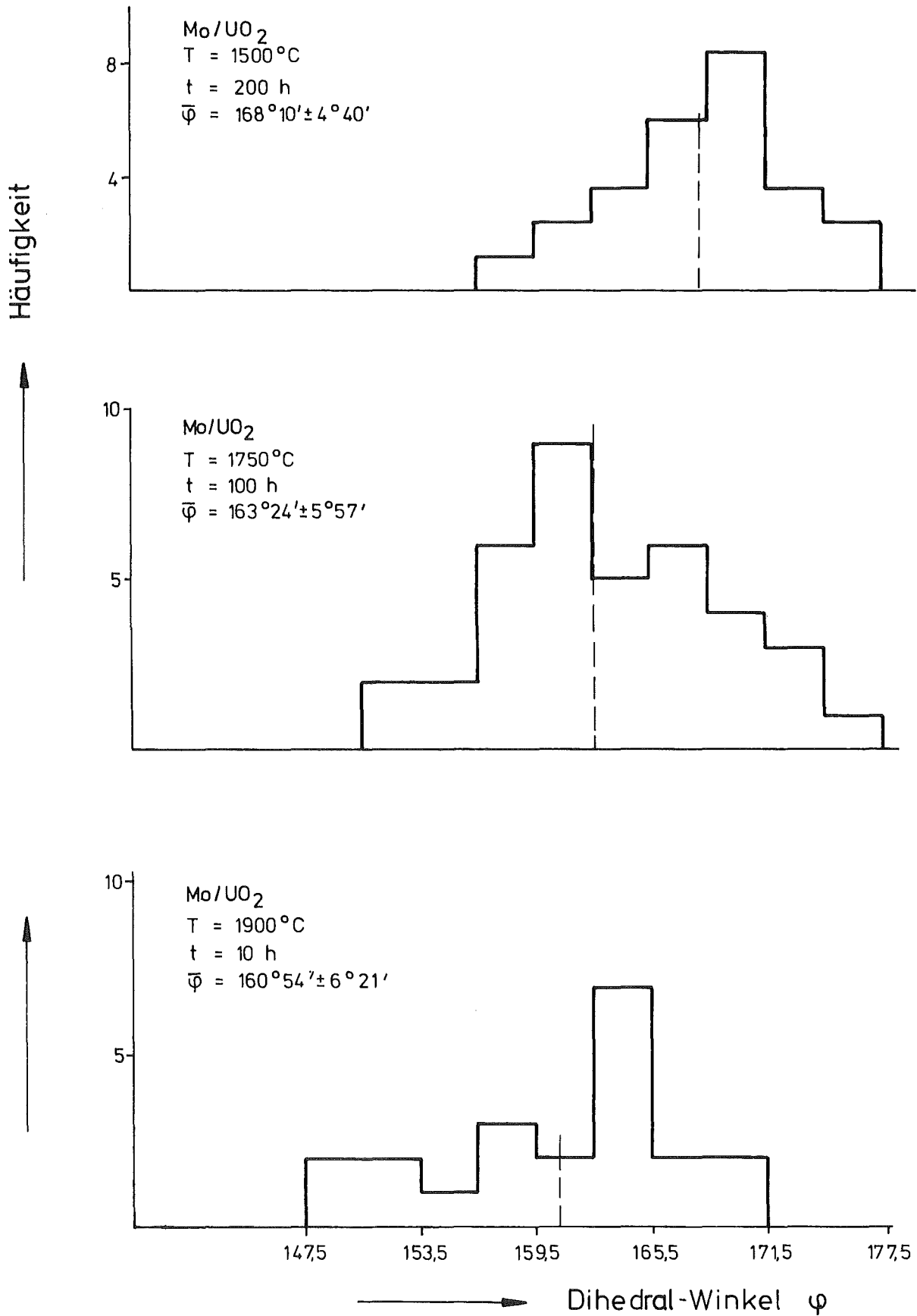


Abb. 28: Histogramm des Dihedral Winkels  $\phi$  für Mo/UO<sub>2</sub> Systeme

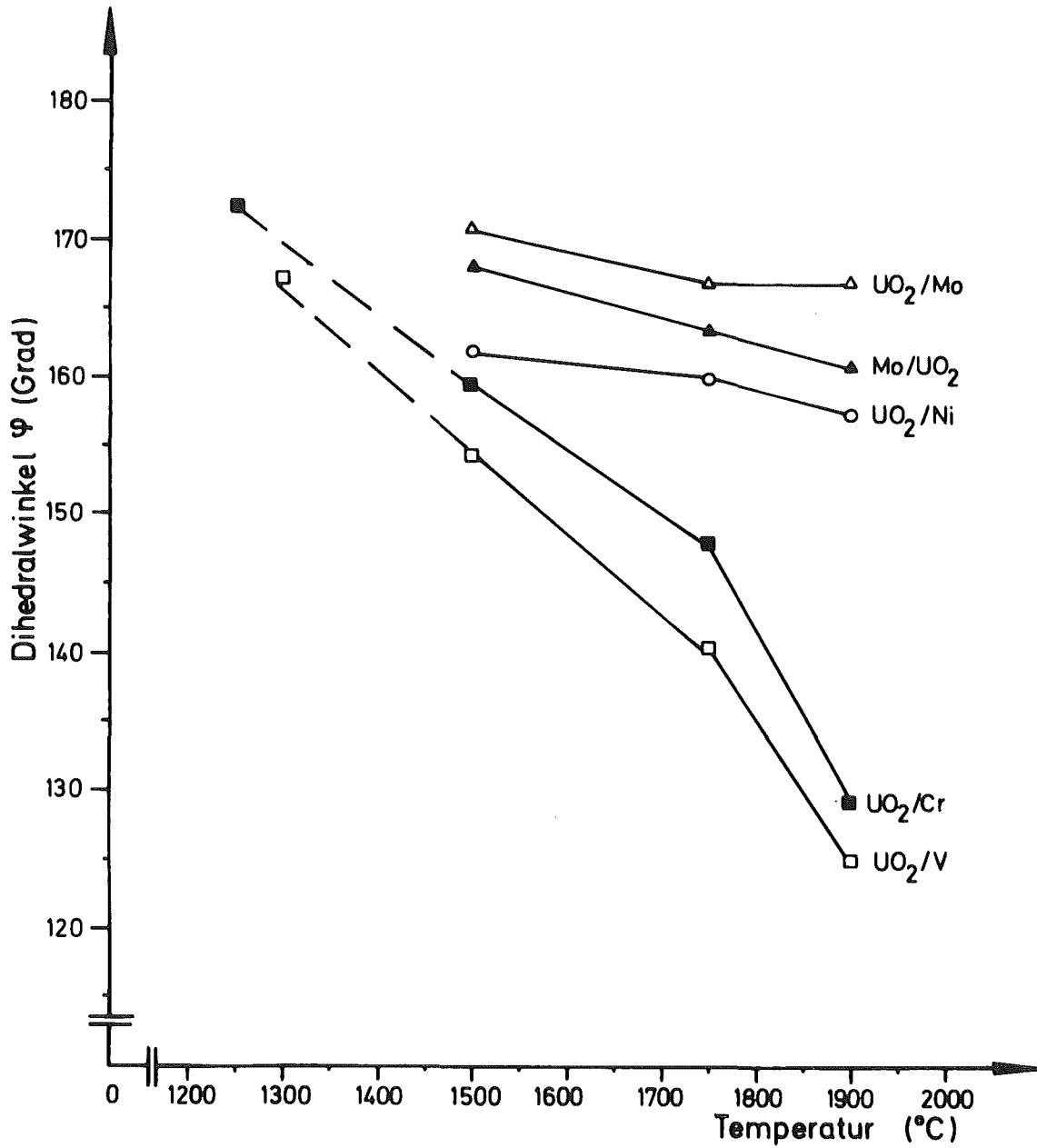


Abb. 29: Temperatur-Abhängigkeit des Dihedral-Winkels für verschiedene UO<sub>2</sub>/Metall-Systeme

Da Nickel eine geringe Tendenz zur Bildung von stabilen Oxiden besitzt, zeigt das UO<sub>2</sub>/Ni-System eine geringe Abnahme des Dihedral-Winkels mit steigender Temperatur. Die hohen Winkelwerte für das UO<sub>2</sub>/Mo-System zeigen, daß die Wechselwirkung in der Grenzfläche in diesem Temperaturbereich gering ist.

#### 4. Auswertung und Diskussion

Die Bestimmung der grenzflächenenergetischen Größen aus den erzielten experimentellen Ergebnissen erfolgt in mehreren Schritten:

- a) Zuerst wird mit Hilfe des  $\text{UO}_2/\text{Ni}$ -Systems für die jeweils gleiche Experimentiertemperatur die Korngrenzen bzw. Oberflächenenergie des  $\text{UO}_2$  berechnet.
- b) Mit den Daten für die Korngrenzenenergie und bekannten Dihedral-Winkeln werden Grenzflächenenergien sämtlicher  $\text{UO}_2$ -Metall-Systeme ausgerechnet (Gleichung 25c).
- c) Anschließend wird der Einfluß von grenzflächen- bzw. oberflächenaktiven Stoffen und Adsorptionsschichten auf diese grenzflächenenergetischen Größen untersucht.

Bei den bisherigen und folgenden Winkelangaben werden die rechnerisch ermittelten Stellen nach dem Komma mitangegeben, dies ist kein Hinweis auf die Genauigkeit.

##### 4.1 Oberflächen- bzw. Korngrenzenenergie von $\text{UO}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Durch Umformung der Gleichung 25a erhält man direkt aus dem Experiment das Verhältnis der Korngrenzenenergie zur Oberflächenenergie.

$$\frac{\gamma_{ss}}{\gamma_{sv}} = 2 \cos \psi/2 \quad (25a)$$

Die Auftragung dieses Verhältnisses über der Temperatur (Abb. 30) und der Vergleich mit vorhandenen Literaturdaten zeigt, daß der  $\cos \psi/2$  bzw. der ursprünglich gemessene Furchenwinkel-Wert innerhalb der Streugrenze der Literaturdaten  $[49]$   $[50]$   $[80]$  liegt.

Durch Umformung des Gleichungssystems (25) kann man die Korngrenzen- bzw. Oberflächenenergie des  $\text{UO}_2$  explizit angeben:

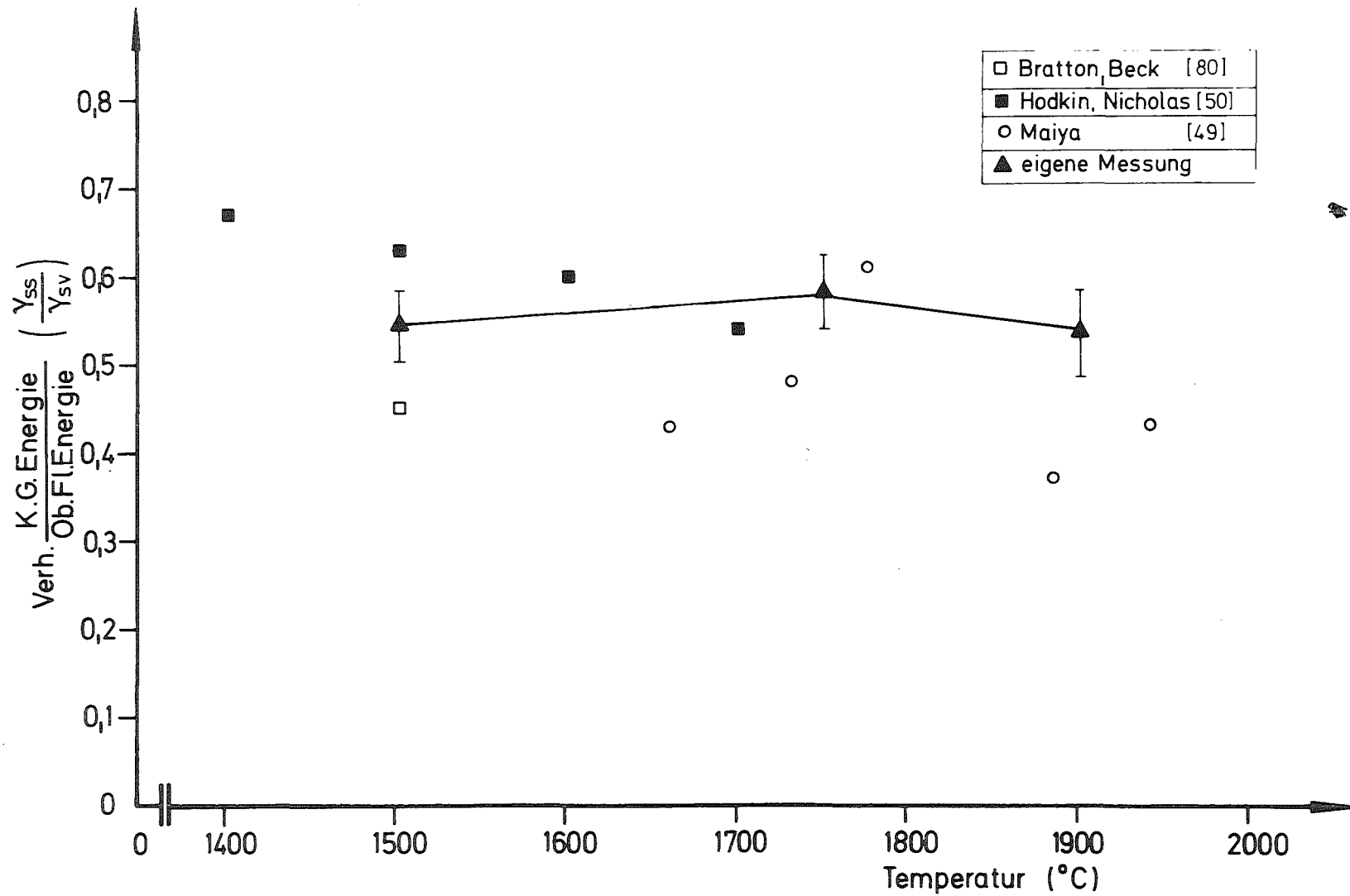


Abb. 30: Verhältnis der Korngrenzen- zur Oberflächenenergie im  $UO_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur



$$\gamma_{ss} = 2 \gamma_{lv} \frac{\cos \theta \cos \phi/2 \cos \psi^*/2}{\cos \phi/2 - \cos \psi^*/2} \quad (33)$$

und

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \frac{\cos \theta \cos \phi/2 \cos \psi^*/2}{\cos \psi/2 (\cos \phi/2 - \cos \psi^*/2)} \quad (34)$$

Auf der rechten Seite der Gleichungen (33) und (34) stehen mit  $\gamma_{lv}$  = Oberflächenenergie des Nickels und  $\theta$ ,  $\psi$ ,  $\psi^*$  und  $\phi$  seine Gleichgewichtswinkel mit  $UO_2$  für den untersuchten Temperatur-Intervall, Größen, die experimentell bestimmt worden sind. Durch Einsetzen kann man  $\gamma_{sv}$  bzw.  $\gamma_{ss}$  ausrechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9

Oberflächen- bzw. Korngrenzenenergie von $UO_2$				
T [°C]	$\gamma_{sv}$ [erg/cm <sup>2</sup> ]	$\gamma_{ss}$ [erg/cm <sup>2</sup> ]	$\frac{\gamma_{ss}}{\gamma_{sv}} = 2 \cos \psi/2$	$\psi$
1500	875 ± 63	479 ± 35	0,547 ± 0,046	148°13' ± 2°46'
1750	792,5 ± 85	462 ± 50	0,583 ± 0,042	146°4' ± 2°28'
1900	703 ± 43	379 ± 23	0,538 ± 0,053	148°45' ± 3°7'

Obwohl das Verhältnis von  $\gamma_{ss}$  zu  $\gamma_{sv}$  im Vergleich mit Literaturdaten gute Übereinstimmung zeigt, können ihre Absolut-Werte stark von diesen Daten abweichen.

In Abb. 31 ist die Oberflächenenergie von  $UO_2$  über der Temperatur aufgetragen. Die eigenen Werte stimmen teilweise überein mit den Werten von Maiya [49] gemessen an stöchiometrischem, in Helium wärmebehandeltem, polykristallinem  $UO_2$   $1660^\circ < T < 1900^\circ C$ . Für  $T = 1500^\circ C$  liegt der eigene Wert im Streubereich des von Bratton und Beck [80] gemessenen. Die beiden Autoren berücksichtigen allerdings den durch Metaldampf-Kontamination der  $UO_2$ -Oberfläche entstehenden Furchenwinkel (Stöchiometrie  $UO_{1,997}$ ) nicht. Die Werte von Hodkin und Nicholas [50] im Temperaturintervall  $1400^\circ C < T < 1700^\circ C$  sind zweifellos zu niedrig angegeben, sie liegen unterhalb der Oberflächenenergiewerte, die die Oxide im allgemeinen an ihren Schmelzpunkten besitzen ( $\approx 300-600 \text{ erg/cm}^2$ ). Der Wert von Rhee [32] und der mit Hilfe der Rhee-Gleichung (13) korrigierte Wert von Eberhardt [35] sind zu den eigenen, zu tieferen Temperaturen hin extrapolierten Werten, konsistent.

Mit  $\frac{d\gamma_{sv}}{dT} = -0,4 \text{ (erg/cm}^2 \cdot \text{grad)}$  läßt sich durch Extrapolieren für  $T = 0^\circ K$  ein  $\gamma_{sv} = 1585 \text{ erg/cm}^2$  berechnen. Dieser Wert liegt höher als der Wert von Benson [45] ( $\gamma_{sv} = 1030 \text{ erg/cm}^2$  für die (111)-Fläche bei  $T = 0^\circ K$ ). Wenn man aber in Kombination mit Gleichung (8) berücksichtigt, daß

$$\frac{d\gamma_{sv}}{dT} = -0,4 \text{ erg/cm}^2 \text{ grad} = - \left( \frac{S}{A} \right)$$

mit  $S = S(T)$ , für  $0^\circ K$  wird  $S(T) = 0$ .

Dann strebt  $\frac{d\gamma_{sv}}{dT}$  bei tiefen Temperaturen gegen 0 und deshalb liegt der tatsächliche Wert von  $\gamma_{sv}$  tiefer als der durch die lineare Extrapolation berechnete. Die lineare Beziehung die die Abhängigkeit der Oberflächenenergie des  $UO_2$  von der Temperatur ausdrückt, wird beibehalten, weil sie bei mittleren und höheren Temperaturen die Verhältnisse sehr gut wiedergibt

$$\gamma_{sv} = 1585 \text{ (erg/cm}^2) - 0,4 \text{ erg/cm}^2 \text{ grad} \cdot T \text{ [}^\circ K \text{]}$$

So wie eben beschrieben wurde, und in der Literatur üblich ist, wird  $\frac{d\gamma}{dT}$  als konstant und temperaturunabhängig betrachtet.

Es zeigt sich, daß beim absoluten Nullpunkt die Oberflächenenergie von  $UO_2$  einen höheren Wert besitzt als der bisher angenommene von  $640 \text{ erg/cm}^2$ .

Dieser Wert wurde von Livey und Murray [33] durch Extrapolation von Meßergebnissen an  $Al/UO_{2+x}$ -Systemen (Vakuum) bei  $T = 970^\circ$  bzw.  $1100^\circ C$  mit einer Steigung von  $\frac{d\gamma_{sv}}{dT} = -0,1 \text{ erg/cm}^2 \cdot \text{grad}$  berechnet.

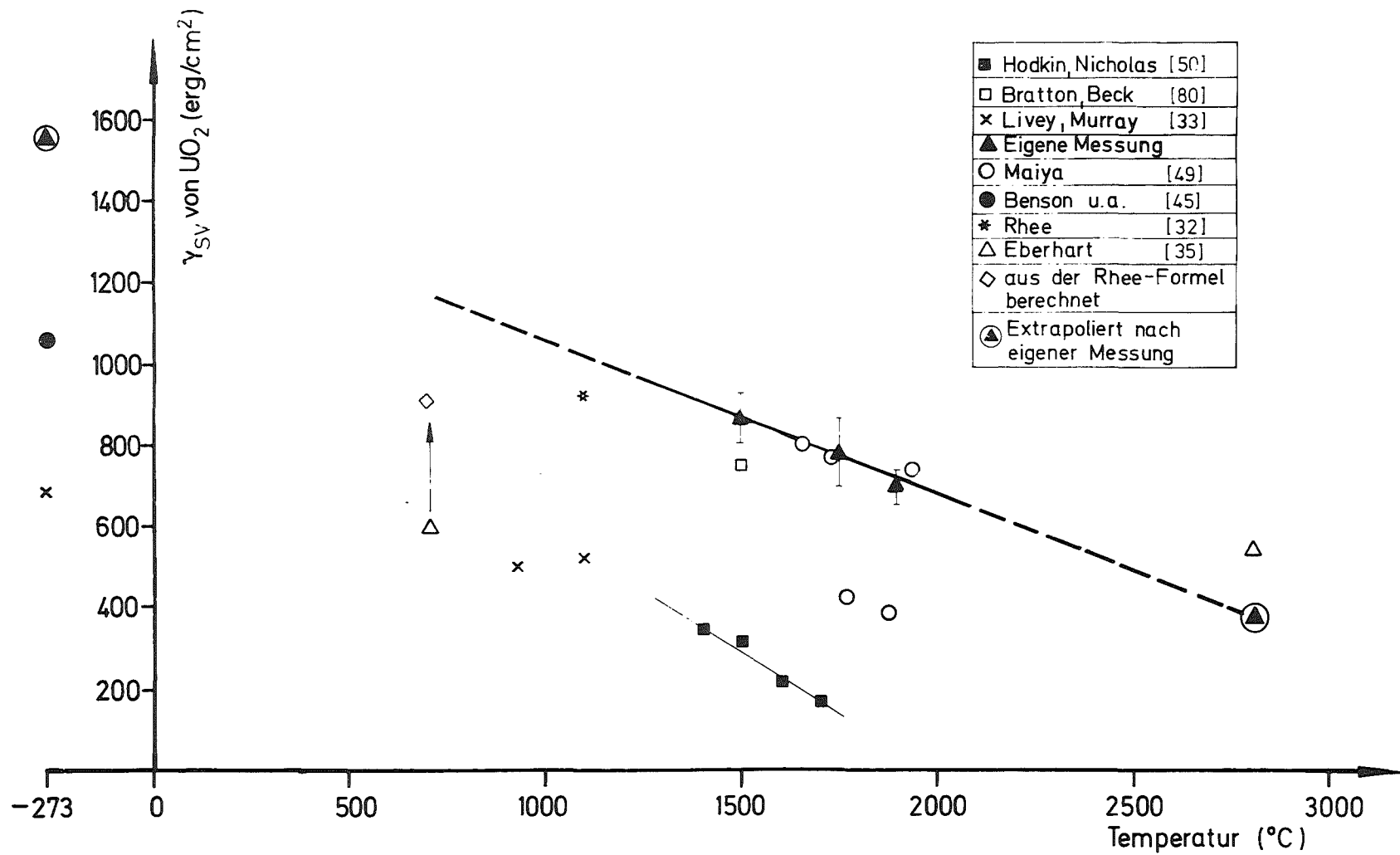


Abb. 3†: Oberflächenenergie von  $UO_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur

Durch Extrapolation auf den Schmelzpunkt ( $T_m = 2800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) erhält man  $\gamma_{sv} = 360 \text{ erg/cm}^2$ . Christensen [81] bestimmte die Oberflächenenergie des geschmolzenen  $\text{UO}_2$  an seinem Schmelzpunkt ( $\gamma_{1v} = 495 \text{ erg/cm}^2$ ). Nach der Theorie von Skapski [38] für Metalle gilt  $\gamma_{sv} = 1,1 \gamma_{1v}$  (15). Unter der Voraussetzung, daß diese Gleichung für Metalloxide ihre Gültigkeit behält, errechnet man  $\gamma_{sv} = 545 \text{ erg/cm}^2$ .

Die Übereinstimmung bei  $T_M$  kann als befriedigend bezeichnet werden. Zusammenfassend kann man sagen, daß die aus dem Experiment ermittelten Oberflächenenergiewerte im Temperaturbereich  $1500^\circ < T < 1900^\circ \text{C}$  konsistent zu vorhandenen Literaturdaten sind. Die auf den Schmelzpunkt bzw. Nullpunkt extrapolierten Werte zeigen eine Teilkonsistenz zu den wenigen vorhandenen Daten. Der aus den eigenen Messungen ermittelte Geraden-Anstieg  $\frac{d\gamma_{sv}}{dT} = -0,4 \text{ erg/cm}^2 \text{ grad}$  befindet sich im Einklang mit dem von Hodkin und Nicholas [50] angegebenen Wert und weicht von dem von Livey und Murray [33] mit  $-0,1 \text{ erg/cm}^2 \text{ grad}$  bisher angenommenen erheblich ab.

Die Korngrenzenenergie nimmt mit steigender Temperatur im Bereich  $1500^\circ\text{C}$  bis  $1900^\circ\text{C}$  (Abb. 32) ab. Der Vergleich der eigenen Werte in Abb. 32 mit den Literaturdaten ergibt folgendes Bild:

- a) eine teilweise Übereinstimmung mit den Werten von Maiya [49], die indirekt über die vorherige Bestimmung des Diffusionskoeffizienten der  $\text{UO}_2$ -Moleküle in dem umgebenden Medium (Helium) berechnet worden sind.
- b) eine erhebliche Abweichung von den Werten von Hodkin und Nicholas [50], (die nach der gleichen Methode, wie von uns angewandt, erzielt wurden) bedingt durch die niedrigen Oberflächenenergiewerte Abb. 31. Der Wert der zu höheren Temperaturen hin ( $T > 1700^\circ \text{C}$ ) linear extrapolierten Korngrenzenenergie strebt sehr schnell gegen Null. Im Gegensatz dazu, erhält man bei den eigenen Angaben einen positiven Beitrag der Korngrenzenenergie zur Gesamt-Energie des polykristallinen  $\text{UO}_2$  bis zu seinem Schmelzpunkt ( $T_m = 2800^\circ \text{C}$ ).
- c) der Wert von Bratton und Beck [80] ist nicht direkt vergleichbar, weil während des experimentellen Vorganges sowohl ein- als auch polykristallines  $\text{UO}_2$  verschiedener stöchiometrischer Zusammensetzung verwendet wurde.

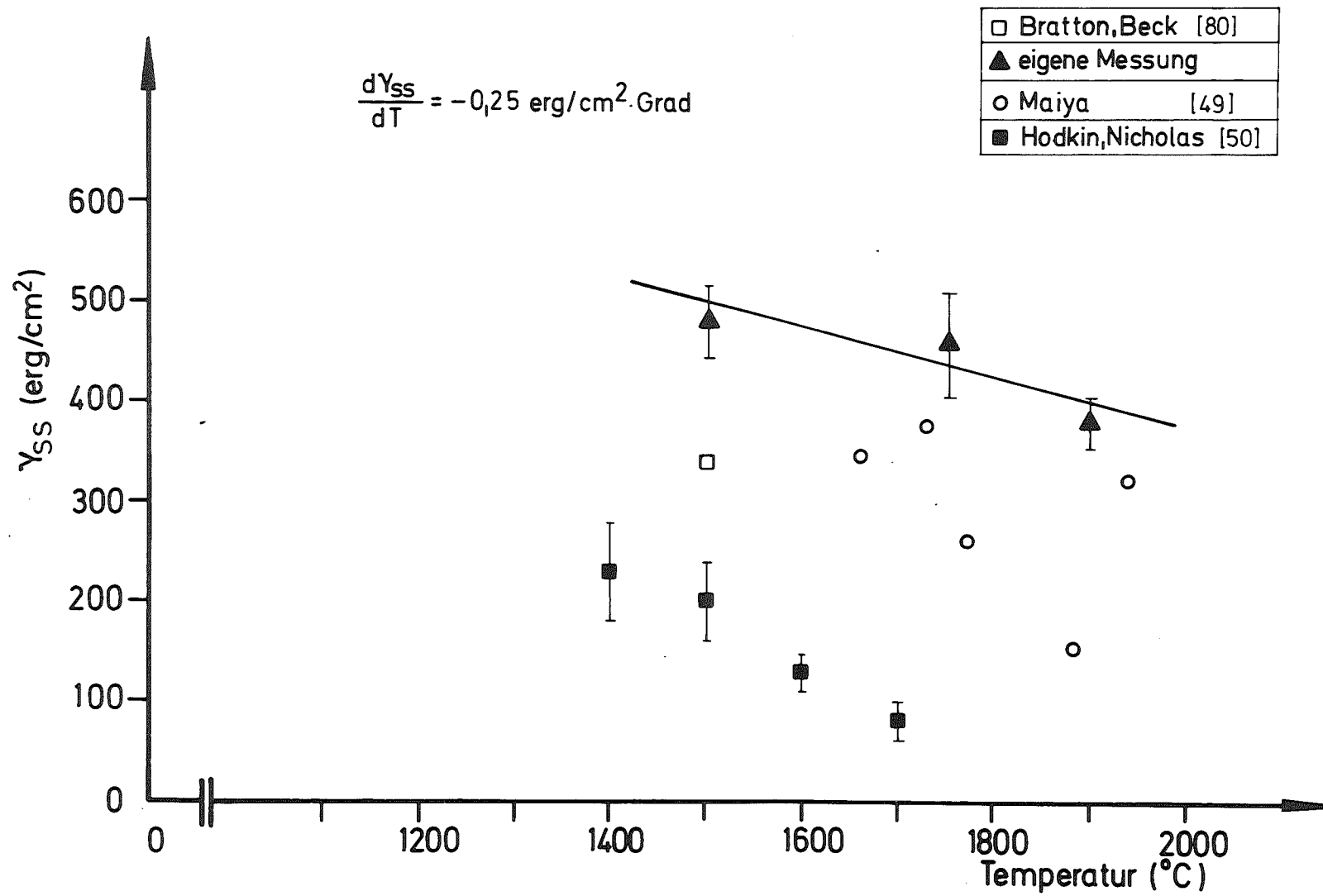


Abb. 32: Korngrenzenenergie des  $UO_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur

Für die Korngrenzenenergie-Temperatur-Abhängigkeit erhält man durch lineare Extrapolation auf den Absoluten Nullpunkt

$$\gamma_{ss} = 940 \text{ erg/cm}^2 - 0,25 \text{ erg/cm}^2 \text{ grad} \cdot T \quad [^{\circ}\text{K}]$$

Der Vergleich der Oberflächen- bzw. Korngrenzenenergiewerte wird erschwert, da Angaben über das Stöchiometrieverhältnis O/M nach dem Experiment fehlen. Die meisten Autoren geben als Ausgangsmaterial stöchiometrisches oder mit  $\text{UO}_{2,0+x}$  (ca. 0,01) überstöchiometrisches  $\text{UO}_2$  an.

#### 4.2 Grenzflächenenergien der Metalle Ni, Cr, V und Mo in Kontakt mit $\text{UO}_2$

Durch die Bestimmung der Korngrenzenenergie des  $\text{UO}_2$  und ihres Verlaufes in Abhängigkeit von der Temperatur wurde die zur Bestimmung der gesuchten Grenzflächenenergien notwendige Voraussetzung geschaffen.

Aus Gleichung (25c) erhält man durch Umformung

$$\gamma_{ss(ss^*)} = \frac{\gamma_{ss}}{2 \cos \phi/2} \quad (25c)$$

Der Winkel  $\phi$  entspricht dem jeweiligen Dihedral-Winkel, den das  $\text{UO}_2$  in Kontakt mit den Metallen Ni, Cr, V und Mo bildet. Er ist experimentell bis auf das System  $\text{UO}_2/\text{Mo}$  ermittelt worden. Für das  $\text{UO}_2/\text{Mo}$ -System ist, wie bereits erwähnt, zur Bestimmung des Dihedral-Winkels eine indirekte Methode angewandt worden, sie wird hier kurz besprochen.

Das Verbundsystem  $\text{UO}_2/\text{Mo}$  wird auf seine metallische Komponente geätzt. Der dabei gemessene Dihedral-Winkel kann in die modifizierte Gleichung (25c<sup>+</sup>) eingesetzt werden

$$\gamma_{ss^*} = \frac{\gamma_{ss^*}^{\text{Mo}}}{2 \cos \phi^{\text{Mo}}/2} \quad (25c^+)$$

wobei

- $\gamma_{ss^*}^{\text{Mo}}$  = Korngrenzenenergie des Molybdän  
 $\phi^{\text{Mo}}$  = Dihedral-Winkel Mo/ $\text{UO}_2$

Die Korngrenzenenergie des Mo wird mit seiner Oberflächenenergie durch Gleichung (25a<sup>+</sup>) verknüpft.

$$\gamma_{ss}^{**} = 2 \gamma_{s^*v} \cos \psi'/2 \quad (25a^+)$$

$\gamma_{s^*v}$  = Oberflächenenergie des Molybdän

$\psi'$  = Furchenwinkel von Mo in Argon-Atmosphäre

Durch Einsetzen in Gleichung (25c<sup>+</sup>) erhält man

$$\gamma_{ss} = \frac{2\gamma_{s^*v} \cos \psi'/2}{2 \cos \phi/2} = \frac{\gamma_{s^*v} \cos \psi'/2}{\cos \phi/2} \quad (25c^+)$$

Durch Extrapolation der in den Veröffentlichungen von Allen [30, 82, 83] und Hodkin et al. [84] angegebenen Oberflächenenergien des Molybdäns erhält man für

T = 1500 °C	$\gamma_{sv}^*$ = 2090 erg/cm <sup>2</sup>
T = 1750 °C	$\gamma_{sv}^*$ = 2030 erg/cm <sup>2</sup>
T = 1900 °C	$\gamma_{sv}^*$ = 2000 erg/cm <sup>2</sup>

Der Furchenwinkel  $\psi'$ , wie aus den erwähnten Arbeiten entnommen wird, ist im untersuchten Temperaturintervall als konstant zu betrachten. (im Mittel 163,5°)

In der neuesten Arbeit von Allen [82] wird  $\psi'$  mit 153,5° angegeben. Bei der späteren Ausrechnung ergeben sich sehr hohe Grenzflächenenergiewerte im UO<sub>2</sub>/Mo-System (Kapitel 4.8).

Durch Einsetzen in (25c<sup>+</sup>) kann man die Grenzflächenenergie von UO<sub>2</sub>/Mo ausrechnen. Der Dihedral-Winkel des UO<sub>2</sub> in Kontakt mit Mo, wie er in Abb. 29 aufgetragen ist, kann mit Hilfe der Gleichung (25c) berechnet werden.

$$\cos \phi/2 = \frac{\gamma_{ss}}{2\gamma_{ss}^{**}} \rightarrow \phi = 2 \arccos \frac{\gamma_{ss}}{2\gamma_{ss}^{**}} \quad (25c)$$

In Tabelle 10 sind die Grenzflächenenergien der UO<sub>2</sub>/Ni, Cr, V, Mo Systeme zusammengefaßt.

In Abb. 33 sind die berechneten Grenzflächenenergien und im Vergleich dazu die Oberflächen- bzw. Korngrenzenenergien des UO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die Besprechung der in Abb. 33 aufgetragenen Werte liefert uns wichtige Informationen über die Kontaktfähigkeit und das Benetzungsverhalten der verschiedenen Metalle gegenüber UO<sub>2</sub>.

Tabelle 10

Grenzflächenenergien von $UO_2$ in Kontakt mit verschiedenen Metallen					
Metall	T [ $^{\circ}C$ ]	Grenzflächenenergien Symbol	[ $erg/cm^2$ ]	Dihedral-Winkel $\phi$ [ $^{\circ}$ ]	Korngrenzenenergie von $UO_2$ $\gamma_{ss}$ [ $erg/cm^2$ ]
Ni	1500	$\gamma_{s1}$	1531 $\pm$ 110	162 $^{\circ}$ $\pm$ 9 $^{\circ}$ 27'	479 $\pm$ 35
Cr		$\gamma_{ss}^*$	1349 $\pm$ 100	159 $^{\circ}$ 33' $\pm$ 10 $^{\circ}$ 20'	
V		$\gamma_{ss}^*$	1081 $\pm$ 80	154 $^{\circ}$ 24' $\pm$ 12 $^{\circ}$ 34'	
Mo		$\gamma_{ss}^*$	2.910	170 $^{\circ}$ 36'	
Ni	1750	$\gamma_{s1}$	1352 $\pm$ 136	160 $^{\circ}$ 18' $\pm$ 7 $^{\circ}$ 45'	462 $\pm$ 50
Cr		$\gamma_{ss}^*$	838 $\pm$ 90	148 $^{\circ}$ $\pm$ 9 $^{\circ}$ 48'	
V		$\gamma_{ss}^*$	699 $\pm$ 76	140 $^{\circ}$ 25' $\pm$ 7 $^{\circ}$ 33'	
Mo		$\gamma_{ss}^*$	2017	166 $^{\circ}$ 50'	
Ni	1900	$\gamma_{s1}$	971 $\pm$ 60	157 $^{\circ}$ 32' $\pm$ 6 $^{\circ}$ 10'	379 $\pm$ 23
Cr		$\gamma_{s1}$	440 $\pm$ 27	129 $^{\circ}$ 7' $\pm$ 17 $^{\circ}$ 58'	
V		$\gamma_{s1}$	408 $\pm$ 25	124 $^{\circ}$ 50' $\pm$ 7 $^{\circ}$	
Mo		$\gamma_{ss}^*$	1720	167 $^{\circ}$ 24'	
Cr	1250	$\gamma_{ss}^*$	4.112 †	172 $^{\circ}$ 8' $\pm$ 5 $^{\circ}$ 54'	Nach Extrapolation 565
V	1300	$\gamma_{ss}^*$	2.415 †	166 $^{\circ}$ 48' $\pm$ 4 $^{\circ}$ 10'	555

† Grenzflächenenergien von  $UO_2$ /Cr- bzw.  $UO_2$ /V-Cermets bei den Herstellungsbedingungen



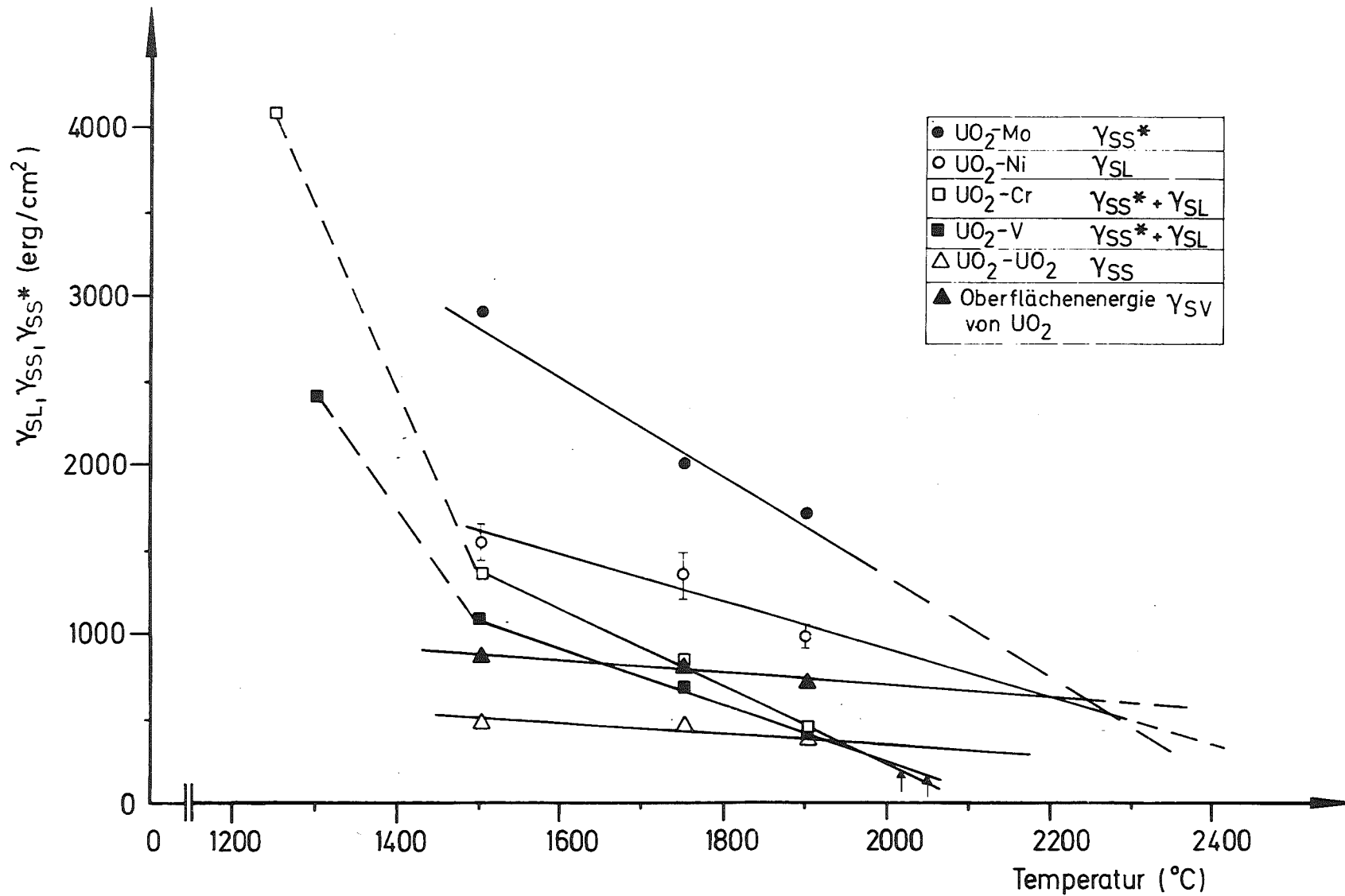


Abb. 33: Oberflächen- bzw. Korngrenzenenergie von UO<sub>2</sub> und Grenzflächenenergien von UO<sub>2</sub>/Metall-Systemen in Abhängigkeit von der Temperatur

Es wurde schon erwähnt, daß die Bildung von Grenzflächen zur Erniedrigung der freien Oberflächenenergie führt. Bei tieferen Temperaturen, wie man aus Abb. 33 entnimmt, ist:

$$\gamma_{s1}(s s^*) > \gamma_{sv} + \gamma_{lv}(s^* v)$$

(Die Indizierung entspricht dem fest ( $\alpha$ )-fest ( $\beta$ ) bzw. fest ( $\alpha$ )-flüssig ( $\beta$ )-Kontakt.)

Die Bildung einer gemeinsamen Grenzfläche wäre mit einem Energieaufwand verbunden, der zu einer Erhöhung der freien Oberflächenenergie führen würde, und deshalb energetisch ungünstig. Bei höheren Temperaturen wird

$$\gamma_{s1}(s s^*) < \gamma_{sv} + \gamma_{lv}(s^* v)$$

und damit ist die Bildung von Grenzflächen energetisch begünstigt.

Wenn man den Abfall der Grenzflächenenergie im untersuchten Temperaturbereich linear ansetzt, erhält man aus Tabelle 11 folgende Werte für den geraden Anstieg in den verschiedenen Systemen:

Tabelle 11

Werte des Geraden-Abfalls der Grenzflächenenergie mit der Temperatur bei verschiedenen  $UO_2$ /Metall-Kombinationen

System	$UO_2$ /Mo	$UO_2$ /Cr	$UO_2$ /V	$UO_2$ /Ni
$\frac{d\gamma_{s1}}{dT}$ [erg/cm.grad]	-3	-2,27	-1,68	-1,4

Die Linearitätsbeziehung kann anhand der JOUNG-Gleichung (9) im System  $UO_2$ /Ni (fest-flüssig) überprüft werden.

mit  $\gamma_{sv} - \gamma_{s1} = \gamma_{lv} \cos \theta$  (9)

für  $\gamma_{sv} = \gamma_{s1}$  muß  $\cos \theta = 0$  oder  $\theta = 90^\circ$  sein

Durch Extrapolation erhält man  $\theta = 90^\circ$  bei etwa  $2200^\circ C$ . Wie das Experiment des liegenden Tropfens gezeigt hat, findet im  $UO_2$ /Ni-System bei etwa  $2150^\circ C$  der Übergang  $\theta > 90^\circ$  zu  $\theta < 90^\circ$  statt. Für das  $UO_2$ /Mo-(fest-fest) System bedeutet die Extrapolation auf den Schmelzpunkt des Molybdän, daß das Metall das  $UO_2$  benetzen muß ( $\theta < 90^\circ$ ). Eine indirekte Bestätigung liefern die Untersuchungen von Manning [1] an dem vergleichbaren  $HfO_2$ /Mo-System. Bei  $T = 2600^\circ C$  wird in diesem System  $\theta < 90^\circ$  angegeben.

Die Metalle Cr bzw. V zeigen bereits (im Gegensatz zu Ni bzw. Mo) in ihrem festen Zustand eine scheinbar gute Kontaktfähigkeit zu  $UO_2$ . Dies ist auf den Einfluß von grenzflächenaktiven Stoffen (Sauerstoff) zurückzuführen, wie es im Kapitel 4.7, S. 65 besprochen wird. Diese Stoffe rufen eine starke Änderung des Benetzungswinkels hervor, wobei die Adhäsionsarbeit geringfügig beeinflusst wird. An ihrem Schmelzpunkt ( $T = 1900^\circ C$ ) ist die Oberflächenenergie des  $UO_2$  höher als die Grenzflächenenergie,  $\gamma_{sv} > \gamma_{sl}$ . Aus Gleichung (9) folgt für die rechte Seite  $\gamma_{lv} \cos \theta > 0$  und damit  $\theta < 90^\circ$ . Dies wurde durch das Experiment (Abb. 12 und 13) bestätigt.

Die lineare Extrapolation der Grenzflächenenergien der Systeme  $UO_2/Cr$  bzw.  $UO_2/V$  zu höheren Temperaturen hin - ohne den Phasenwechsel fest-flüssig zu berücksichtigen - zeigt, daß mit dem in Tabelle 11 jeweils angegebenen Anstieg bei etwa  $T = 2030^\circ C$  für  $UO_2/Cr$  und  $T = 2050^\circ C$  für  $UO_2/V$  die Korngrenzenenergie des  $UO_2$  größer als die doppelte Grenzflächenenergie wird.

$$\gamma_{ss} > 2 \gamma_{sl} \quad (18)$$

Aus der Definitionsgleichung der freien Durchdringungsenergie

$$\Delta F = 2 \gamma_{sl} - \gamma_{ss} \quad (19)$$

schließt man, daß ein Eindringen der flüssigen Phase in die Korngrenzen der festen Phase einsetzen kann. In diesem Fall erreicht Gleichung (25c) ihre Anwendbarkeitsgrenze.

#### 4.3 Näherungsformel zur Abschätzung der Grenzflächenenergie von $UO_2$ /Flüssigmetall-Systemen

Aus Tabelle 11 (Kapitel 4.2) kann man entnehmen, daß der Wert des Geradenanstiegs der Grenzflächenenergie (absolut gesehen) von reinem fest-fest-Kontakt ( $UO_2/Mo$ ) zu reinem fest-flüssig-Kontakt ( $UO_2/Ni$ ) hin abnimmt. In den Systemen  $UO_2/Cr$  und  $UO_2/V$ , in denen beide Kontaktarten vorkommen, besitzt der Geradenanstieg Werte, die zwischen den beiden Extremen liegen. Wenn man diese Beobachtung auf ein einziges  $UO_2$ /Metall-System überträgt, bedeutet das, daß beim Übergang von fest-fest in fest-flüssig Kontakt mit steigender Temperatur eine Verflachung des negativen Anstiegs der Grenzflächenenergie zu beobachten ist. Gleichzeitig taucht die Frage auf, ob der an  $UO_2/Ni$  im Temperatur-

bereich  $1500^{\circ}\text{C} < T < 1900^{\circ}\text{C}$  gemessene Grenzflächenanstiegswert  $\frac{d\gamma_{sl}}{dT} = -1,4$   $\text{erg/cm}^2 \cdot \text{grad}$  einen möglichen Grenzwert darstellt und sich auf andere, in Kontakt mit  $\text{UO}_2$  befindliche, geschmolzene Metalle übertragen lässt.

Experimentelle Werte für den Benetzungswinkel  $\theta$  von  $\text{UO}_2$ /Flüssigmetall-Systemen in reiner Argon-Atmosphäre erhält man aus den Arbeiten:

Bratton [80]  $\text{UO}_2/\text{Ni}$ , Livey [33]  $\text{UO}_2/\text{Na}$ ,  $\text{UO}_2/\text{Pb}$ ,  $\text{UO}_2/\text{Cu}$ ,  
Brandhurst [34]  $\text{UO}_2/\text{Pb}$ , Hodkin [50]  $\text{UO}_2/\text{Cu}$ , Zagar [3]  $\text{UO}_2/\text{Pb}$  und  
Milner [85]  $\text{UO}_2/\text{Cu}$ .

Im Kapitel 4.1 ist die Oberflächenenergie des  $\text{UO}_2$  sowie ihre Temperaturabhängigkeit  $\frac{d\gamma_{sv}}{dT} = -0,40$  ( $\text{erg/cm}^2 \cdot \text{grad}$ ) bestimmt worden. Zur Lösung der umgeformten JOUNG-Gleichung (9)

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} \cos \theta$$

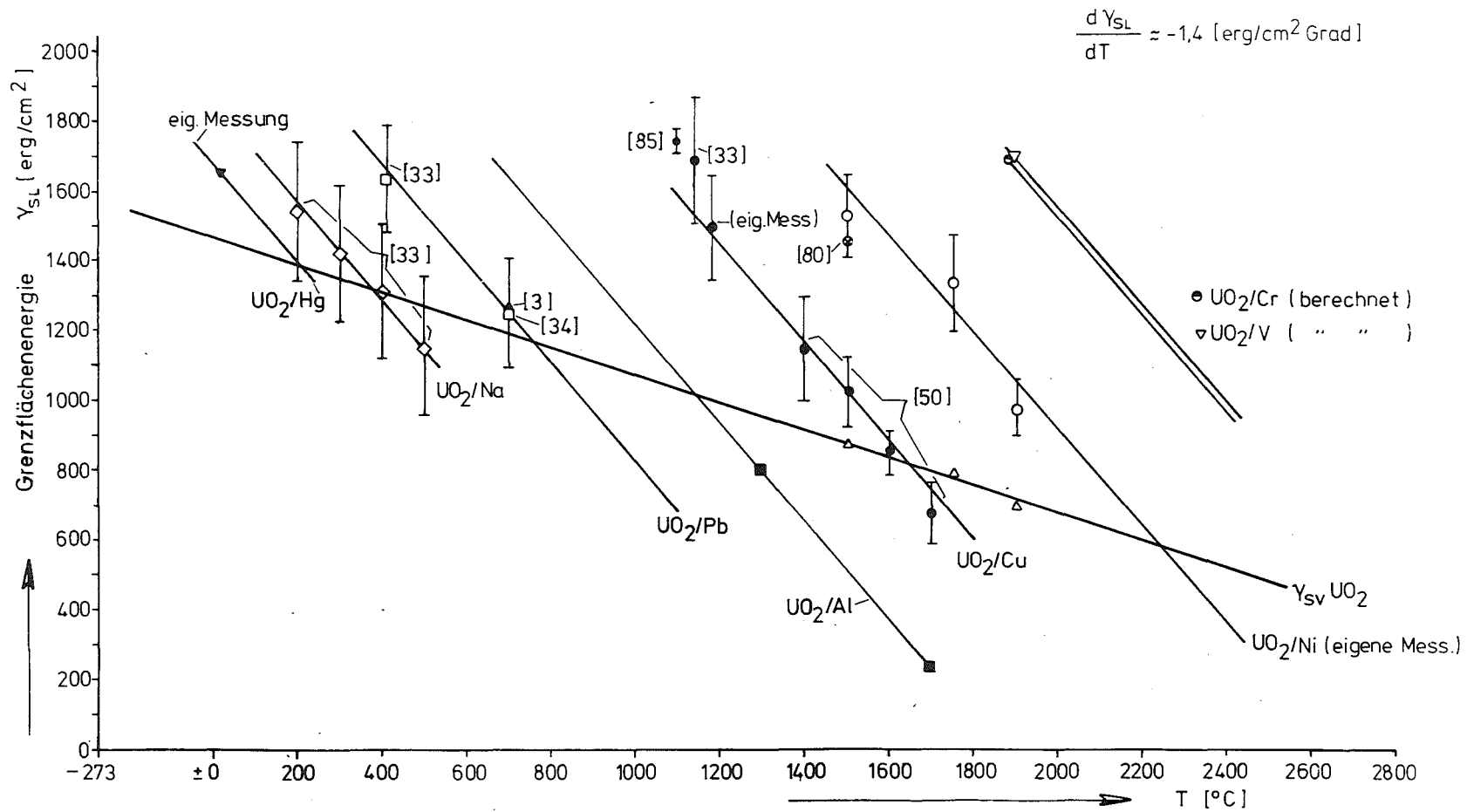
werden noch die Oberflächenenergien der flüssigen Metalle und ihre Temperaturabhängigkeit benötigt.

Durch Einsetzen der vorhandenen Daten (Tabelle 1) in die rechte Seite der JOUNG-Gleichung (9) kann man die Grenzflächenenergien der ausgewählten  $\text{UO}_2$ /Flüssigmetall-Systeme berechnen. In Abb. 34 sind die Oberflächenenergie des  $\text{UO}_2$  und die berechneten Grenzflächenenergien in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Dabei stellt man fest:

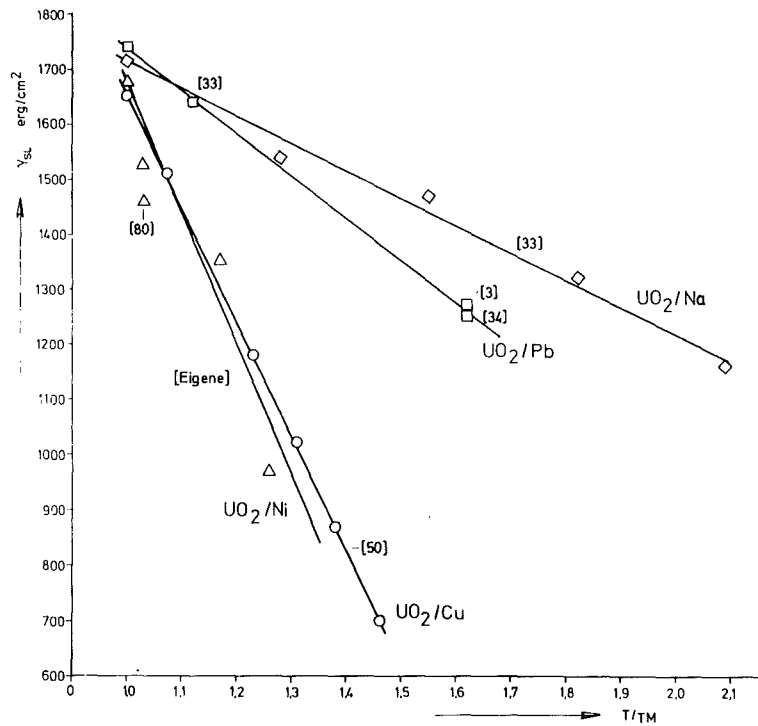
- a) die Abnahme der Grenzflächenenergie mit der Temperatur ist für sämtliche Systeme gleich

$$\frac{d\gamma_{sv}}{dT} = -1,4 \text{ erg/cm}^2 \text{ grad}$$

- b) die Extrapolation auf den Schmelzpunkt des jeweiligen Metalles ergibt eine annähernd konstante Oberflächenenergie um den Mittelwert  $1700 \pm 60$   $\text{erg/cm}^2$  (Abb. 34a). Eine Fortsetzung des linearen Anstiegs in Abb. 34a für  $T/T_M < 1$  ist nicht erlaubt, weil beim Übergang von fest( $\alpha$ )-flüssig( $\beta$ ) in fest( $\alpha$ )-fest( $\beta$ )-Kontakt derselbe sich ändert (Entropie-Sprung).



**Abb. 34:** Abhängigkeit der Grenzflächenenergie von UO<sub>2</sub>/Flüssig-Metall-Systemen von der Temperatur



**Abb. 34a:** Abhängigkeit der Grenzflächenenergie für verschiedene UO<sub>2</sub>/Flüssig-Metall-Kombinationen von der reduzierten Temperatur (T/T<sub>m</sub>)

Diese beiden Feststellungen ermöglichen eine Abschätzung der Grenzflächenenergie für beliebige UO<sub>2</sub>/ Flüssig-Metall-Systeme durchzuführen.

Mit  $\gamma_{slm}$  = Grenzflächenenergie am Schmelzpunkt des Metalls und  $\frac{d\gamma_{sl}}{dT} = K$  folgt die allgemeine Beziehung

$$\gamma_{sl} = \gamma_{slm} + K (T - T_m) \quad (35)$$

mit  $K = -1,4 \text{ erg/cm}^2 \text{ grad}$

für  $\text{UO}_2$ /flüssiges Metall gilt

$$\gamma_{s1} = 1700 \pm 60 \text{ erg/cm}^2 - 1,4 \text{ erg/cm}^2 \cdot \text{grad} (T - T_m) \quad (36)$$

Aus Gleichung (35) läßt sich folgendes feststellen:

- a) Die Grenzflächenenergie ist vom Benetzungswinkel und der Oberflächenenergie der flüssigen Metalle unabhängig.
- b) Die Aufstellung der rein empirischen Gleichung (36) wurde zwar aus experimentellen Daten unter Hinzuziehung der JOUNG-Gleichung (9) ermöglicht, ihr Gültigkeitsbereich ist aber weitgehender als der der JOUNG-Gleichung. Anschaulich wird das an dem Beispiel des  $\text{UO}_2/\text{Na}$ . Natrium schmilzt bei  $T = 98^\circ\text{C}$ , bei dieser Temperatur ist aber

$$\gamma_{s1} > \gamma_{sv} + \gamma_{lv} \quad (10.)$$

Ein Natriumtropfen auf einer  $\text{UO}_2$ -Unterlage hat einen Benetzungswinkel  $\theta = 180^\circ$ . Dieser Winkel bleibt unverändert mit steigender Temperatur bis etwa  $T = 160^\circ\text{C}$ , dann geht die Beziehung (10.) mit Gleichheitszeichen in die JOUNG-Gleichung (9) über. In diesem Temperaturintervall, nämlich  $98^\circ\text{C} < T < 160^\circ\text{C}$  ist die Berechnung von  $\gamma_{s1}$  mit Gleichung (35) möglich.

- c) Die Kenntnis von  $\gamma_{s1}$  erlaubt, uns den Benetzungswinkel  $\theta$  bei bekanntem  $\gamma_{sv}$  und  $\gamma_{lv}$  zu berechnen.

Eigene Messungen an  $\text{UO}_2/\text{Hg}$ - und  $\text{UO}_2/\text{Al}$ -Systemen (Abb. 34) stimmen mit den erwarteten Werten überein.

Gleichung (35) gilt nur für reine Materialien in Schutzgas-Atmosphäre und in Abwesenheit von oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Stoffen.

#### 4.4 Elektronische Deutung des Benetzungsverhaltens von Oxid/Metall-Systemen

Das im allgemeinen schlechte Benetzungsverhalten von flüssigen Metallen in Kontakt mit Oxid-Keramiken ( $\gamma_{s1} > \gamma_{sv}$ ) kann anhand eines, von Weyl [86] vorgeschlagenen und später von Lively [33] interpretierten Modells erklärt werden. Bei Oxid-Keramiken überwiegt der ionische Bindungscharakter.  $\text{UO}_2$  hat einen ionischen Anteil von ca. 63% [87]. Die Oxidoberfläche besteht aus Metallkationen und Sauerstoffanionen (Abb. 35a). Wegen ihres unvollstän-

digen Bindungscharakters im Gegensatz zu den Ionen im Inneren sind die Oberflächenionen einem von innen nach außen gerichteten elektrischen Feld ausgesetzt. Im elektrischen Feld werden diese Ionen polarisiert. Die Polarisier-

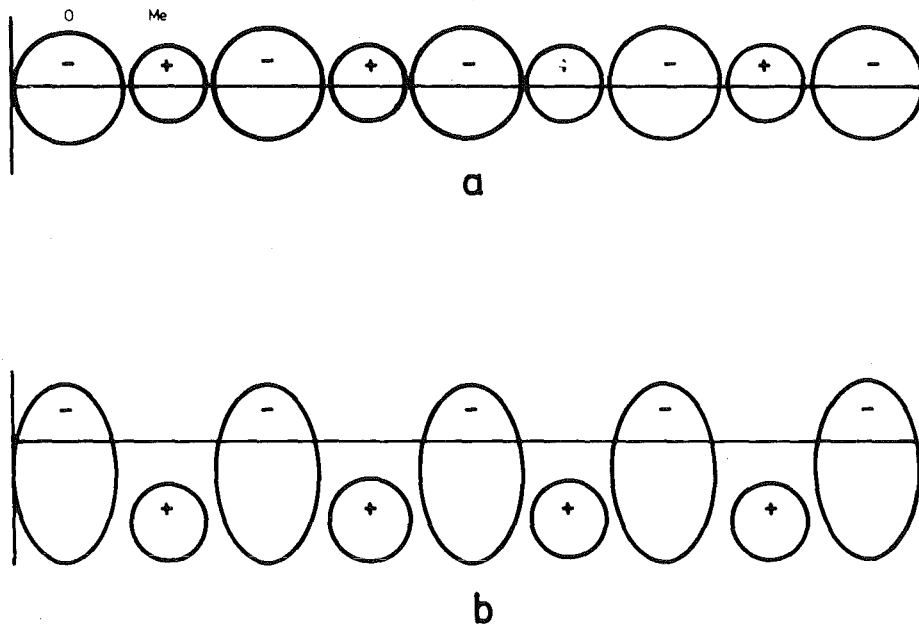


Abb. 35: Einfluss der Polarisation auf eine Oxid-Oberfläche [33]

a) nicht polarisiert

b) polarisiert



barkeit resultiert aus der temperaturunabhängigen Verschiebungspolarisation (elektronische und ionische Polarisierbarkeit) und aus der temperaturabhängigen Dipolarisation, wobei es in gewöhnlichen Ionenkristallen keinen Dipolbeitrag zur gesamten Polarisierbarkeit gibt [88].

Die Polarisierbarkeit nimmt zu, je lockerer die Elektronenwolke am Ionenkern gebunden ist, d.h. je größer der jeweilige Ionenradius ist. In den hochschmelzenden Oxiden ist das Anion- zu Kation-Radien-Verhältnis  $>1$ . Deshalb wird das Anion viel stärker polarisiert. Dagegen steigt die polarisierende Wirkung des Kations mit abnehmendem Radius und steigendem Ladungszustand. An der Oxidoberfläche entsteht somit eine Doppelschicht, an ihrer Außenseite befinden sich die stark elektronegativen Sauerstoffanionen, die die elektropositiven Metallkationen im Inneren abschirmen (Abb. 35b).

Mit steigendem Kationenradius nimmt die Elektronegativität der Oberflächenschicht ab.

An der Kontaktfläche Oxid/Metall tritt eine abstoßende Wechselwirkung zwischen der elektronegativen Oxidoberfläche und der Elektronenwolke des nicht chemisch reaktiven Metalls ein. Daraus ergibt sich eine hohe Grenzflächenenergie und ein großer Benetzungswinkel.

Mit Hilfe des Hall-Effekts läßt sich die Anzahl der Leitungselektronen, die jedes Metallatom zur Verfügung stellt, bestimmen. Von Ausnahmen abgesehen (z.B. Bi) liegt sie in der Größenordnung von 1. Die Elektronenwolke der Metalle sieht sich also einer temperaturunabhängigen, polarisierten  $UO_2$ -Oberfläche gegenüber. Man kann also erwarten, daß die aus der beiderseitigen Wechselwirkung resultierende Grenzflächenenergie für Metalle mit gleicher Anzahl von Leitungselektronen gleich ist.

Über die Oxid/Flüssigmetall-Grenzfläche sind die Sauerstoffanionen des Oxids und die Metallatome verteilt. Da sich die Polarisierbarkeit der Sauerstoffanionen im  $UO_2$  mit der Temperatur nicht ändert, und die Flüssigmetalle nicht chemisch reaktiv sind, erwartet man den gleichen Verteilungsgrad für alle  $UO_2$ /Flüssigmetall-Kombinationen.

4.5 Relation zwischen  $\frac{d\gamma_{sl}}{dT}$  und Radius des Metallkations im Oxid  
(auf  $UO_2$ -normiert)

Die Gültigkeit der allgemeinen Gleichung (35)

$$\gamma_{sl} = \gamma_{slm} + K (T - T_m) \quad (35)$$

wurde zuerst anhand von  $UO_2$ /Flüssig-Metall-Kombinationen überprüft. Es wurde festgestellt, daß sowohl die Grenzflächenenergie am Schmelzpunkt des jeweiligen Metalls als auch die Konstante K vom verwendeten Metall unabhängig sind. Unter diesem Aspekt gesehen dürfte Gleichung (35) auch auf andere Oxid/Flüssig-Metall-Systeme übertragbar sein, wobei die Konstanten  $\gamma_{slm}$  und K neu zu bestimmen wären.

Zur Überprüfung dieser Überlegung sind aus der Arbeit von Livey [33] die Systeme CdO/Ag, MgO/Ag und  $Al_2O_3/Al$  und aus der Arbeit von Champion [89] das System  $\alpha-Al_2O_3/Al$  untersucht worden. Die Oxide CdO und MgO haben eine kubische Struktur, vergleichbar der kubisch-flächenzentrierten des  $UO_2$ . Man kann für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie den gleichen Anstieg voraussetzen wie bei  $UO_2$

$$\frac{d\gamma_{sv}}{dT} = -0,4 \text{ erg/cm}^2 \text{ grad}$$

Für die Oberflächenenergie des  $Al_2O_3$  mit rhomboedrischer [46] [13] Gitterstruktur werden die Literaturdaten übernommen. Die Experimente von Livey [33] sind in Argon-Atmosphäre an polykristallinem Material durchgeführt. Die Oberflächenenergien der Oxide sind in Tabelle 2 enthalten. Die Experimente von Champion [89] sind an einkristallinem  $\alpha-Al_2O_3$  [(0001)-Fläche] in Vakuum durchgeführt, die Oberflächenenergie-Temperaturabhängigkeit wird in der Arbeit von Rhee [90] mit  $\gamma_{sv} = 892 - 0,12 T$  °C angegeben. Die Werte für die Oberflächenenergie der Metalle werden aus Tabelle 1 entnommen.

Tabelle 12 enthält die berechneten Grenzflächenenergiewerte sowie den Anstieg  $\frac{d\gamma_{sl}}{dT}$ .

In Abb. 36 sind die Grenzflächenenergien der verschiedenen Oxide über die Temperatur aufgetragen, sie sind bis zum Schmelzpunkt des jeweiligen Metalls extrapoliert. Die Streubreiten der einzelnen Mittelwerte sind der Literatur entnommen.

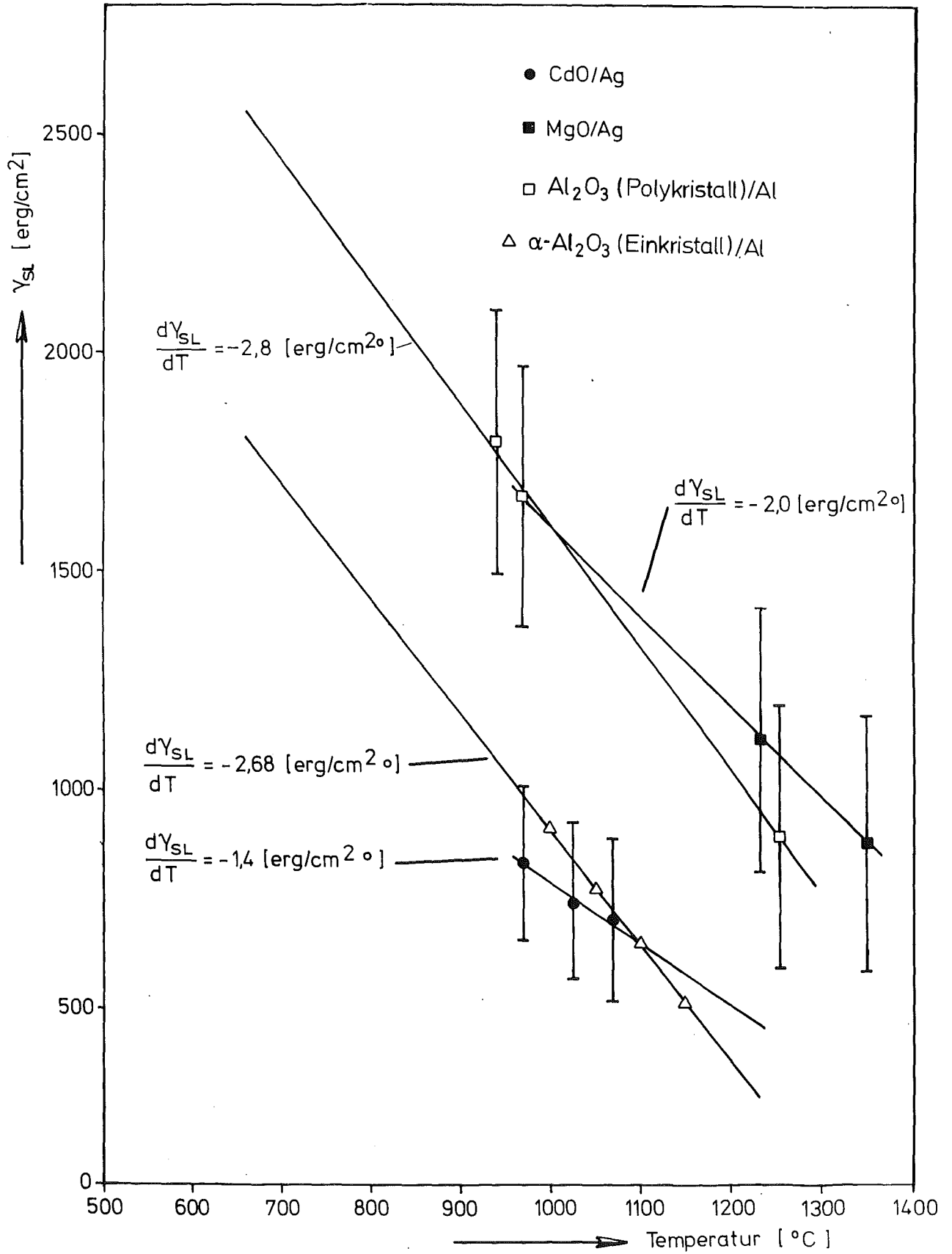
Tabelle 12

Phasengrenzflächenenergien und Benetzungswinkel von Oxid/Flüssig-Metall-Systeme, sowie Normierung des linearen Abfalls der Phasengrenzflächenenergien auf  $UO_2$ /Flüssig-Metall

Material	T [°C]	$\gamma_{sv}$ [erg/cm <sup>2</sup> ]	$\gamma_{lv}$ [erg/cm <sup>2</sup> ]	$\theta$ [°]	$\gamma_{sl}$ [erg/cm <sup>2</sup> ]	$\frac{d\gamma_{sl}}{dT}$ [erg/cm <sup>2</sup> grad)	$\frac{(d\gamma_{sl}/dT)_{Oxid-Fl.Metall}}{(d\gamma_{sl}/dT)_{UO_2-Fl.Metall}}$	$\frac{R_{Met.in UO_2}}{R'_{Met. in Oxid}}$
CdO/Ag	970	405	902*	118,5 <sup>+</sup>	835	-1,4	$\frac{-1,4}{-1,4} = 1$	$\frac{0,97}{0,97} = 1$
	1030	381	893*	114,0 <sup>+</sup>	744			
	1070	365	884*	112,5 <sup>+</sup>	703			
MgO/Ag	1235	487	859*	136 <sup>+</sup>	1105	-2,02	$\frac{-2,02}{-1,4} = 1,44$	$\frac{0,97}{0,66} = 1,47$
	1350	441	840*	121 <sup>+</sup>	873			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al (Polykristallin)	940	991 <sup>+</sup>	816*	170 <sup>+</sup>	1794			
	970	988 <sup>+</sup>	805*	148 <sup>+</sup>	1670	-2,84	$\frac{-2,84}{-1,4} = 2,03$	$\frac{0,97}{0,51} = 1,9$
	1255	959 <sup>+</sup>	705*	85 <sup>+</sup>	897			
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al (Einkristall-(0001))	1000	772 <sup>+</sup>	744*	101,5 <sup>+</sup>	920			
	1050	766 <sup>+</sup>	734*	91 <sup>+</sup>	779			
	1100	760 <sup>+</sup>	724*	81,3 <sup>+</sup>	650	-2,68	$\frac{-2,68}{-1,4} = 1,91$	$\frac{0,97}{0,51} = 1,9$
	1150	754 <sup>+</sup>	714 <sup>+</sup>	70,7 <sup>+</sup>	518			

+ Literaturdaten [33], [89], [90]

\* Aus den Tabellen in dieser Arbeit entnommen



**Abb. 36: Grenzflächenenergie-Temperatur-Abhängigkeit verschiedener Oxid/Flüssig-Metall-Systeme**

Der thermodynamische Zustand der Oxid/Flüssigmetall-Grenzfläche wie es im Kapitel 4.4 besprochen, wird primär durch die Anzahl der in der Grenzflächeneinheit enthaltenen Sauerstoffanionen des Oxids bestimmt. Durch die Polarisierung der Sauerstoffanionen und die Verdrängung der Metallkationen von der Oberfläche in das Innere entstehen an der Oxidoberfläche Lücken. Aus Abb. 35b ist zu ersehen, daß die Länge der - entlang eines Linienelementes der Oberfläche - entstehenden Lücke annähernd gleich mit dem Durchmesser des Metallkations gesetzt werden kann. Es wird ein starres Kugelmodell für das Kristallgitter des Oxids angenommen.

Wenn man die  $\frac{d\gamma_{s1}}{dT}$  = K-Werte der verschiedenen Oxid/Flüssig-Metall-Systeme auf den K-Wert für das  $UO_2$ /Flüssig-Metall-System normiert, entspricht die Relation dem umgekehrten Verhältnis der Kationenradien der Metalle in den Oxiden

$$\frac{\left(\frac{d\gamma_{s1}}{dT}\right) \text{Oxid/Flüssig-Metall}}{\left(\frac{d\gamma_{s1}}{dT}\right) UO_2/\text{Flüssig-Metall}} = \frac{K'}{K} = \frac{R \text{ Metall in } UO_2}{R' \text{ Metall in Oxid}} \quad (37)$$

Wie die letzten zwei Spalten der Tabelle 12 zeigen, ist die Übereinstimmung gut. Die Relation (37) hat sich als gültig erwiesen für Oxide ( $MgO$ ,  $CdO$ ) die eine dem  $UO_2$  ähnliche Struktur aufweisen, oder wie beim  $Al_2O_3$ -Korund eine Achsengleichheit ( $a=b=c$  rhomboedrisch) besitzen. Wenn die Achsengleichheit nicht gegeben ist ( $ZnO$ -hexagonal), muß dies berücksichtigt werden. Die Relation (37) gilt in dieser Form nicht mehr. Durch die Normierung auf den fürs  $UO_2$  bekannten K-Wert ergibt sich die Möglichkeit, den Verlauf der Grenzflächenenergie von Oxid/Flüssig-Metall-Systemen in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen.

Es wurde nun versucht, für verschiedene Oxid/Flüssig-Metall-Systeme eine dem  $UO_2$ /Flüssig-Metall-System ähnliche Gleichung (36) anzugeben.

Aus den Literaturdaten (Zagar [37]) sind die Benetzungswinkelwerte der Systeme  $Al_2O_3/Al$ ,  $Al_2O_3/Fe$ ,  $Al_2O_3/Co$ ,  $Al_2O_3/Cu$ ,  $Al_2O_3/Ni$  und  $MgO/Ag$ ,  $MgO/Fe$ ,  $MgO/Co$ ,  $MgO/Ni$  bei verschiedenen Temperaturen in Inertgasatmosphäre entnommen. Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie der Oxide wird für  $Al_2O_3$  mit  $\gamma_{sv} = 1112 - 0,12 T$  °K und für  $MgO$  mit  $\gamma_{sv} = 1090 - 0,40 T$  °K angesetzt. Die Daten für das flüssige Metall sind aus Tabelle 1 zu entnehmen. Mit Hilfe der JOUNG-Gleichung (9) werden die Grenzflächenenergien

der Oxid/Flüssig-Metall-Systeme für die angegebenen Temperaturen berechnet. Durch Einsetzen in die umgeformte Gleichung (35)

$$\gamma_{slm} = \gamma_{sl} - K (T - T_m) \quad (35)$$

kann man die Grenzflächenenergie für die jeweilige Oxid/Flüssig-Metall-Kombination am Schmelzpunkt des Metalls berechnen (wobei K für das entsprechende Oxid aus Tabelle 12 entnommen wird).

Für das gleiche Oxid müßten die Schmelzpunktwerte der Grenzflächenenergie wie beim  $UO_2$  in einem engen Bereich um einen Mittelwert streuen.

Für das  $Al_2O_3$  erhält man

$$\gamma_{slm} = \gamma_{sl} + 2,68 (T - T_m) = 2.302 \pm 180 \text{ erg/cm}^2 \quad (38)$$

für das MgO

$$\gamma_{slm} = \gamma_{sl} + 2,02 (T - T_m) = 1660 \pm 116 \text{ erg/cm}^2 \quad (39)$$

Eine sehr gute Übereinstimmung zeigen die experimentell bestimmten Grenzflächenenergiwerte (Abb. 6a, b) für reine  $Al_2O_3/Fe$  und  $Al_2O_3/Ni$ -Systeme, bei der Schmelztemperatur der Metalle, mit dem theoretisch berechneten Wert (Gl. 38).

#### 4.6 Einfluß von Metalldampf-Kontaminationen auf die Oberflächenenergie des $UO_2$

Die Messung des Furchenwinkels  $\psi^*$  ermöglicht es, den Einfluß der an der festen  $UO_2$ -Oberfläche adsorbierten Metalldämpfe zu bestimmen. Der geänderte Oberflächenenergiwert des  $UO_2$  wird mit Hilfe der Gleichung (25b) berechnet.

$$\gamma_{sv}^* = \frac{\gamma_{ss}}{2 \cos \psi^*} \quad (25b)$$

Aus Tabelle 13 kann man leicht ersehen, daß die Adsorption eine Erniedrigung der Oberflächenenergie zur Folge hat. Im Spezialfall des Ni-Dampfes beträgt die Abweichung bei  $1500^\circ C$  ca. 2,0 % und erhöht sich mit steigender Temperatur bis auf ca. 6,0% bei  $1900^\circ C$ . Cr-Dampfadsorption zeigt ähnliche Tendenz wie Ni, V-Dampf übt dagegen keinen Einfluß aus. Insgesamt kann man sagen, daß der Einfluß von Metalldampf-Adsorption auf die Oberflächenenergie des  $UO_2$  gering ist, zumal die ermittelten Werte im Streubereich des entsprechenden Oberflächenenergiwertes für eine saubere Oberfläche liegen.

In der gleichen Tabelle (13) sind die korrigierten Benetzungswinkelwerte für das  $UO_2/Ni$ -System aufgetragen, wenn man in Gleichung (25d) den Wert von  $\gamma_{sv}^*$  mit dem von  $\gamma_{sv}$  für saubere Oberflächen ersetzt (JOUNG-Gleichung).

Tabelle 13

Oberflächenenergie von  $UO_2$  in Anwesenheit von Metaldampf-Kontaminationen

Material	T [°C]	$\gamma_{sv}^*$ [erg/cm <sup>2</sup> ]	$\gamma_{sv}$ [erg/cm <sup>2</sup> ]	$\frac{\gamma_{ss}}{\gamma_{sv}^*} = 2 \cos \psi^*$	$\theta$ [°]	$\theta$ korri- giert [°]
$UO_2/Ar +$ Ni-Dampf	1500	858,5 <sub>+60</sub>	875 ± 63	0,557 <sub>+0,04</sub>	111°45' +1	110°48'
$UO_2/Ar +$ Ni-Dampf	1750	706 <sub>+77</sub>	792,5 <sub>+85</sub>	0,655 <sub>+0,06</sub>	111°45' +1	108°42'
$UO_2/Ar +$ Ni-Dampf	1900	655 ± 40	703 ± 43	0,578 <sub>+0,043</sub>	102°40' +1	99°48'
$UO_2/Ar +$ Cr-Dampf	1900	656 <sub>+40</sub>	703 ± 43	0,577 <sub>+0,08</sub>		
$UO_2/Ar +$ V-Dampf	1900	717 <sub>+44</sub>	703 ± 43	0,527 <sub>+0,067</sub>		

4.7 Einfluß des Sauerstoffgehalts auf die Grenzflächenenergie und Adhäsionsarbeit in  $UO_2/Cr, V$ -Systemen

Die Grenzflächenenergiewerte der Systeme  $UO_2/Cr$  bzw.  $UO_2/V$  bei der Schmelztemperatur dieser Metalle ( $T=ca 1900$  °C) sind mit  $440 \pm 27$  bzw.  $408 \pm 25$  erg/cm<sup>2</sup> (Tabelle 10) um ein Vielfaches niedriger als ihr berechneter Wert von  $1700 \pm 60$  erg/cm<sup>2</sup> (Gleichung 36).

Mit

$$\theta = 62,8^\circ \text{ und } \gamma_{sv}^* = 656 \pm 40 \text{ erg/cm}^2 \text{ Tab. 4, 13 für Cr}$$

und

$$\theta = 57,4^\circ \text{ und } \gamma_{sv}^* = 717 \pm 44 \text{ erg/cm}^2 \text{ Tab. 4, 13 für V}$$

bei  $T = \text{ca. } 1900^\circ\text{C}$  erhält man durch Auflösung der Gleichung (25d)

$$\gamma_{lv} = 469 \pm 48 \text{ erg/cm}^2 \text{ für Cr}$$

$$\text{und } \gamma_{lv} = 574 \pm 50 \text{ erg/cm}^2 \text{ für V}$$

Diese Oberflächenenergien sind sehr viel kleiner als die in der Literatur angegebenen (Tabelle 1) für reine Materialien.

Die chemische Analyse der Tropfen auf Sauerstoff nach einem zwanzigminütigen Experiment in der Benetzungsapparatur bei  $T = 1900^\circ\text{C}$  brachte folgendes Ergebnis:

Vanadin	$O_2$	=	1,70%/1,67%
Chrom	$O_2$	=	0,44%/0,41%
Nickel	$O_2$	=	60 vpm/40 vpm

Der Einfluß von nichtmetallischen Zusätzen auf die Grenzflächenenergie ist im Kapitel 1.7 ausführlich besprochen. Die Änderung der Oberflächenenergie eines Ein-Komponenten-Systems durch geringe Zusätze einer zweiten Komponente zeigt kein additives Verhalten. Die Komponente mit der geringeren Oberflächenenergie reichert sich in der Oberfläche an, so daß schon geringe Zusätze eine starke Erniedrigung hervorrufen können.

In Abb. 37 ist die Oberflächenenergie über die Sauerstoffkonzentration für die Metalle Fe bzw. Cu bei  $T = 1550^\circ\text{C}$  bzw.  $T = 1150^\circ\text{C}$  aus Literaturdaten Allen [17] aufgetragen. Die eigenen Werte für Cr bzw. V liegen im Bereich der unter dem Einfluß des Sauerstoffs erwarteten Werte. Daraus wird ersichtlich, daß durch die Erniedrigung der Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergie in Anwesenheit von Sauerstoff ein nichtbenetzendes System ( $\theta > 90^\circ$ ) in ein benetzendes ( $\theta < 90^\circ$ ) überführt werden kann. Für die reinen Metalle wird der Benetzungswinkel gegenüber einer reinen  $UO_2$ -Oberfläche mit Hilfe der JOUNG-Gleichung berechnet

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (9)$$



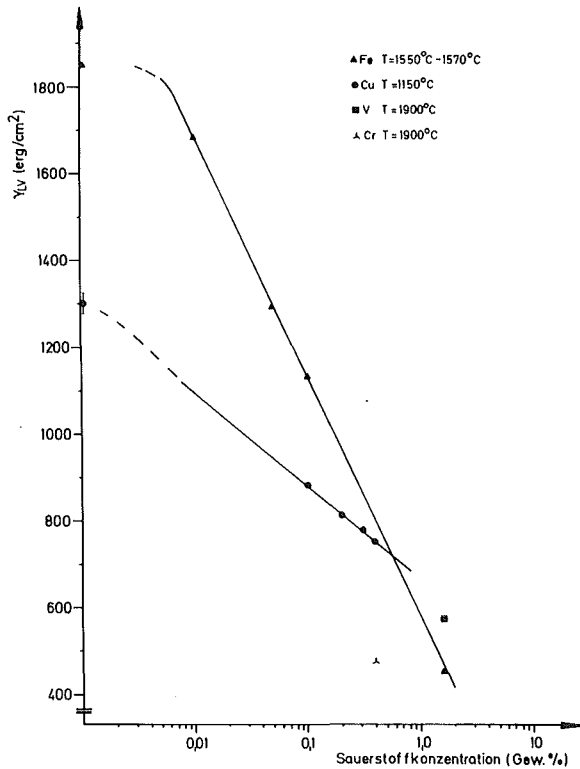


Abb. 37: Änderung der Oberflächenenergie von Fe, Cu, Cr und V mit der Sauerstoffkonzentration

Durch Einsetzen der Oberflächenenergien für die reinen Metalle (Tabelle 1) und

$$\text{mit } \gamma_{sv} = 1585 \text{ erg/cm}^2 - 0,4 \text{ erg/cm}^2 \text{ grad } T \text{ } ^\circ\text{K für } \text{UO}_2 \quad (40)$$

$$\text{und } \gamma_{s1} = 1700 \text{ erg/cm}^2 \quad (35) \text{ für } T = T_m$$

erhält man für

$$\text{a) Cr bei } T = 1875 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \theta = 125^\circ$$

$$\text{b) V bei } T = 1900 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \theta = 120,3^\circ$$

Der temperaturabhängige Verlauf der Grenzflächenenergie für die reinen  $\text{UO}_2/\text{Cr}$ ,  $\text{UO}_2/\text{V}$ -Systeme ist in Abb. 34 aufgetragen. Aus Abb. 11a, b wird ersichtlich, daß die zunehmende Konzentration der nicht-metallischen Komponente an der Oberfläche bzw. Grenzfläche des Metalls einen rapiden Abfall des Benetzungswinkels, aufgetragen über die Zeit, verursacht.

Die Adhäsionsarbeit im  $UO_2$ /Metall-System läßt sich durch Summieren über die Oberflächenenergien der einzelnen Komponenten und durch Abziehen der gemeinsamen Grenzflächenenergie, ausrechnen. Die gleichzeitige starke Abnahme der Oberflächenenergie des Metalls und der Grenzflächenenergie des  $UO_2$ /Metall-Systems mit der Sauerstoffkonzentration lassen höchstens auf eine schwache Änderung der Adhäsionsarbeit schließen, weil beide energetischen Größen mit verschiedenen Vorzeichen in der Summation aufgehen.

Die Adhäsionsarbeit für die Systeme  $UO_2$ /Cr und  $UO_2$ /V wird durch Anwendung von Gleichung (21) und (22a) berechnet. In Tabelle 14 (Spalte 1 und 2) sind die berechneten Werte sowohl für den reinen als auch für den sauerstoffhaltigen Zustand enthalten ( $T = 1900^\circ C$ ). Durch Vergleich läßt sich feststellen, daß die Adhäsionsarbeit (wenn man die Streubreiten der angegebenen Mittelwerte berücksichtigt) ihren Wert in beiden Systemen beibehält, mit einer eher abnehmenden Tendenz.

Tabelle 14

Adhäsionsarbeit von  $UO_2$ /Cr-bzw.  $UO_2$ /V-Kombin. mit und ohne Grenzfl.-akt. Stoffen

$T = 1900^\circ C$

Material	$W_a$ rein [erg/cm <sup>2</sup> ]	$W_a$ mit oberflächen- bzw. grenzflächen- aktiven Stoffen [erg/cm <sup>2</sup> ]	$W_a = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta)$ cos $\theta$ = gemessen (Einfluß von Grenz- fl.-akt. Stoffen $\gamma_{lv}$ = Theoreti. Wert
$UO_2$ /Cr	740 <sub>+104</sub>	684 <sub>+68</sub>	$\approx 2477$ [erg/cm <sup>2</sup> ]
$UO_2$ /V	966 <sub>+104</sub>	883 <sub>+71</sub>	$\approx 3000$ [erg/cm <sup>2</sup> ]

Dieses Ergebnis zeigt, wie wichtig die Berücksichtigung des Einflusses von grenzflächenaktiven Stoffen bei der Berechnung der Adhäsionsarbeit ist. In der Literatur wird oft Gleichung (22) zur Bestimmung der Adhäsionsarbeit benutzt

$$W_a = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (22)$$

Der Benetzungswinkel wird experimentell bestimmt (liegender Tropfen). Dessen Wert hängt aber von der Konzentration an Verunreinigungen an der Oberfläche bzw. Grenzfläche ab, für  $\gamma_{lv}$  wird dagegen der Wert für reine Materialien eingesetzt. Das führt in Anwesenheit von oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Stoffen zwangsläufig zu hohen Adhäsionsarbeitswerten, die eine sehr gute gegenseitige Haftung vortäuschen (s. Tabelle 14, Spalte 3).

#### 4.8 Adhäsionsarbeit und Zerreißfestigkeit von $UO_2/Cr-$ , $UO_2/V-$ und $UO_2/Mo$ -Cermets

Bei hinreichend hoher Beanspruchung wird jeder feste Körper in Teile zerrissen. Zwischen der elastischen Verformung und dem Bruch verformen sich viele Körper plastisch. Die damit verknüpfte Gestaltsänderung macht den Zerreivorgang kompliziert [92]. Für den spröden transkristallinen Bruch wird die Spannung die aufgebracht werden muß, um die Atome entgegen ihren Bindungskräften voneinander zu entfernen, durch die Beziehung gegeben [97].

$$\sigma_F = \sqrt{\frac{2\gamma_{sv} E}{a_0}}$$

( $a_0$  = Atomabstand  $\approx 10^{-8}$  cm

E = Elastizitsmodull)

Diese Beziehung kann jedoch nicht auf polykristalline oder mehrphasige Körper angewendet werden, da der Bruchvorgang in diesen Systemen komplizierterer Natur ist.

Man kann aber mit bekannten Grenzflächenenergien eine Abschätzung des zum Zerreißen eines Körpers führenden Zugspannungen erzielen. Mit  $Z_{max}$  wird die "theoretische" Zerreißfestigkeit eines Körpers definiert. Sie kann die "technische" Zerreißfestigkeit um das 10- bis 100fache übertreffen, weil sie festigkeitsmindernde Einflüsse, insbesondere Kerbeffekte, die zur lokalen Spannungserhöhung führen, nicht berücksichtigt.

Für polykristalline Körper gilt:  $Z_{max} = \frac{2\gamma_{sv} - \gamma_{ss}}{\kappa}$  (41)

Sie gilt unter der Voraussetzung, daß der Bruch bevorzugt Interkristallin erfolgt, weil dort die zur Schaffung zwei neuer Oberflächen notwendige Arbeit niedriger ist als im transkristallinen Fall. Die Korngrenzenenergie ( $\gamma_{ss}$ ) bei Metallen ist im Mittel ein Drittel ihrer Oberflächenenergie ( $\gamma_{ss} = 0,33\gamma_{sv}$ ) [17].

Für den Bruch entlang einer Grenzfläche zwischen zwei festen Phasen erhält man:

$$Z_{\max} = \frac{\gamma_{sv} + \gamma_{sv}^* - \gamma_{ss}^*}{x} \quad (42)$$

$x$  wird in beiden Fällen annähernd gleich dem Atomabstand gesetzt ( $a_0 = 10^{-8}$  cm).

Bei Cermets mit metallischer Matrix kann man für den theoretischen Fall mit Hilfe der Gleichungen (41) und (42) qualitative Aussagen über das Verhalten des Dispergenten unter Berücksichtigung der Phasenhaftung erzielen.

Es werden folgende Cermet-Kombinationen in Betracht gezogen:  $UO_2/Cr$  bei  $1250^\circ C$ ,  $UO_2/V$  bei  $1300^\circ C$  und  $UO_2/Mo$  bei  $1600^\circ C$  mit durchgehender Metallmatrix. Die gewählten Temperaturen liegen im gleichen Bereich, in dem idealisierte Cermets mittels HIP hergestellt werden. Die Oberflächenenergien der festen Metalle sind aus Literaturdaten bekannt Jones [93].

Für die reinen Metalle und die Keramik erhält man aus Gleichung (41)

$$\text{bei } T = 1250^\circ C \quad Z_{\max} \text{ von Cr} = \frac{2.2200 - 726}{10^{-8}} = 3.674 \text{ Kp/mm}^2$$

$$Z_{\max} \text{ von } UO_2 = \frac{2.975 - 559}{10^{-8}} = 1391 \text{ Kp/mm}^2$$

$$\text{bei } T = 1300^\circ C \quad Z_{\max} \text{ von V} = \frac{2.2200 - 726}{10^{-8}} = 3674 \text{ Kp/mm}^2$$

$$Z_{\max} \text{ von } UO_2 = \frac{2.956 - 546}{10^{-8}} = 1366 \text{ Kp/mm}^2$$

$$\text{bei } T = 1600^\circ C \quad Z_{\max} \text{ von Mo} = \frac{2.2110 - 696}{10^{-8}} = 3524 \text{ Kp/mm}^2$$

$$Z_{\max} \text{ von } UO_2 = \frac{2.836 - 472}{10^{-8}} = 1200 \text{ Kp/mm}^2$$

Der Vergleich zwischen Metall und Keramik zeigt, daß

$$Z_{\max} (\text{Metall}) > Z_{\max} (\text{Keramik}) \text{ ist.}$$

Die Zugfestigkeit der Phasengrenzfläche erhält man aus Gleichung (42).

Es gilt für

$$UO_2/Cr, T = 1250^\circ C \\ Z_{\max} = \frac{(975 + 2200 - 4112)}{10^{-8}} = 937 \text{ Kp/mm}^2$$

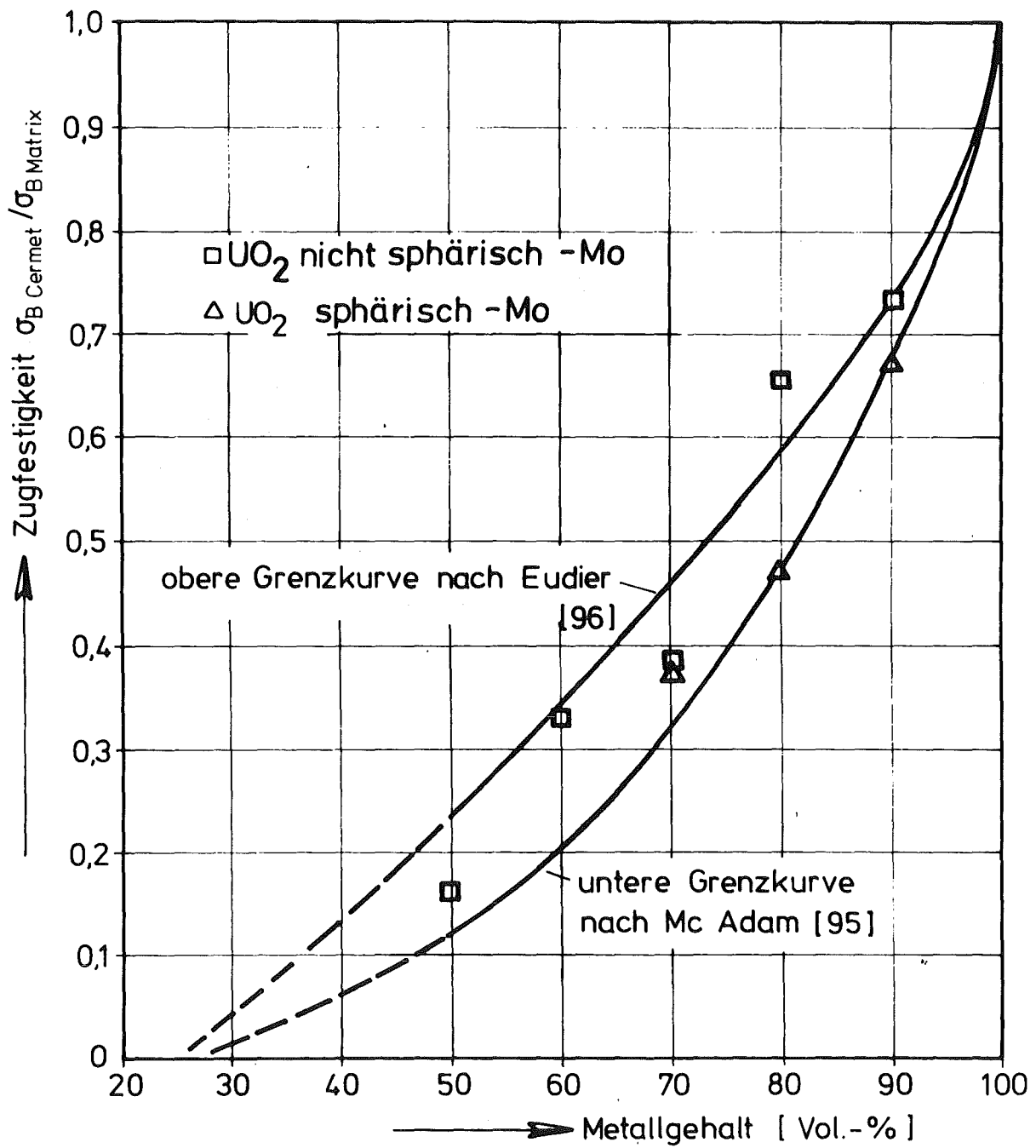


Abb. 38: Normierte Zugfestigkeit von Cermets mit geringer Haftung an der Phasengrenzfläche

für  $\text{UO}_2/\text{V}$ ,  $T = 1300^\circ\text{C}$

$$Z_{\max} = \frac{(956 + 2200 - 2.415)}{10^{-8}} = 741 \text{ Kp/mm}^2$$

für  $\text{UO}_2/\text{Mo}$ ,  $T = 1600^\circ\text{C}$

$$Z_{\max} = \frac{(836 + 2110 - 2500)}{10^{-8}} = 446 \text{ Kp/mm}^2$$

Der Vergleich der berechneten Werte insgesamt zeigt, daß

$$Z_{\max} (\text{Metall}) > Z_{\max} (\text{Keramik}) > Z_{\max} (\text{Grenzfläche}) \quad (43)$$

Dieses Ergebnis besagt, daß durch Anlegung einer Zugspannung die Phasenhaftung zuerst versagen sollte, und der sphärische Dispergent keinen Beitrag zur gesamten Festigkeit liefert. Die Partikel des Dispergenten verhalten sich wie inkompressible Poren in der Metallmatrix. Die Zugfestigkeit ist dann proportional dem geringsten tragenden Querschnitt der Matrix. Die berechneten Adhäsionsarbeits-Werte deuten darauf hin, daß die  $\text{UO}_2/\text{Mo}$ - bzw.  $\text{ZU}_2/\text{V}$ -Cermets günstigere Hafteigenschaften bei ihrer Herstellungstemperatur zeigen als die  $\text{UO}_2/\text{Cr}$ -Cermets.

In Abb.38 ist die normierte Zugfestigkeit für sphärische und nicht-sphärische heißgepresste ( $T = 1600^\circ\text{C}$ )  $\text{UO}_2/\text{Mo}$ -Cermets aufgetragen. Die experimentellen Werte von Nazaré [94] befinden sich innerhalb der von McAdam [95] bzw. Eudier [96] berechneten Grenzkurven für Cermets mit geringer Phasenhaftung und mit bzw. ohne Kerbwirkung. Daraus wird ersichtlich, daß sich die Beziehung (43) für das  $\text{UO}_2/\text{Mo}$ -System mit den experimentellen Ergebnissen am gleichen System im Einklang befindet. Bei der Aufstellung der theoretischen Kurven (Abb.38) sind die Autoren [95, 96] von der Voraussetzung ausgegangen, daß der kugelige Dispergent in kubischer Anordnung in der Metallmatrix vorliegt. Daher ist die Auftragung nur bis zu einem Dispergentenanteil von  $\sim 50\%$  gültig. Dieses Modell läßt sich nicht ohne weiteres auf HIP-Cermets mit idealisiertem Gefüge übertragen. Denn der Aufbau dieser Cermets mit Keramikanteil zwischen 70 und 95% und Enddichten von 95-98% läßt sich nicht im Modell realisieren. Hier erwartet man aber auch, daß im Falle einer schlechten Haftung an der Phasengrenzfläche (Keramik/Metall), die Festigkeit proportional zum tragenden Querschnitt der Matrix ist. Die Ergebnisse der Biegebruchfestigkeitsmessungen [59] deuten darauf hin, daß die keramische Phase keinen Beitrag zur Festigkeit leistet. Diese Erkenntnis wird noch durch Rasterelektronenmikroskopaufnahmen an Bruchflächen von  $\text{UO}_2/\text{Cr}$ ,  $\text{UO}_2/\text{Mo}$ -Cermets-Abb.39 und 40 von Weimar [91] erhärtet. Die eingelagerten Teilchen liegen lose in der Matrix sofern keine Risse während des Herstellungsprozesses entstanden sind, die zu einer Abscherung der Teilchen führen.

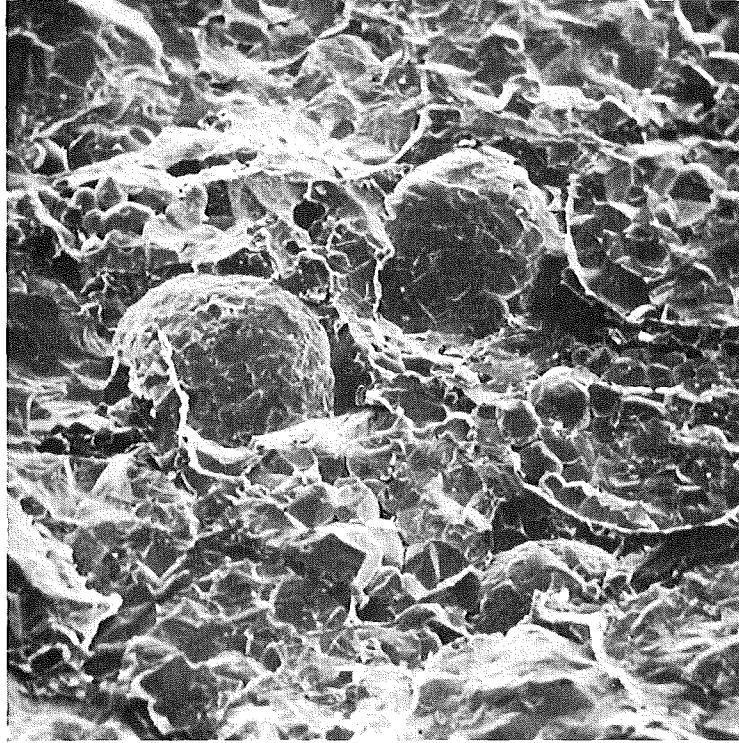


Abb. 39:  $\text{UO}_2/30$  Vol.% Cr  
97,8% TD

Raumtemperatur [91]  
72  $\mu\text{m}$

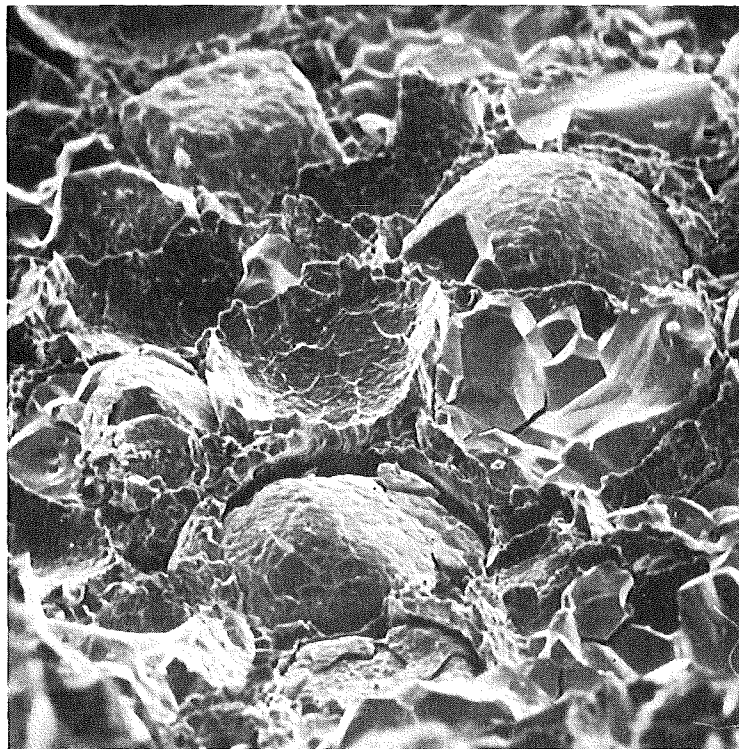


Abb. 40:  $\text{UO}_2/30$  Vol.% Mo

1000 °C 100% TD [91]  
77  $\mu\text{m}$

## 5. Zusammenfassung

- 1) Durch die Anwendung der Mehrphasengleichgewichtsmethode wurde zuerst das Benetzungsverhalten des geschmolzenen Nickel-Metalls gegenüber stöchiometrischem Urndioxid ( $O/M = 2,005$ ) untersucht. Für drei Temperaturen  $T = 1500^\circ\text{C}$ ,  $1750^\circ\text{C}$  und  $1900^\circ\text{C}$  sind sowohl die Oberflächenenergie und der Benetzungswinkel des flüssigen Metalls als auch die Oberflächen- und Korngrenzenenergie des Urndioxids bestimmt worden. Die Größen  $\gamma_{sv}$  und  $\gamma_{ss}$  vom  $\text{UO}_2$  und  $\gamma_{lv}$  von Ni werden als lineare Funktionen der Temperatur angegeben.
- 2a) Die bekannte Korngrenzenenergie des  $\text{UO}_2$  erlaubt, in Kombination mit den experimentell gemessenen Dihedral-Winkeln, die Berechnung der Grenzflächenenergien der Systeme  $\text{UO}_2/\text{Ni}$ ,  $\text{UO}_2/\text{Cr}$ ,  $\text{UO}_2/\text{V}$  und  $\text{UO}_2/\text{Mo}$  bei den eingangs erwähnten drei verschiedenen Temperaturen.
- b) Durch nähere Untersuchung des Verlaufs der Grenzflächenenergie im  $\text{UO}_2/\text{Ni}$ -System in Abhängigkeit von der Temperatur und durch Hinzunahme von Literaturdaten für andere  $\text{UO}_2/\text{Flüssig-Metall}$ -Systeme ist es möglich, eine Näherungsformel anzugeben, die den Verlauf der Grenzflächenenergie an  $\text{UO}_2/\text{Flüssig-Metall}$ -Systemen wiedergibt. Sie lautet

$$\gamma_{sl} = 1700 \pm 60 \text{ erg/cm}^2 - 1,4 \text{ erg/cm}^2 \text{ grad } (T - T_m)$$

Nach Kenntnis dieser Gleichung kann der langwierige Weg der experimentellen Bestimmung von  $\gamma_{sl}$  erspart werden.

Diese lineare Beziehung lautet allgemein formuliert

$$\gamma_{sl} = \gamma_{slm} + K (T - T_m)$$

Durch Bestimmung von  $\gamma_{slm}$  und  $K$  kann man die Grenzflächenenergie von verschiedenen Oxid/Flüssig-Metall-Systemen angeben ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

- c) Es hat sich gezeigt, daß die  $\frac{d\gamma_{sl}}{dT} = K$ -Werte der verschiedenen Oxid/Flüssig-Metall-Systeme, normiert auf den  $K$ -Wert des  $\text{UO}_2/\text{Flüssig-Metall}$ -Systems, dem umgekehrten Verhältnis der Kationenradien im Oxid entsprechen.



$$\frac{\left( \frac{d\gamma_{s1}}{dT} \right) \text{Oxid/Flüssig-Metall}}{\left( \frac{d\gamma_{s1}}{dT} \right) \text{UO}_2/\text{Flüssig-Metall}} = \frac{R \text{ Metall im UO}_2}{R' \text{ Metall im Oxid}}$$

Dies gilt für Oxide, die eine dem  $\text{UO}_2$  vergleichbare kubische Struktur ( $\text{CdO}$ ,  $\text{MgO}$ ) oder, wie im Falle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Korund, Achsengleichheit ( $a=b=c$  / rhomboedrisch) aufweisen.

- 3a) Es wurde der Einfluß des Sauerstoffs auf die Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergie der Systeme  $\text{UO}_2/\text{Cr}$  bzw.  $\text{UO}_2/\text{V}$  untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß mit steigendem Sauerstoffgehalt sowohl die Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergie als auch der Benetzungswinkel abnimmt. Ein ursprünglich nicht-benetzender Zustand  $\theta > 90^\circ$  wird in einen benetzenden übergeführt  $\theta < 90^\circ$ . Die Adhäsionsarbeit zeigt, und das ist das Wesentliche dabei, trotz abnehmendem  $\theta$  und besserer Benetzung leicht abnehmende Tendenz.
- b) Ferner wurde festgestellt, daß sich unter dem Einfluß von Metaldampf-Kontaminationen der Wert der Oberflächenenergie des reinen  $\text{UO}_2$  (im untersuchten Temperaturintervall) nur geringfügig ändert. Die ermittelten Werte liegen im Streubereich der Werte für reine Oberflächen.
- 4) Die Zugfestigkeit der für den Reaktoreinsatz interessanten Cermet-Kombinationen  $\text{UO}_2/\text{Cr}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Mo}$  wurden unter Berücksichtigung der Grenzflächenhaftung berechnet und mit dem Experiment verglichen. Am Beispiel des  $\text{UO}_2/\text{Mo}$ -Cermets mit metallreicher Matrix hat sich in Übereinstimmung von experimentellen mit theoretischen Werten gezeigt, daß

$$Z_{\max} \text{ Metall} > Z_{\max} \text{ Keramik} > Z_{\max} \text{ Grenzfläche}$$

Nach Anlegen einer Zugspannung reißt zuerst der Kontakt an der Phasengrenzfläche ab, sodaß die Keramikpartikel lose in der Metallmatrix vorliegen.

Diese Überlegungen können mit einiger Sicherheit auf keramikreiche, isostatisch heißgepresste Cermets mit idealisiertem Gefüge übertragen werden. Biegebruchfestigkeits-Messungen und Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Bruchflächen scheinen diese Aussage zu erhärten.

Die Berechnung der Adhäsionsarbeit zeigt, daß bei den Herstellungstemperaturen für  $\text{UO}_2/\text{Mo}$  bzw.  $\text{UO}_2/\text{V}$ -Cermets eine bessere Phasenhaftung (Keramik/Metall) zu erwarten ist als bei  $\text{UO}_2/\text{Cr}$ -Cermets.

6. Literatur:

- [1\_] C.R. Manning jr.  
Thermochemical, Compatibility and Wettability Studies of High-Temperature Molybdenum-Rhenium-Base Cermets  
Dissertation, Raleigh 1966
- [2\_] K. Meyer  
Physikalisch-Chemische Kristallographie  
VEB-Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1968
- [3\_] L. Zagar, W. Bernhardt  
Beitrag zur Frage der Bindefähigkeit verschiedener Metalle mit Nichtmetallen als Grundbedingung bei der Herstellung von Cermets.  
Forschungsberichte des Landes NRW, Nr. 1733
- [4\_] Th. Young  
Phil. Mag. (1805), 65
- [5\_] A. Dupré  
Theorie Mécanique de la Chaleur (1869)
- [6\_] R.F. Stoops  
1965 Cermet Technology  
N. Caroline Stat. Univers. Eng.Sch.Bull. No. 82, Raleigh
- [7\_] W. Schatt  
Einführung in die Werkstoffwissenschaft  
WEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig
- [8\_] C. Gerthsen  
Physik  
Aufl. 8, Srpinger Verlag 1964
- [9\_] W.L. Winterbottom  
Equilibrium Shape of a Small Particle in Contact with a foreign Substrate  
Acta Metall Vol. 15, Februar 1967
- [10\_] W.W. Mullins  
Metal Surface: Solid Surface Morphologies Covered by Capillarity.  
Amer.Soc.f.Metals, Metal Park, Ohio 1963

- [ 11 ] C. Herring  
Some Theorems of the Free Energies of Crystal Surfaces.  
Phys. Rev. Vol.82, No.1, April 1951
- [ 12 ] L.E. Murr  
Measurement of Interfacial Energy of Adhesion by Scanning Electron  
Microscopy  
Mater.Sci. and Eng. 12 (1973), 277-283
- [ 13 ] W.D. Kingery  
Introduction to Ceramics  
4. Printing, April 1967, John Wiley u. Sons
- [ 14 ] L.J. Ossipow  
Surface Chemistry: Surface Energie and Surface Tension.  
Reinh.Publ.Corp., New York (1962)
- [ 15 ] W.D. Harkins, H.K. Livingston  
Energy Relations of the Surfaces of Solids: II. Spreading Pressure  
as Related to the Work of Adhesion between a Solid and Liquid.  
J.Chem.Phys., 10, 342 (1942)
- [ 16 ] D.W.G. White  
Theory and Experiment in Methods for the Precision Measurement of  
Surface Tension  
Transaction of the ASM Vol. 55, 1962
- [ 17 ] B.C. Allen  
Liquid Metals: Surface Tension of Liquid Metals  
Marcel Dekker Inc. New York, 1972
- [ 18 ] A.W. Adamson  
Physical Chemistry of Surfaces  
John Wiley and Sons Inc. (1967)
- [ 19 ] N.E. Dorsey  
Surface Tension  
J. Washington Acad.Sci. 18 (1928), 505
- [ 20 ] D.H. Bradhurst, A.S. Buchanan  
Surface Properties of Molten Bi-BiCl<sub>3</sub> in Contact with UO<sub>2</sub>.  
Austral.J.Chem. 15 (1961) S. 409-416

- [<sup>-</sup>21<sub>-</sub>] D.W. Mitchell, S.P. Mitoff, V.F. Zackay, I.A. Pask  
Measurement of Surface Tension of Glasses  
The Glass Industrie, Vol.33, No.9, Sept. 1952
- [<sup>-</sup>22<sub>-</sub>] S. Fordham  
On the Calculation of Surface Tension from Measurements of Pendant  
Drops  
Proc.Roy.Soc., Ser.A, 194 (1036), 1-16 (1948)
- [<sup>-</sup>23<sub>-</sub>] M.C. Inman, H.R. Tipler  
Interfacial Energy and Composition in Metals and Alloys.  
Metallurg. Reviews, 1963, Vol.8, No.30
- [<sup>-</sup>24<sub>-</sub>] J.J. Duga  
Surface Energy of Ceramic Materials  
DCIC-Report 69-2, June 1969
- [<sup>-</sup>25<sub>-</sub>] J.J. Gilman  
Direct Measurements of the Surface Energies of Crystals  
J. of Appl.Phys. Vol.31, No.12, Dec. 1960
- [<sup>-</sup>26<sub>-</sub>] H. Udin, A.J. Shaler, J. Wulff  
The Surface Tension of Solid Copper  
Metals Trans., Febr. 1949
- [<sup>-</sup>27<sub>-</sub>] E.R. Hayward, A.P. Greenough  
The Surface Energy of Solid Nickel  
J. Inst.Metals 1959-60, 88, 217
- [<sup>-</sup>28<sub>-</sub>] H. Udin  
Metal Interfaces: Measurements of Solid: Gas and Solid:Liquid  
Interfacial Energies  
ASM Cleveland (1952)
- [<sup>-</sup>29<sub>-</sub>] M. McLean, E.D. Hondros  
A Study of Grain-Boundary Grooving at the Platinum/Alumina  
Interface  
J. of Mat.Sci. 8 (1973) 571-576
- [<sup>-</sup>30<sub>-</sub>] B.C. Allen  
The Surface free-Energy of Solid Molybdenum  
J. of Less-Common Met. 1.7 (1969), 403-410

- [ 31 ] W.A. Zisman  
Indust. and Eng. Chem. Vol.55, No.10 (1963)
- [ 32 ] S.K. Rhee  
A Method for Determining Surface Energy of Solids  
Mat.Sci. and Eng. 11 (1973), 311-318
- [ 33 ] D.T. Livey, P. Murray  
The Wetting Properties of Solid Oxides and Carbides by Liquid  
Metals  
2. Plansee Seminar S. 375-403
- [ 34 ] D.H. Bradhurst, A.S. Buchanan  
The Surface Properties of Liquid Lead, in Contact with Uranium  
Dioxide  
J. of Phys.Chem. 63, 1959
- [ 35 ] J.G. Eberhardt  
The Critical Surface Tension of Uranium Dioxide  
J. of Nucl.Mat. 25 (1968), 103-105
- [ 36 ] G. Jura, C.W. Garland  
The Experimental Determination of the Surface Tension of Magnesium  
Oxide  
J. of the Amer.Chem.Soc. 74, 1952
- [ 37 ] D.R. Harries  
Neutron Irradiation Embrittlement of Austenitic Stainless Steels  
and Nickel-Base Alloys  
J.Brit.Nucl.Eng.Soc. 1966
- [ 38 ] A.S. Skapski  
A Theory of Surface-Tension of Solids; I-Application to Metals  
Acta Metallurgica, Vol.4, Nov. 1956
- [ 39 ] O. Kubaschewski, E. Evans  
Metallurgical Thermochemistry  
Pergamon Press 1958
- [ 40 ] B.C. Allen  
Effect of Thanium on the Interface Energies of Chromium, Molybdenum  
and Tungsten  
Trans. of the Metal.Soc. of AIME Vol.236, Jun. 1966

- [41] M.M. Nicolson  
Surface Tension in Ionic-Crystals  
Proc. Roy. Soc. 228A, 490, 1955
- [42] G.C. Benson, K.S. Yun  
Surface Tension of the (100)-Face of Alkali Halide Crystals.  
J. of Chem. Phys. Vol.42, No.9, May 1965
- [43] S.N. Zadumkin, V.Kh. Khulamkanov  
A Simple Method of Calculating the Surface Energy of Ionic  
Crystals  
Sov.Phys. Solid State Vo.15, No.1, July 1963
- [44] A.G. Walton  
Calculation of Ionic Crystal Surface Energies from Thermodynamic  
Data  
J. Amer. Ceram. Soc. 48, 151 (1965)
- [45] G.C. Benson, P.I. Freeman, E. Dempsey  
Calculation of Cohesive and Surface Energies of Thorium and Uranium  
Dioxides  
Proc. Roy. Soc. (London) A266 [1326], 344-58, (1962)
- [46] Salmang/Scholze  
Die Keramik  
Springer Verlag, 5. Auflage 1968, S. 171
- [47] C.S. Smith  
Grains, Phases and Interfaces: An Interpretation of Microstructure.  
Member AIME, Technical Publ. No. 2387, Febr. 1948
- [48] P.G. Schewmon  
Diffusion in Solids  
Mater.Sci. and Eng. Series McGraw-Hill Book Comp. Inc.
- [49] P.S. Maiya  
Surface Diffusion, Surface free Energy and Grain-Boundary free  
Energy of  $UO_2$   
J. of Nucl. Mat., Vol.40, (1971), S. 57-65
- [50] E.N. Hodkin, M.G. Nicholas  
Surfaces and Interfacial Properties of Stoichiometric  $UO_2$ .  
J. of Nucl.Mat. 47, (1973), S.23-30

- [51] J.M. Blakely  
Effect of Impurity on Surfaces of heated Gold  
Trans. Faraday Soc. (1961), Vol. 57
- [52] F.H. Halden, W.D. Kingery  
Surface Tension of Elevated Temperatures - II. Effect of C, N, O  
and S on Liquid Iron Surface Tension and Interfacial Energy with  
 $Al_2O_3$   
J. Phys. Chem., 59 [6], 557-59 (1955)
- [53] C.R. Kurkjian, W.D. Kingery  
Surface Tension at elevated Temperatures - III. Effect of Cr, In,  
Sn and Ti on Liquid Nickel Surface Tension and Interfacial Energy  
with  $Al_2O_3$   
J.Phys.Chem. 60 [7], 961-963 (1956)
- [54] W.M. Armstrong, A.C.D. Chaklader, J.F. Clarke  
Interface Reactions Between Metals and Ceramics: I. Sapphire-  
Nickel Alloys  
J. of the Cer. Soc. Vol.45, 1962
- [55] V.N. Eremenko, V.I. Nizhenko, L.I. Sklyarenko  
The Wetting of Aluminum Oxide by Chromium-Nickel melts.  
Poroshkovaya Met., No.5 (29), S. 29-34, May 1965
- [56] W.D. Kingery  
Metal-Ceramic Interaction: IV. Absolute Measurement of Metal-Ceramic  
Interf. Energy and the Interfacial Adsorption of Silicon from Iron-  
Silicon Alloys  
J. of Amer. Cer. Soc. 37, (1954)
- [57] G.V. Samsonov, A.D. Panasyuk, G.K. Kozina, L.V.D'Yakonova  
I. Reaction of Carbide of Subgroup - IVa Metals with the Iron-  
Group Metals  
Por. Metal No.7 (115), S.66-70, July 1972
- [58] E. Manegold  
Kappilarsysteme  
Strassenbau, Chemie und Techn. Ver.ges. m.b.H., Hedelberg 1955
- [59] P. Weimar, F. Thümmeler, H. Bumm  
Herstellung und Eigenschaften von Cermets mit idealisiertem Gefüge  
durch isostatisches Heißpressen beschichteter Teilchen.  
J. Nucl. Mat. 31 (1969)

- [<sup>-</sup>60<sub>-</sub>] L.H. Ford, J.V. Shennan  
The mechanism of Bindeless Granulation and Growth of Ceramic  
Spheres  
J. of Nucl.Mater. 43 (1972), S.143-154
- [<sup>-</sup>61<sub>-</sub>] H. Schneider, D. Schönwald  
KFK-Berichte 555, 787, 1292
- [<sup>-</sup>62<sub>-</sub>] M. Humenik Jr, W.D. Kingery  
Metall-Ceramic Interaction. III. Surface Tension and Wettability of  
Metal-Ceramic Systems  
J. Amer. Cer. Soc. 37 (1954)
- [<sup>-</sup>63<sub>-</sub>] J.C. Williams, J.W. Nielsen  
Wetting of Original and Metallized High-Alumina Surfaces by Molten  
Bronzing Solders  
J. of the Amer. Cer. Soc. Vol.42, No.5, May 1959
- [<sup>-</sup>64<sub>-</sub>] W.H. Sutton, E. Feingold  
Role of Interfacially Active Metals in the Apparent Adherence of  
Nickel to Sapphire  
Mat. Sci. Research 3 (1966)
- [<sup>-</sup>65<sub>-</sub>] D.R. Rossington  
Wetting of Ceramics by Molten Metals  
Rev. on High-Temp. Materials Vo.1, No.1, Aug. 1971
- [<sup>-</sup>66<sub>-</sub>] F. Bashforth, S.C. Adams  
An Attempt to Test the Theories of Capillary Action.  
Univ. Preß, Cambridge 1883
- [<sup>-</sup>67<sub>-</sub>] C.A. Smolders, E.M. Duyvis  
Contact Angles: Wetting and De-Wetting of Mercury part I.  
Rec. Trans. Pays-Bas 1961, 80, S.635-658
- [<sup>-</sup>68<sub>-</sub>] D.N. Staicopolus  
The Computation of Surface Tension and of Contact Angle by the  
Sessile-Drop Method  
J. of Colloid Sci. 17, 439-447 (1962)
- [<sup>-</sup>69<sub>-</sub>] B.S. Ellefson, N.W. Taylor  
Surface Properties of Fused Salts and Glasses I, II.  
J. of the Amer. Cer. Soc. 1938, 21, S.205-215



- [70\_] J.N. Buttler, B.H. Bloom  
A Curve-Fitting Method for Calculating Interfacial Tension from  
the Shape of a Sessile-Drop  
Surf. Sci. 4, (1966), S.1-17
- [71\_] Y.N. Ivashchenko, V.N. Eremenko, B.B. Bogartyrenko  
Determination of Surface Energy from the Dimensions of a "Sessile-  
Drop" with an Acute Angle of Contact  
Russ. J. of Phys. Chem. Vol.39, No.2, Febr. 1965
- [72\_] L. Didier-Lucas  
Densité du fer, du nickel et du Cobalt à l'état liquide  
Comptes Rendus 250 (1960)
- [73\_] A.V. Grosse  
Surface Tension of the Alkali Metals from the Melting Point to  
the Critical Region  
J. Inorg. Nucl. Chem. (1968), Vol.30, S.1169-74
- [74\_] R. Eötvös  
Pogg. Ann. Phys. Chem. 27, 448 (1886)
- [75\_] J. Bohdanský, H.E.J. Schins  
The Surface Tension of the Alkali Metals.  
J. Inorg. Nucl. Chem. Vol.79, (1967), 2173-2179
- [76\_] S. Amelinckx, N.F. Binnendijk, W. Dekeyser  
Interferometric Measurement of Grain Boundary Grooves  
Physica 19, 1173-77 (1953)
- [77\_] F.R. Tolmon, J.G. Wood  
Fringe Spacing in Interference Microscopes  
J. of Scientific Instruments Vol.33, June 1956
- [78\_] B.K. Hodgson, H. Mykura  
Torque terms and grain-boundary energy measurement  
J. of Mat. Sci. 8 (1973), S. 565-570
- [79\_] G. Achutaramayya, W. Scott  
Measurement of Dihedral Angles by Scanning Electron Microscopy.  
J. of the Amer. Cer. Soc. Vol.56, No1.4, 1973

- [<sup>-</sup>80<sub>-</sub>] R.J. Bratton, C.W. Beck  
Surface Energy of Uranium Dioxide  
J. of the Amer. Cer. Soc. Vol.54, No.8, Aug. 1971
- [<sup>-</sup>81<sub>-</sub>] J.A. Christensen  
Batelle Northwest Laborathory (USA) Reports  
BNWL-SA-584-A (1966) and HN- 74378 (1962)
- [<sup>-</sup>82<sub>-</sub>] B.C. Allen  
The Interfacial free Energies of Solid Chromium, Molybdänum and  
Tungsten  
J. Less-Common Metals 29 (1972)
- [<sup>-</sup>83<sub>-</sub>] B.C. Allen  
The Interface Energies of Refrectory Metals  
Batelle Memorial Institute Project 3974-MC  
Grant DA-ARO (D)-31-124-G779
- [<sup>-</sup>84<sub>-</sub>] E.N. Hodkin, M.G. Nicholas, D.M. Poole  
The Surfaces Energies of Solid Molybdenum, Niobium, Tantalum  
and Tungsten  
J. Less-Common Metals 20 (1970) 93-103
- [<sup>-</sup>85<sub>-</sub>] A. Milner, C.R. Tottle  
The Bonding of Metals to Uranium Dioxide  
J. Inst. Met. (1964), 93 S. 48-52
- [<sup>-</sup>86<sub>-</sub>] W.A. Weyl  
Wetting of Solids as Influenced by the Polarizability of Surface  
Ions  
Structure and Properties of Solid Surfaces  
P. Groner, C.S. Smith, Univ. Press Chic. (1953) p. 147 ff
- [<sup>-</sup>87<sub>-</sub>] R.T. Sawbridge, E.C. Sykes  
Elektrostatic Charges on Dislocations in Uranium Dioxide  
J. Nucl. Mat. 35 (1970), 122-125
- [<sup>-</sup>88<sub>-</sub>] Ch. Kittel  
Einführung in die Festkörperphysik  
R. Oldenbourg Verlag München-Wien, 1968

- [<sup>-</sup>89<sub>-</sub>] J.A. Champion, B.I. Keene, I.M. Sillwood  
Wetting of Aluminium Oxide by Molten Aluminium and other Metals.  
J. of Mater. Sci. 4 (1969), 39-49
- [<sup>-</sup>90<sub>-</sub>] S.K. Rhee  
Critical Surface Energies of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Graphite  
J. Amer. Cer. Soc. Vol.55, No.6, Juni 1972
- [<sup>-</sup>91<sub>-</sub>] P. Weimar  
Dissertation IMF - 1968
- [<sup>-</sup>92<sub>-</sub>] R.W. Pohl  
Mechanik, Akustik und Wärmelehre  
Auf. 14, Springer Verlag, 1959
- [<sup>-</sup>93<sub>-</sub>] H. Jones  
The Surface Energy of Solid Metals  
Metal Science J. Vol.5, 1971
- [<sup>-</sup>94<sub>-</sub>] S. Nazaré  
Private Mitteilung
- [<sup>-</sup>95<sub>-</sub>] Mc Adam  
Powder Met. 10, 307 (1967)
- [<sup>-</sup>96<sub>-</sub>] M. Eudier  
Powder Met. 9, 278 (1962)
- [<sup>-</sup>97<sub>-</sub>] H. Böhm  
Einführung in die Metallkunde  
B.I. Hochschultaschenbücher, Mannheim 1968

ANHANG

FORTRAN IV G LEVEL 20

MAIN

DATE = 72064

15/42/29

PAGE 0001

```

0001     DIMENSION XP(720),ZP(720),PSI(720)
0002     DIMENSION X(50),Z(50),XB(50),ZB(50),X1(50),X2(50),Z2(50)
0003     DIMENSION BETAB(101),VTAB(19,8)
0004     DIMENSION XRR(50),ZRR(50)
0005     DIMENSION XINT(50),ZINT(50),PINT(50)
0006     DIMENSION SN1(720),CS1(720)
0007     DIMENSION CODE(15)
0008     READ (5,907)(BETAB(I),I=1,101)
0009     READ (5,907)ERRMAX,G,FAKT
0010     FAKT2=FAKT/2.
0011     ERRM2=ERRMAX/2.
0012     FRRM4=FRRM2/2.
0013     XP(1)=0.
0014     ZP(1)=0.
0015     SN1(1)=0.
0016     CS1(1)=1.
0017     PSI(1)=0.
0018     R = 3.14159265/720.
0019     R2 = 3.14159265/180.
0020     DO 1 I=2,720
0021     C = I-1
0022     PSI(I) = R*C
0023     SN1(I) = SIN(PSI(I))
0024     CS1(I) = COS(PSI(I))
0025     800 READ(5,903,END=999)N,X0,GEW,(CODE(I),I=1,14)
0026     DO 400 K=1,19
0027     READ(5,1000)(VTAB(K,I),I=1,8)
0028     1000 FORMAT(8F10.7)
0029     400 CONTINUE
0030     IF (N) 999,999,807
0031     807 IF(N=50) 801,801,812
0032     812 WRITE (6,913)
0033     STOP
0034     801 READ (5,905)(Z2(I),X1(I),X2(I), I=1,N)
0035     WRITE (6,901)(CODE(I),I=1,14)
0036     WRITE(6,1100)ERRMAX,G,FAKT,N,GEW
0037     1100 FORMAT(' ERRMAX =',F10.7,' GRAV =',F10.6,' FAKT =',F10.5/
        ' ANZAHL =',I3,' GEW =',F10.6)
0038     PN=N
0039     DO 810 I=1,N
0040     X(I) = FAKT2*(X1(I)+X2(I))
0041     810 Z(I) = FAKT*Z2(I)
0042     811 X90=X(1)
0043     Z90=Z(1)
0044     DO 802 I=2,N
0045     IF(X90-X(I)) 803,804,804
0046     803 X90=X(I)
0047     802 Z90=Z(I)
0048     804 TAU=X90/Z90
C     INIT BETA FROM TABLE
0049     DO 2 I = 1,101
0050     IF (BETAB(I)-TAU) 2,4,5
0051     2 CONTINUE
0052     4 BETA =(I-1)*0.1
0053     GO TO 6
0054     5 D = (I-2)*0.1
0055     BETA = D+(TAU-BETAB(I-1))/(BETAB(I)-BETAB(I-1))*0.1
0056     WRITE(6,1300) X90,Z90,TAU,BETA

```

```

FORTRAN IV G LEVEL 20          MAIN          DATE = 72064          15/42/29          PAGE 0002
0057      1300 FORMAT(' X90,Z90,TAU,BETA = ',4F10.6)
C      INIT ZP AND XP BY ELLIPSE EQUATION
0058      6 DO 10 I = 2,720
0059      A = SQRT (TAU**2*SN1(I)**2+CS1(I)**2)
0060      XP(I) = SN1(I)/A
0061      ZP(I) = (1. -CS1(I)/A)/TAU**2
0062      10 CONTINUE
0063      ICNT3 = 0
0064      B = X90/XP(361)
0065      BETAMI = 0.
0066      BETAPL = 0.
C      CALCULATE XP AND ZP UNTIL THEY CONVERGE TO WITHIN ERRMAX/4 OR THEY
C      HAVE BEEN ITERATED 20 TIMES,WHICHEVER OCCURS FIRST
0067      24 ICNT = 0
0068      21 FRROR = 0.
0069      DX1 = R
0070      DZ1 = 0.
0071      DO 20 I=2,720
0072      F = R/(2.+BETA*ZP(I)-SN1(I)/XP(I))
0073      DX2 = F*CS1(I)
0074      DZ2 = F*SN1(I)
0075      TX = XP(I-1)+(DX1+DX2)/2.
0076      TZ = ZP(I-1)+(DZ1+DZ2)/2.
0077      ERROR =AMAX1(ERROR,ABS(TX-XP(I))+ABS(TZ-ZP(I)))
0078      XP(I) = TX
0079      ZP(I) = TZ
0080      DX1 = DX2
0081      DZ1 = DZ2
0082      20 CONTINUE
0083      ICNT = ICNT + 1
0084      IF (ICNT-20) 23,100,100
0085      23 IF (ERROR-ERRM4) 100,100,21
C      FIND CLOSEST XP,ZP TO DATA POINTS AND RECOMPUTE B. ITERATE UNTIL
C      B CONVERGES TO WITHIN ERRMAX/2. IF BETA OLD/BETANEW-1 IS WITHIN
C      FRRMAX THEN EXIT. OTHERWISE REVCLE
0086      100 ICNT2 =0
0087      BMI =0.
0088      BPL =0.
0089      103 DO 101 I=1,N
0090      XB(I) = X(I)/B
0091      ZB(I) = Z(I)/B
0092      101 CONTINUE
0093      M = 1
0094      DO 200 I =1,N
0095      K=M
0096      DO 250 J=K,720
0097      M =J+1
0098      ERR1 = (XP(M)-XP(J))*(XB(I)-XP(M))+(ZP(M)-ZP(J))*(ZB(I)-ZP(M))
0099      IF (ERR1) 251,252,250
0100      250 CONTINUE
0101      WRITE (6,900)
0102      GO TO 998
0103      252 XINT(I) = XP(M)
0104      ZINT(I) = ZP(M)
0105      PINT(I) = PSI(M)
0106      GO TO 200
0107      251 A = ((XP(J)-XB(I))*(XP(J)-XP(M))+(ZP(J)-ZB(I))*(ZP(J)-ZP(M)))/
      1((XP(J)-XP(M))**2+(ZP(J)-ZP(M))**2)

```

```

FORTRAN IV G LEVEL 20          MAIN          DATE = 72064          15/42/29          PAGE 0003

0108      XINT(I) = A*XP(M)+(1.-A)*XP(J)
0109      ZINT(I) = A*ZP(M)+(1.-A)*ZP(J)
0110      PINT(I) = A*PSI(M)+(1.-A)*PSI(J)
0111      M=M-1
0112      200 CONTINUE
0113      BOLD =B
0114      DELXT = 0.
0115      DO 300 I = 1,N
0116      300 DELXT = DELXT+XB(I)-XINT(I)
0117      DELXT = DELXT/PN
0118      IF (DELXT) 350,310,352
0119      350 BMI =B
0120      DELBM = DELXT
0121      IF (BPL) 353,354,353
0122      352 BPL = B
0123      DELBP = DELXT
0124      IF (BMI) 353,351,353
0125      351 B = 1.1*B
0126      GO TO 360
0127      354 B = .9*B
0128      GO TO 360
0129      353 R = BPL -DELBP*(BPL-BMI)/(DELBP-DELBM)
0130      GO TO 360
0131      360 IF (ABS (BOLD/B-1.)-ERRM2) 310,310,311
0132      311 ICNT2=ICNT2+1
0133      IF (ICNT2-20) 103,312,312
0134      212 WRITE (6,908)
0135      GO TO 998
0136      310 BETOLD = BETA
0137      DELZT = 0.
0138      DO 315 I=1,N
0139      315 DELZT = DELZT+ZB(I)-ZINT(I)
0140      DELZT = DELZT/PN
0141      321 IF (DELZT) 322,998,323
0142      322 BETAMI=BETA
0143      DELM = DELZT
0144      IF (BETAPL) 324,330,324
0145      230 BETA = 1.1*BETA
0146      GO TO 326
0147      323 BETAPL = BETA
0148      DELP = DELZT
0149      IF (BETAMI) 324,325,324
0150      325 BETA = .9*BETA
0151      GO TO 326
0152      324 BETA =BETAPL-DELP*(BETAPL-BETAMI)/(DELP-DELM)
0153      GO TO 326
0154      326 IF (ABS(BETOLD/BETA-1.)-ERRMAX) 998,998,328
0155      328 ICNT3 = ICNT3+1
0156      WRITE(6,1111) B,BETA
0157      1111 FORMAT(' ',2E12.6)
0158      IF (ICNT3-20) 24,327,327
0159      327 WRITE (6,912)
0160      GO TO 998
0161      998 DXBAR = 0.
0162      DZBAR = 0.
0163      DX2BAR = 0.
0164      DZ2BAR = 0.
0165      PI4=3.14159/36.

```

```

FORTRAN IV G LEVEL 20          MAIN          DATE = 72064          15/42/29          PAGE 0004

0166          XM = X0*FAKT2
0167          XN = X0*FAKT2/B
0168          DO 410 I=2,720
0169          IF(XN.GE.XP(I-1).AND.XN.LE.XP(I))GO TO 411
0170          410 CONTINUE
0171          411 PHIR=3.14159-PSI(I)
0172          IF(BETA.LE.0.125)I=1
0173          IF(BETA.GT.0.125.AND.BETA.LT.1.)I=BETA/0.25+1.
0174          IF(BETA.GE.1..AND.BETA.LE.2.5)I=BETA/0.5+3.
0175          L=PHIR/PI4-17.
0176          PHIK = (L+17)*PI4
0177          VT1=VTAB(L,I)+(VTAB(L+1,I)-VTAB(L,I))*(PHIR-PHIK )/PI4
0178          VT2=VTAB(L,I+1)+(VTAB(L+1,I+1)-VTAB(L,I+1))*(PHIR-PHIK )/PI4
0179          IF(BETA.LE.0.25)DBET=0.125
0180          IF(BETA.GT.0.25.AND.BETA.LE.1.)DBET=0.25
0181          IF(BETA.GT.1.)DBET=0.5
0182          VT=VT2+(VT1-VT2)*(DBET-AMOD(BETA,DBET))/DBET
0183          WRITE (6,3000)VTAB(L,I),VTAB(L+1,I),VTAB(L,I+1),VTAB(L+1,I+1),
          1VT1,VT2,VT
0184          3000 FORMAT ('0',7F10.5)
0185          V=VT*B**3
0186          DENS=GFW/V
0187          T=G*DENS*B**2/BETA
0188          DO 950 I=1,N
0189          PINT(I)=PINT(I)/R2
0190          XINT(I) = XINT(I)*B
0191          ZINT(I) = ZINT(I)*B
0192          XRR(I) = X(I)-XINT(I)
0193          ZRR(I) = Z(I)-ZINT(I)
0194          X1(I+1) = (X1(I)-.5*(X1(I+1)+X2(I+1)))*FAKT
0195          WRITE (6,909){X(I),Z(I),PINT(I),XINT(I),ZINT(I),XRR(I),ZRR(I),
          1X1(I+1)}
0196          DX2BAR = DX2BAR+XRR(I)*XRR(I)
0197          DZ2BAR = DZ2BAR+ZRR(I)*ZRR(I)
0198          DZBAR = DZBAR+ZRR(I)
0199          950 DXBAR = DXBAR+XRR(I)
0200          DXBAR = DXBAR/PN
0201          DZBAR = DZBAR/PN
0202          SDEV = SQRT ((DX2BAR+DZ2BAR)/(PN-1.))
0203          SDEVX =SQRT (DX2BAR/(PN-1.))
0204          SDEVZ = SQRT (DZ2BAR/(PN-1.))
0205          WRITE (6,910)
0206          WRITE (6,911)T,BETA,B,DENS,DXBAR,DZBAR,SDEVX,SDEVZ,SDEV,V,XM
0207          PHIR=PHIR/3.14159*180.
0208          WRITE(6,1200) PHIR
0209          1200 FORMAT(' GRENZWINKEL = ',F9.2)
0210          GO TO 800
0211          999 WRITE (6,902)
0212          STOP
0213          900 FORMAT(1H1,29H NO INTERPOLATION POINT FOUND)
0214          901 FORMAT(1H0,10X,14A4//)
0215          902 FORMAT(1H0,' 1. JOB ')
0216          903 FORMAT(13,2F10.5,14A4)
0217          905 FORMAT(3F10.5)
0218          907 FORMAT(8F10.6)
0219          908 FORMAT(1H0,' B HASNT CONVERGED AFTER 20 ITERATIONS')
0220          909 FORMAT(1H0,2F10.5,F10.3,5F10.5)
0221          910 FORMAT(1H0,6X,1HX,9X,1HZ,9X,3HPHI,6X,2HX*,8X,2HZ*,8X,2HDX,8X,2HDZ,

```



FORTRAN IV G LEVEL 20

MAIN

DATE = 72064

15/42/29

PAGE 0005

```
      116X,4HERRX//)
0222      911 FORMAT(1HO,' TENS= ',F13.5,' BETA= ',F10.5/' B= ',F10.5/
        1' DENSITY= ',F10.5/' DXBAR= ',F11.6/' DZBAR= ',F11.6/
        2' SDEVX= ',F11.6/' SDEVZ= ',F11.6/' SDEV= ',F11.6/
        3' V= ',F11.6/' X0= ',F11.6/)
0223      912 FORMAT(1HO,' BETA HASNT CONVERGED AFTER 20 ITERATIONS')
0224      913 FORMAT(1HO,' N GREATER THAN 50.')
0225      END
```