

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

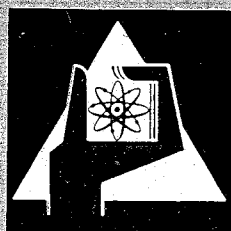
Januar 1967

KFK 555

Institut für Material- und Festkörperforschung

Die Abscheidung von Molybdän auf ZrO_2 - und UO_2 - Kugeln
aus der Gasphase

H. Schneider, D. Schönwald



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Januar 1967

KFK 555

Institut für Material- und Festkörperforschung
Laboratorium für Werkstoffuntersuchungen

Die Abscheidung von Molybdän auf ZrO_2 - und UO_2 -Kugeln
aus der Gasphase

von

H. Schneider und D. Schönwald

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	2
2. Prinzip des Verfahrens	3
2.1 Apparatur zur Mo-Bedampfung	3-4
2.2 Apparatur zur Sublimation von MoCl_5	4
3. Vorversuche mit ZrO_2	5
4. Mo-Bedampfung von UO_2 -Kugeln	5-7
4.1 Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit	7-8
4.2 Abhängigkeit von der Verdampfungsge- schwindigkeit des MoCl_5	8-9
5. Diskussion der Ergebnisse	9
6. Zusammenfassung	10
7. Literatur	11

1. Einleitung

Bei der Herstellung von "Cermets" (Oxid-Metall-Systeme) mit idealisierter Mikrostruktur strebt man einen Festkörper an, in dem jedes einzelne Keramikeilchen möglichst gleichmäßig von der Metallphase umgeben ist, sodaß ein Netz der metallischen Komponente entsteht. Diese Forderung wird am besten erfüllt, indem man den Metallanteil wenigstens zum Teil als festhaftende und durchgehende Schicht auf die Keramikpartikel aufbringt; den verbleibenden Rest mischt man anschließend z.B. in Pulverform zu. Die direkte Berührung der Teilchen wird dadurch mit Sicherheit vermieden; man hat außerdem die Gewähr, daß ein gleichmäßiges Gefüge entsteht (4).

Die Verfahrenstechnik hat die Aufgabe, aus den verschiedenen Metallisierungsverfahren (1,2,3,4) das geeignete herauszusuchen, das mit möglichst geringem Aufwand gute Ergebnisse liefert.

Da zunächst nur die Bedampfung von UO_2 -Kügelchen mit Molybdän interessierte und sehr reine Metallschichten verlangt wurden, kam allein die Abscheidung von Molybdän aus der Gasphase durch Reduktion von Molybdänpentachlorid in Frage (1,2).

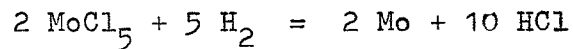
Dieses Verfahren ist:

- a) technisch relativ einfach
- b) schnell durchführbar
- c) ergibt reine und glänzende Metallschichten
- d) ermöglicht das Arbeiten bei atmosphärischem Druck (4).

Den eigenen Versuchen wurde eine Arbeit des Battelle Memorial Institute, Columbus/Ohio, (1) zu Grunde gelegt, in der die Bedampfung von UO_2 -Partikeln mit Nb durch Zersetzung von $NbCl_5$ ausführlich beschrieben wird.

2. Prinzip des Verfahrens

Molybdänpentachlorid wird bei Temperaturen zwischen 100 und 200°C verdampft und anschließend bei 600 bis 850°C durch Wasserstoff nach der Gleichung



reduziert. Die Reduktion findet direkt an den in einem Fließbett gehaltenen UO_2 -Kugeln statt, und man erhält auf diese Weise festhaftende und reine Metallschichten. Das Fließbett wird durch mit hoher Geschwindigkeit aus einer Kapillare ausströmenden Wasserstoff erzeugt und gewährleistet durch das ständige Umwälzen ein gleichmäßiges Überziehen aller UO_2 -Kugeln mit Molybdän (1).

2.1 Apparatur zur Mo-Bedampfung

Die Versuchsanordnung besteht im wesentlichen aus einem horizontal liegenden zylindrischen Verdampfungsgefäß, an das sich, über einen Schliff verbunden, das vertikale zylindrische Reaktionsrohr aus Quarz anschließt. Das Reaktionsrohr geht in ein Entspannungsgefäß über, aus dem das Gas seitlich in zwei mit Glaswolle gefüllte Staubfallen zum Zurückhalten evtl. mitgerissenen Molybdäns bzw. Urandioxids entströmen kann und von dort in ein mit Wasser gefülltes Absorptionsgefäß für den gebildeten Chlorwasserstoff gelangt. Die gesamte Apparatur ist in Abb. 1 skizziert (1).

Die Wasserstoffzufuhr erfolgt zu 35-50% durch den Verdampfer (Trägergas für das verdampfte Molybdänpentachlorid) und zu 50-65% durch ein seitliches Ansatzstück zwischen Verdampfer und Reaktionsgefäß und wird über zwei Strömungsmesser kontrolliert. Die Gesamtmenge des Gases, die wegen des zu erzeugenden Fließbettes relativ hoch ist, nur durch den Verdampfer zu leiten, würde zur Folge haben, daß pro Zeiteinheit zu viel Molybdänpentachlorid in den Reaktionsraum gelangt (s. 4.2 und 4.3). Das seitlich zugeführte Gas erfor-

dert ein zusätzliches Vorheizen, was jedoch mit einfachen Mitteln möglich ist. Wasserstoff und gasförmiges Molybdänpentachlorid gelangen durch eine beheizte 1 mm-Kapillare in den Reaktionsraum, der unten einen konischen Teil hat, in dem sich das eigentliche Fließbett befindet (Abb. 2).(1). Durch die konische Form des Quarzrohres wird das ständige Umwälzen aller UO_2 -Partikel unterstützt.

Die Beheizung von Verdampfer und Reaktionsgefäß erfolgt mittels Widerstandsöfen, wobei der letztgenannte Ofen im unteren Teil (Fließbett) durch dichtere Heizspiralen die Möglichkeit einer stärkeren Aufheizung erhalten soll. Ist diese nicht vorhanden, entsteht durch die nicht zu vermeidende Kamminwirkung ein Temperaturgefälle von oben nach unten.

2.2 Apparatur zur Sublimation von $MoCl_5$

Das im Handel erhältliche Molybdänpentachlorid ist, sofern es nicht in Ampullen geliefert wird, mehr oder weniger stark mit Sauerstoff verunreinigt, da seine Oxidationsempfindlichkeit sehr groß ist. Dadurch kann man u. U. matte und mit Oxid verunreinigte Molybdänüberzüge erhalten, sodaß die geforderte Qualität nicht mehr gewährleistet ist. Aus diesem Grunde empfiehlt ^{sich} vor jedem Versuch eine Reinigung durch Sublimation, wobei das Sublimat direkt im Verdampfer aufgefangen wird (Abb. 3)(1).

Das Molybdänpentachlorid wird in Heliumatmosphäre verdampft und gelangt durch ein beheiztes Verbindungsstück in ein großes, birnenförmiges Glasgefäß, das mit Wasserstoff gespült wird. Hier setzt es sich als feines Pulver ab und rieselt in den unten angeschlossenen Verdampfer. Das Sublimationsgefäß wird mit einem kleinen Ventilator gekühlt, um eine möglichst vollständige $MoCl_5$ -Abscheidung zu erzielen.

Pentachlorid, das trotzdem vom Helium bzw. Wasserstoff aus dem Gefäß mitgerissen wird, läßt sich in einer mit Dibutylphthalat gefüllten Waschflasche absorbieren (1).

3. Vorversuche mit Zirkonoxid

Ziel der ersten Versuche, die zunächst mit Zirkonoxidkugeln durchgeführt wurden, sollte sein, das Verfahren zu erproben, d.h. hinsichtlich Qualität und Stärke der Schichten zufriedenstellende Ergebnisse zu erzielen.

Bei Chargen von zunächst 15, später 10 g, konnten bis zu 25 Gew.% Molybdän in drei Stunden aufgedampft werden, wobei in allen Fällen von ungereinigtem Molybdänpentachlorid ausgegangen wurde.

Über die Abhängigkeit der Oberflächenrauigkeit und der Schichtdicke von den Versuchsbedingungen sowie das Zusammenwirken der einzelnen Parameter konnten bereits hier wertvolle Erkenntnisse gesammelt werden, worauf jedoch erst unter 4. näher eingegangen werden soll. Abb. 4 und 5 zeigen aber deutlich den Unterschied in der Oberflächenqualität zwischen einer langsam aufgetragenen und dünnen sowie einer schnell aufgetragenen und dicken Molybdänschicht.

Andererseits zeigt Abb. 6, daß trotz hoher Abscheidungsrate (s. Abb. 5) eine gleichmäßige und dichte Schicht auf die Kugeln aufgebracht wurde.

4. Molybdänbedampfung von UO_2 -Kugeln

Nachdem beim Zirkonoxid mit sehr kleinen Chargen gearbeitet wurde, erfolgte hier eine Erhöhung der Einsätze auf das 5-10-fache, d.h. es wurden überwiegend 50- bzw. 100 g-Chargen in einem Arbeitsgang bedampft. Zur Verfügung standen Urandioxid-Kugeln von 120-150µm bzw. 125µm Durchmesser. Selbstverständlich war wegen der größeren Menge und des höheren spez. Gewichtes eine Änderung der Versuchsbedingungen erforderlich. Unter Berücksichtigung der mit Zirkonoxid gemachten Versuche, vor allen Dingen hinsichtlich der Schichtqualität, wurde auf eine befriedigende Abscheidungsrate hingearbeitet. In Tab. 1 sind die im einzelnen durchgeführten Versuche zusammengestellt.

Die Durchführung der Versuche erfolgte wie in der Literatur angegeben (1), sodaß hier nicht näher darauf eingegangen werden soll. Da es sich nach Beendigung eines Versuches beim Abkühlen nicht vermeiden läßt, daß MoCl_5 auf den Kugeln haften bleibt, wurden sie gründlich mit destilliertem Wasser sowie Methanol gewaschen und anschließend getrocknet.

Die Bestimmung des Mo-Gehaltes erfolgte einmal durch Wiegen der bedampften Kugeln, zum anderen zur Kontrolle naßchemisch. Durch die Kenntnis des Prozentgehaltes läßt sich bei bekanntem Durchmesser der UO_2 -Kugeln die Schichtdicke des Molybdäns nach folgendem Ansatz berechnen:

$$V_{\text{ges.}} = \frac{4}{3} \pi (r + x)^3$$

$$V_{\text{ges.}} = V_{\text{Mo}} + V_{\text{Kug.}}$$

$$\frac{V_{\text{ges.}}}{\frac{4}{3} \pi} = (r + x)^3$$

$$\sqrt[3]{\frac{V_{\text{ges.}}}{\frac{4}{3} \pi}} = r + x$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{V_{\text{ges.}}}{\frac{4}{3} \pi}} - r$$

Darin sind:

$V_{\text{ges.}}$ = Volumen einer UO_2 -Kugel + Volumen des Mo pro Kugel

r = Radius der UO_2 -Kugel

x = Schichtdicke

Neben der Oberflächengüte, die visuell unter dem Mikroskop beurteilt wurde, interessierte ganz besonders die Reinheit der aufgetragenen Molybdänschicht. Der im Molybdän evtl. zu erwar-

tende Chlorid-Gehalt wurde nephelometrisch bestimmt, während auf andere Verunreinigungen mit Hilfe der Röntgen-Beugungs- und Fluoreszenzanalyse geprüft wurde.

Die dabei erzielten Ergebnisse waren folgende:

Röntgen-Beugungs-Analyse: keine Verunreinigungen
reines Mo-Metall

Röntgen-Fluoreszenz-Analyse: keine anderen Metalle nachzu-
weisen
reines Molybdän

Nephelometrische Chlorid-Bestimmung: geringe Mengen Chlorid
konnten nachgewiesen
werden,
bei Versuch 24 z.B. 0,03%.

Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, daß die Reinheit der Molybdänüberzüge als durchaus zufriedenstellend bezeichnet werden kann.

4.1 Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit

Betrachtet man die Gasgeschwindigkeit unter Vernachlässigung der anderen Parameter, gelangt man zu folgendem:

- a) die Geschwindigkeit muß so groß sein, daß ein Fließbett erzeugt wird;
- b) sie darf nicht zu groß sein, da sonst^{die} Verweilzeit des Molybdänpentachlorids im eigentlichen Fließbett zu niedrig ist, d.h. ein großer Teil des MoCl_5 erst oberhalb des Fließbettes zu Mo und HCl reduziert wird (schlechte Ausbeute);
- c) das Verhältnis zwischen dem Wasserstoffstrom, der durch den Verdampfer geht und dem, der seitlich zugeführt wird, muß so gewählt werden, daß gerade genug Pentachlorid in das Reaktionsrohr gelangt. Ein zu großer Strom durch den Verdampfer bewirkt ein Überangebot (schlechte Ausbeute, schlechterer Mo-Überzug), ein zu kleiner Strom dagegen eine schlechte Abscheidungsrate.

Die durchgeführten Versuche haben die umstehenden Punkte bestätigt und zu der von uns als zweckmäßig angesehenen Gasmenge von 240 l/h bei Einsätzen von 100 g UO_2 -Kugeln geführt, wobei je 50% durch den Verdampfer und die seitliche Zuführung dahinter geleitet wurden.

Zu Punkt c) wäre zu sagen, daß zu viel seitlich zugeführter Wasserstoff bei ungenügender Heizung der Kapillare eine derartige Kühlwirkung haben kann, daß sich dort MoCl_5 abscheidet und die Apparatur verstopft. Versuch 12 mußte aus diesem Grunde abgebrochen werden.

4.2 Abhängigkeit von der Verdampfungsgeschwindigkeit des Molybdänpentachlorids

Ebenso wie die Gasgeschwindigkeit beeinflußt die Verdampfungsgeschwindigkeit den Ablauf des Verfahrens erheblich.

Durch zu niedrige Temperatur, bzw. zu langsames Aufheizen erhält man ein zu geringes Angebot an Molybdänpentachlorid und damit eine schlechte Abscheidungsrate, im umgekehrten Fall eine schlechte Ausbeute.

In Versuch 19 wurde das Verdampfungsgefäß zonenweise erwärmt, sodaß immer nur in einem kleinen Bereich MoCl_5 verdampfen konnte. Die Abscheidungsrate liegt hier bei

1,7% Mo/h,

also erheblich unter den Werten der letzten Versuche (s.unten). Die in Tabelle 1 angegebenen Verdampfungstemperaturen stellen einen Maximalwert dar, der bei den einzelnen Versuchen mehr oder weniger schnell, z.T. auch erst gegen Ende des Versuchs, erreicht wurde. Die Verdampfungsgeschwindigkeit des MoCl_5 wurde dabei visuell kontrolliert.

Bei günstiger Gas- und Verdampfungsgeschwindigkeit ergaben sich folgende Abscheidungsraten und Ausbeuten (Tab. 2):

Tabelle 2

Versuch Nr.	Abscheidungsrate (% Mo/h)	Ausbeute (% Mo)
23	3,7	86
24	3,2	92
25	2,9	92

Der Zusammenhang zwischen Abscheidungsrate und Oberflächenqualität der Schichten ist qualitativ ähnlich wie beim ZrO_2 . Eine hohe Abscheidungsrate ergibt keine glatten Schichten. Abb. 7 und 8 beweisen, daß bereits eine Abscheidungsrate von 5% Mo/h eine sichtbare Rauigkeit der Oberfläche bewirkt. Eine hohe Abscheidungsrate bringt zwangsläufig eine geringere Ausbeute mit sich, was wiederum dazu führen kann, daß das hinter dem Fließbett wegen des großen Angebotes sich pulverförmig abscheidende Molybdän die Apparatur verstopft.

Außerdem hat die Temperatur im Reaktionsrohr Einfluß auf die Reduktion des Molybdänpentachlorids, und wir konnten feststellen, daß eine Temperatur im Fließbett von $600^\circ C$ die besten Ergebnisse liefert.

5. Diskussion der Ergebnisse

Die von uns bei der Bedampfung von Urandioxid mit Molybdän erzielten Ergebnisse waren sowohl hinsichtlich der Qualität als auch der Stärke der Schichten zufriedenstellend. Auf Abb. 9 ist zu erkennen, daß bei einer aufgedampften Molybdänmenge von 21 Gew-% die Schicht gleichmäßig und dicht ist.

Nach unseren Versuchen ist eine Abscheidungsrate von 3-4% Mo/h bei einer Fließbett-Temperatur von $600^\circ C$ in Bezug auf Qualität und Ausbeute am günstigsten. Bei einer Einsatzmenge von 100 g UO_2 -Kugeln entspricht das einer Gesamtwasserstoffmenge von 240 l/h und einer maximalen Verdampfungstemperatur von $200^\circ C$ (gemessen in der Wicklung des Ofens). Bei sorgfältiger

Arbeitsweise und ständiger Beobachtung der Verdampfungsgeschwindigkeit läßt sich eine Ausbeute von ca. 90% Mo erzielen.

6. Zusammenfassung

Die Abscheidung von metallischem Molybdän aus der Gasphase durch Reduktion von Molybdänpentachlorid wurde für die Beschichtung von UO_2 -Kugeln vorgesehen.

Im Verlauf der ersten Versuche mit Zirkonoxid-Kugeln wurde festgestellt, daß nicht in Ampullen geliefertes $MoCl_5$ sehr stark mit Sauerstoff verunreinigt ist und vor jedem Versuch frisch sublimiert werden muß. Der Verfahrensablauf wurde zunächst an Zirkonoxid-Kugeln in kleinen Chargen ausprobiert, wobei bis zu 25 Gew.% Mo aufgebracht wurden, und dann auf Uranodioxid-Kugeln übertragen. Hierbei wurden bis zu 21 Gew.% Mo bei Einsatzmengen von 100 g UO_2 aufgedampft. Die Verfahrenstechnik wurde so lange verbessert, bis mit Sicherheit und guter Ausbeute 100 g UO_2 -Chargen mit reinen Molybdän-schichten versehen werden konnten.

Die Oberflächenbeschaffenheit des abgeschiedenen Molybdäns wurde visuell unter einem Mikroskop beurteilt, seine Reinheit mit Hilfe chemischer und röntgenographischer Untersuchungsmethoden nachgewiesen. Auf die die Schichtqualität und Ausbeute betreffenden Parameter wurde unter besonderer Berücksichtigung der Verdampfungs- und Gasgeschwindigkeit eingegangen.

Literaturverzeichnis

- (1) John M. Blocher, Jr., Neil D. Veigel, Joseph H. Oxley,
Virginia M. Secrest, and Erlan E. Rose
Fluidized-bed coating of UO_2 -powder with niobium and
other elements.
BMI - 1440 (1960)
- (2) NUMEC - NYO - 9187, 15.11.59 - 14.11.60 (1960)
- (3) J.H. Oxley, M.F. Browning, N.D. Veigel, and
J.M. Blocher, Jr.
Microminiaturized fuel elements by vapor-deposition
techniques.
Battelle Memorial Institute, Columbus/Ohio (1962)
- (4) H. P. Williams
Die Metallisierung von keramischen Pulvern.
Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg (1964)

Zusammenstellung der Versuche mit UO_2 -Kugeln

Vers. Nr.	Kugel- ϕ (μm)	Menge (g)	H_2 -Menge Verdampfer (l/h)	H_2 -Menge gesamt (l/h)	Zeit (min)	Temperatur ₁ Fließbett ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatur ₂ Verdampfer ²⁾ ($^{\circ}\text{C}$)	Menge MoCl_5 (g)	% Mo (Gew.%)	Schichtdicke (μm)
9	120 - 150	50	80	280	180	700	max. 150	unbest.	3,5	0,9
10	"	50	90	360	150	700	" 170	"	5,0	1,3
11	"	50	100	400	75	700	" 170	"	4,1	1,0
12	"	50	150	450	10	750	" 150	"	0,8	0,1-0,2
13	"	50	150	450	140	750	" 150	"	11,8	2,8-2,9
14	"	30	150	450	90	750	" 200	"	7,8	1,8
15	"	100	100	350	270	750	" 150	"	5,5	1,4
16	"	48	120	320	120	600	" 170	"	5,7	1,4
17	"	50	120	320	220	600	" 200	"	14,0	3,4
18	"	50	120	320	105	600	" 200	"	10,6	2,6
19	"	50	120	320	345	600	" 200	"	10	2,5
20	"	44	90	230	390	600	" 150	"	16	4,0
21	125	100	90-100	240	270	600	" 180	"	9-10	2,2-2,3
22	"	100	90-100	240	315	600	" 220	32,6	10	2,3
23	"	100	120	240	225	600	" 250	51,0	14	3,2
24	"	100	120	240	390	600	" 210	81,6	21	5,0
25	"	100	120	240	420	600	" 200	77,5	20	4,8
26	"	100	120	240	75	600	" 200	11,4	3,2	0,7

1) gemessen im Fließbett

2) gemessen in der Wicklung des Ofens

Tabelle 1

- 1 H₂- Einleitung
- 2 MoCl₅-Verdampfer
- 3 Ofen
- 4 H₂-Einleitung
- 5 Heizband
- 6 1 mm-Kapillare
- 7 Fließbett
- 8 Ofen
- 9 Reaktionsrohr
- 10 Entspannungsgefäß
- 11 Staubfallen
- 12 H₂O-Vorlage
- 13 H₂O Vorratsgefäß

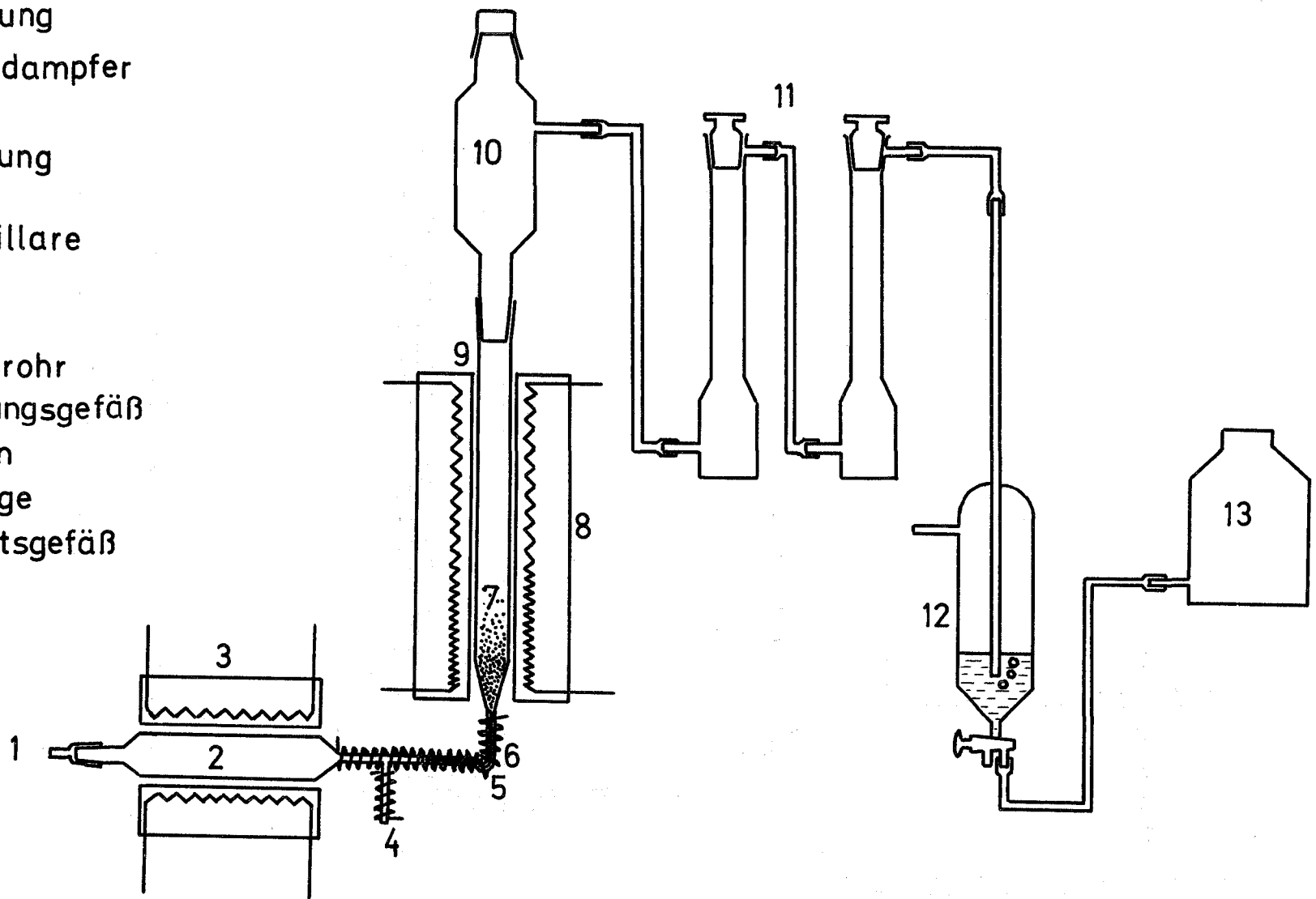


Abb. 1 Apparatur zur Mo - Bedampfung von UO₂-Kugeln (1)

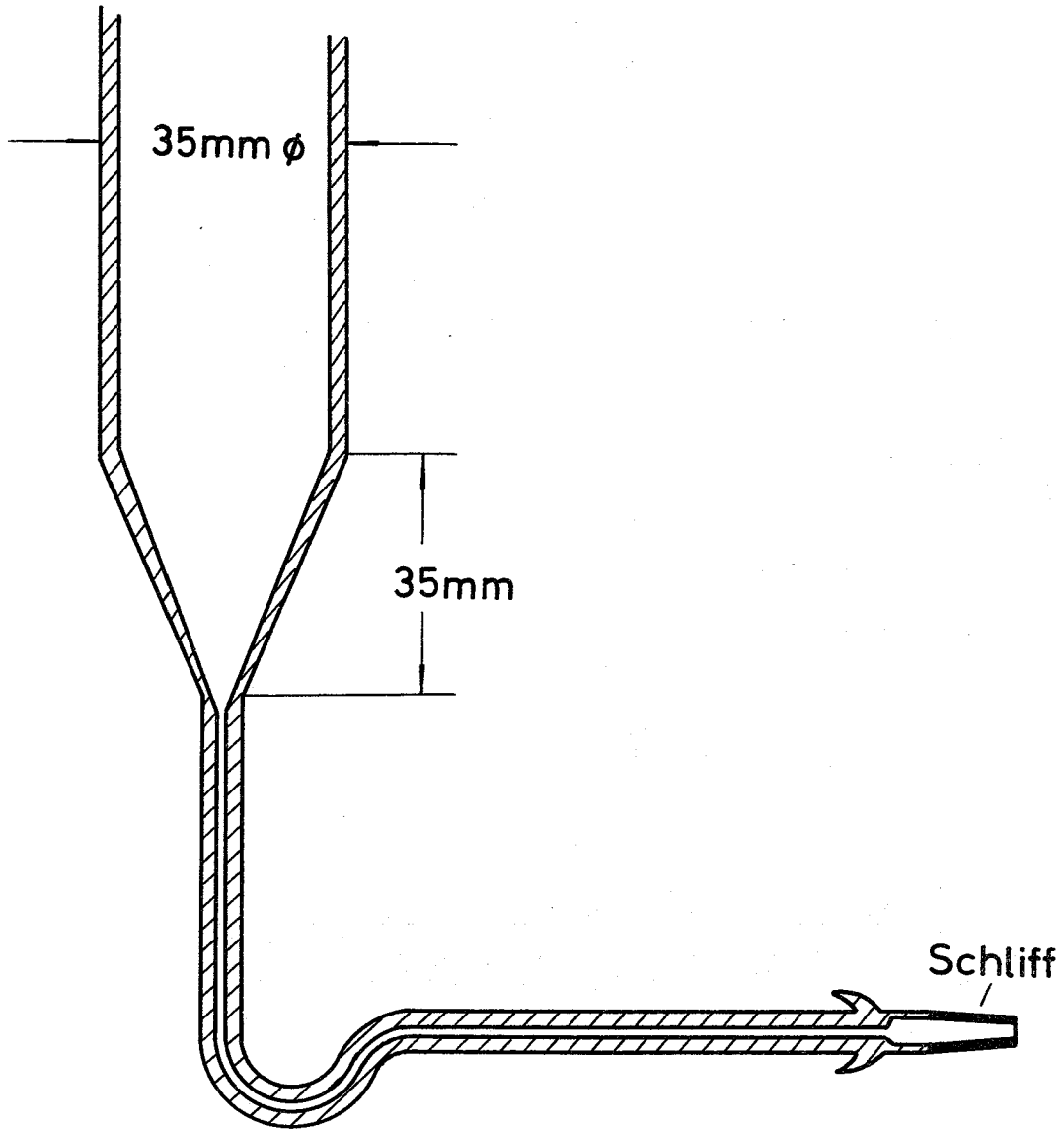


Abb. 2 Konischer Teil des Reaktions-
rohres mit 1mm - Kapillare (1)

- 1 Vorlage mit Dibutylphthalat
- 2 Verdampfer
- 3 reines MoCl_5
- 4 Glaswolle
- 5 Gefäß z. MoCl_5 -Abscheidung
- 6 H_2 -Einleitung
- 7 Heizband
- 8 He-Einleitung
- 9 500 ml - Kolben
- 10 MoCl_5
- 11 Heizmantel

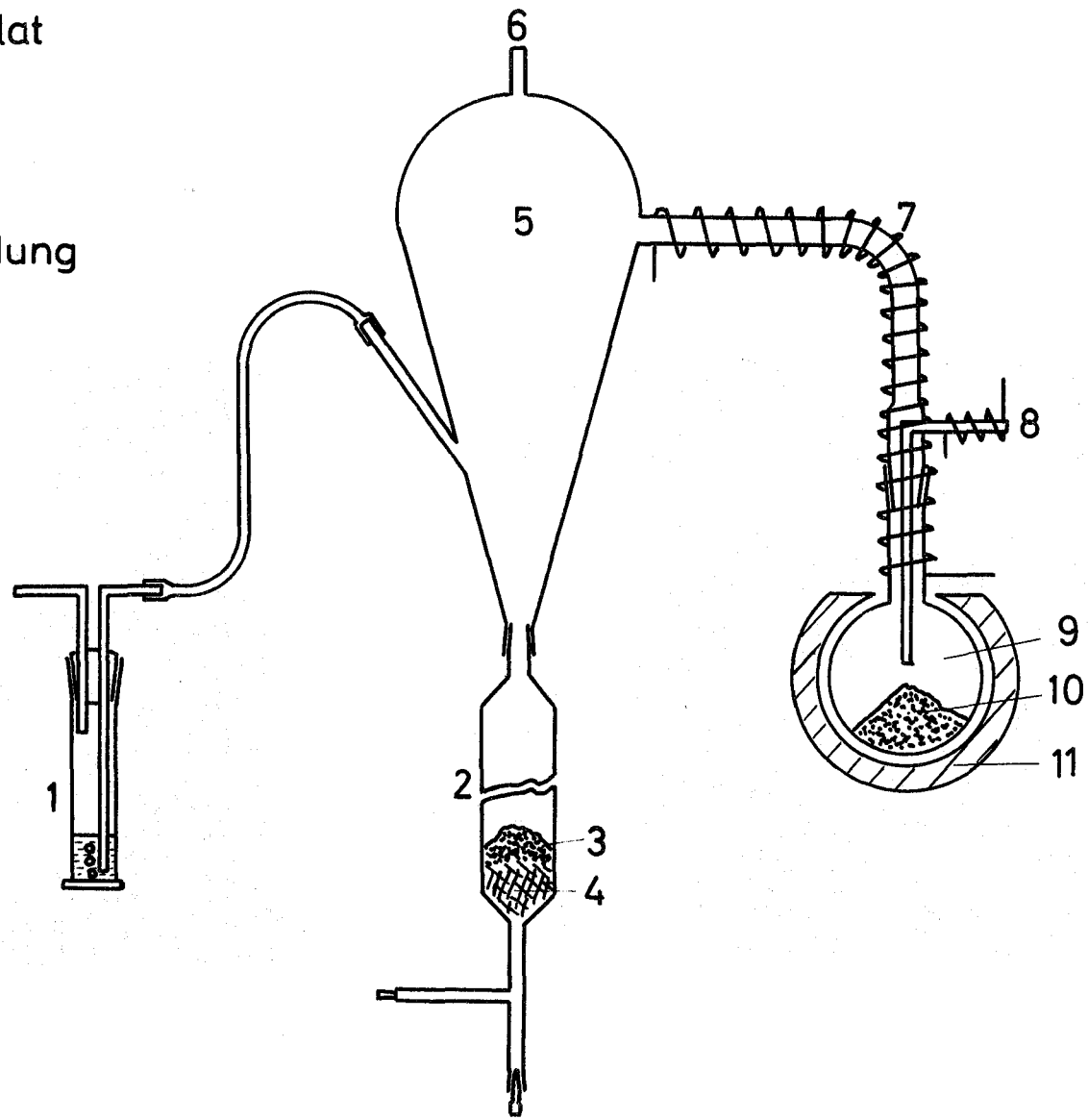


Abb. 3 Apparatur zur Sublimation von MoCl_5 (1)

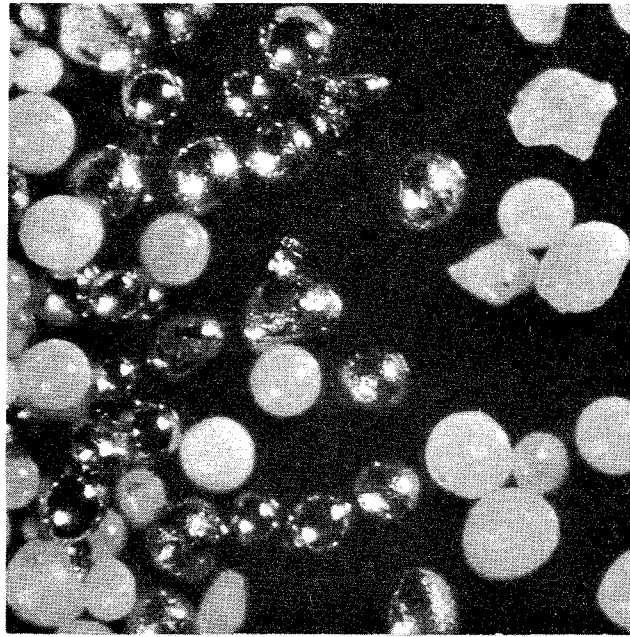


Abb. 4 Mo-überzogene ZrO_2 -Kugeln
(1,2% Mo in 1h) im Gemisch
mit nicht bedampften Kugeln.
Vergrößerung: 65-fach

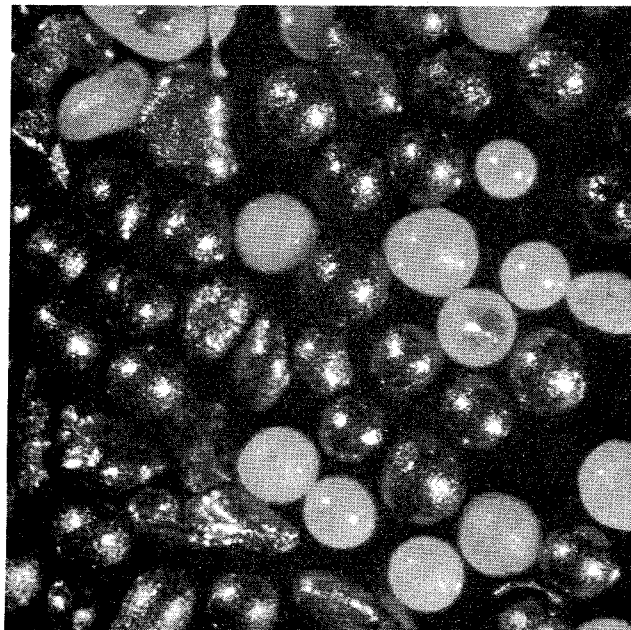


Abb. 5 Mo-überzogene ZrO_2 -Kugeln
(25% Mo in 3h) im Gemisch
mit nicht bedampften Kugeln.
Vergrößerung: 65-fach

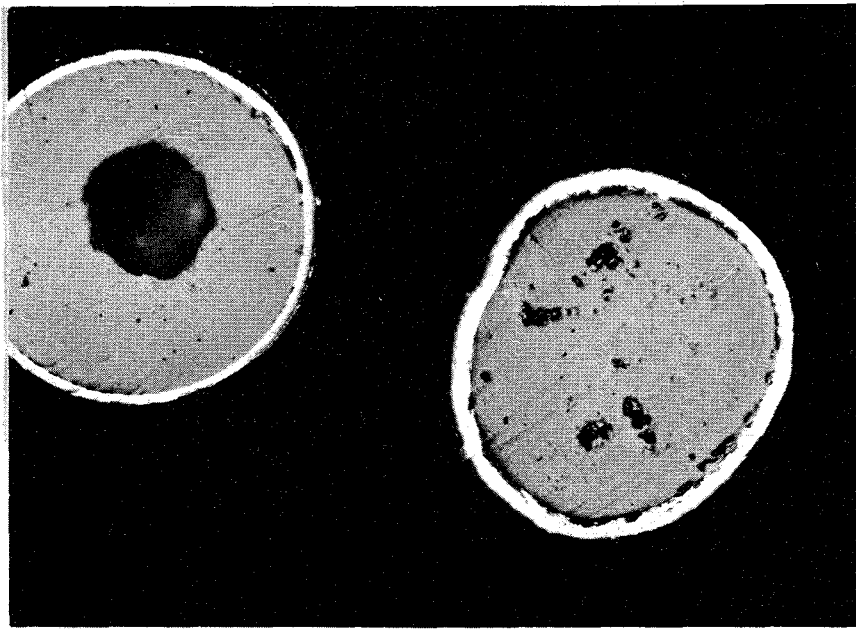


Abb. 6 Schliffbild von Mo-überzogenen ZrO_2 -
Kugeln (25% Mo)
Vergrößerung : 400-fach

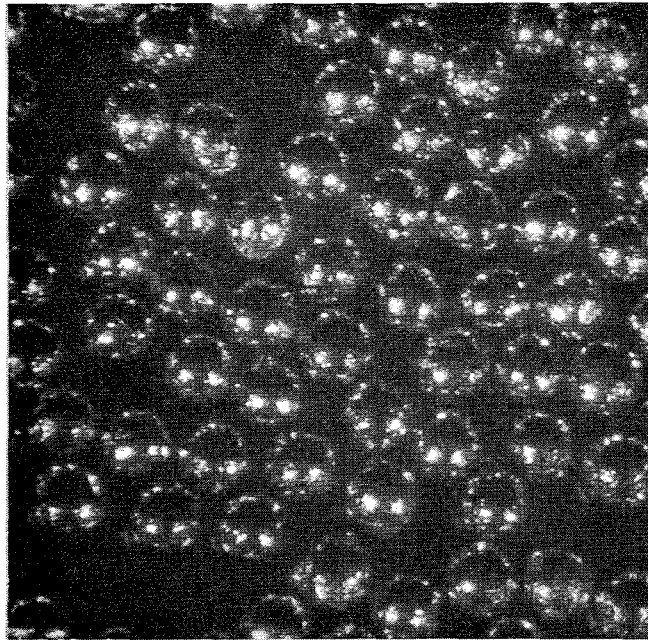


Abb. 7 UO_2 -Kugeln mit 14% Mo
Abscheidungsrate : 3,8 % Mo/h
Vergrößerung : ca. 60-fach

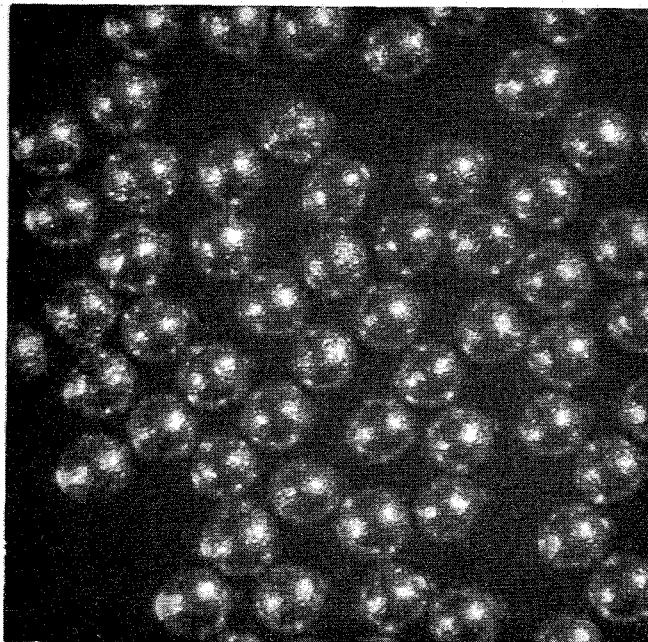


Abb. 8 UO_2 -Kugeln mit 11,8% Mo
Abscheidungsrate : 5% Mo/h
Vergrößerung : ca. 60-fach

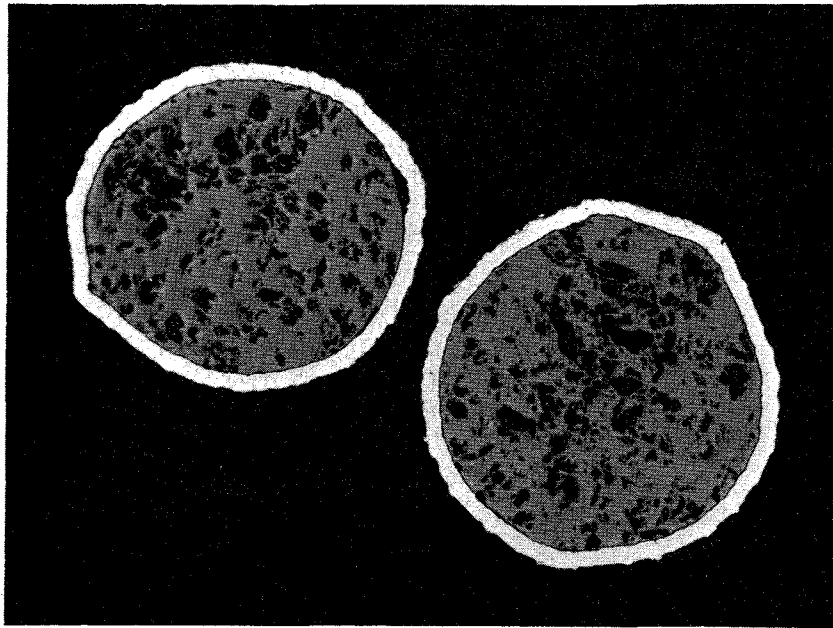


Abb. 9 Schliffbild von Mo - überzogenen UO_2 -
Kugeln (Versuch 24, 21% Mo)
Vergrößerung : 400 - fach