

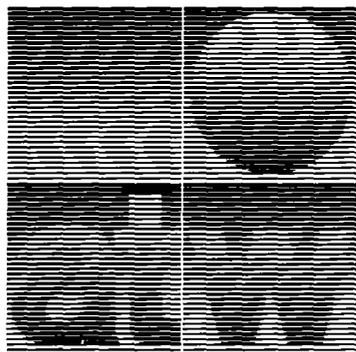
KfK 3214
Februar 1982

**Werkstoffeigenschaften unter
Störfallbedingungen:
Dichten von Kernschmelzen,
Grenzflächenenergien zwischen
festem Uranoxid und
Metallschmelzen**

P. Nikolopoulos, G. Ondracek
Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Sonderdruck aus der Zeitschrift



atomwirtschaft atomtechnik

Jahrgang XXVI, Nr. 12 (Dezember 1981)
S. 661-663

Reaktorsicherheitsforschung

Bestimmung der Dichten in Kernschmelzen

P. Nikolopoulos
Institut für physikalische Metallurgie
Univ. Patras, Griechenland

G. Ondracek
Institut für Material- und Festkörperforschung
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Reaktorsicherheitsforschung

Bestimmung der Dichten in Kernschmelzen

P. Nikolopoulos
Institut für physikalische Metallurgie
Univ. Patras, Griechenland

G. Ondracek
Institut für Material- und Festkörperforschung
Kernforschungszentrum Karlsruhe

1. Einleitung

Im Rahmen der Sicherheit und des Umgebungsschutzes von Leichtwasser-Kernkraftwerken werden Risikouberlegungen angestellt, die über die Betrachtungen bei Genehmigungsverfahren hinausgehen und mögliche, wenn auch wenig wahrscheinliche Unfälle untersuchen, bei denen einzelne Brennstäbe, Brennelemente oder das gesamte Core eines Leichtwasserreaktors – ganz oder teilweise – schmelzen [1]. Demzufolge treten geschmolzene Phasen und Komponenten temporär während des Ablaufs solcher Unfälle miteinander und/oder mit festen Phasen und Komponenten zusammen auf. Diese Phasen und/oder Komponenten sind in der Regel oxidisch oder metallisch. Ihre Segregation hängt wesentlich von ihrer Dichte ab, die dadurch die Kinetik des Unfallablaufs beeinflusst. Die Ermittlung der Dichten von Schmelzen ist daher in diesem Zusammenhang von speziellem Interesse.

2. Meß- und Auswertemethodik

Die Dichtebestimmung geht von der Methode des liegenden Tropfens aus, die in bekannten Benetzungsapparaturen verwirklicht wird [2,3]. Das Gewicht (G) des Tropfens wird vor

Anschrift der Verfasser:

Dr. P. Nikolopoulos, Institut für physikalische Metallurgie, Univ. Patras, Griechenland, z. Z. Gastwissenschaftler am Kernforschungszentrum Karlsruhe; Prof. Dr. G. Ondracek, Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe und Universität Karlsruhe, Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1.

dem Versuch und nach dem Versuch durch Wägung ermittelt. Sein Volumen (V) ergibt sich aus den Abmessungen seines Schattenrisses (X_e, Z_e, X_o, Z_o , Abb. 1), die über eine Proportionalitätszahl (β), den Krümmungsradius des Tropfens (b) und seinen Kontaktwinkel (ϕ_s) mit dem Volumen korreliert sind [4]. Die Korrelationen sind aus Tabellen zu entnehmen [5]. Dabei sind Kontaktwinkel über neunzig Grad ($\phi_s > 90^\circ$, Abb. 1) und rotationsellipsoide Gestalt (Rotationsachse z) des Tropfens vorausgesetzt, was experimentell durch geeignete Wahl der festen Unterlage erreicht wird.

Bei Kontaktwinkeln unter neunzig Grad ($\phi_s < 90^\circ$) und geringem Tropfengewicht (kleine Tropfen) ist der Gravitationseinfluß auf die Tropfenform vernachlässigbar und der Tropfen kann als Kugelsegment betrachtet werden.

Diese optische Methode der Messung der Dichte von Flüssigkeiten kann beim Abkühlen auch im festen Zustand fortgeführt werden, so daß die Dichte als Temperaturfunktion über den gesamten Temperaturbereich ($> T_s$ bis Raumtemperatur) ermittelt werden kann.

3. Materialien

Die beim – äußerst unwahrscheinlichen – Kernschmelzunfall eines Leichtwasserreaktors auftretenden Phasen bzw. Komponenten sind Stahl, Beton und Corium EX3, eine Mischung aus Uranoxid, oxidierten Stahlkomponenten und Spaltprodukten [1]. Die stoffliche Zusammensetzung des für die vorliegenden Untersuchungen benutzten Stahles sind der Literatur zu entnehmen [6]. Wegen der ausgeprägten Inhomogenität können für die verwendeten silikatischen Betonproben nur Richtwerte ihrer stofflichen Zusammensetzung zugrunde gelegt werden ($\text{SiO}_2 \sim 58$; $\text{CaO} \sim 14$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 10$; $\text{CO}_2 \sim 4$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 3$; $\text{MgO} \sim 3$; Restwasser ~ 8 Gew. %), die entsprechenden Schwankungen unterliegen [7]. Als Ausgangsmaterial für die

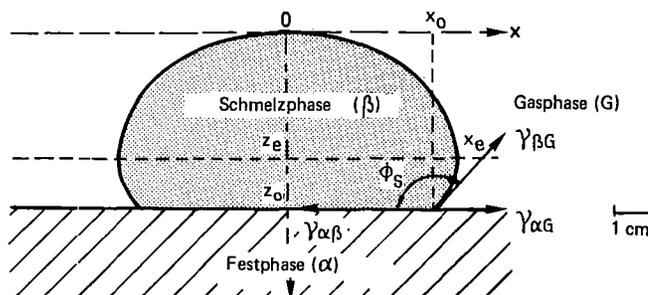


Abb. 1: Liegender Tropfen mit den notwendigen Abmessungen zur Berechnung seines Volumens (V).

ϕ_s = Benetzungswinkel, γ = Ober- bzw. Grenzflächenenergien

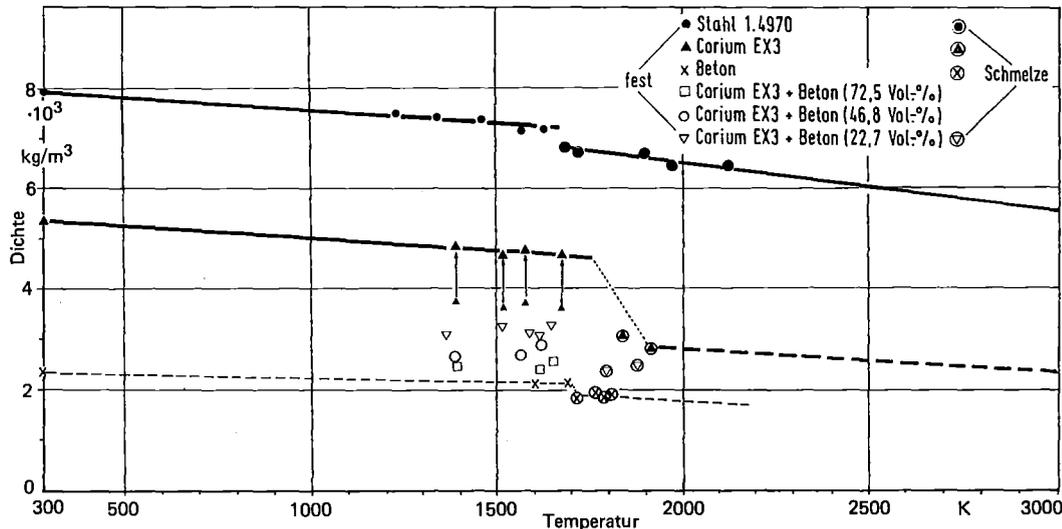


Abb. 2: Temperaturfunktionen der Dichten von Corekomponenten.

Herstellung des Corium EX3 dienten die in Tab. 1 angegebenen Komponenten.

Tabelle 2 enthält den prozentuellen Gewichtsanteil der in ihnen enthaltenen Elemente.

Durch Schmelzen der Komponenten (Thoriumoxid-Tiegel, Argonatmosphäre) erhält man eine vorwiegend metallische Schmelze, deren Zusammensetzung in Tab. 2 angegeben ist [8]. Diese Schmelze führt nach vollständiger Oxidation (Al_2O_3 -Tiegel; Luft; 144 Stunden Glühdauer; $T = 1573 \text{ K}$) zu Corium EX3, was eine mittlere Gewichts Zunahme von etwa 34 Gew. % mit sich bringt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Ausgangskomponenten (Corium)

Material	Gew. %
UO_2	35
Zry-4	10
Stahl 1.4550	55

Tabelle 2: Mittlere chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials (Corium) vor und nach dem Schmelzen

Element	Ausgangsmaterial (Corium)			
	Vor dem Schmelzen Gew. %	Nach dem Schmelzen Gew. %	At. %	Vol. %
U	30,0	12,30	3,17	5,26
Zr	11,0	4,50	3,03	5,65
Fe	38,0	58,80	64,60	61,00
Cr	10,5	14,70	17,35	16,67
Ni	6,0	8,40	8,78	7,70
Th	-	0,65	0,17	0,45
O	4,5	0,33	1,27	2,36
C	-	0,32	1,64	1,16

Die pyknometrisch bestimmte Dichte des Coriums EX3 bei einer gemessenen Gewichts Zunahme von 35 Gew. % beträgt $5,31 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$. Im Luftvergleichspyknometer (nach Beckmann) ergab sich eine Dichte von $5,387 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$.

Für die weiteren Berechnungen wird daher eine mittlere Dichte bei Raumtemperatur von

$$\rho_{\text{CEX3}} = 5,35 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

benutzt.

Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Dichte von Corium EX3 (293 – 1473 K) wurden dilatometrische Messungen mit Kaltpreßlingen (Porosität $P = 23,18\%$) durchgeführt. Sie ergaben einen mittleren Ausdehnungskoeffizienten von

$$\alpha = 15 \cdot 10^{-6} \text{ Grad}^{-1}$$

woraus sich die Hochtemperaturdichte (ρ_T) im festen Zustand zu

$$\rho_{1473} \frac{\rho_{293}^{\text{Preßling}}}{(100-P)(1+3\alpha\Delta T)} = 5,1 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

errechnet ($\rho_{293}^{\text{Preßling}} = 4,11 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$).

4. Ergebnisse

Stahlschmelzen mischen sich nicht mit Beton- und Corium EX3-Schmelzen. Beton und Corium EX3 sind dagegen im flüssigen Zustand vollständig mischbar [2]. Ihre geometrische Anordnung in der Schmelze wird durch die Temperaturfunktionen ihrer Dichte bestimmt und hat wesentlichen Einfluß auf die – thermische und chemische – Zerstörung des Betons. Mit der Methode des liegenden Tropfens (Abb. 1) wurden daher die Dichten von geschmolzenem Stahl [9], Corium, Beton und einigen Corium-Beton-Mischungen gemessen.

Von den erprobten Tropfenunterlagen (UO_2 , BN, W, HfC,

TaN, HfTaCN) erwies sich Bornitrid im Hinblick auf seine Benetzbarkeit sowohl durch Corium EX3 und Beton als auch ihrer Mischungen als am besten geeignet.

In Abb. 2 sind die Ergebnisse der Dichtemessungen im festen und flüssigen Aggregatzustand wiedergegeben. Die Werte für die Stahlschmelzen entsprechen der Gleichung

$$\rho_s = [6,82 \cdot 10^3 - 10,25 \cdot 10^{-1} (T - 1690)] \text{ kg/m}^3$$

mit $T \geq 1690 \text{ K}$

und korrelieren – auch für den festen Zustand – mit dem Dichteverlauf von Stahl 1.4970 [9].

Für Corium EX3 wurden die gemessenen Dichtewerte im festen Zustand (vgl. Abb. 2) auf Porosität korrigiert und verschoben sich dementsprechend zu höheren Dichten (vgl. Pfeile Abb. 2). Im Schmelzbereich (1850–1925 K) sinkt die Corium EX3-Dichte auf etwa $2,9 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$. Nimmt man an, daß der Temperaturkoeffizient der Dichte im flüssigen Zustand identisch ist mit demjenigen von festem Corium EX3,

$$\frac{d\rho}{dT} = -0,501 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3\text{K}},$$

so erhält man durch Extrapolation die in Abb. 2 gestrichelt dargestellten Dichtewerte von Corium EX3 bei höheren Temperaturen ($T > T_s$). Die gemessenen Dichtewerte für Corium EX3-Beton-Mischungen liegen zwischen denjenigen von Corium EX3 und Beton,

$$\rho_{\text{Stahl}} > \rho_{\text{Corium EX3}} > \rho_{\text{Corium EX3+Beton}} > \rho_{\text{Beton}}$$

so daß bei Segregation mit einer entsprechenden Schichtung der Schmelzphasen (Stahl unten, Beton oben) zu rechnen ist. Da Corium EX3- und Betonschmelzen miteinander mischbar

sind, wird die Kernschmelze im Gleichgewicht aus der Zweischichtenfolge Stahl/Corium EX3 + Beton bestehen.

Als zusätzliches Ergebnis konnte über die *Gaus-Laplace*-Gleichung [10] die Oberflächenenergie von Béton

$$\gamma_{\text{Beton}} = 0,458 \pm 0,042 \text{ J/m}^2 (T = 1800 \text{ K})$$

aus den Meßwerten errechnet werden.

(Eingegangen am 16. 9. 81)

DK 621.039.588

Literatur

- [1] H. Holleck, S. Nazaré, G. Ondracek, A. Skokan: Proc. ANS Topical Meeting in Thermal Reactor Safety, Conf. 770708, Vol. 3 (1977) 3–403.
- [2] P. Misaelides, P. Nikolopoulos, G. Ondracek: KfK 2700 (1978) 4300–41.
- [3] M. Humenik Jr., W. D. Kingery: J. Amer. Ceram. Soc. 37 (1954) 18–23.
- [4] L. Zagar, W. Bernhardt: Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1723, Westdeutscher Verlag Köln (1966).
- [5] F. Bashfort, J. C. Adams: University Press Cambridge (1883).
- [6] Handbuch für chemisch beständige Stähle, Röchling, Völklingen (Saar).
- [7] M. Peehs, A. Skokan, M. Reimann: Nucl. Technology 46, 2 (1979) 192–198.
- [8] P. Hofmann: Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 2220 (1976).
- [9] P. Nikolopoulos, B. Schulz: J. Nucl. Mater. 82 (1979) 172.
- [10] P. Nikolopoulos: Diss. Univ. Karlsruhe (1974) 41, A–1.

Zur Bestimmung von Oxid-Metall-Phasengrenzflächenenergien

P. Nikolopoulos und G. Ondracek

Mit dem Fernziel, allgemeinere Aussagen über die Benetzbarkeit zwischen festen oxidischen und flüssigen metallischen Phasen zu erarbeiten, wurden die Grenzflächenenergien zwischen festem Uranoxid und mehreren flüssigen Metallen ermittelt. Die Ergebnisse zeigen, daß am Schmelzpunkt der Metalle

- die Grenzflächenenergien in erster Näherung für alle Metalle gleich sind ($1,676 \pm 0,142 \text{ J/m}^2$), was für ingeniermäßige Abschätzungen von praktischer Bedeutung ist,
- die entsprechenden Kontaktwinkel Unbenetzbarkeit anzeigen ($\phi_s > 90^\circ$).

Geeignete Extrapolationsmethoden ermöglichen außerdem die Bestimmung der Temperaturkoeffizienten der Grenzflächenenergien zwischen festem UO_2 und Metallschmelzen auch für solche Systeme, für die Temperaturfunktionen experimentell nicht ermittelt worden sind.

The Determination of Oxide-Metal Interface Energies

Under the long term aim to obtain general conclusions about the wettability of solid oxides by liquid metals phase boundary energies between solid uraniumdioxide and liquid metals have been investigated for a number of systems. It was found, that at the metals melting points

- the phase boundary energies become approximately identical ($\gamma_{\text{UO}_2\text{-metal melt}} \approx 1.676 \pm 0.142 \text{ J/m}^2$) with respect to an engineering approach for all metals and

- the respective contact angles ($\phi_s > 90^\circ$) point out no wettability. By proper extrapolation procedures it is also possible to estimate the temperature coefficients of the phase boundary energies for solid UO_2 -metal melt systems, for which the temperature functions of the phase boundary energies have not been measured.

1 Einleitung

Grenzflächenenergien zwischen festen keramischen und flüssigen metallischen Phasen haben allgemeine Bedeutung für die Pulvertechnologie, weil sie beispielsweise darüber entscheiden,

- ob bzw. bei welcher Temperatur beim Flüssigphasensintern Benetzung der keramischen durch die metallische Phase eintritt,
- welche Gefügestrukturen sich aufgrund der Benetzbarkeit ausbilden und

- wie gut die Haftung an der Phasengrenze ist, die letztlich die Festigkeit solcher Cermets beeinflusst.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Grenzflächenenergien zwischen festen oxidischen und flüssigen metallischen Phasen am Beispiel von Uranoxid in Kontakt mit Metallschmelzen. Diese Kombinationen haben spezielles Interesse im Rahmen von Betrachtungen nuklearer Sicherheitsprobleme, wie beispielsweise des Kernschmelzens, bei dem einzelne Brennstäbe, Brennelemente oder das gesamte Core eines Leichtwasserreaktors - ganz oder teilweise - schmelzen, wobei feste oxidische und geschmolzene metallische Phasen bzw. Komponenten temporär zusammen auftreten [1].

2 Grundlagen zur Ermittlung von Phasengrenzflächenenergien

2.1 Young-Dupre-Gleichung und Mehrphasengleichgewicht

Grenzflächen sind Diskontinuitätsbereiche zwischen verschiedenen Aggregatzuständen, Phasen oder Bereichen einer Phase mit unterschiedlicher Orientierung. Es gibt dementsprechend 3 Arten von Grenzflächen [2]:

- Oberflächen: Grenzflächen zwischen einer kondensierten (festen oder flüssigen) und einer gas- bzw. dampfförmigen Phase (auch Vakuum)
- Korngrenzen: Grenzflächen zwischen unterschiedlich orientierten Bereichen der gleichen festen Phase
- Phasengrenzen: Grenzflächen zwischen verschiedenen kondensierten Phasen (Schmelze-Schmelze; Schmelze-Feststoff; Feststoff-Feststoff)

Im Gegensatz zu den Atomen im Inneren einer Phase sind die Bindungen der Atome an den Grenzflächen (Oberflächen) räumlich unsymmetrisch verteilt. Letztere versuchen daher, die Oberflächen in Richtung symmetrisch abgesättigter Positionen im Phaseninneren zu verlassen; d.h. sie versuchen, die Oberfläche zu verkleinern („Oberflächenspannung“) und erzeugen dadurch einen nach innen gerichteten Druck („Kapillardruck“). Um ein Atom – oder Molekül – aus dem Phaseninneren an die Oberfläche zu bringen, d. h. um diese zu vergrößern, ist daher Arbeit notwendig. Sie entspricht, bezogen auf die Flächeneinheit, der Oberflächenenergie und ist – bei Schmelzen – dem Betrage nach gleich der Oberflä-

chenspannung. Im Falle von Korngrenzen bzw. Phasengrenzen gilt Entsprechendes für die Korngrenzenergie bzw. Phasengrenzflächenenergie (oder kurz Grenzflächenenergie).

Kommen die Oberflächen einer oxidischen (α) und einer Metallphase (β) in Kontakt (Abb. 1 a), so wirken im Punkt x_0 drei Grenzflächenspannungen zusammen: die Oberflächenspannung der Oxidphase ($\gamma_{\alpha G}$), die Oberflächenspannung der Metallphase ($\gamma_{\beta G}$) und die Phasengrenzflächenenergie ($\gamma_{\alpha\beta}$). Für den Gleichgewichtszustand gilt – dem Parallelogramm der Kräfte entsprechend – die Young-Dupre-Gleichung:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha G} \cos \phi_{\alpha} + \gamma_{\beta G} \cos \phi_{\beta} \quad (1)$$

Im Falle der Korngrenze im Oxid ($\gamma_{\alpha G} = \gamma_{\beta G}$) ergibt sich aus

$$\gamma_{\alpha\alpha} = 2 \gamma_{\alpha\beta} \cos \phi_P \quad (2)$$

wenn die Korngrenze an der Metallphase (β) endet (Abb. 1 b) und

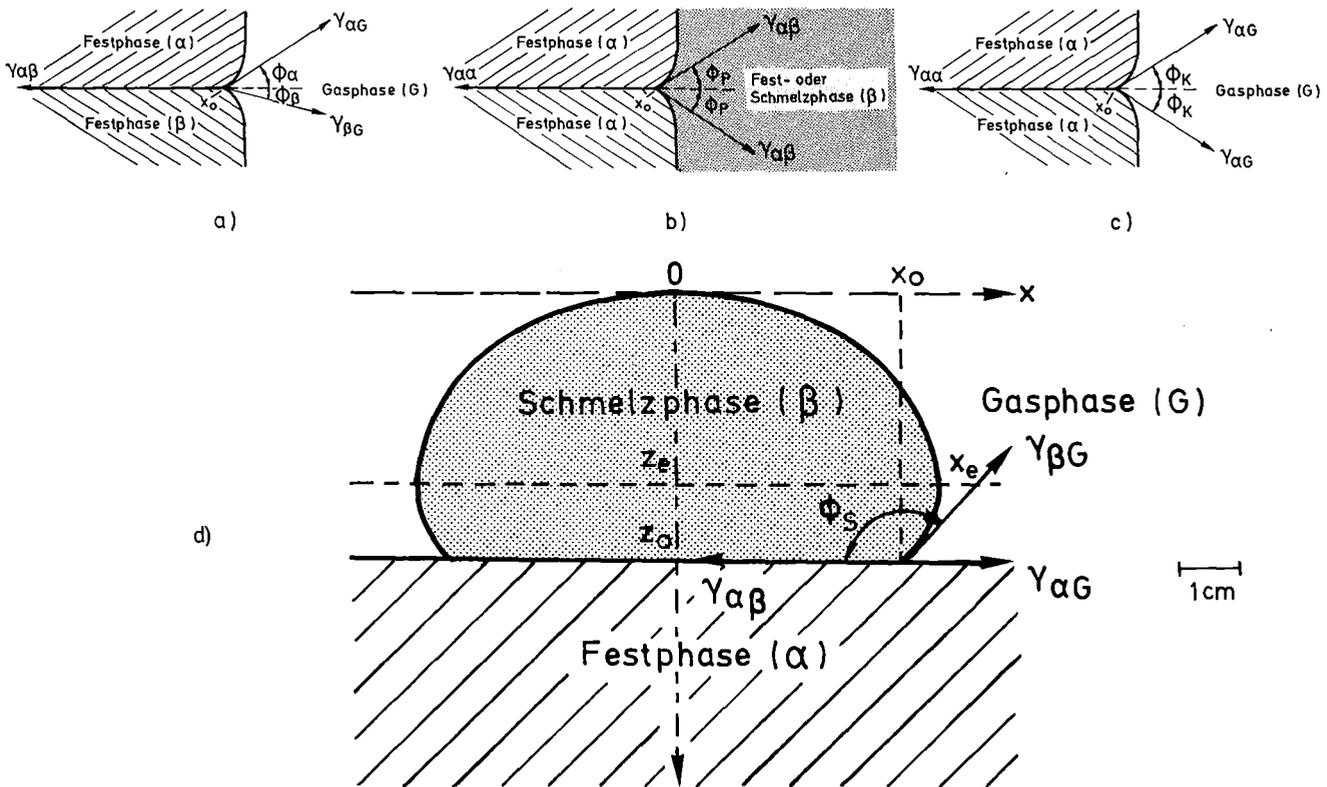
$$\gamma_{\alpha\alpha} = 2 \gamma_{\alpha G} \cos \phi_K \quad (3)$$

wenn die Korngrenze an der Oberfläche endet (Abb. 1 c).

Befindet sich die geschmolzene Metallphase als liegender Tropfen auf der planparallelen Oxidphase, wie in Abb. 1 d gezeigt ist, so ergibt sich aus Gl. (1)

$$\gamma_{\alpha G} = \gamma_{\alpha\beta} + \gamma_{\beta G} \cdot \cos \phi_S \quad (4)$$

Aus Gl. (4) ergibt sich in Verbindung mit Gl. (2) und (3)



T 893.1

Abb. 1. Grenzflächenenergien und Grenzflächenspannungen.

Fig. 1. Interfacial energies and equilibrium contact angles.

$$\gamma_{\alpha G} = \gamma_{\beta G} \frac{\cos \phi_S \cos \phi_P}{\cos \phi_P - \cos \phi_K} \quad (5)$$

Wenn zusätzlich der Einfluß der Metaldämpfe auf die Oberflächenenergie der oxidischen Phase berücksichtigt werden soll, dann muß Gl. (4) in der Form

$$\gamma_{\alpha G}^* = \gamma_{\alpha \beta} + \gamma_{\beta G} \cos \phi_S \quad (4a)$$

beschrieben werden.

Die Bestimmung der Größe $\gamma_{\alpha G}^*$ geschieht durch Anreicherung der Gasphase (G) (Abb. 1c) mit Metallampf. Somit erhält man einen neuen Kontaktwinkel ϕ_K^* und Gl. (3) erscheint in der Form

$$\gamma_{\alpha \alpha} = 2 \gamma_{\alpha G}^* \cos \phi_K^* \quad (3a)$$

Die Bestimmung der Oberflächenenergie der oxidischen Phase erfolgt durch Kombination der Gl. (2, 3, 3a und 4a)

$$\gamma_{\alpha G} = \gamma_{\beta G} \frac{\cos \Phi_S \cos \Phi_P \cos \Phi_K^*}{\cos \Phi_K (\cos \Phi_P - \cos \Phi_K^*)} \quad (5a)$$

Für die Bestimmung der Grenzflächenenergien zwischen Oxid- und Metallphasen in den aufwendigsten Fällen wären danach folgende Schritte durchzuführen:

- Bestimmung der Oberflächenenergie eines flüssigen Metalls ($\gamma_{\beta G}$)
- Bestimmung der Kontaktwinkel (ϕ_S, ϕ_K^*, ϕ_P , s. Abb. 1)
- Berechnung der Oberflächenenergie vom festen Oxid gemäß Gl. (5a), dann der Korngrenzenergie gemäß Gl. (3) und damit der Grenzflächenenergie gemäß Gl. (2).

Alle Grenzflächenenergien und Kontaktwinkel sind abhängig von den Zustandsgrößen Temperatur und chemische Zusammensetzung der Phasen, wobei letztere zwar durch das System Oxid-Metall gegeben ist, aber – wie oben ausgeführt – durch die Zusammensetzung der umgebenden Atmosphäre sowie außerdem durch grenzflächenaktive Spurenelemente beeinflusst werden kann [3–5].

2.2 Meß- und Auswertemethodik

2.2.1 Die Oberflächenenergie geschmolzener Tropfen

Wie o. a. ist als erster Schritt zur Ermittlung der Phasengrenzflächenenergie zwischen Oxid und Metall die Oberflächenenergie des flüssigen Metalls ($\gamma_{\beta G}$ in Gl. (4)) in Anordnung eines liegenden Tropfens (Abb. 1d) zu bestimmen, die in bekannten Benetzungsapparaturen verwirklicht wird [6–8]. Die Oberflächenenergie ergibt sich dabei – konstante Zustandsbedingungen vorausgesetzt – aus dem Gewicht des Tropfens (G) und den Abmessungen seines Schattenrisses (x_e, z_e, x_o, z_o ; Abb. 1d) über die Gleichung (9)

$$\gamma_{\beta G} = \frac{G \cdot b^2}{V \cdot \beta} \quad (6)$$

mit

$$G = M \cdot g \quad (6a)$$

(V = Tropfenvolumen; b = Krümmungsradius des Tropfens; β = Proportionalitätsfaktor; M = Masse; g = Erdbeschleunigung)

Dabei sind Kontaktwinkel über 90° (s. Abb. 1d; $\phi > 90^\circ$) und rotationsellipsoide Gestalt (Rotationsachse z) des Tropfens vorausgesetzt.

Die Bestimmung des Proportionalitätsfaktors (β) sowie des Volumens (V) und Krümmungsradius (b) des Tropfens aus seinen Abmessungen (x_e, z_e, x_o und z_o) erhält man aus Tabellen [10], die im folgenden graphisch dargestellt sind. Abb. 2 gibt den Zusammenhang zwischen dem Proportionalitätsfaktor (β) und dem Zentralabschnittsverhältnis (x_e/z_e) wieder. Für den in Abb. 1d gezeigten Tropfen gilt beispielsweise unter Berücksichtigung der Abbildungsverkleinerung

$$\begin{aligned} x_e &= 2,9 \text{ cm} & z_e &= 2,2 \text{ cm} \\ x_e/z_e &= 1,32 & \beta &= 3,1 \end{aligned}$$

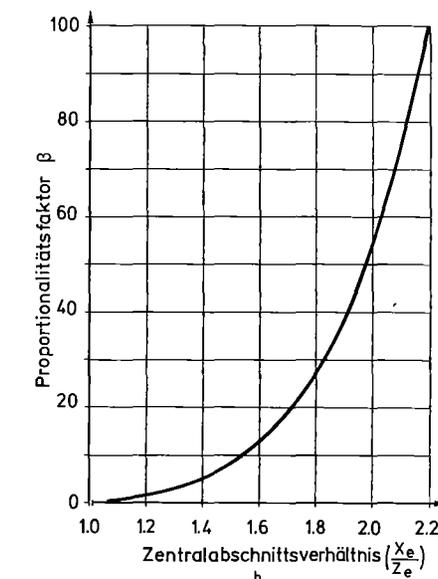
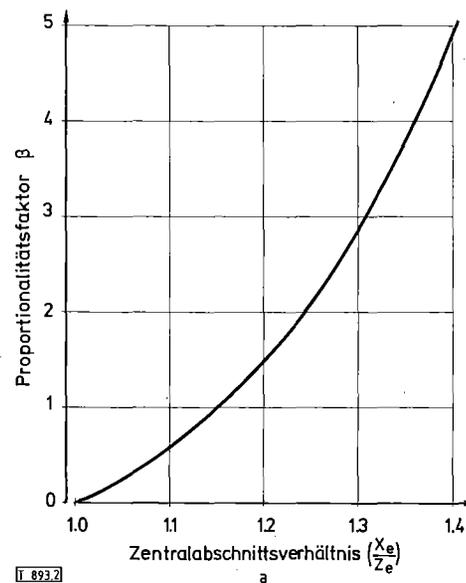


Abb. 2. Proportionalitätsfaktor (a: $\beta = 1-5$; b: $\beta = 1-100$) in Abhängigkeit vom Zentralabschnittsverhältnis.

Fig. 2. Proportionality factor (a: $\beta = 1-5$; b: $\beta = 1-100$) in dependence on the central segment ratios.

Die Zentralabschnitte x_e , z_e sind immer einem Kontaktwinkel $\phi = 90^\circ$ zugeordnet (Abb. 1d). Für dieses Wertepaar ($\beta = 3,1$; $\phi = 90^\circ$) ergibt sich aus Abb. 3

$$\frac{x_e}{b_x} = 0,77 \quad \text{und} \quad b_x = 3,77 \text{ cm}$$

sowie aus Abb. 4

$$\frac{z_e}{b_z} = 0,58 \quad \text{und} \quad b_z = 3,79 \text{ cm}$$

$$\text{und damit } b = \frac{b_x + b_z}{2} = 3,78 \text{ cm}$$

Dann ist mit $x_o = 2,5 \text{ cm}$, $z_o = 3 \text{ cm}$ das Verhältnis

$$\frac{x_o}{b} = 0,66 \quad \frac{z_o}{b} = 0,79$$

Mit diesen Verhältniszahlen und konstantem Ausdruck $\beta = 3,1$ folgt

- wiederum nach Abb. 3 und Abb. 4 durch Interpolation und Mittelung
- der Kontaktwinkel $\phi_s = 133^\circ \pm 7^\circ$, was mit Abb. 1d übereinstimmt.

Mit dem neuen Wertepaar ($\beta = 3,1$, $\phi_s = 133^\circ$) erhält man aus Abb. 5 durch Interpolation

$$\frac{V}{b^3} = 1,12$$

und mit $b = 3,78 \text{ cm}$

$$V = 60,5 \text{ cm}^3$$

Das Gewicht des Tropfens ist durch Wägung zugänglich. Die Erdbeschleunigung (981 cm/sec^2) ist bekannt. Damit sind alle Größen verfügbar, mit deren Hilfe sich aus Gl. (6) die Oberflächenenergie der Metallschmelze ergibt.

Die erwähnten Interpolationen zur exakteren Bestimmung der o. a. Größen sind an anderer Stelle näher beschrieben [9]. Meßfehler bei den Abmessungen des Tropfens (z. B. 0,1% für z_e , z_o) können zu erheblichen Ungenauigkeiten der Oberflächenenergie (z. B. 3%) führen [11]. Um sie zu reduzieren, wurde der Proportionalitätsfaktor β hier einem Literaturvorschlag gemäß [6, 11] aus Abmessungen errechnet, die über ein Computerprogramm aus einer größeren Anzahl von Punkten (x , z) auf der Tropfenperipherie gewonnen wurden.

2.2.2 Kontaktwinkelbestimmung

Zur Bestimmung der Oberflächenenergie der festen Oxidphase ist gemäß Gl. (5a) neben der Kenntnis der Oberflächenenergie des flüssigen Metalltropfens ($\gamma_{\beta G}$) diejenige von vier Kontaktwinkeln erforderlich (ϕ_s , ϕ_P , ϕ_K ; ϕ_K^*) (Abb. 1). Der Kontaktwinkel für Benetzung (ϕ_s ; Abb. 1d) kann größer oder kleiner als 90° sein. Kontaktwinkel über 90° ($\phi_s > 90^\circ$; Abb. 1d) ergeben sich nach Abb. 3 und Abb. 4 gemäß dem unter 2.2.1 beschriebenen Auswerteverfahren. Bei Kontaktwinkeln unter 90° ($\phi_s < 90^\circ$) und geringem Tropfengewicht (kleine Tropfen) ist der Gravitationseinfluß auf die Tropfenform vernachlässigbar und der Tropfen kann als Kugelsegment betrachtet werden. In diesem Fall ergibt sich der Kontaktwinkel aus der Gleichung der Tangente an einen Kreis.

$$\frac{z_o}{x_o} = \text{tg} \frac{\phi_s}{2} \quad (7)$$

Um die Kontaktwinkel der Oxidkorngrenze gegenüber der Metallphase (ϕ_P ; Abb. 1b) und gegenüber der gasförmigen Umgebung (ϕ_K ; ϕ_K^* ; Abb. 1c) zu ermitteln, werden die entsprechenden Proben nach isothermer Langzeitglühung rasch abgekühlt (Einfrieren des isothermen Gleichgewichtszustandes der Grenzflächen) und gefügeanalytisch so präpariert (poliert, geätzt), daß die Korngrenzen sichtbar werden. Vermessen werden die Winkel jener Korngrenzen, die - gemäß Abb. 1b, c - annähernd senkrecht zur Oberfläche durchstoßen. Beim Kontaktwinkel der Korngrenzen, die an Oberflächen enden, wird parallel zur Oberfläche präpariert (Abb. 6a). Die Erfüllung des vorausgesetzten senkrechten Korngrenzenverlaufs ist dadurch prüfbar, daß dünne Proben zweiseitig präpariert werden. Die gesuchten Korngrenzen stoßen bei diesem Verfahren senkrecht zu den einander gegenüber liegenden präparierten Flächen durch und haben daher auf beiden Flächen gleiche lokale Position. Sie werden interferometrisch vermessen, wobei die Interferenzstreifen über senkrecht zur Oberfläche durchstoßenden Korngrenzen geradlinig verlaufen [6]. Über Auslenkungswinkel (α ,

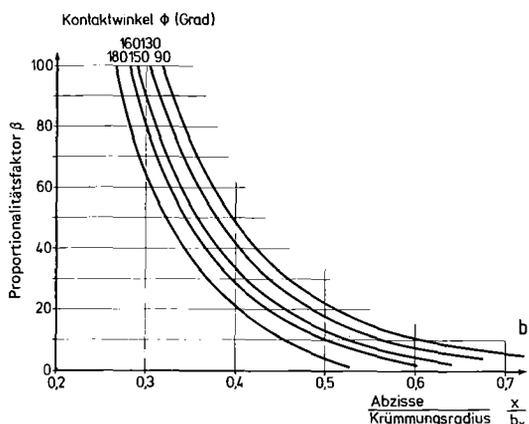
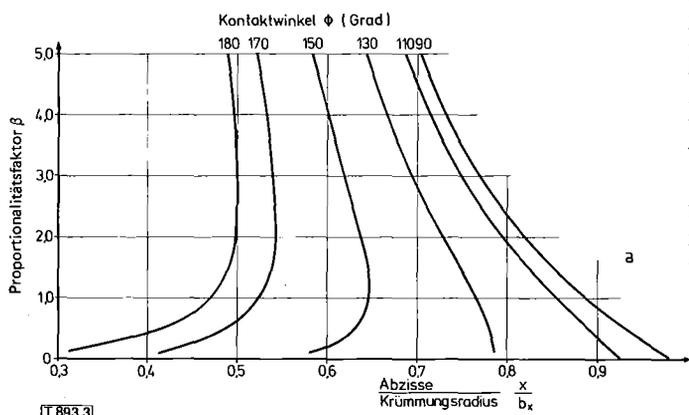


Abb. 3. Proportionalitätsfaktor, Kontaktwinkel und normierte Abzisse.

Fig. 3. Proportionality factor, contact angle and normalized abscissae.

Abb. 6 b), Bildvergrößerung m , Interferenzstreifenabstand d und Wellenlänge λ des verwendeten monochromatischen Lichts erhält man Kontaktwinkel der Korngrenzen an Oberflächen, aus deren Häufigkeitsverteilung der mittlere Kontaktwinkel (ϕ_K bzw. ϕ_K^*) bestimmt wird.

$$\operatorname{tg} \phi_K = \frac{2d}{1,11 \cdot \lambda \cdot m} \operatorname{tg}(\alpha/2) \quad (8)$$

Die Kontaktwinkel von Korngrenzen, die auf eine flüssige Metallphase stoßen (ϕ_P ; Abb. 1 b), werden an Probenflächen senkrecht zur Grenzfläche Oxid-Metall ermittelt (s. Abb. 7). Dabei muß – wegen der Winkelmessung in der präparierten Probenfläche (Abb. 1 b) – der vorausgesetzte senkrechte Verlauf zur Grenzfläche sowohl in der Probenfläche selbst als auch senkrecht zu ihr annähernd gewährleistet sein. Er ist in der präparierten Probenfläche direkt erkennbar (Abb. 7 \cong Abb. 1 b) und senkrecht zu ihr durch die erwähnte zweiseitige Präparation dünner Proben zu prüfen. Aus der Häufigkeitsverteilung gemessener Kontaktwinkel an Phasengrenzen (ϕ_P) wird, wie oben für den Kontaktwinkel an Korngrenzen bereits ausgeführt, der mittlere Kontaktwinkel an der Phasengrenze ermittelt.

3 Ergebnisse

Die Oberflächen- bzw. Korngrenzenenergie des festen Urandioxids wurde auf dem am Anfang beschriebenen Weg der Bestimmung der Kontaktwinkel (ϕ_S , ϕ_K , ϕ_K^* und ϕ_P ,

Abb. 1) und der Oberflächenenergie eines nicht reaktiven Metalls (Gl. 5a) berechnet [12]. Ihre Temperaturabhängigkeit wird durch die Gleichungen

$$\gamma_{\text{UO}_2-G} = (1,507 \pm 0,379) - (0,3457 \pm 0,0609) \times 10^{-3} T \text{ [J/m}^2\text{]} \quad (9)$$

und

$$\gamma_{\text{UO}_2-\text{UO}_2} = (0,839 \pm 0,114) - (0,1926 \pm 0,0573) \times 10^{-3} T \text{ [J/m}^2\text{]} \quad (10)$$

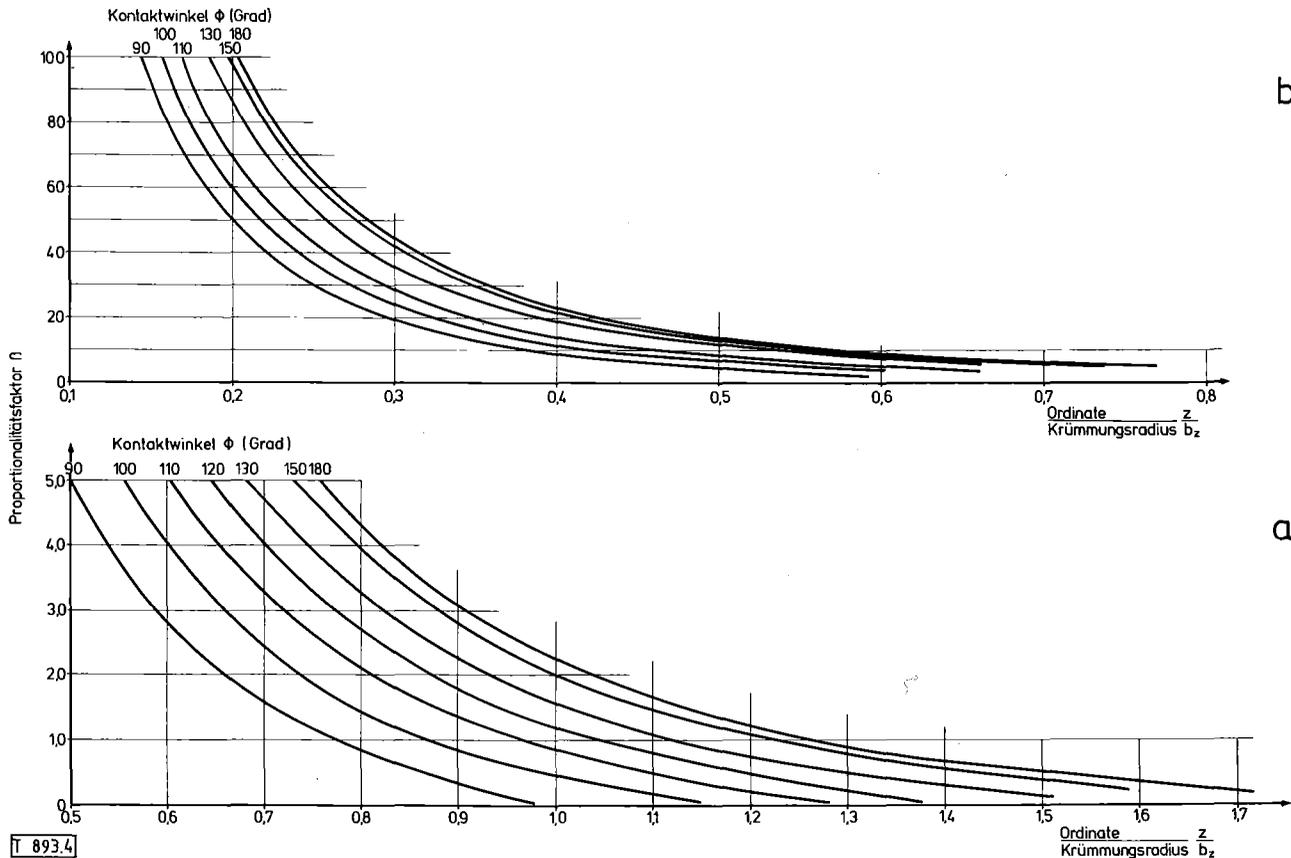
T = absolute Temperatur

angegeben.

Dabei wurde festgestellt, daß der Einfluß von Metalldämpfen auf die Oberflächenenergie des Urandioxids gering und somit praktisch vernachlässigbar war.

Es sind insgesamt dreizehn UO_2 -Metallschmelze-Systeme untersucht worden. Die Grenzflächenenergien der Systeme UO_2 -Fe, UO_2 -Co und UO_2 -Cu wurden über Kontaktwinkelmessungen gemäß Gl. (2) (ϕ_P , Abb. 1 b) mit bekannter Korngrenzenenergie (Gl. 10) ermittelt.

Zur Bestimmung der Grenzflächenenergien in den Systemen UO_2 -Au, UO_2 -Al, UO_2 -Sb, UO_2 -Pb, UO_2 -Bi, UO_2 -Sn und UO_2 -In wurden Experimente zur Kontaktwinkelmessung mit Hilfe der Methode des Liegenden Tropfens durchgeführt (ϕ_S , Abb. 1 d). Die Kontaktwinkelwerte (ϕ_S) für das System UO_2 -Na und zwei Werte für das System UO_2 -Pb wurden der Literatur entnommen [13]. Auch die Oberflächenenergiewerte der flüssigen Metalle sind Literaturdaten [14]. Mit Hilfe



T 893.4

Abb. 4. Proportionalitätsfaktor, Kontaktwinkel und normierte Ordinate.

Fig. 4. Proportionality factor, contact angle and normalized ordinate.

dieser Werte und der bekannten Oberflächenenergie des UO_2 (Gl. 9) ergeben sich aus Gl. (4) die entsprechenden Grenzflächenenergien.

Die Grenzflächenenergiwerte der Systeme UO_2 -Ni und UO_2 -Stahl (SS 1,4970) konnten vorangegangenen veröffentlichten Arbeiten entnommen werden [12, 15, 16].

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse für UO_2 -Metallschmelzen ($T_S \text{UO}_2 > T_S \text{Metall}$) zusammengefaßt. In der jeweils ersten Zeile zu jedem System in Tabelle 1 ist die über Ausgleichsgeraden aus den übrigen Meßwerten extrapolierte Grenzflächenenergie am Schmelzpunkt des Metalls ($T/T_S = 1$) angegeben. In der letzten Spalte (Tabelle 1) sind die Temperaturkoeffizienten der Grenzflächenenergie der verschiedenen UO_2 -Metall-Systeme, bezogen sowohl auf die homologe Temperatur $d\gamma_{\text{ap}}/d(T/T_S)$ als auch auf die Temperaturdifferenz $d\gamma_{\text{ap}}/dT$ angegeben.

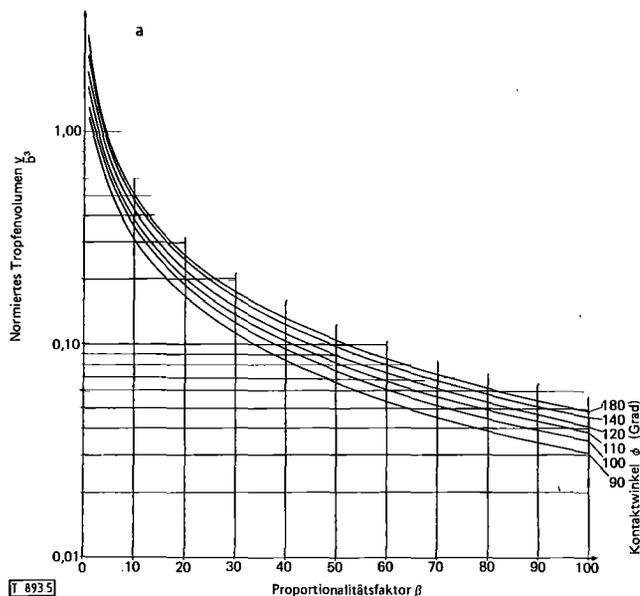


Abb. 5 a und b. Normiertes Tropfenvolumen, Kontaktwinkel und Proportionalitätsfaktor.

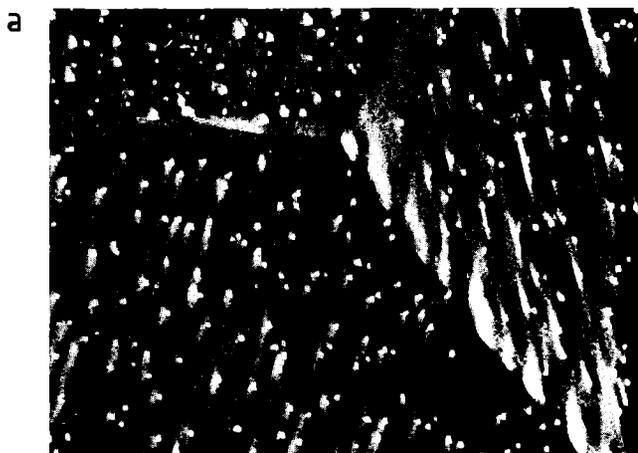


Abb. 6. UO_2 -Korngrenzen (1075-fach vergrößert) nach isothermer Langzeitglühung (2173 K, 5 h, Argon) ohne (oben) und mit (unten) überlagerten Interferenzstreifen.

Alle Werte beziehen sich auf Versuche mit $\text{UO}_{<2,005}$ in Argonatmosphäre ($\text{O}_2 < 10 \text{ vpm}$, H_2 und $\text{N}_2 < 20 \text{ vpm}$). In Abb. 8 sind die ermittelten Grenzflächenenergien und die dazugehörigen Ausgleichsgeraden über der auf den Schmelzpunkt des jeweiligen Metalls bezogenen homologen Temperatur (T/T_S) aufgetragen. Die experimentellen Ergebnisse führen zu folgenden Feststellungen:

- a) Keines von den untersuchten Metallen benetzt im flüssigen Zustand – auch nicht teilweise – an seinem Schmelzpunkt das UO_2 , d. h. stets $\phi_s > 90^\circ$,
- b) Der Benetzungswinkel ϕ_s nimmt in der Regel ab mit steigender Schmelztemperatur des Metalls.
- c) Die Grenzflächenenergiwerte am Schmelzpunkt der Metalle variieren in einem relativ engen Bereich zwischen etwa 1,5 und 2,0 J/m^2 .

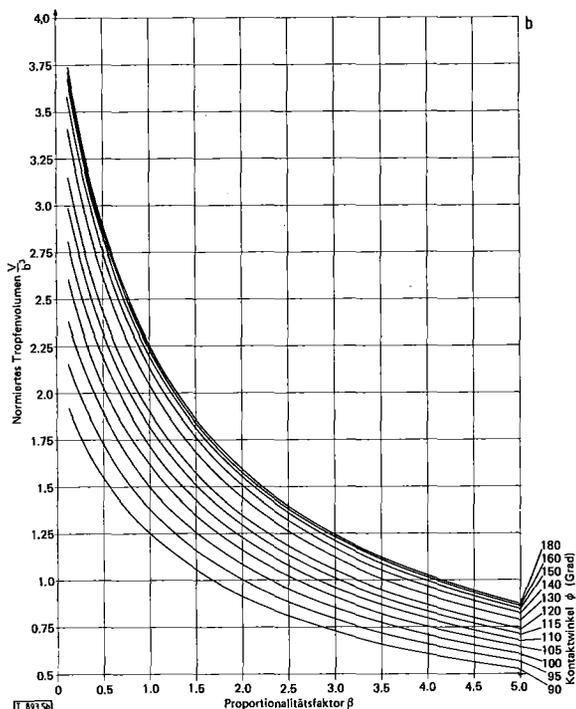


Fig. 5 a and b. Normalized sessile drop volume, contact angle and proportionality factor.

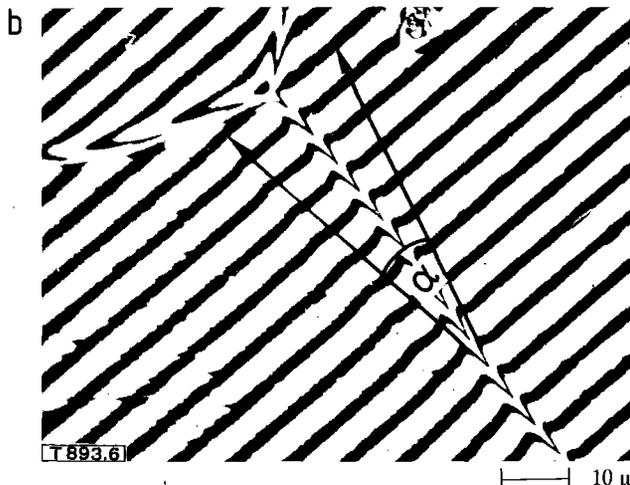


Fig. 6. UO_2 grain boundaries (magnification 1075), post annealed (2173 K, 5 h, argon) without (upper picture) and with (lower picture) superimposed interference lines.

d) Die Absolutwerte der Temperaturkoeffizienten der Grenzflächenenergien der UO_2 -Metall-Systeme (Tabelle 1, letzte Spalte) nehmen generell ab mit sinkender Schmelztemperatur des Metalls.

Trägt man die zum Schmelzpunkt der Metalle extrapolierten Werte der Grenzflächenenergien über die Schmelztemperatur auf (Abb. 9), so zeigt sich, daß die einzelnen Werte mit ihren Abweichungen im Streubereich des mit $1,676 \pm 0,142$

J/m^2 errechneten Mittelwertes liegen. Dieser Mittelwert, eingesetzt in Gl. (4), ermöglicht die Berechnung der dazugehörigen Kontaktwinkel ϕ_s für die untersuchten UO_2 -Metall-Systeme.

Für Kontaktwinkel $90^\circ < \phi_s < 135^\circ$ beträgt die Abweichung zwischen theoretischen und experimentellen Werten im Mittel $\pm 4^\circ$. Für $\phi_s > 145^\circ$ kann die Abweichung bis etwa $\pm 19^\circ$ steigen. Das hängt damit zusammen, daß kleine Ände-

Tabelle 1. Ermittelte Kontaktwinkel, Korngrenzen-, Oberflächen- und Grenzflächenenergien in Abhängigkeit von der Temperatur für UO_2 -Metallschmelze-Systeme.

Table 1. Determined contact angle, grain boundary-, surface and interfacial energies of UO_2 -metal melt systems in dependence on the temperature.

System	Temperatur T [K] T/T _S		Korngrenzenenergie γ _{GG} von UO ₂ [J/m ²]	Oberflächenenergie γ _{OG} von UO ₂ γ _{OG} von Metallschmelzen [J/m ²]		Kontaktwinkel [Grad] φ _s φ _p		Grenzflächenenergie γ _{OG} UO ₂ -Metallschmelze [J/m ²] bei T bei T _S (extrapoliert)		Temperaturkoeffizienten der Grenzflächenenergie bei T > T _S dγ _{OG} /d(T/T _S) [J/m ²] dγ _{OG} /dT [J/m ² ·K]	
	UO_2 -Fe	1809 1 1873 1.0354 2073 1.1459			0.478 0.440			159.7 155.4	1.356 1.033	1.459	-2.923
UO_2 -Co	1768 1 1823 1.0311 1923 1.0877 2023 1.1442 2123 1.2008		0.488 0.469 0.449 0.430			160.5 159.1 149.8 148.8	1.441 1.293 0.862 0.799	1.582 ±0.948	-4.167 ±0.849	-2.3570x10 ⁻³ ±0.4795x10 ⁻³	
UO_2 -Ni	1726 1 1773 1.0272 2023 1.1721 2173 1.2590							1.651 ±0.585	-2.119 ±0.5057	-1.2278x10 ⁻³ ±0.2930x10 ⁻³	
UO_2 -Stahl (SS 1.4970)	1690 1 1690 1.0000 1840 1.0888 1930 1.1420			0.923 0.871 0.840	1.190 1.120 1.050	124.0 110.2 104.0	1.588 1.258 1.094	1.583 ±0.183	-3.503 ±0.3093	-2.0728x10 ⁻³ ±0.1002x10 ⁻³	
UO_2 -Cu	1356 1 1673 1.2338 1873 1.3813		0.517 0.478			155.1 151.0	1.199 0.955	1.586	-1.654	-1.2200x10 ⁻³	
UO_2 -Au	1336 1 1348 1.0090 1393 1.0427 1438 1.0763 1603 1.1999 1673 1.2522 1788 1.3383 1923 1.4394			1.041 1.025 1.010 0.953 0.929 0.889 0.842	0.994 0.972 0.949 0.866 0.832 0.774 0.707	154.2 162.4 158.6 132.0 116.2 109.8 111.7	1.936 1.951 1.894 1.532 1.296 1.151 1.103	1.995 ±0.281	-2.2822 ±0.2335	-1.7082x10 ⁻³ ±0.1748x10 ⁻³	
UO_2 -Al	931 1 1703 1.8292 1933 2.0763			0.918 0.839	0.644 0.563	85.5 65.0	0.867 0.601	1.760	-1.0765	-1.1565x10 ⁻³	
UO_2 -Sb	904 1 973 1.0763 988 1.0929 1073 1.1869 1108 1.2257 1198 1.3252			1.171 1.165 1.136 1.124 1.093	0.364 0.363 0.359 0.357 0.352	158.4 157.8 153.9 151.0 143.2	1.509 1.501 1.458 1.436 1.375	1.552 ±0.028	-0.5313 ±0.0235	-0.5878x10 ⁻³ ±0.0280x10 ⁻³	
UO_2 -Pb	600 1 683 1.1383 738 1.2300 865 1.4417 928 1.5467 1033 1.7217 1056 1.7600 1153 1.9217			1.271 1.252 1.208 1.186 1.150 1.142 1.108	0.457 0.450 0.434 0.425 0.412 0.409 0.396	138.5 141.5 135.2 127.0 105.1 102.8 94.5	1.613 1.604 1.516 1.442 1.257 1.233 1.139	1.751 ±0.092	-0.6521 ±0.0588	-1.0868x10 ⁻³ ±0.0979x10 ⁻³	
UO_2 -Bi	544 1 640 1.1765 855 1.5717 1008 1.8529			1.286 1.211 1.159	0.371 0.356 0.346	160.9 149.5 143.3	1.637 1.518 1.436	1.689 ±0.003	-0.2974 ±0.0021	-0.5467x10 ⁻³ ±0.0038x10 ⁻³	
UO_2 -Sn	505 1 518 1.0257 729 1.4436 1023 2.0257 1113 2.2040 1433 2.8376			1.328 1.255 1.153 1.122 1.012	0.543 0.528 0.508 0.501 0.479	166.8 169.6 162.9 159.1 157.4	1.857 1.774 1.639 1.590 1.454	1.867 ±0.009	-0.2253 ±0.0045	-0.4460x10 ⁻³ ±0.0086x10 ⁻³	
UO_2 -In	429 1 828 1.9301 838 1.9534 1088 2.5361			1.221 1.217 1.131	0.520 0.519 0.497	119.7 118.6 114.8	1.479 1.465 1.339	1.683 ±0.028	-0.2242 ±0.0129	-0.5226x10 ⁻³ ±0.0300x10 ⁻³	
UO_2 -Na	370 1 473 1.2784 573 1.5486 673 1.8189 773 2.0892			1.343 1.309 1.274 1.240	0.181 0.171 0.160 0.152	145.0 119.0 91.0 42.0	1.491 1.392 1.277 1.127	1.627 ±0.052	-0.4466 ±0.0303	-1.2070x10 ⁻³ ±0.0817x10 ⁻³	

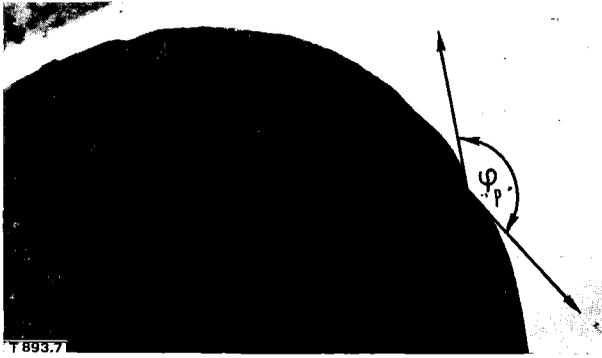


Abb. 7. UO_2 -Cr-Kontaktwinkel (1000fach vergrößert) nach isothermer Langzeitglühung (2023 K, 100 h, Argon).

Fig. 7. UO_2 -Cr contact angle (magnification 1000) in post annealed specimen (2023 K, 100 h, argon).

runge von $\cos \phi_s$ große Änderungen des Wertes von ϕ_s nach sich ziehen. Aus den obigen Betrachtungen geht hervor, daß die Verwendung des Mittelwertes der Grenzflächenenergie eine gute Näherung darstellt, die zu einer ingenieurmäßigen

Tabelle 2. Korrelationsfaktor K, berechnet nach Gl. (11).

Table 2. Correlation factor K according to Eq. 11.

System	T_S [K]	γ_{UO_2-Met} [J/m ²]	A^m/T_S [10 ⁶ m ² /molK]	K [10 ⁶ J/molK]
UO_2 -Fe	1809	1.459	1.066	1.556
-Co	1768	1.582	1.065	1.685
-Ni	1726	1.651	1.079	1.781
-ss 1.4970	1690	1.583	1.163	1.840
-Cu	1356	1.586	1.421	2.253
-Au	1336	1.995	1.832	3.655
-Al	931	1.760	2.621	4.613
-Sb	904	1.552	3.780	5.867
-Pb	600	1.751	5.818	10.188
-Bi	544	1.689	6.712	11.337
-Sn	505	1.867	6.319	11.798
-In	429	1.683	7.255	12.211
-Na	371	1.627	11.091	18.046

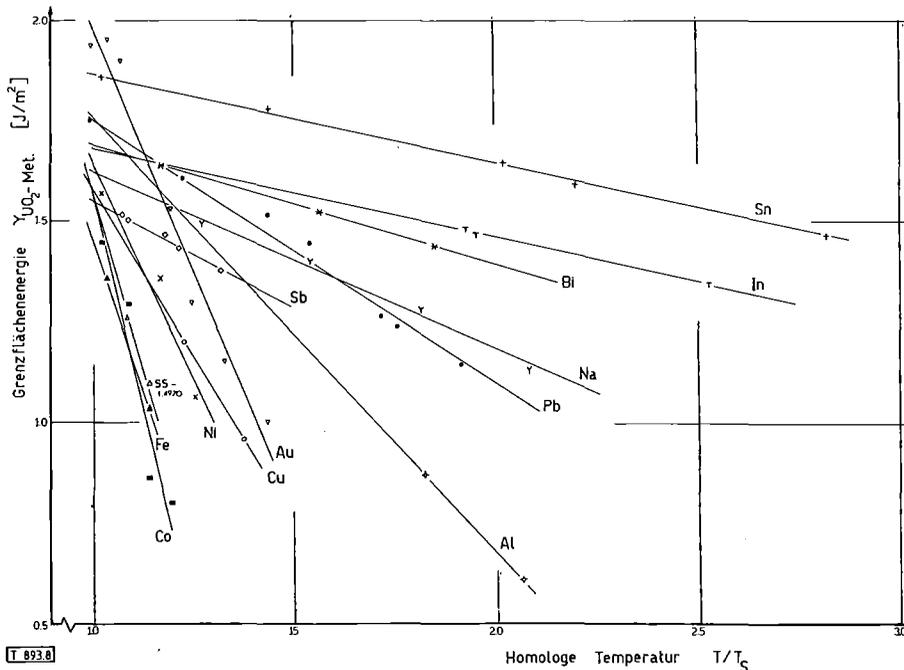


Abb. 8. Verlauf der Temperaturfunktionen der Grenzflächenenergien zwischen Uranoxid und Metallschmelzen.

Fig. 8. UO_2 -metal melts interfacial energies as temperature functions.

Aussage über den Benetzungszustand von UO_2 -Metallschmelze-Systemen führt.

Aufgrund der großen Anzahl der untersuchten Systeme darf man erwarten, daß diese Aussagen auch für nicht untersuchte UO_2 -Metallschmelze-Systeme zutreffen.

Eine andere Möglichkeit zur Abschätzung der Grenzflächenenergie an UO_2 -Metallschmelze-Systemen am Schmelzpunkt des Metalls erhält man durch folgende Überlegungen [17]:

- infolge ihrer Kristallbindungsenergien haben Metalle mit hohem Schmelzpunkt große Oberflächenenergien ($\gamma_{Metall-G} \sim K_1 \cdot T_S$) [2] und
- die Besetzungsdichte mit Atomen und damit die spezifische Oberflächenenergie flüssiger Metalle dürfte mit steigender molarer Oberfläche (A^m) fallen ($\gamma_{Metall-G} \sim K_2 \cdot A^{-m}$)

Durch Anwendung dieser empirischen Überlegungen auf die Grenzflächenenergie erhält man

$$\gamma_{UO_2-Metallschmelze} = K \cdot \frac{T_S}{A^m} \quad (11)$$

Die mit Hilfe von experimentellen Ergebnissen berechneten K-Werte sind in der letzten Spalte Tabelle 2 enthalten.

Aus der Auftragung Abb. 10 ist zu ersehen, daß K eine lineare Funktion des Verhältnisses A^m/T_S ist. Die Ausgleichsgerade lautet:

$$K = (1,679 \pm 0,043) \frac{A^m}{T_S} + (0,062 \pm 0,218) \cdot 10^{-6} \text{ [J/mol K]} \quad (12)$$

Für die Grenzflächenenergie erhält man durch Kombination der Gl. (11) und (12)

$$\gamma_{\text{UO}_2\text{-Metallschmelze}} = 1,679 \pm 0,062 \cdot 10^{-6} \frac{T_S}{\text{Å}^m} \text{ [J/m}^2\text{]} \quad (13)$$

Nach dieser Gleichung ist die Grenzflächenenergie nicht konstant, sie erfährt vielmehr je nach verwendetem Metall eine kleine Änderung wegen des zweiten Gliedes auf der rechten Seite der Gl. (13).

Eine weitere Information ergibt sich schließlich aus dem direkten Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Grenzflächenenergien zwischen festem UO_2 und Metallschmelzen (Tabelle 1, letzte Spalte) mit den Temperaturkoeffizienten der Oberflächenenergien der Metallschmelzen [12, 14–17]. Aus Tabelle 3 ist zu entnehmen, daß die Absolutwerte beider Temperaturkoeffizienten in der Regel proportional zueinander abnehmen. Kennt man daher den Temperaturkoeffizienten der Oberflächenenergie eines flüssigen Metalls, so läßt sich derjenige seiner Grenzflächenenergien mit UO_2 abschätzen. Und: kennt man den Temperaturkoeffizienten der Grenzflächenenergien sowie deren Wert am Schmelzpunkt des Metalls, so kennt man die Temperaturfunktion der Grenzflächenenergie. Dies jedoch bedeutet, daß sich abschätzen läßt, bei welcher Temperatur der nichtbenetzende ($\phi_S > 90^\circ$) in den benetzenden Zustand ($\phi_S < 90^\circ$) übergeht. Für UO_2 und Metallschmelzen ist dies in der Regel erst bei Temperaturen weit oberhalb des Metallschmelzpunktes der Fall. Sollte dies für Oxidcermets generell gelten, so ist deren Flüssigphasensintern als problematisch zu betrachten.

Tabelle 3. Korrelation zwischen den Temperaturkoeffizienten, den Oberflächenenergien von Metallschmelzen und den Temperaturkoeffizienten der Grenzflächenenergien dieser Metallschmelzen in Kontakt mit Urandioxid.

Table 3. The correlation between temperature coefficients, surface energies of metal melts and the temperature coefficients of the interfacial energies of these metal melts in contact with UO_2 .

Metall	Temperaturkoeffizienten	
	der Oberflächenenergien der Metalle $\frac{d\gamma_{\beta G}}{dT}$ $ 10^{-3} \text{ J/m}^2\text{K} $	der Grenzflächenenergien von UO_2 -Flüssigmetalle $\frac{d\gamma_{\alpha\beta}}{dT}$ $ 10^{-3} \text{ J/m}^2\text{K} $
Fe	-0.49	-1.6150
Co	-0.49	-2.3570 ± 0.4795
SS 1.4970	-0.57	-2.0728 ± 0.1002
Au	-0.52	-1.7082 ± 0.748
Ni	-0.64	-1.2278 ± 0.2930
(Ni)	-0.38)	
Al	-0.35	-1.1565
Cu	-0.21	-1.2200
Pb	-0.13	-1.0868 ± 0.0979
Na	-0.10	-1.2070 ± 0.0817
In	-0.09	-0.5226 ± 0.0300
Bi	-0.07	-0.5467 ± 0.0038
Sn	-0.07	-0.4460 ± 0.0086
Sb	-0.05	-0.5878 ± 0.0260

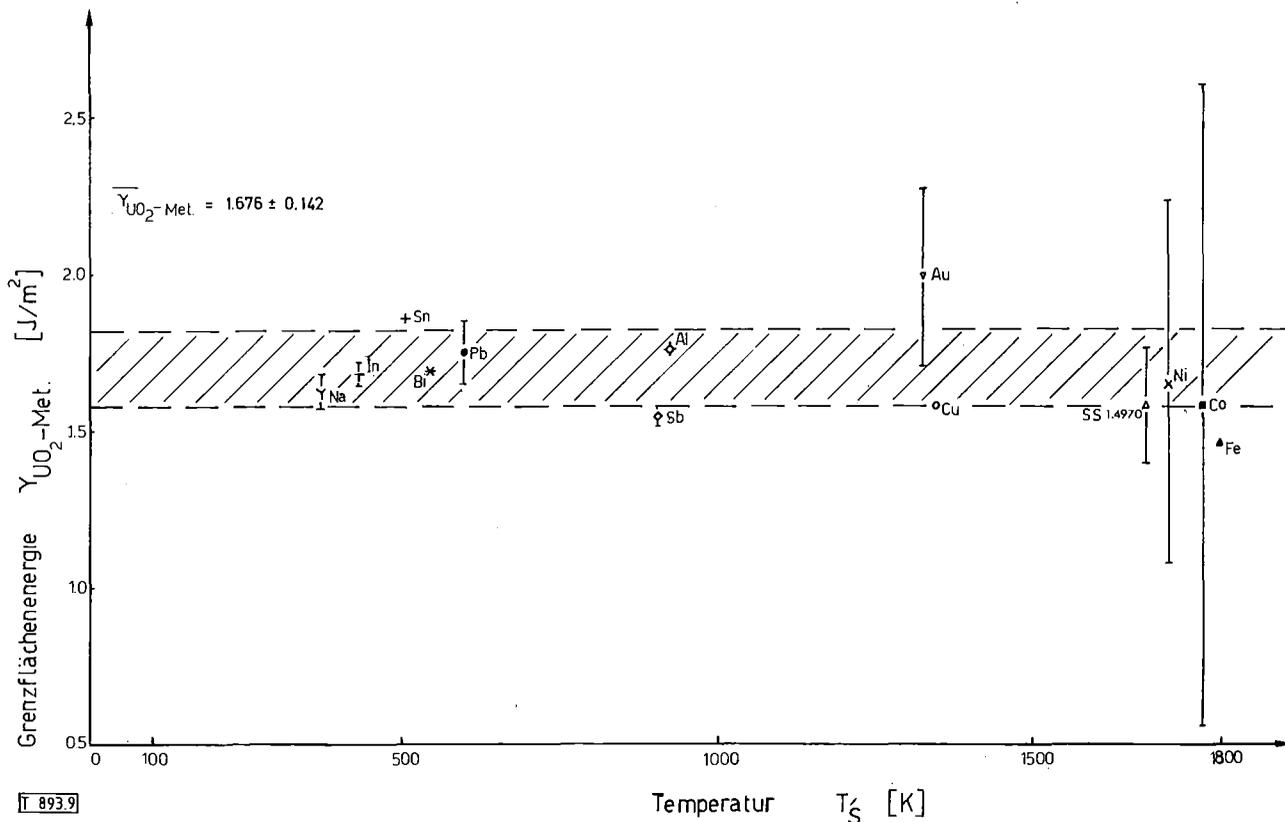


Abb. 9. Grenzflächenenergien von UO_2 -Metallschmelze-Systemen am Schmelzpunkt der Metalle.

Fig. 9. Interfacial energies of UO_2 -metal melt systems at the metals melting points.

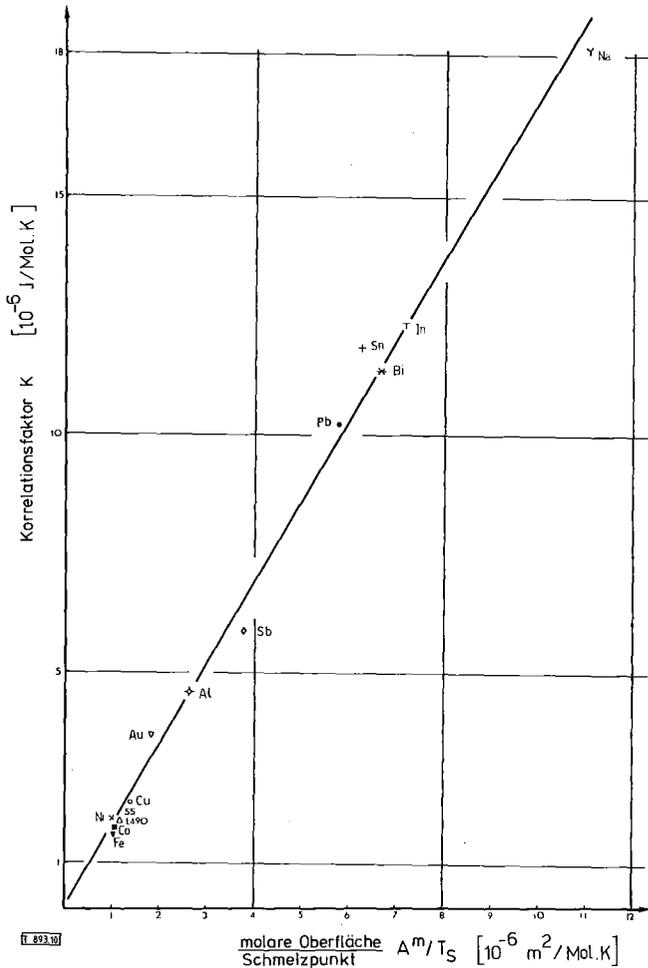


Abb. 10. Abhängigkeit des Korrelationsfaktors K vom Verhältnis A^m/T_S .

Fig. 10. The dependence of the correlation factor K on the A^m/T_S ratio.

4 Literatur

1. H. Holleck, S. Nazare, G. Ondracek, A. Skokan, Proc. ANS Topical Meeting in Thermal Reactor Safety Conf. 770708, Vol. 3 (1977) 3-403.
2. G. Ondracek, Werkstoffkunde, Expert-Verlag Grafenau und VDE-Verlag Berlin (1979) 64.
3. F. Halden, W. D. Kingery, J. Phys. Chem. 56-6 (1955) 557.
4. C. R. Kurkjian, W. D. Kingery, J. Phys. Chem. 60-7 (1956) 961.
5. J. R. Tinklepaugh, W. B. Crandall, Cermets, Reinhold Publ. Corp. New York (1960) 22.
6. P. Nikolopoulos, Dissertation Universität Karlsruhe (1974) 41, A-1.
7. P. Misaelides, P. Nikolopoulos, G. Ondracek, KfK 2700 (1978) 4300-41.
8. M. J. R. Humenik, W. D. Kingery, J. Amer. Ceram. Soc. 37 (1954) 18-23.
9. L. Zagar, W. Bernhardt, Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 1723, Westdeutscher Verlag Köln (1966).
10. F. Bashfort, J. C. Adams, University Press Cambridge (1883).
11. J. N. Butler, B. H. Bloom, Surf. Sci. 4 (1966) 1.
12. P. Nikolopoulos, S. Nazare, F. Thümmeler, J. Nucl. Mat. 71 (1977) 89.
13. D. T. Livey, P. Murray, F. Benesovsky, in 2. Plansee-Seminar, Springer-Verlag Wien (1956) 375.
14. B. C. Allen, Liquid Metals ed. S. Z. Beer (M. Dekker, Inc., New York, 1971), p. 161.
15. P. Nikolopoulos, B. Schulz, J. Nucl. Mat. 82 (1979) 172.
16. P. Nikolopoulos, B. Schulz, J. Nucl. Mat., Letter to the Editor, wird veröffentlicht.
17. P. Nikolopoulos, G. Ondracek, J. Nucl. Mat. 98 (1981) 306.

Anschrift: Prof. Dr. Gerhard Ondracek, Universität Karlsruhe, c/o Kernforschungszentrum Karlsruhe, Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1.

INTERFACIAL ENERGIES BETWEEN URANIUMDIOXIDE AND LIQUID METALS

P. NIKOLOPOULOS * and G. ONDRACEK

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Material- und Festkörperforschung, D-7500 Karlsruhe, Fed. Rep. Germany

Received 16 January 1981

Interfacial energies between solid uranium dioxide and liquid metals have been investigated for a number of systems. It was found, that at the metal melting point (1) the interfacial energies become approximately identical for all metals ($\gamma_{\text{UO}_2\text{-liquid metals}} \approx 1.676 \pm 0.142 \text{ J/m}^2$) with respect to an engineering approach, and (2) the respective contact angles ($\phi_s > 90^\circ$) point out no wettability. Linear temperature functions of interfacial energies in UO_2 -liquid metal systems have been derived. By appropriate extrapolation procedures it is possible to estimate temperature coefficients of interfacial energies for not yet measured solid UO_2 -liquid metal systems.

1. Introduction

Considering core melting as a safety problem in nuclear technology the special case can occur where solid UO_2 contacts liquid metals as between solidus and liquidus lines [1]. This is why the wettability between the oxide and the liquid metals – together with the phase densities – will govern the macroscopical homogeneity or segregation of the system, respectively, and – in turn – may influence the accidents course by affecting the systems properties (e.g. thermal conductivity) [2].

Apart from this special interest it is generally worth to know about the wetting behaviour between oxidic phases and liquid metals due to its importance for cermet technology and phase boundary strength.

The present publication therefore treats interfacial energies between uranium dioxide and liquid metals as a function of the type of metal and of temperature.

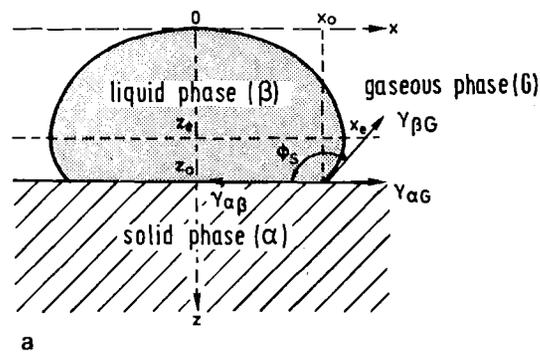
2. Theoretical and methodological basis for determining interfacial energies

One way to determine interfacial energies is the multiphase equilibrium method, which provides inter-

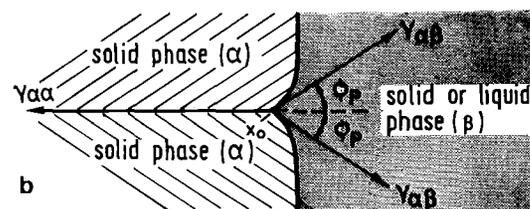
* University of Patras, Institute of Physical Metallurgy, Patras, Greece.

face energies as a function of contact angles [3]. The method has already been used to obtain surface and grain boundary energies of almost stoichiometric uraniumdioxide as temperature functions in an argon atmosphere [4]. The UO_2 surface energy is given by

$$\gamma_{\text{UO}_2\text{-Ar}} = 1.507 - 0.3457 \times 10^{-3} T \text{ [J/m}^2\text{]}, \quad (1)$$



a



b

Fig. 1. Phase boundaries and equilibrium contact angles.

and the UO_2 grain boundary energy by

$$\gamma_{UO_2-UO_2} = 0.839 - 0.1926 \times 10^{-3} T \text{ [J/m}^2\text{]}. \quad (2)$$

There are two basic ways to estimate the interfacial energy:

– by considering a sessile drop of molten metal on UO_2 as demonstrated in fig. 1a, or

– by treating the interfacial stress equilibrium encountered at contact point x_0 between the grain boundary of UO_2 with the liquid metal (fig. 1b).

In the first case the interfacial energy is equated to

$$\gamma_{UO_2\text{-liquid metal}} = \gamma_{UO_2\text{-Ar}} - \gamma_{\text{liquid metal-Ar}} \cos \phi_s, \quad (3)$$

and in the second case

$$\gamma_{UO_2\text{-liquid metal}} = \gamma_{UO_2-UO_2}/2 \cos \phi_p. \quad (4)$$

3. Experimental results

In the present work 13 UO_2 -liquid metal systems have been compared with respect to their interfacial energies as temperature functions. Contact angle (ϕ_s) measurements in the systems UO_2 -Au, UO_2 -Al, UO_2 -Sb, UO_2 -Pb, UO_2 -Bi, UO_2 -Sn and UO_2 -In together with the UO_2 surface energy due to eq. (1) and literature data of the surface energies of the liquid metals [5] provided the calculation basis for these interfacial energies with respect to eq. (3). The influence of metal vapors existing in the argon atmosphere has proved to be of minor importance for UO_2 surface energy and the value of contact angle ϕ_s [4] and therefore has been neglected.

Additional literature data about contact angles in the systems UO_2 -Na and UO_2 -Pb [6] and interfacial energies for the systems UO_2 -Ni and UO_2 -SS 1.4970 [4,7] supplemented the experimentally determined quantities. With respect to eq. (2) the interfacial energies for the systems UO_2 -Co, UO_2 -Cu and UO_2 -Fe were obtained by contact angle ϕ_p measurements of the type described in fig. 1b using eq. (4). All experimental data refer to $UO_{<2.005}$ in argon atmosphere ($O_2 < 10$ vpm; $H_2, N_2 < 20$ vpm).

The results are summarized in table 1, where the first column for each system gives the interfacial

energy at the metal's melting point ($T/T_S = 1$) extrapolated from the measured values by using linear least square fit procedure. The last column in table 1 contains the temperature coefficients of the interfacial energies for UO_2 -liquid metal systems related to the homologous temperature $d\gamma_{\alpha\beta}/d(T/T_S)$ as well as to the temperature difference $d\gamma_{\alpha\beta}/dT$.

In fig. 2 the data of interfacial energies are plotted versus the homologous temperature. This figure together with table 1 permits the following conclusions:

- at the metal's melting point no liquid metal wets UO_2 ($\phi_s > 90^\circ$);
- the contact angle ϕ_s decreases with increasing melting points;
- the absolute values of the temperature coefficients increase with the metal's melting point;
- the interfacial energies vary in a restricted region (1.5–2.0 J/m²) at the metal's melting point.

The extrapolated interfacial energies at the metal's melting point are plotted versus the melting temperature in fig. 3. All interfacial energies lie within a region given by the mean value and its standard deviation of 1.676 ± 0.142 J/m². This value together with eq. (3) provides the contact angles for wetting ϕ_s , which point out two groups of accuracy:

- for contact angles $90^\circ < \phi_s < 135^\circ$ the mean deviation is $\pm 4^\circ$;
- for contact angles $\phi_s > 145^\circ$ the mean deviation may increase up to about $\pm 19^\circ$, arising from the fact, that calculated angles are rather sensitive to small changes in $\cos \phi_s$.

One can conclude, that using an average for the interfacial energy between UO_2 and liquid metals at the metal's melting point provides a reasonable engineering approach to wettability in such systems. This approach is independent of the type of metal.

Furthermore, there is an additional possibility to estimate interfacial energies in UO_2 -liquid metal systems at the metal's melting point. Taking into account that due to intrinsic bonding energies the surface energies of liquid metals increase with increasing melting temperatures T_S ($\gamma_{\text{liquid metal-Ar}} \approx K_1 T_S$) [8] and decrease with increasing molar surface A^m ($\gamma_{\text{liquid metal-Ar}} \approx K_2/A^m$), the interfacial energy of UO_2 -liquid metal systems should obey the equation

$$\gamma_{UO_2\text{-liquid metal}} = KT_S/A^m. \quad (5)$$

Table 1
Experimental results for UO_2 -liquid metal systems

System	Temperature T [K] T/T _S	Grain boundary energy γ_{gb} of UO_2 [J/m ²]	Surface energy		Contact angle degree θ_s θ_p	Interfacial energy γ_{ab} UO_2 -liquid metal [J/m ²]		Temperature coefficients of the interfacial energy at T _S	
			γ_{aG} of UO_2 [J/m ²]	γ_{bG} of liquid metals [J/m ²]		at T	at T _S (extrapol.)	$d\gamma_{ab}/dT$ [J/m ² ·K]	$d\gamma_{ab}/dT$ [J/m ² ·K]
UO_2 -Fe	1809 1					1.459		-2.923	-1.6150×10^{-3}
	1873 1.0354	0.478			159.7	1.356			
	2073 1.1459	0.440			155.4	1.033			
UO_2 -Co	1768 1					1.582		-4.167	-2.3570×10^{-3}
	1823 1.0311	0.488			160.5	1.441	± 0.948	± 0.849	$\pm 0.4795 \times 10^{-3}$
	1923 1.0877	0.469			159.1	1.293			
	2023 1.1442	0.449			149.8	0.862			
	2123 1.2008	0.430			148.8	0.799			
								correlation coefficient R= 0.9610	
UO_2 -Ni	1726 1					1.651		-2.119	-1.2278×10^{-3}
	1773 1.0272					1.568	± 0.585	± 0.5057	$\pm 0.2930 \times 10^{-3}$
	2023 1.1721					1.354			
	2173 1.2590					1.060			
								correlation coefficient R= 0.9726	
UO_2 -Stahl (SS 1.4970)	1690 1					1.583		-3.503	-2.0728×10^{-3}
	1690 1.0000		0.923	1.190	124.0	1.588	± 0.183	± 0.3093	$\pm 0.1002 \times 10^{-3}$
	1840 1.0888		0.871	1.120	110.2	1.258			
	1930 1.1420		0.840	1.050	104.0	1.094			
								correlation coefficient R= 0.9988	
UO_2 -Cu	1356 1					1.586		-1.654	-1.2200×10^{-3}
	1673 1.2338	0.517			155.1	1.199			
	1873 1.3813	0.478			151.0	0.955			
UO_2 -Au	1336 1					1.995		-2.2822	-1.7082×10^{-3}
	1348 1.0090		1.041	0.994	154.2	1.936	± 0.281	± 0.2335	$\pm 0.1748 \times 10^{-3}$
	1393 1.0427		1.025	0.972	162.4	1.951			
	1438 1.0763		1.010	0.949	158.6	1.394			
	1603 1.1999		0.953	0.866	132.0	1.532			
	1673 1.2522		0.929	0.832	116.2	1.296			
	1788 1.3383		0.889	0.774	109.8	1.151			
	1923 1.4394		0.842	0.707	111.7	1.103			
									correlation coefficient R=0.9748
UO_2 -Al	931 1					1.760		-1.0765	-1.1565×10^{-3}
	1703 1.8292		0.918	0.644	85.5	0.867			
	1933 2.0763		0.839	0.563	65.0	0.601			
UO_2 -Sb	904 1					1.552		-0.5313	-0.5878×10^{-3}
	973 1.0763		1.171	0.364	158.4	1.509	± 0.028	± 0.0235	$\pm 0.0260 \times 10^{-3}$
	988 1.0929		1.165	0.363	157.8	1.501			
	1073 1.1869		1.136	0.359	153.9	1.458			
	1108 1.2257		1.124	0.357	151.0	1.436			
	1198 1.3252		1.093	0.352	143.2	1.375			
								correlation coefficient R= 0.9970	
UO_2 -Pb	600 1					1.751		-0.6521	-1.0868×10^{-3}
	683 1.1383		1.271	0.457	138.5	1.613	± 0.092	± 0.0588	$\pm 0.0979 \times 10^{-3}$
	738 1.2300		1.252	0.450	141.5	1.604			
	865 1.4417		1.208	0.434	135.2	1.516			
	928 1.5467		1.186	0.425	127.0	1.442			
	1033 1.7217		1.150	0.412	105.1	1.257			
	1056 1.7600		1.142	0.409	102.8	1.233			
	1153 1.9217		1.108	0.396	94.5	1.139			
								correlation coefficient R= 0.9803	
UO_2 -Bi	544 1					1.689		-0.2974	-0.5467×10^{-3}
	640 1.1765		1.286	0.371	160.9	1.637	± 0.003	± 0.0021	$\pm 0.0038 \times 10^{-3}$
	855 1.5717		1.211	0.356	149.5	1.518			
	1008 1.8529		1.159	0.346	143.3	1.436			
								correlation coefficient R= 0.99996	
UO_2 -Sn	505 1					1.867		-0.2253	-0.4460×10^{-3}
	518 1.0257		1.328	0.543	166.8	1.857	± 0.009	± 0.0045	$\pm 0.0086 \times 10^{-3}$
	729 1.4436		1.255	0.528	169.6	1.774			
	1023 2.0257		1.153	0.508	162.9	1.639			
	1113 2.2040		1.122	0.501	159.1	1.590			
	1433 2.8376		1.012	0.479	157.4	1.454			
								correlation coefficient R= 0.9995	
UO_2 -In	429 1					1.683		-0.2242	-0.5226×10^{-3}
	828 1.9301		1.221	0.520	119.7	1.479	± 0.028	± 0.0129	$\pm 0.0300 \times 10^{-3}$
	838 1.9534		1.217	0.519	118.6	1.465			
	1088 2.5361		1.131	0.497	114.8	1.339			
								correlation coefficient R= 0.9984	
UO_2 -Na	370 1					1.627		-0.4466	-1.2070×10^{-3}
	473 1.2784		1.343	0.181	145.0	1.491	± 0.052	± 0.0303	$\pm 0.0817 \times 10^{-3}$
	573 1.5486		1.309	0.171	119.0	1.392			
	673 1.8189		1.274	0.160	91.0	1.277			
	773 2.0892		1.240	0.152	42.0	1.127			
								correlation coefficient R= 0.9950	

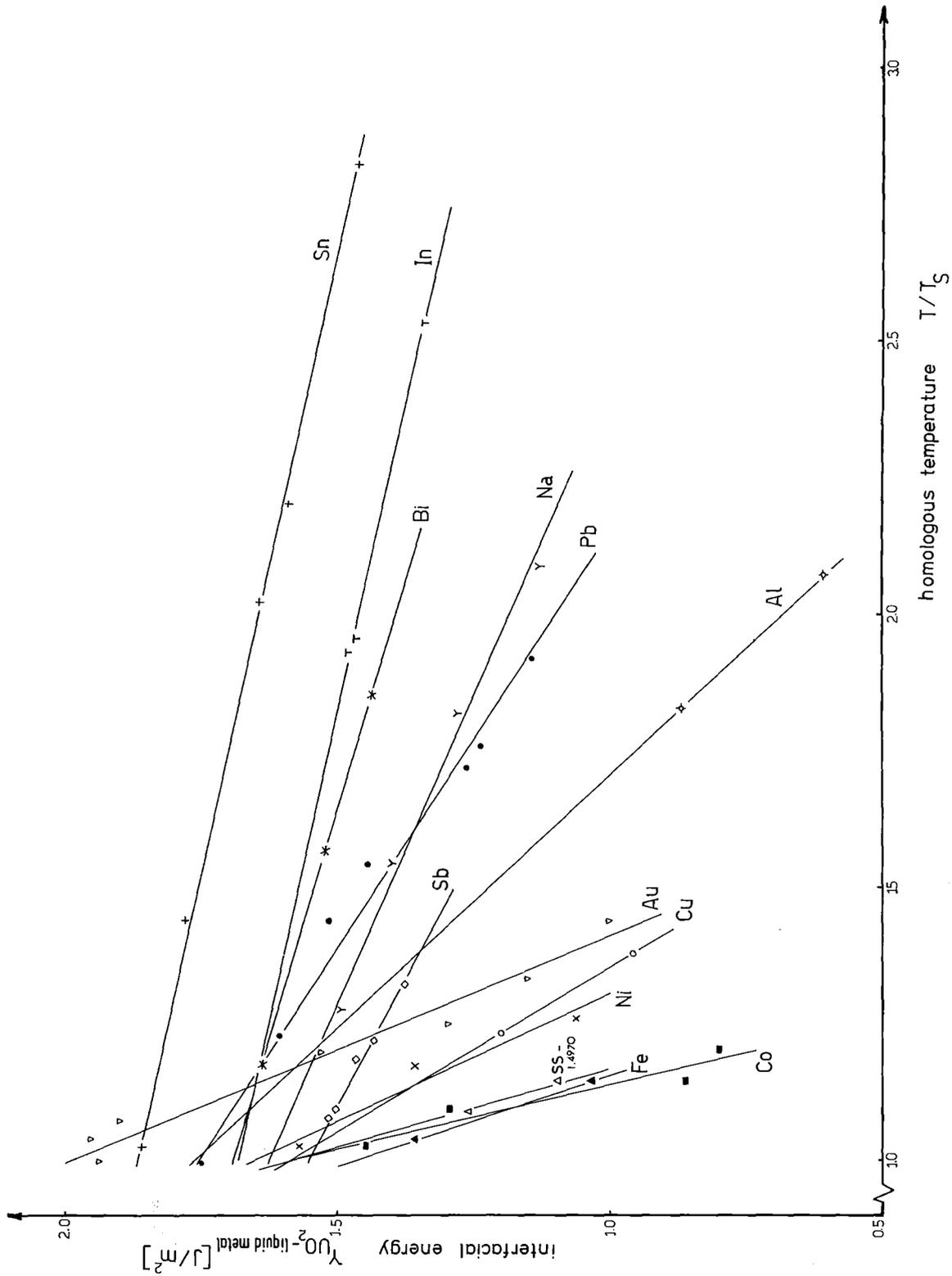


Fig. 2. The temperature dependence of UO_2 -liquid metal interfacial energies.

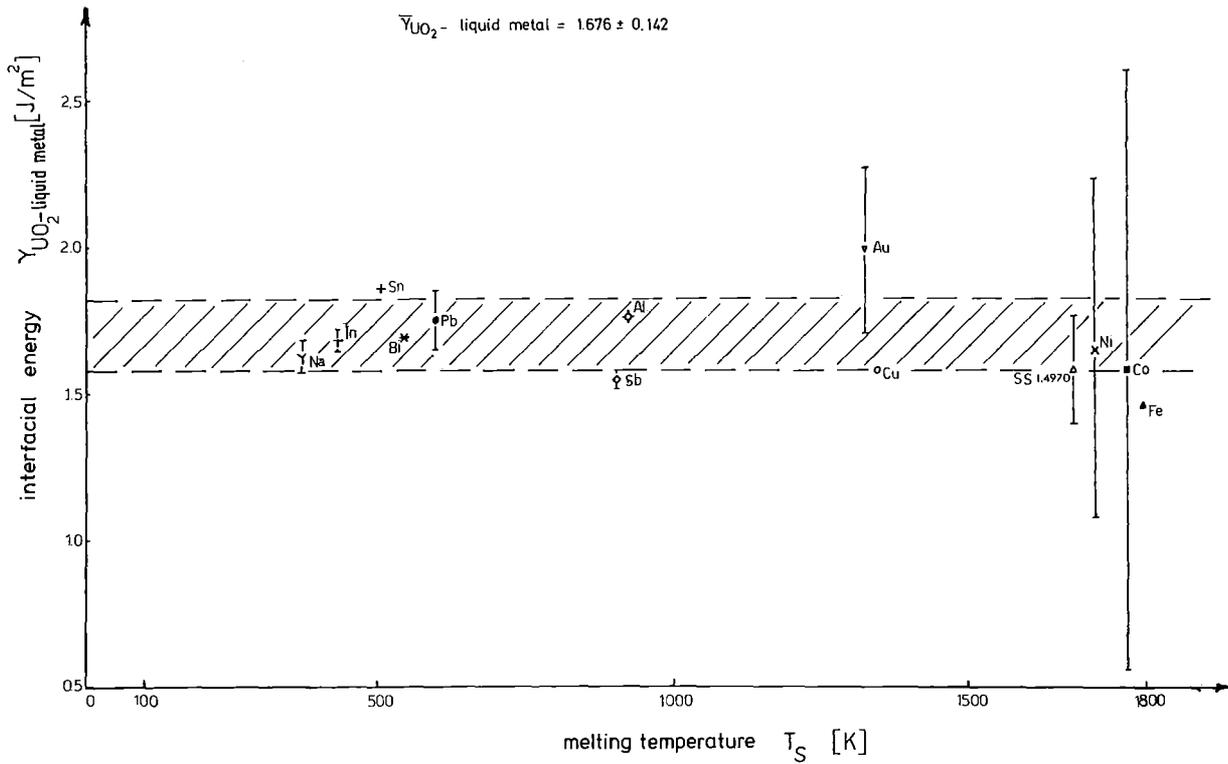


Fig. 3. The correlation between UO_2 -liquid metal interfacial energies and the metal's melting point.

Table 2

Calculation of the correlation factor K according to eq. (5)

System	T_S (K)	γ_{UO_2} -liquid met. (J/m ²)	A^m/T_S (10 ⁻⁶ m ² /mol · K)	K (10 ⁻⁶ J/mol · K)
UO_2 -Fe	1809	1.459	1.066	1.556
-Co	1768	1.582	1.065	1.685
-Ni	1726	1.651	1.079	1.781
-SS 1.4970	1690	1.583	1.163	1.840
-Cu	1356	1.586	1.421	2.253
-Au	1336	1.995	1.382	3.655
-Al	931	1.760	2.621	4.613
-Sb	904	1.552	3.780	5.867
-Pb	600	1.751	5.818	10.188
-Bi	544	1.689	6.712	11.337
-Sn	505	1.867	6.319	11.798
-In	429	1.683	7.255	12.211
-Na	371	1.627	11.091	18.046

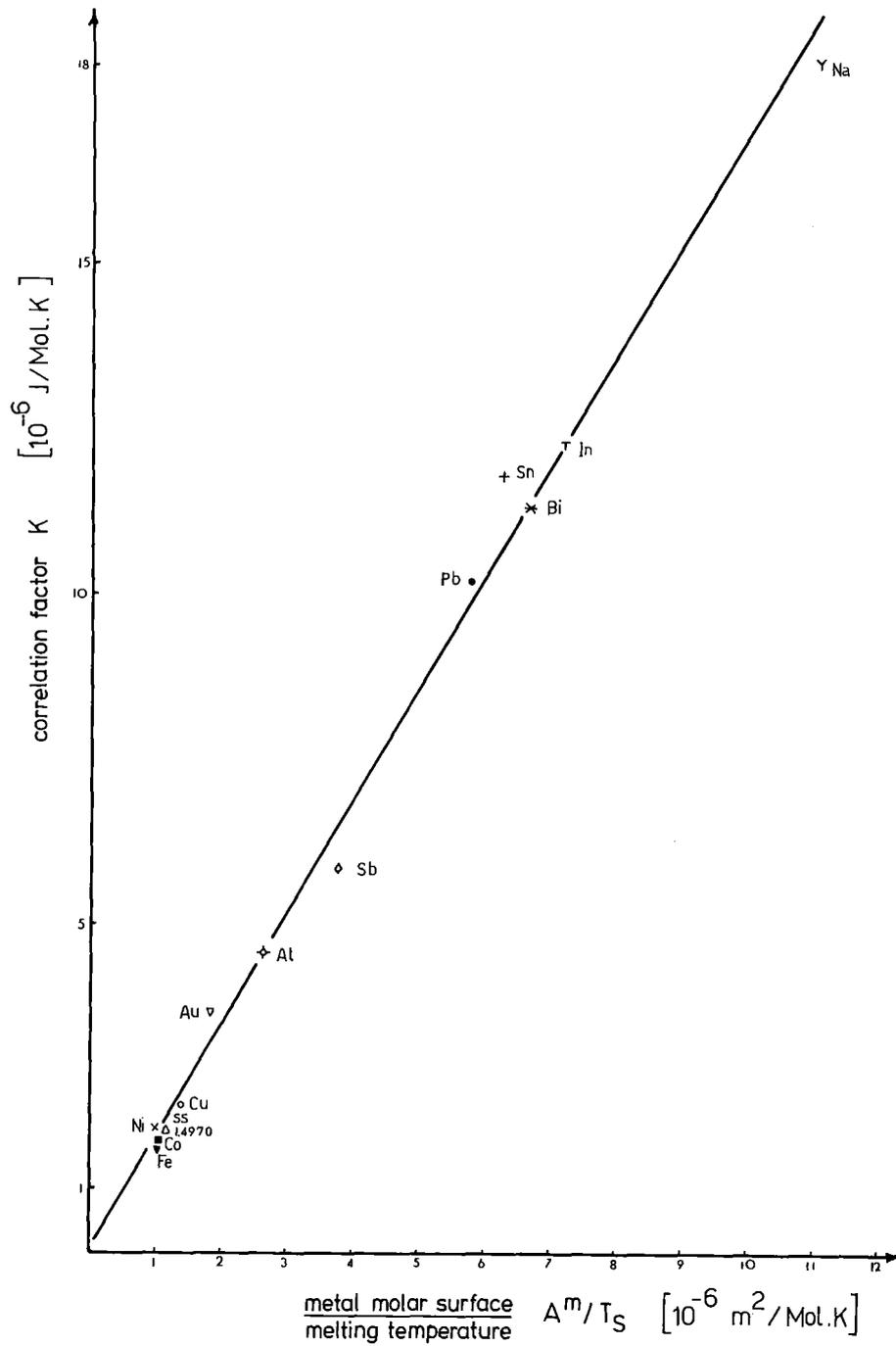


Fig. 4. The relationship between the correlation factor K and the metal's molar surface/melting temperature according to eq. (5).

The correlation factor K can be obtained from experimental data of interfacial energies. The last column of table 2 contains the correlation factor K calculated with eq. (5), showing a linear dependence on A^m/T_S as demonstrated in fig. 4, expressed in the following equation:

$$K = (0.062 \pm 0.218) \times 10^{-6} + (1.679 \pm 0.043) A^m/T_S \quad [\text{J/mol} \cdot \text{K}] \quad (6)$$

Combining eqs. (5) and (6) provides

$$\gamma_{UO_2\text{-liquid metal}} = 1.679 + 0.062 \times 10^{-6} T_S/A^m \quad [\text{J/m}^2] \quad (7)$$

Eq. (7) states, that the interfacial energy between UO_2 and liquid metals at the metals melting point will vary only slightly with the second term of the right-hand side.

The comparison of the two methods for the estimation of interfacial energies shows that the aforementioned mean value represents already a sufficient approach.

Table 3
Interrelationship between the temperature coefficients of surface energies of liquid metals and the interfacial energies of solid UO_2 -liquid metal systems

Metal	Temperature coefficients of the	
	surface energies of liquid metals [5], $d\gamma_{\beta G}/dT$ ($10^{-3} \text{ J/m}^2 \cdot \text{K}$)	interfacial energies of solid UO_2 -liquid metals $d\gamma_{\alpha\beta}/dT$ ($10^{-3} \text{ J/m}^2 \cdot \text{K}$)
Fe	-0.49	-1.6150
Co	-0.49	-2.3570 \pm 0.4795
SS 1.4970	-0.57	-2.0728 \pm 0.1002
Au	-0.52	-1.7082 \pm 0.748
Ni	-0.64 (-0.38)	-1.2278 \pm 0.2930
Al	-0.35	-1.1655
Cu	-0.21	-1.2200
Pb	-0.13	-1.0868 \pm 0.0979
Na	-0.10	-1.2070 \pm 0.0817
In	-0.09	-0.5226 \pm 0.0300
Bi	-0.07	-0.5467 \pm 0.0038
Sn	-0.07	-0.4460 \pm 0.0086
Sb	-0.05	-0.5878 \pm 0.0260

Finally, there is another experimental result concerning the temperature dependence of the interfacial energies of UO_2 -liquid metal systems, say the temperature coefficients and given in the last column of table 1: the comparison of the temperature coefficients of the liquid metal surface energies [4,5,7] to those of their interfacial energies with solid UO_2 - as done in table 3 - reveals as a rule that both temperature coefficients decrease proportionally to each other. Knowing the temperature coefficients of a liquid metal surface energy, it is easy to estimate the temperature coefficient of its interfacial energy with solid UO_2 . The temperature coefficients of the interfacial energies together with their values at the metal melting points; i.e. the temperature functions of the interfacial energies, offer the information at which temperature the non-wetting state between solid UO_2 and a liquid metal ($\phi_s > 90^\circ$) changes into a - at least partly - wetting state ($\phi_s < 90^\circ$). From the data available it can be concluded, that for UO_2 -liquid metal systems this occurs at temperatures in general far above the metal melting points. In such cases this could mean, that liquid phase sintering of oxide cermets is only possible at rather high temperatures.

References

- [1] P. Misaelides, P. Nikolopoulos and G. Ondracek, Kernforschungszentrum Karlsruhe Report KfK 2700 (1978) 4300-41.
- [2] H. Holleck, S. Nazare, G. Ondracek and A. Skokan, in: Proc. ANS Topical Meeting on Thermal Reactor Safety, CONF. 770708, Vol. 3 (1977) 3-404.
- [3] P. Nikolopoulos, Kernforschungszentrum Karlsruhe Report KfK 2038 (1974).
- [4] P. Nikolopoulos, S. Nazare and F. Thümmel, J. Nucl. Mater. 71 (1977) 89.
- [5] B.C. Allen, in: Liquid Metals, Ed. S.Z. Beer (Dekker, New York, 1972) p. 161.
- [6] D.T. Livey and P. Murray, in: 2. Planseeseminar, Ed. F. Benesovsky (Springer, Wien, 1956) p. 375.
- [7] P. Nikolopoulos and B. Schulz, J. Nucl. Mater. 82 (1979) 172.
- [8] G. Ondracek, in: Jahrbuch für Ingenieure (Expert-Verlag, Grafenau, 1980) p. 374.