

**EUR 1729.d**

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT — EURATOM

**DIFFUSION VON EDELGASEN  
IN FESTKÖRPERN**

Jahresbericht 1962-1963

von

A. BRENNER, F. FELIX, T. LAGERWALL, H. MIGGE,  
A. RICHTER, P. SCHMELING und K. E. ZIMEN  
(Hahn-Meitner-Institut)

1965



**Abkommen über Zusammenarbeit EURATOM/U.S.A.**

**EURAEK Bericht Nr. 1006 abgefasst vom**

**Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Kernchemie, Deutschland**

**Euratom Vertrag Nr. 094-62-9 RDD**

## HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist mit Unterstützung und Förderung der Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft (Euratom) im Rahmen des in dem Abkommen über Zusammenarbeit zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika vom 8. November 1958 festgelegten Gemeinsamen Programme ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Euratomkommission, die Regierung der Vereinigten Staaten, die United States Atomic Energy Commission, ihre Vertragspartner und alle in deren Namen handelnden Personen

- 1° — weder ausdrücklich noch stillschweigend eine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig, vollständig und nützlich sind oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gewerbliche Schutzrechte verletzt;
- 2° — keine Haftung im Falle der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument bekanntgegebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren oder für Schäden übernehmen, die infolge dieser Verwendung entstehen.

Dieser Bericht wird zum Preise von 40,- bfrs. verkauft. Bestellungen sind zu richten an: PRESSES ACADÉMIQUES EUROPÉENNES, 98, Chaussée de Charleroi, Brüssel 6.

Die Zahlung ist zu leisten durch Überweisung an :

- BANQUE DE LA SOCIÉTÉ GÉNÉRALE (Agence Ma Campagne) — Brüssel — Konto Nr. 964.558;
- BELGIAN AMERICAN BANK AND TRUST COMPANY New York — Konto Nr. 22.186;
- LLOYDS BANK (Europe) Ltd. — 10 Moorgate, London E. C. 2,

als Bezug ist anzugeben : « EUR 1729.d — Diffusion von Edelgasen in Festkörpern ».

Gedruckt von Ceuterick, Löwen.  
Brüssel, Januar 1965

## EUR 1729.d

DIFFUSION VON EDELGASEN IN FESTKÖRPERN von A. BRENNER, F. FELIX, T. LAGERWALL, H. MIGGE, A. RICHTER, P. SCHMELING und K.E. ZIMEN

Europäische Atomgemeinschaft — EURATOM  
Abkommen über Zusammenarbeit EURATOM/U.S.A.  
EURAEK Bericht Nr. 1006 abgefasst vom Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Kernchemie (Deutschland)  
Euratom-Vertrag Nr. 094-62-9 RDD  
Brüssel, Januar 1965 — 23 Seiten — 13 Figuren.

Die Fortschritte gegenüber dem letzten Jahrsbericht (1961-1962) EUR 259.d (1963) über die Arbeiten zur Diffusion von Edelgasen in Festkörpern, durchgeführt am Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin im Rahmen des Euratom-Vertrages Nr. 094-62-9 RDD werden beschrieben. Auf neue mathematische Hilfsmittel zur Auswertung von ideal verlaufender Post-Aktivierungs-

## EUR 1729.d

RARE GAS DIFFUSION IN SOLIDS by A. BRENNER, F. FELIX, T. LAGERWALL, H. MIGGE, A. RICHTER, P. SCHMELING and K.E. ZIMEN

European Atomic Energy Community — EURATOM  
EURATOM/USA Agreement for Cooperation  
EURAEK Report No. 1006 prepared by the Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Kernchemie (Germany)  
Euratom Contract No. 094-62-9 RDD  
Brussels, January 1965 — 23 pages — 13 figures.

The progress of the work on rare-gas diffusion in solids performed under EURATOM-contract No. 094-62-9 RDD at the Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin since the last annual report (1961-1962) EUR 259.d (1963) is summarized.

New mathematical methods for the evaluation of ideal post-activation-diffusion (PAD) are mentioned and possible causes for non-ideal release are discussed. Experimental results cover some apparative improvements and new

## EUR 1729.d

RARE GAS DIFFUSION IN SOLIDS by A. BRENNER, F. FELIX, T. LAGERWALL, H. MIGGE, A. RICHTER, P. SCHMELING and K.E. ZIMEN

European Atomic Energy Community — EURATOM  
EURATOM/USA Agreement for Cooperation  
EURAEK Report No. 1006 prepared by the Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Kernchemie (Germany)  
Euratom Contract No. 094-62-9 RDD  
Brussels, January 1965 — 23 pages — 13 figures.

The progress of the work on rare-gas diffusion in solids performed under EURATOM-contract No. 094-62-9 RDD at the Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin since the last annual report (1961-1962) EUR 259.d (1963) is summarized.

New mathematical methods for the evaluation of ideal post-activation-diffusion (PAD) are mentioned and possible causes for non-ideal release are discussed. Experimental results cover some apparative improvements and new

## EUR 1729.d

RARE GAS DIFFUSION IN SOLIDS by A. BRENNER, F. FELIX, T. LAGERWALL, H. MIGGE, A. RICHTER, P. SCHMELING and K.E. ZIMEN

European Atomic Energy Community — EURATOM  
EURATOM/USA Agreement for Cooperation  
EURAEK Report No. 1006 prepared by the Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Kernchemie (Germany)  
Euratom Contract No. 094-62-9 RDD  
Brussels, January 1965 — 23 pages — 13 figures.

The progress of the work on rare-gas diffusion in solids performed under EURATOM-contract No. 094-62-9 RDD at the Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin since the last annual report (1961-1962) EUR 259.d (1963) is summarized.

New mathematical methods for the evaluation of ideal post-activation-diffusion (PAD) are mentioned and possible causes for non-ideal release are discussed. Experimental results cover some apparative improvements and new

Diffusion (PAD) wird hingewiesen und mögliche Ursachen für nicht idealen Verlauf werden diskutiert. Experimentelle Ergebnisse umfassen einige apparative Neuerungen und neue Resultate der weiter bearbeiteten Systeme  $\text{UO}_2/\text{Xe}$ ,  $\text{UC}/\text{Xe}$ ,  $\text{ThO}_2/\text{Xe}$ ,  $\text{CaF}_2/\text{Ar}$ ,  $\text{KCl}/\text{Ar}$ ,  $\text{AgLi}/\text{He}$ , wobei besonderes Gewicht auf die Untersuchung von Einkristallen gelegt wird. Aktivierungsenergien für Xe-133-Diffusion wurden bestimmt in :  $\text{UO}_2$ -Einkristalle : 70 kcal/mol zwischen 1050 und 1760 °C,  $\text{UO}_2$ -Sintermaterial : 53 kcal/mol zwischen 800 und 1400 °C,  $\text{ThO}_2$ -Kristalle : 81 kcal/mol zwischen 1200 und 2000 °C. Die Edelgasabgabe aus UC-Einkristallen lieferte bisher unerklärte Abweichungen.

Der Diffusionsmechanismus für Ar in  $\text{CaF}_2$ -Einkristallen konnte aufgeklärt werden : im Eigenleitungsbereich (600 bis 1300 °C) liegt ein Zwischen-gittermechanismus mit Aktivierungsenergie von 67 kcal/mol vor. Im Störleitungsbereich wird gezeigt, daß keine Gitterdiffusion, sondern wahrscheinlich Gas-transport über Versetzungen mit einer Aktivierungsenergie von 8 kcal/mol stattfindet.

Der Einfluß der Bestrahlungsdosis auf das System  $\text{CaF}_2/\text{Ar}$  ergibt für hohe Dosen zu niedrige  $D$ -Werte, die nicht repräsentativ sind für den Diffusionsprozess.

results on the systems  $\text{UO}_2/\text{Xe}$ ,  $\text{UC}/\text{Xe}$ ,  $\text{ThO}_2/\text{Xe}$ ,  $\text{CaF}_2/\text{Ar}$ ,  $\text{KCl}/\text{Ar}$ ,  $\text{AgLi}/\text{He}$  with special regard to single-crystals. Activation energies for the Xe-133 diffusion have been determined in :  $\text{UO}_2$  single-crystals : 70 kcal/mole between 1050 and 1760 °C,  $\text{UO}_2$  sintered material : 53 kcal/mole between 800 and 1400 °C,  $\text{ThO}_2$  crystals : 81 kcal-mole between 1200 and 2000 °C. The gas-release from UC single-crystals showed until now unexplainable deviations.

The diffusion mechanism of Ar in  $\text{CaF}_2$  single-crystals has been revealed : in the intrinsic range (600 to 1300 °C) governs an interstitial mechanism with an activation energy of 67 kcal/mole. In the extrinsic range one could show, that no lattice diffusion but probably a gas transport over dislocations with an activation energy of 8 kcal/mole is predominating.

The influence of the irradiation dose on the system  $\text{CaF}_2/\text{Ar}$  gives for high doses too low a diffusion coefficient not being representative for the diffusion process.

results on the systems  $\text{UO}_2/\text{Xe}$ ,  $\text{UC}/\text{Xe}$ ,  $\text{ThO}_2/\text{Xe}$ ,  $\text{CaF}_2/\text{Ar}$ ,  $\text{KCl}/\text{Ar}$ ,  $\text{AgLi}/\text{He}$  with special regard to single-crystals. Activation energies for the Xe-133 diffusion have been determined in :  $\text{UO}_2$  single-crystals : 70 kcal/mole between 1050 and 1760 °C,  $\text{UO}_2$  sintered material : 53 kcal/mole between 800 and 1400 °C,  $\text{ThO}_2$  crystals : 81 kcal-mole between 1200 and 2000 °C. The gas-release from UC single-crystals showed until now unexplainable deviations.

The diffusion mechanism of Ar in  $\text{CaF}_2$  single-crystals has been revealed : in the intrinsic range (600 to 1300 °C) governs an interstitial mechanism with an activation energy of 67 kcal/mole. In the extrinsic range one could show, that no lattice diffusion but probably a gas transport over dislocations with an activation energy of 8 kcal/mole is predominating.

The influence of the irradiation dose on the system  $\text{CaF}_2/\text{Ar}$  gives for high doses too low a diffusion coefficient not being representative for the diffusion process.

results on the systems  $\text{UO}_2/\text{Xe}$ ,  $\text{UC}/\text{Xe}$ ,  $\text{ThO}_2/\text{Xe}$ ,  $\text{CaF}_2/\text{Ar}$ ,  $\text{KCl}/\text{Ar}$ ,  $\text{AgLi}/\text{He}$  with special regard to single-crystals. Activation energies for the Xe-133 diffusion have been determined in :  $\text{UO}_2$  single-crystals : 70 kcal/mole between 1050 and 1760 °C,  $\text{UO}_2$  sintered material : 53 kcal/mole between 800 and 1400 °C,  $\text{ThO}_2$  crystals : 81 kcal-mole between 1200 and 2000 °C. The gas-release from UC single-crystals showed until now unexplainable deviations.

The diffusion mechanism of Ar in  $\text{CaF}_2$  single-crystals has been revealed : in the intrinsic range (600 to 1300 °C) governs an interstitial mechanism with an activation energy of 67 kcal/mole. In the extrinsic range one could show, that no lattice diffusion but probably a gas transport over dislocations with an activation energy of 8 kcal/mole is predominating.

The influence of the irradiation dose on the system  $\text{CaF}_2/\text{Ar}$  gives for high doses too low a diffusion coefficient not being representative for the diffusion process.

**EUR 1729.d**

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT — EURATOM

**DIFFUSION VON EDELGASEN  
IN FESTKÖRPERN**

Jahresbericht 1962-1963

von.

A. BRENNER, F. FELIX, T. LAGERWALL, H. MIGGE,  
A. RICHTER, P. SCHMELING und K.E. ZIMEN  
(Hahn-Meitner-Institut)

1965



**Abkommen über Zusammenarbeit EURATOM/U.S.A.**

**EURAEK Bericht Nr. 1006 abgefasst vom**

**Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Kernchemie, Deutschland**

**Euratom Vertrag Nr. 094-62-9 RDD**

Manuskript erhalten am 17. Juni 1964

## INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG . . . . .	5
1 — ZUR AUSWERTUNG VON MESSUNGEN DER POST-AKTIVIERUNGS- DIFFUSION (PAD) . . . . .	5
1.1 — Ideale Volumendiffusion . . . . .	5
1.2 — Nicht-ideale Gasabgabe . . . . .	5
2 — EXPERIMENTELLE METHODEN . . . . .	6
2.1 — Anlagen für PAD-Versuche mit Hochfrequenzerhitzung . . . . .	6
2.2 — Messungen von Pumpwirkung der Aktivkohlefalle und Überführungszeiten in der PAD-Apparatur . . . . .	8
3 — PAD-VERSUCHE AN KERNBRENNSTOFFEN . . . . .	9
3.1 — Urandioxyd/Xenon . . . . .	9
3.1.1 — Einkristalle . . . . .	9
3.1.2 — Sintermaterial . . . . .	11
3.2 — Urankarbid/Xenon . . . . .	13
3.2.1 — Polykristallines Uranmonokarbid . . . . .	13
3.2.2 — Urankarbid in Graphitmatrix . . . . .	14
3.2.3 — Uranmonokarbid-Einkristalle . . . . .	15
3.3 — Thoriumdioxyd/Xenon . . . . .	15
3.3.1 — Kristalle . . . . .	15
3.3.2 — Pulver . . . . .	16
4 — PAD-VERSUCHE AN IONENKRISTALLEN . . . . .	16
4.1 — Calciumfluorid/Argon (UO <sub>2</sub> -Struktur) . . . . .	16
4.2 — Kaliumchlorid/Argon (UC-Struktur) . . . . .	18
4.2.1 — Einkristalle . . . . .	18
4.2.2 — Tabletten . . . . .	21
5 — PAD-VERSUCHE AN METALLEN . . . . .	22
5.1 — Ag-Li/Helium . . . . .	22
ANERKENNUNGEN . . . . .	22
LITERATURVERZEICHNIS . . . . .	23

## LISTE DER TABELLEN

- Tab. I — Pumpeigenschaften der Aktivkohlefalle  
Tab. II — D-Werte für  $\text{UO}_2$  (Mol)/Xe bei  $1500^\circ\text{C}$   
Tab. III — Q-Werte für  $\text{UO}_2$  (Mol)/Xe für 2-Temperaturversuche  
Tab. IV — D-Werte für  $\text{UO}_2$  (Mol)/Xe bei  $1720^\circ\text{C}$   
Tab. V — Vorläufige D-Werte für  $\text{UO}_2$ -Sinterkugeln ( $\varnothing = 0,2 \text{ mm}$ )  
Tab. VI — Polykristallines Uranmonokarbid  
Tab. VII — Q-Werte für  $\text{ThO}_2$ /Xe (Kristalle)

## ABBILDUNGEN

- Fig. 1 — Kinetik von Verdampfung und Diffusion  
Fig. 2 — Hochfrequenz-Heizapparatur für PAD-Versuche  
Fig. 3 — Verdampfungsgeschwindigkeit von  $\text{UO}_2$ -Einkristallkugeln  
Fig. 4 — PAD-Versuch an  $\text{UO}_2$ -Sinterkügelchen  
Fig. 5 — Aktivierungsenergie für Diffusion am System  $\text{UO}_2$ /Xe  
Fig. 6 — Zusammenfassung der D-Werte für Xe in polykristallinem UC  
Fig. 7 — Isothermer PAD-Versuch mit UC-Einkristall  
Fig. 8 — Zusammenfassung der D-Werte für Xe in  $\text{ThO}_2$  (Kristalle und Pulver)  
Fig. 9 — Temperaturabhängigkeit der Ar-Diffusion in  $\text{CaF}_2$   
Fig. 10 — Diffusion von Ar in dotierten  $\text{CaF}_2$ -Einkristallen  
Fig. 11 — Scheinbarer Diffusionskoeffizient für  $\text{CaF}_2$ /Ar bei  $750^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit der Dosis schneller Neutronen ( $E_n > 0,5 \text{ MeV}$ )  
Fig. 12 — Isothermer PAD-Versuch an einem KCl-Einkristall  
Fig. 13 — Edelgasabgabe aus KCl-Tabletten durch isotherme Vorbehandlung und Mahlen

# DIFFUSION VON EDELGASEN IN FESTKÖRPERN

## EINLEITUNG

Der vorliegende Bericht zum Vertrag Nr. 094-62-9 RDD umfaßt den Zeitraum vom 1.9.1962 bis zum 31.12.1963 und schließt an den vorhergehenden Schlußbericht (1) an. Wie in letzterem Bericht wird auch in diesem kurz auf Arbeiten eingegangen, die nicht im Rahmen des Vertrages durchgeführt wurden, die aber in den anschließenden Vertrag aufgenommen werden.

Das bisherige Forschungsprogramm blieb in seinem Rahmen unverändert und umfaßte die experimentelle Untersuchung von Kernbrennstoffen ( $\text{UO}_2$ , UC,  $\text{ThO}_2$ ) bzw. von Ionenkristallen ( $\text{CaF}_2$  mit  $\text{UO}_2$ -, bzw. KCl mit UC-Struktur) mit Post-Aktivierungs-Diffusionsversuchen samt theoretischer Untersuchungen zur Auswertung der Ergebnisse bei idealem und nicht-idealem Verhalten der Edelgasabgabe aus Festkörpern.

### 1 — ZUR AUSWERTUNG VON MESSUNGEN DER POST-AKTIVIERUNGS-DIFFUSION (PAD)

T. LAGERWALL, P. SCHMELING und K. E. ZIMEN

#### 1.1 — Ideale Volumendiffusion

Die exakte Lösung der Differentialgleichung, der das Austreten von Edelgasen aus festen Stoffen nach Bestrahlung genügt, wurde mit Hilfe eines Digitalrechners berechnet für kugel-, zylinder- und quaderförmige Kristalle verschiedener Form. Die Ergebnisse sind dargestellt in Form von Kurven und Tabellen, die eine allgemeingültige direkte Auswertung von Messungen der Post-Aktivierungs-Diffusion (PAD) erlauben (2).

#### 1.2 — Nicht-ideale Gasabgabe

Im Berichtszeitraum wurde eine Übersicht zusammengestellt über die möglichen Ursachen der nicht-idealen Gasabgabekinetik, die häufig in PAD Versuchen beobachtet wird. Dabei wird hervorgehoben, daß bei der Berechnung von Diffusionskoeffizienten aus solchen Versuchen der Wert um Größenordnungen verschieden ausfallen kann, je nach der Deutung der experimentellen Kurven. Dies mag zu der ungewöhnlich breiten Streuung bei den vorhandenen Literaturwerten beitragen und zeigt, daß das Verständnis der physikalischen Ursachen der abweichenden Kinetik für eine korrekte Auswertung der Versuche grundlegend ist. Es werden anhand der zur Zeit vorliegenden experimentellen Ergebnisse verschiedene Annahmen über die möglichen Ursachen gemacht und ihre Konsequenzen auf die Kinetik diskutiert.

Ausführlich wird der Einfluß der Verdampfung, die bei Versuchen im Vakuum fast immer beobachtet wird, auf die Edelgasabgabe untersucht (3, S.23 ff). Der Massenverlust pro Zeiteinheit,  $dm/dt$ , muß der Oberfläche proportional sein :

$$-dm/dt = k \cdot S \quad (1)$$

Für kugelförmige Proben muß dann der Radius mit einer konstanten Geschwindigkeit abnehmen:

$$-dr/dt = g \quad (2)$$

Der Massenbruchteil  $F_e$ , der während der Zeit  $t$  verdampft, wird dann abgeleitet zu:

$$F_e = 3gt/r - 3(gt/r)^2 + (gt/r)^3 \quad (3)$$

Auf Grund der Verschiedenheit der Kinetik reiner Volumendiffusion ( $F$  gegen  $\sqrt{t}$  linear für kleine Zeiten  $t$ ) und reiner Verdampfung (nach (3) steigt im selben Diagramm  $F_e$  im Gegensatz zu  $F$  unendlich langsam an für  $t=0$ ) kann der Einfluß letzterer auf die gemessene Edelgasabgabe qualitativ untersucht werden, vgl. Fig. 1, wobei es sich ergeben kann, daß trotz meßbarer

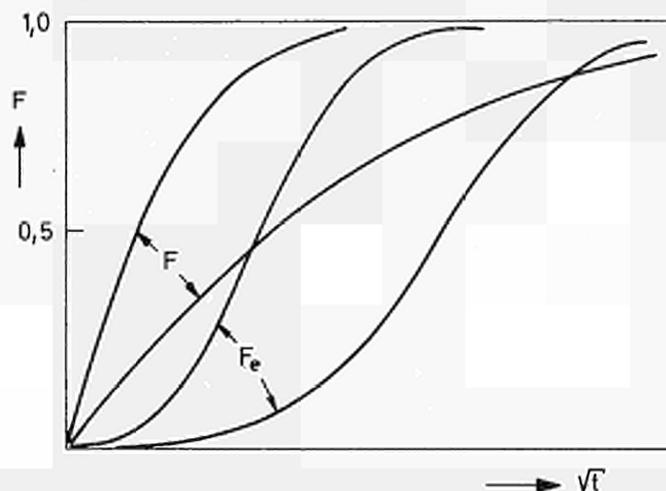


Fig. 1 — Kinetik von Verdampfung und Diffusion. — Vergleich zwischen der Kinetik reiner Diffusion ( $F$ ) und reiner Verdampfung ( $F_e$ ). Bemerke, daß die Diffusion bei Beginn vorherrschend sein muß. Bei  $t=0$  ist die Neigung von  $F_e$  Null, aber diejenige von  $F$  endlich. In einem korrespondierenden  $F_e-t$ -Diagramm wäre die Neigung von  $F_e$  endlich und diejenige von  $F$  unendlich groß für  $t=0$ . — (Aus Lagerwall, Schmeling (3)).

Verdampfung für kleine Zeiten die Diffusionsabgabe für die Kinetik bestimmend wird. Eine einfache Abschätzung mit Hilfe von den experimentell bestimmten Konstanten  $g$  und  $D$  für Verdampfung und Diffusion ergibt in der Tat, daß für  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{UC}$  und  $\text{ThO}_2$  die Kinetik der Volumendiffusion einigermaßen ungestört sein müßte. Dagegen ergibt sich für  $\text{UO}_2$  eine starke gegenseitige Beeinflussung beider Vorgänge, die sich wahrscheinlich nur durch eine Lösung der allgemeinen Diffusionsgleichung mit zeitlich variablem Radius exakt bestimmen läßt.

## 2 — EXPERIMENTELLE METHODEN

F. FELIX und P. SCHMELING

### 2.1 — Anlagen für PAD-Versuche mit Hochfrequenzerhitzung

Die in (1), Fig. 5, beschriebene Anlage wurde weiter verbessert, vgl. Fig. 2. Vor Versuchsbeginn werden Probenrohr und die Leitungen zu den Aktivkohlefallen  $A$  auf Hochvakuum leerpumpt. Während des Versuchs wird die Pumpwirkung der gekühlten Aktivkohlefallen ausgenutzt, um den Druck im  $10^{-5}$  bis  $10^{-3}$ -Torr-Bereich zu halten, vgl. 2.2. Mit Hilfe der Hähne 2 und 4 wird abwechselnd eine der Fallen mit der Probe verbunden, während über die Hähne 6 und 8 bzw. 7 und 9 die adsorbierte Aktivität wie bisher in eine evakuierte Standardmeßkammer,



vgl. (1), Fig. 6, überführt werden kann. Die Überführung der Aktivität und die Belüftung des Vakuumsystems erfolgt durch im Silicagelfilter getrocknete Luft.

Die Probenrohre werden mit Wasser gekühlt, teils wie in Fig. 2 durch einen Mantelkühler, teils durch Eintauchen einfacher Probenrohre mitsamt der Induktionsspule in einen Kühlwassertank. Durch diese Anordnung war es möglich, Probentemperaturen über 2000°C für längere Zeit zu erreichen, ohne daß die Quarzprobenrohre durch übermäßige Erhitzung gasdurchlässig wurden. Weiter können in dieser Anordnung Proben unter einer Schutzgasatmosphäre erhitzt werden. Versuche wurden durchgeführt mit 100 Torr He oder H<sub>2</sub> und dabei Temperaturen von 1800°C erreicht.

Bei Versuchen unter Schutzgas wird die ausdiffundierte Aktivität auf andere Weise als im Vakuum überführt; in kaltem Zustand wird die Atmosphäre hergestellt und anschließend die Probe auf die gewünschte Temperatur gebracht. Nach der Versuchszeit wird wieder abgekühlt und der Gasinhalt der Apparatur langsam über die Kohlefalle gesaugt. Xe wird dabei festgehalten und He und H<sub>2</sub> werden abgepumpt. Dieses Verfahren hat besonders bei langen Versuchszeiten folgende Vorteile gegenüber den Spülgas- und Zirkulationsverfahren: geringeres Oxydationsrisiko und keine Notwendigkeit ständiger Überwachung.

## 2.2 — Messungen von Pumpwirkung der Aktivkohlefalle und Überführungszeiten in der PAD-Apparatur

In dem in Fig. 2 beschriebenen System Probenrohr-Aktivkohlefalle wurde bei abgeschlossenem Hahn 3 die Pumpwirkung der Aktivkohle bei verschiedenen Anfangsdrücken bestimmt, vgl. Tabelle I. Es ergibt sich, daß nur bei Kühlung mit flüssiger Luft der Druck im System bei Störungen, wie kleine Lecks, tief genug gehalten wird, um eine genügend schnelle Überführungszeit für das herausdiffundierende Edelgas zu garantieren.

TABELLE I  
Pumpeigenschaften der Aktivkohlefalle

Temperatur Aktiv-Kohle °C	Anfangsdruck (Torr)	Enddruck (Torr)	Zeit zum Einstellen des Enddrucks (min)
-190	100	$5 \cdot 10^{-3}$	12
	50	$5 \cdot 10^{-3}$	3
	$5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-3}$	1
-76	100	2,5	12,5
	$5 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	20
	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	10
-25	50	4	20
	$5 \cdot 10^{-1}$	$9 \cdot 10^{-2}$	30
	$4 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$	15

Die Überführungszeit für Xenon von der Probe bis zur Aktivkohlefalle beträgt bei einer Weglänge von etwa 60 cm und einem Strömungswiderstand von 2,6 s/l bei  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr einige Minuten. Wird aber z.B. 0,7 Torr He in das System gegeben, um die Verdampfung der Probe zu hemmen, steigt die Überführungszeit auf einige Stunden an.

### 3 — PAD-VERSUCHE AN KERNBRENNSTOFFEN

#### 3.1 — Uranradioxyd/Xenon

##### 3.1.1 — Einkristalle

F. FELIX

Im Berichtszeitraum standen eine größere Zahl von Einkristallen des S. C. K. Mol (Belgien) zur Verfügung. Die Kristalle wurden nach Angaben von W. van Lierde (4) in einer Planetenkugelmühle rundgeschliffen. Die PAD-Versuche wurden im Vergleich zu den meisten in der Literatur beschriebenen Versuchen über sehr lange Versuchszeiten durchgeführt. Es erwies sich als vorteilhaft, pro Versuch zwei Temperaturstufen zu untersuchen, dergestalt, daß sich die Diffusionskoeffizienten um 2 bis 3 Größenordnungen unterschieden, um aus beiden Werten die Aktivierungsenergie zu berechnen.

Ein geringfügiger Aktivitätsstoß ( $1 \cdot 10^{-4} < F < 1 \cdot 10^{-3}$ ) wurde beim Aufheizen der Kristalle bis 1400°C beobachtet. Oberhalb 1400°C wurde in fast allen Fällen eine lineare Abhängigkeit im  $F$  gegen  $\sqrt{t}$ -Diagramm gemessen. Die Diffusionskoeffizienten wurden aus dem Kurventeil nach dem Aktivitätsstoß bzw. oberhalb 1400°C aus der Neigung der Geraden und den geometrischen Abmessungen der Proben berechnet. Tabelle II zeigt die Resultate für Versuche

TABELLE II  
D-Werte für  $UO_2(Mol)/Xe$  bei 1500°C

Versuch	$K = D/a^2(s^{-1})$	$D(cm^2s^{-1})$
53b	$9,3 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-13}$
53a	$9,3 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \cdot 10^{-12}$
52a	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-13}$
32	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-14}$
27c	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-14}$

Mittelwert  $D = 1 \cdot 10^{-12} cm^2s^{-1}$

bei 1500°C bzw. Tabelle III die aus Zweistufenversuchen berechnete Aktivierungsenergie. Es sind in den Tabellen III und IV auch die Werte angegeben, die aus Versuchen stammen, die unter einer Atmosphäre von 100 Torr He (teilweise auch mit Zusatz von  $H_2$ ) durchgeführt wurden. Diese Werte zeigen, daß durch Unterdrückung der Verdampfung die  $D$ - und  $Q$ -Werte innerhalb der

TABELLE III  
Q-Werte für  $UO_2(Mol)/Xe$  für 2-Temperaturversuche

Versuch	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$Q$ (kcal/mol)	Atmosphäre
53b	950	1500	51	He, $UO_2$ vor Bestrahlg. nicht reduziert
53a	900	1500	75,2	He, $He_2$ , dto.
52a	1100	1500	72,5	He
36	1030	1510	76	Vakuum
36	1180	1580	76,3	Vakuum
27c <sub>1</sub>	1480	1780	61,0	Vakuum
27e	1260	1500	65,0	Vakuum
27g	1400	1715	79,0	Vakuum

Mittelwert 70 kcal/mol

allgemeinen Streuung nicht beeinflusst werden konnten. Es wurde deshalb vorläufig verzichtet, mit Hilfe der gemessenen  $g$ -Werte, vgl. 1.2 und Fig. 3, eine Korrektur für Verdampfung durchzuführen.

TABELLE IV  
D-Werte für  $\text{UO}_2(\text{Mol})/\text{Xe}$  bei  $1720^\circ\text{C}$

Versuch	$K = D/a^2(\text{s}^{-1})$	$D(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$	Atmosphäre
40-C	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-12}$	He
40-D	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	Vakuum

Aus einem Versuch bis  $1800^\circ\text{C}$  in He-Atmosphäre wurde bei prinzipiell unverändertem Verlauf eine extrem hohe Aktivierungsenergie von  $170 \text{ kcal/mol}$  gefunden. Solche hohen Werte sind auch von anderen Autoren gefunden oder vermutet worden (u.a. (5)), ohne daß bisher eine vernünftige Erklärung für ihr Auftreten gegeben werden konnte. Es ist zu vermuten, daß bei diesen Temperaturen Verdampfung und unkontrollierte Oxydation einen enormen Einfluß auf die Edelgasabgabe haben.

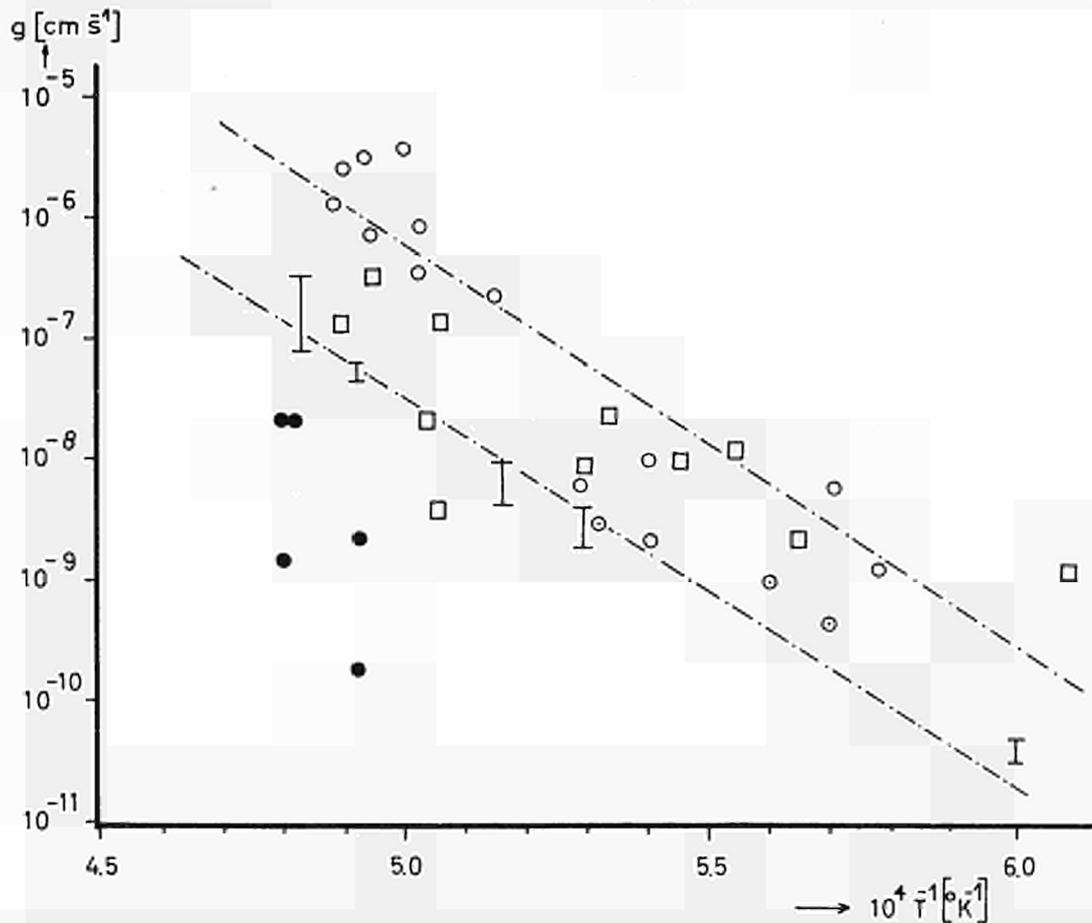


Fig. 3 — Verdampfungsgeschwindigkeit von  $\text{UO}_2$ -Einkristallkugeln. — Verdampfungsgeschwindigkeit, bestimmt aus älteren Diffusionsversuchen:  $\circ$  =  $\text{UO}_2(\text{Mol})$ ;  $\square$  =  $\text{UO}_2(\text{EURATOM})$ . — Verdampfungsgeschwindigkeit bestimmt aus inaktiven PAD-Versuchen mit ca. 1% Gewichtsverlust:  $\text{I}$  =  $\text{UO}_2(\text{Mol})$  und  $\text{UO}_2(\text{Westinghouse})$ ;  $\bullet$  =  $\text{UO}_2(\text{Mol})$  unter 100 Torr He, und  $\odot$  =  $\text{UO}_2(\text{Mol})$  in Ta-Röhrchen.

Unter solchen Umständen wäre die Berechnung einer Aktivierungsenergie unzulässig, da sich das System in seiner chemischen Eigenschaft verändert hat. Weitere Versuche unter exakt kontrollierter Atmosphäre sind zur Klärung dieses Verhaltens noch notwendig.

Die bisherigen Resultate sind in Fig. 5 mit Literaturwerten zusammengestellt, und zwar Untersuchungen an Einkristallen aus Hanford mit einem Spülgasverfahren bei 1400°C (He mit H<sub>2</sub>-Zusatz) (6) und an BMI-Einkristallen, ebenfalls mit einem Spülgasverfahren (gereinigtes He) (5).

Für UO<sub>2</sub>-Einkristalle (Mol) ergibt sich unter Verwendung der geometrischen Oberfläche  $Q = 70$  kcal/mol zwischen 1050 und 1760°C und  $D_0 : 5 \cdot 10^{-4}$  bis  $1 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>. Ältere Resultate mit Einkristallen (BMI) liefern ebenfalls  $Q = 70$  kcal/mol und  $D_0 : \text{ca. } 1 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> bzw. mit Westinghouse-Kristallen etwas abweichend  $Q = 40,5$  kcal/mol und  $D_0 \text{ ca. } 1 \cdot 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>. Die Werte von (5) liegen durchweg tiefer mit gleichartigen Kristallen; in der Arbeit wird aber darauf hingewiesen, daß einige Werte auch  $Q = 145$  kcal/mol ergeben könnten. Die  $D$ -Werte von (6) sind mit den eigenen vergleichbar,  $Q$  ist aber nicht angegeben.

### 3.1.2 — Sintermaterial

A. BRENNER und F. FELIX

Die Xe-133-Diffusion in gesinterten UO<sub>2</sub>-Kugeln (Nucmec, Apollo, USA) von 200μ Durchmesser wurde in PAD-Versuchen untersucht. Die zur Charakterisierung der Proben durchgeführte B.E.T.-Bestimmung der Oberfläche ergab eine spezifische Oberfläche von 245 cm<sup>2</sup>/g, d.h. das 9fache der aus der theoretischen Dichte und des Durchmessers berechneten spezifischen Oberfläche (27,4 cm<sup>2</sup>/g). Diese Tatsache ist sowohl auf die raue Oberfläche der Kugeln und

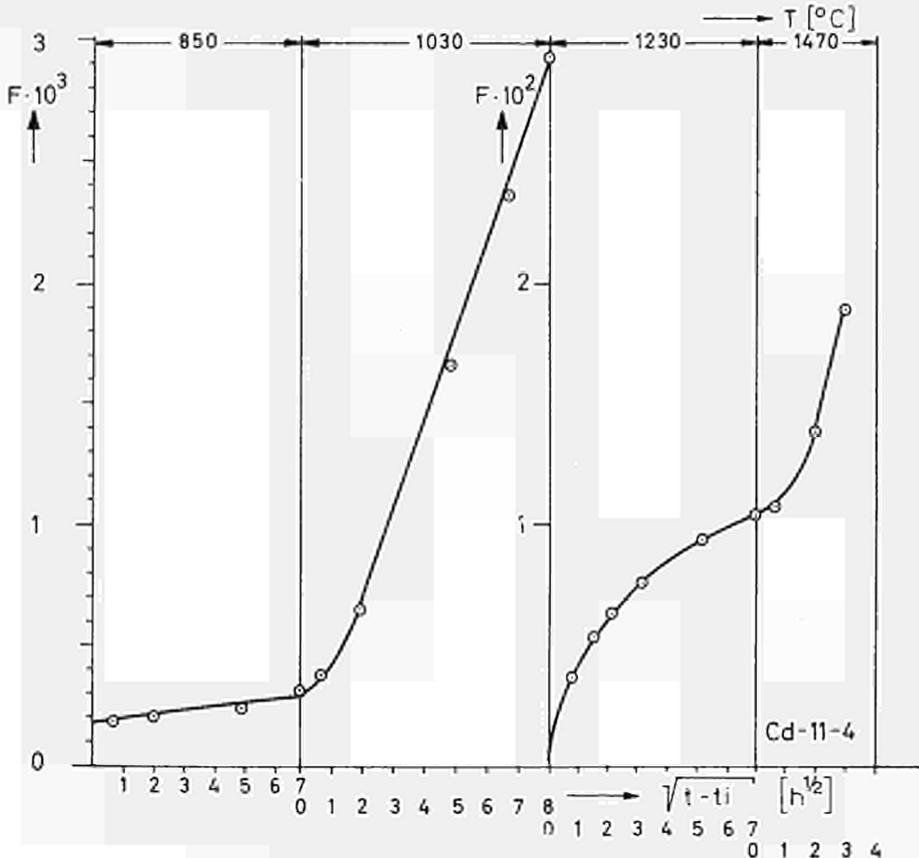


Fig. 4 — PAD-Versuch an UO<sub>2</sub>-Sinterkugeln

deren nicht konstanten Durchmesser als auch auf die Porosität der gesinterten  $\text{UO}_2$ -Kugeln (kleinere Dichte) zurückzuführen, wie es die metallographischen Schlibfbilder der Proben zeigen.

Die PAD-Messungen wurden im Temperaturbereich 800 bis 1700°C durchgeführt. Im  $F$  gegen  $\sqrt{t}$ -Diagramm ergab sich größtenteils ein Verlauf mit einem Aktivitätsstoß bei Erhebungsbeginn, der aber nicht immer reproduzierbar war, vgl. Fig. 4. Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten erfolgte aus dem linearen Teil dieser Kurven unter Benutzung einer Korngröße,

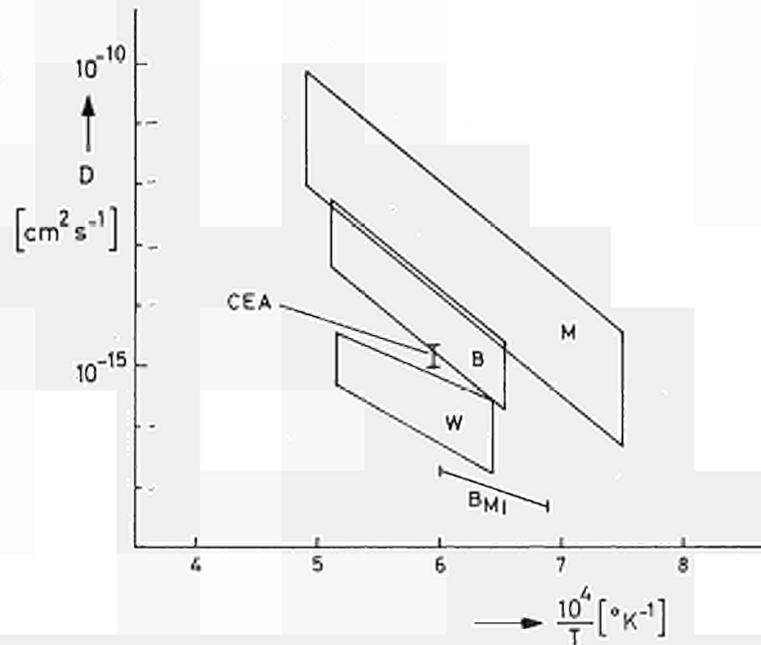


Fig. 5 — Aktivierungsenergie für Diffusion am System  $\text{UO}_2/\text{Xe}$ . — Einkristalle: M = S.C.K. (Mol); B = BMI (USA); W = Westinghouse (USA); CEA = vgl. (6); und BMI = vgl. (5).

TABELLE V

Vorläufige  $D$ -Werte für  $\text{UO}_2$ -Sinterkugeln ( $\varnothing = 0,2 \text{ mm}$ )

$t^\circ\text{C}$	$D(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$	$t^\circ\text{C}$	$D(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$
800	$2,44 \cdot 10^{-18}$	1300	$2,16 \cdot 10^{-13}$
	$4,35 \cdot 10^{-18}$		$8,1 \cdot 10^{-14}$
855	$8,9 \cdot 10^{-18}$		$2,33 \cdot 10^{-14}$
	$2,5 \cdot 10^{-17}$	1400	$7,9 \cdot 10^{-13}$
	$4,6 \cdot 10^{-17}$		$3,2 \cdot 10^{-12}$
930	$1,98 \cdot 10^{-17}$	$2,7 \cdot 10^{-12}$	
		1450	$3,14 \cdot 10^{-14}$
1025	$3,06 \cdot 10^{-16}$		$1,25 \cdot 10^{-12}$
	$1,8 \cdot 10^{-15}$	1520	$1,53 \cdot 10^{-11}$
	$5,6 \cdot 10^{-15}$		1550
1040	$1,23 \cdot 10^{-15}$	1610	
1140	$7,14 \cdot 10^{-15}$		
1210	$3,12 \cdot 10^{-15}$		
	$1,1 \cdot 10^{-15}$		
	$1,27 \cdot 10^{-13}$		
1230	$3,12 \cdot 10^{-15}$		
	$7,47 \cdot 10^{-14}$		

die aus der BET-Oberfläche und der theoretischen Dichte berechnet wurden. Diese Ergebnisse sind in Tabelle V zusammengefaßt. Im Bereich von 800 bis 1400°C ergibt sich  $Q = 53$  kcal/mol. Die wiederholten Messungen bei hohen Temperaturen ergaben eine Abweichung der  $\log D = f(1/T)$ -Kurve vom ursprünglich linearen Verlauf. Diese Abweichung, die in zunehmendem Maße mit steigender Temperatur über 1400°C auftritt, ist auf die zunehmende Verdampfung des  $UO_2$  zurückzuführen, die mit einem großen Gewichtsverlust und einer starken Zunahme von  $F$  verbunden ist. Dementsprechend weichen auch die  $F = f\sqrt{T}$ -Kurven bei hohen Temperaturen vom linearen Verlauf ab, man erhält auch in diesem Temperaturbereich eine starke Streuung der  $D_T$ -Werte.

An Kügelchen der gleichen Herkunft, aber einem Durchmesser von  $50\mu$  konnte ein interessanter Effekt beobachtet werden: wird Pulver wie üblich in einer evakuierten Ampulle bestrahlt, so befindet sich nach Bestrahlung ein Bruchteil  $F = ca\ 1 \cdot 10^{-3}$  des Xenons in der Gasphase. Bei einem anschließenden PAD-Versuch wird ein Anfangsaktivitätsstoß beobachtet. Wird das Pulver mit etwa 20 Teilen Soda vermischt, um die Kügelchen voneinander in einem Abstand, der größer ist als die Rückstoßreichweite, zu halten, wird nach der Bestrahlung in der Soda- und der Gasphase zusammen ein Bruchteil  $F = 0,11$  bis  $0,18$  beobachtet. Dieser Wert entspricht gut dem theoretisch berechneten Rückstoßverlust — vgl. (3), Seite 17 — aus Kügelchen dieser Abmessung. Im anschließenden PAD-Versuch wird kein Anfangsstoß beobachtet. Es scheint also, daß der Stoß im Versuch ohne Soda von den rückstoßindizierten Xenonatomen bestritten wird, die von einem Korn ins andere geschossen wurden.

### 3.2 — Urankarbid/Xenon

P. SCHMELING

#### 3.2.1 — Polykristallines Uranmonokarbid

Polykristallines Uranmonokarbid von vier Herstellern wurde in PAD-Versuchen untersucht (vgl. auch Tabelle VI):

TABELLE VI

*Polykristallines Uranmonokarbid*

Bezeichnung	Hersteller	Herstellung	Spez. Oberfl. $cm^2/g$	C %	H <sub>2</sub> ppm	N <sub>2</sub> ppm	O <sub>2</sub> ppm	Q kcal/mol
K 2	Numec	geschm.	220	5,24 <sup>(1)</sup> 5,01 <sup>(1)</sup> 4,73 <sup>(2)</sup>	23,5 <sup>(1)</sup>	17 <sup>(1)</sup>	2250 <sup>(1)</sup>	61 ± 8
K 3	BMI	geschm.	260	4,46 <sup>(1)</sup> 4,49 <sup>(1)</sup> 4,98 <sup>(2)</sup> 5,0 <sup>(3)</sup>	15,0 <sup>(1)</sup>	1320 <sup>(1)</sup>	1460 <sup>(1)</sup>	78 ± 18
K 7	Nukem	geschm.	460	4,36 <sup>(1)</sup>	11,5 <sup>(1)</sup>	175 <sup>(1)</sup>	2630 <sup>(1)</sup>	68 ± 14
K 8	Harwell	gesint.	390	4,46 <sup>(1)</sup> 4,53 <sup>(2)</sup> 4,6 <sup>(3)</sup>	14,5 <sup>(1)</sup>	275 <sup>(1)</sup>	2370 <sup>(1)</sup>	65 ± 11

<sup>(1)</sup> Analysen des C. C. R. ISPRA (Dr. H. Laurent)

<sup>(2)</sup> Analysen der Bundesanstalt für Materialprüfung Berlin

<sup>(3)</sup> Angaben des Herstellers

K2 lichtbogengeschmolzenes Material, Nuclear Materials and Equipment Corp., Apollo, Pa. USA.

K3 lichtbogengeschmolzenes Material, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, USA

K7 lichtbogengeschmolzenes Material, Nuklearchemie und -metallurgie GmbH, Wolfgang b. Hanau, Deutschland

K8 gesintertes Material AERE, Metallurgy Div., Harwell, Didcot, Berks., UK.

Nicht-ideale Gasabgabe wurde u.a. in Form von Aktivitätsstößen beobachtet, was die Auswertung erschwerte. Da diese Stöße von verhältnismäßig kurzer Dauer waren und wahrscheinlich auf die Abgabe von rückstoßinduzierten Xenonatonen zurückzuführen sind, wurde die Berechnung der Diffusionskoeffizienten nach (3) durchgeführt.

Für jedes Material wurde in einer Reihe von Experimenten die beträchtliche Streuung des Diffusionskoeffizienten bestimmt. Diese war für ein und dasselbe Material bei einer bestimmten Temperatur größer als die Unterschiede zwischen den verschiedenen Materialien. Die Aktivierungsenergie zeigte ebenfalls nur geringe Unterschiede für die Materialien bei einem mittleren Wert von 67 kcal/mol.

Beim Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur ist festzustellen, daß die verschiedenen Methoden zur Auswertung zu Diskrepanzen von mehreren Größenordnungen führen können. Anderes ist auch nicht zu erwarten, wenn man die Tatsache berücksichtigt, daß nicht immer die BET-Oberfläche für die Berechnung von  $D$  verwendet wurde, sondern eine aus der Korngröße oder gar aus den äußeren Dimensionen der Probe ermittelte Oberfläche, vgl. (7).

In Fig. 6 ist der Bereich für die gemessenen  $D$ -Werte (unter Benutzung der BET-Oberfläche berechnet) für alle untersuchten Materialien angegeben.

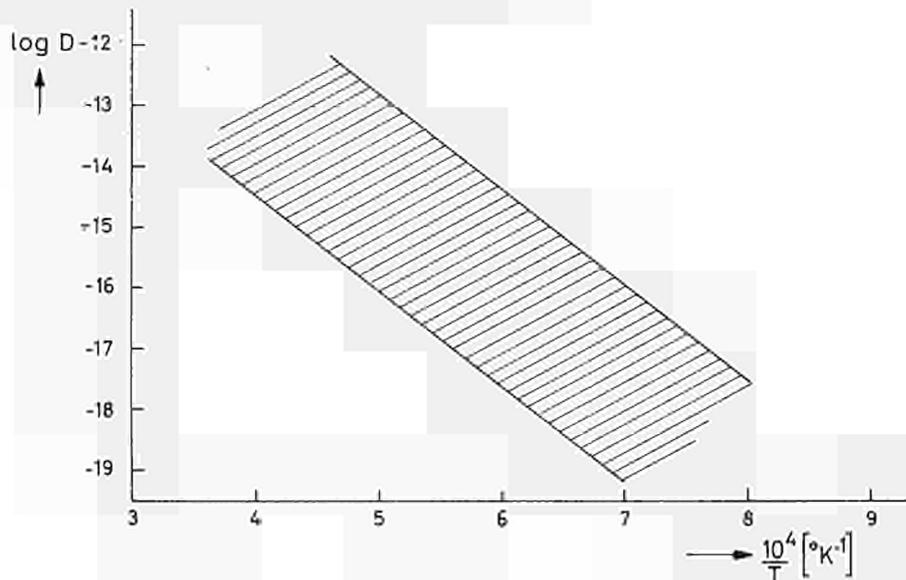


Fig. 6 — Zusammenfassung der  $D$ -Werte für Xe in polykristallinem UC

### 3.2.2 — Urankarbid in Graphitmatrix

Es war zu erwarten, daß in Proben dieser Art die Edelgasabgabe besonders kompliziert sei, da die einzelnen Urankarbidkörner so klein waren, daß der größte Teil des Xenons durch Rückstoß in die Graphitmatrix eindringt. Tatsächlich war die gemessene Gasabgabe kompliziert und wenig reproduzierbar. Es wurde versucht, für ein und dieselbe Probe durch wiederholte Versuche bei verschiedenen Temperaturen die Aktivierungsenergie für die Gasabgabe zu bestimm-

men; es ergaben sich ca. 60 kcal/mol. In anderen Fällen war der Anteil an nicht-idealer Gasabgabe so hoch und nicht reproduzierbar, daß eine Berechnung der Aktivierungsenergie unzuweckmäßig erschien. Die Untersuchungen sind abgeschlossen, und die Resultate sind in einem technischen Einzelbericht zusammengestellt (8).

### 3.2.3 — Uranmonokarbid-Einkristalle

Im Berichtszeitraum stand erstmals einkristallines Uranmonokarbid zur Verfügung (Atomics International, USA). Alle bisher durchgeführten PAD-Versuche ergaben, daß auch im einkristallinen Material keine ideale Volumendiffusion gemessen werden konnte. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist noch nicht gefunden.

Typisch für einen PAD-Versuch ist, daß — wie in Fig. 7 — bei einem isothermen Versuch im  $F$  gegen  $\sqrt{t}$ -Diagramm ein linearer Anstieg gemessen wird, der sich wie im Beispiel bei 1300°C

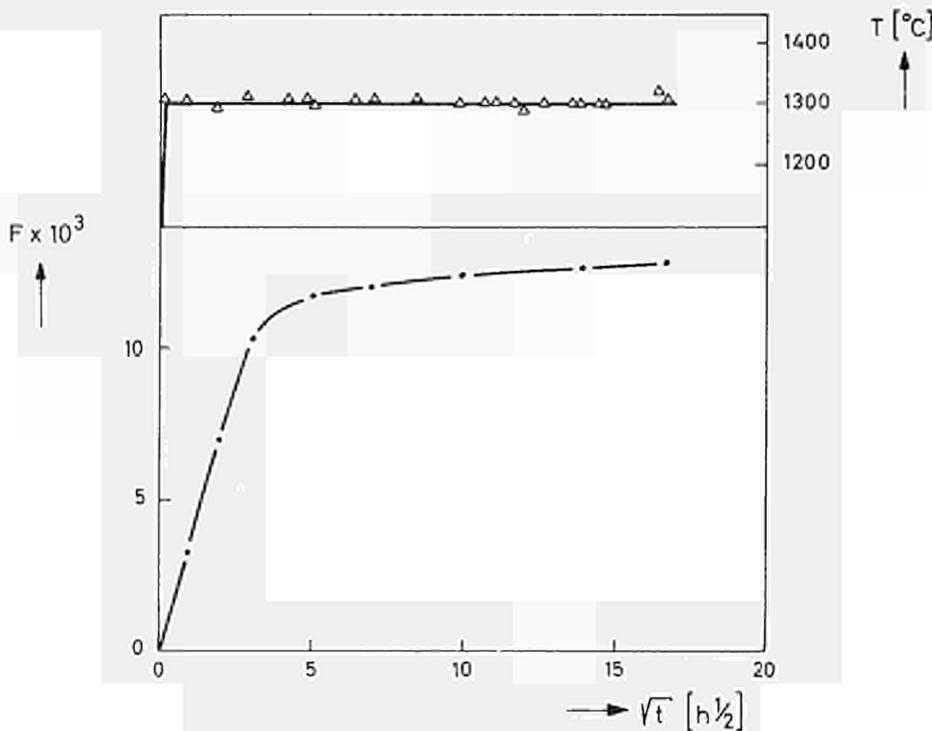


Fig. 7 — Isothermer PAD-Versuch mit UC-Einkristall

über 20 h erstreckt. Würde das Experiment hier abgebrochen, so könnte die Auffassung vertreten werden, daß hier ideale Volumendiffusion vorliegt. Bei Fortführung des Versuchs über längere Zeiten wird dagegen festgestellt, daß die Abgabe einem bestimmten Sättigungswert zustrebt, im Beispiel  $F = 0.013$ .

Zum Verständnis dieses Verhaltens sind weitere Versuche notwendig.

## 3.3 — Thoriumdioxid/Xenon

F. FELIX

### 3.3.1 — Kristalle

Als Versuchsmaterial wurden Kristalle verwendet, die durch Abkühlen einer Lösung von Thoriumoxyd in geschmolzenem Borax gewonnen wurden, vgl. (9). Die Schmelze einer Zusammensetzung von 1 Teil  $\text{ThO}_2$  und 4 Teilen Borax wurde bei ca. 1000°C hergestellt und innerhalb zweier Monate auf ca. 700°C abgekühlt. Die Kristalle wurden von Hand in geeignete Fraktionen aussortiert (Kantenlänge von 0,3 bis 1 mm). Die Kristalle zeigten sich unter dem Mikroskop

einheitlich, aber nicht rein quaderförmig, und wiesen vom Abkühlungsprozess her oft eine Schichtstruktur auf.

Durch Verwendung wassergekühlter Probenrohre konnten die PAD-Versuche bei hohen Temperaturen zuverlässiger als bisher durchgeführt werden, so daß bis 2000°C eine Edelgasabgabe gemäß idealer Volumendiffusion gemessen werden konnte. Oberhalb 2000°C beeinflusst die Verdampfung die Edelgasabgabe merklich, so daß es möglich wurde, die Totalaktivität auch durch vollständiges Verdampfen der Probe zu bestimmen.

In Tabelle VII sind die aus Zweitemperaturversuchen bestimmten Aktivierungsenergien angegeben. Wird  $S/V$  aus der Masse und mittleren Korngröße der Kristallfraktionen berechnet, so ergibt sich für den Temperaturbereich folgendes Resultat :

$$Q = 81 \text{ kcal/mol und } D_0 : 1 \cdot 10^{-4} \text{ bis } 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$$

TABELLE VII  
*Q-Werte für ThO<sub>2</sub>/Xe (Kristalle)*

Nr.	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	Q (kcal/mol)
18a	1490	1700	95
20	1300	1800	75
33	1300	1900	67
34	1350	2000	80,3
33	1420	2120	83,0
57a	1200	1600	86,4
57b	1800	2200	111 (*)

(\*) Probe stark verdampft

mittl. Aktivierungsenergie 81 kcal/mol.

In Fig. 8 ist der Streubereich für die  $D$ -Werte angegeben und im Vergleich dazu ältere Versuche mit Spencer-Kristallen, die nicht einwandfrei rein waren. Deren Edelgasabgabe war häufig durch Abweichungen vom idealen Verlauf charakterisiert. Die Auswertung ergibt im Arrheniusdiagramm zwei Bereiche, oberhalb 1400°C Übereinstimmung mit den Zuchtkristallen und unterhalb mit den Pulverwerten, vgl. 3.3.2.

### 3.3.2 — Pulver

Die Versuche mit Pulvern wurden vorläufig abgeschlossen, da die Korngröße in den meisten Fällen zu gering war, um Versuche über 1200°C vernünftig durchführen zu können, teils wegen zu schneller Edelgasabgabe, teils wegen Sinterung.

2 polykristalline Pulversorten, die sich in der Porosität unterschieden (« medium dense » und « dense » ThO<sub>2</sub> der Zirconium Corp. USA) ergaben zwischen 500 und 1100°C  $Q = 37$  kcal/mol, wobei das dichte Pulver etwas niedrigere  $D/a^2$ -Werte ergab, vgl. Fig. 8.  $Q$  stimmt mit den bisher in der Literatur beschriebenen Pulveruntersuchungen einigermaßen überein (10), (11).

## 4 — PAD-VERSUCHE AN IONENKRISTALLEN

### 4.1 — Calciumfluorid/Argon (UO<sub>2</sub>-Struktur)

T. LAGERWALL

Diese Arbeiten wurden im Berichtszeitraum zu einem gewissen Abschluß gebracht, indem der Mechanismus zum ersten Mal für die Edelgasdiffusion in einem Festkörper eindeutig klargelegt werden konnte.

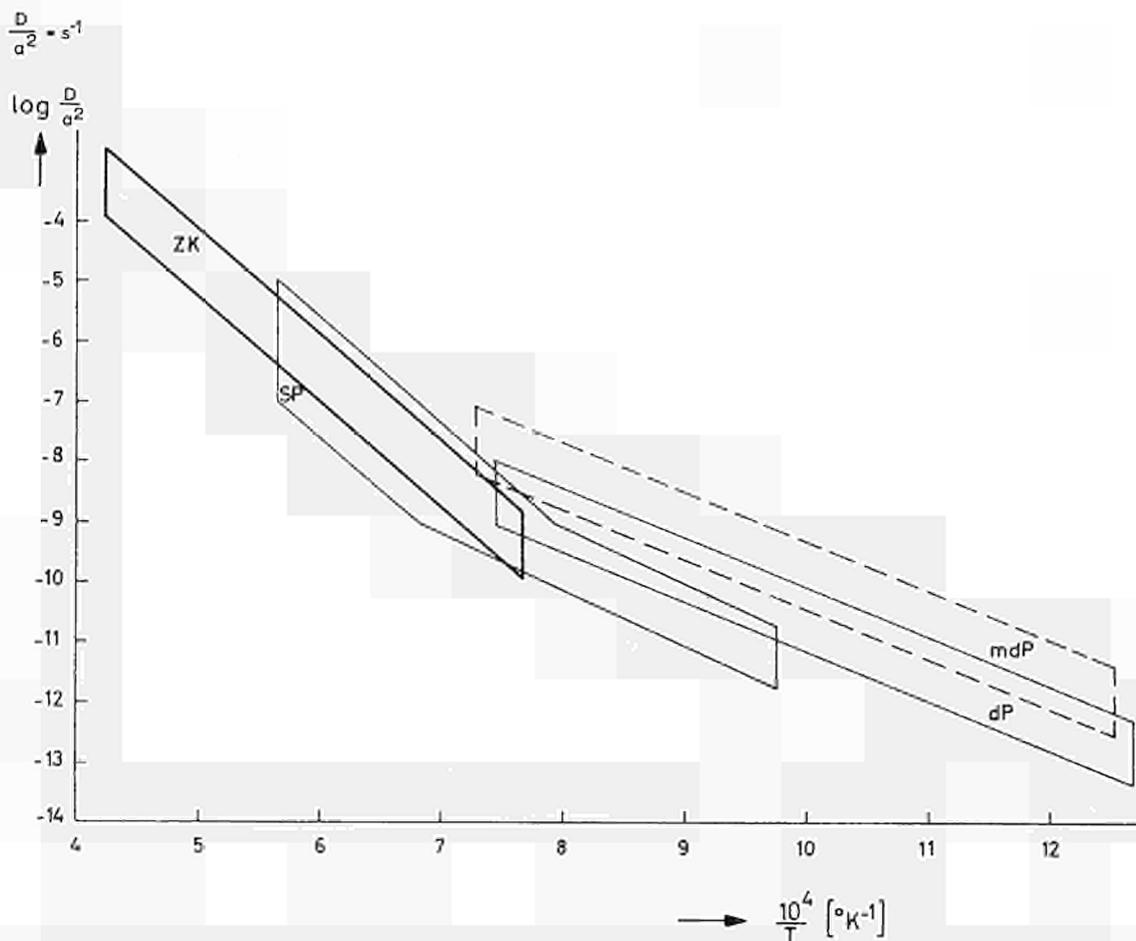


Fig. 8 — Zusammenfassung der  $D$ -Werte für Xe in  $\text{ThO}_2$  (Kristalle und Pulver). — ZK = Zuchtkristalle; SP = Lichtbogengeschmolzene Kristalle (Spencer, USA); dP = polykristallines Pulver, dicht (Zirconium Corp., USA); und mdP = ebenso, aber 8% Porosität.

In Fig. 9 ist die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zwischen  $200^\circ\text{C}$  und  $1300^\circ\text{C}$  aufgetragen. Die Aktivierungsenergie ist im Eigenleitungsbereich  $67,4 \pm 2,5$  kcal/mol, im Störleitungsbereich  $8,1 \pm 2,0$  kcal/mol. Der Unterschied,  $59,3$  kcal/mol, ist viel größer als die halbe Frenkel-Fehlordnungenergie in Calciumfluorid ( $32,4$  kcal/mol), welches zeigt, daß es sich nicht in den beiden Zweigen rechts und links vom Knick um denselben Diffusionsmechanismus handeln kann.

In Fig. 10 ist das Ergebnis von Messungen an dotierten Kristallen ( $0,5$  mol% Na bzw.  $2$  mol% Y) dargestellt, zusammen mit dem berechneten Verlauf im Falle von Leerstellendiffusion. Im letzteren Fall hätte z.B. bei  $800^\circ\text{C}$   $D(\text{Na})/D(\text{Y}) < 10^2$  sein müssen. Es muß gefolgert werden, daß das Argonatom oberhalb von  $600^\circ\text{C}$  über Zwischengitterplätze diffundiert. Dieselbe Überlegung führt im Bereich unterhalb von  $600^\circ\text{C}$  zu der Feststellung, daß es sich hier überhaupt nicht um Gitterdiffusion handelt. Die Diffusion längs Versetzungen wird hier vorgeschlagen als verantwortlich für die Ausscheidung von Argon.

Wie früher berichtet (12), ist der gemessene Diffusionskoeffizient bei niedrigen Temperaturen stark abhängig von der Bestrahlungsdosis. Ein Beispiel hierfür ist in Fig. 11 gegeben, wo der (scheinbare)  $D$ -Wert aufgetragen ist als Funktion von der Dosis schneller Neutronen/cm<sup>2</sup>. Da die mikroskopischen Eigenschaften des Gitters, wie Schwingungsfrequenz und dergleichen, sich durch Bestrahlung nicht ändern, muß das Ergebnis so interpretiert werden, daß ein erheb-

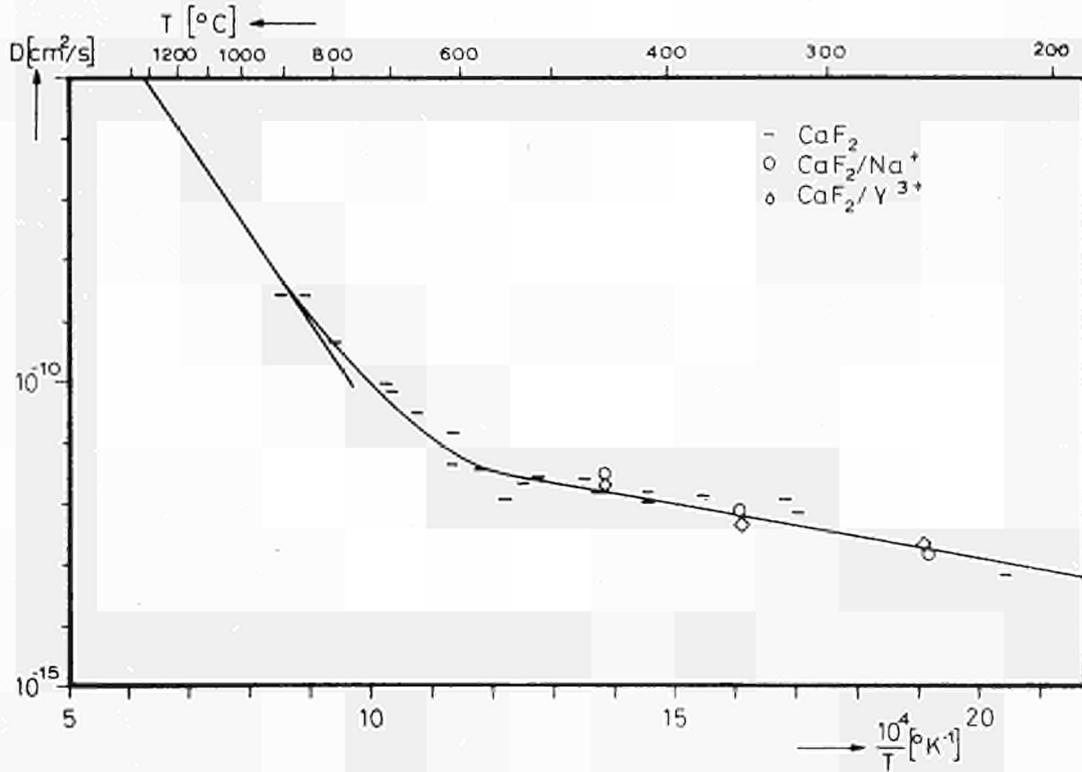


Fig. 9 — Temperaturabhängigkeit der Ar-Diffusion in  $\text{CaF}_2$

licher Teil des Argons in Zusammenballungen von Leerstellen (vacancy clusters) eingefangen wird bei der Bestrahlung. Die Tatsache, daß die PAD-Kinetik ideal verläuft, gibt einen Hinweis dafür, daß bei Temperaturen  $\geq 700^\circ\text{C}$  die clusters sofort ausheilen, außer denjenigen, die durch ein Argonatom stabilisiert sind.

Diese Untersuchungen werden ausführlich diskutiert in einem zusammenfassenden Bericht (13).

#### 4.2 — Kaliumchlorid/Argon (UC-Struktur)

A. RICHTER

##### 4.2.1 — Einkristalle

Die früher in einer Zirkulationsapparatur gemessenen Werte — vgl. 3.3 in (1) — konnten mit der diskontinuierlichen Vakuummethode bestätigt werden. Ebenso konnte folgender Vorgang, für den bisher noch keine Erklärung gefunden wurde, reproduziert werden: Während oberhalb  $400^\circ\text{C}$  der Verlauf idealer Volumendiffusion gefunden wird, ist unterhalb dieser Temperatur ein Anlaufvorgang zu beobachten. Die Abgaberate steigt im  $F$  gegen  $\sqrt{t}$ -Diagramm annähernd parabolisch an, um nach 40 bis 70 min in den linearen Verlauf für Volumendiffusion überzugehen, vgl. Fig. 12.

Die Einstellung des thermischen Gleichgewichts beim Aufheizen des Kristalls dauert 5-7 min und kann deshalb diesen Anlaufvorgang nicht erklären. Ein Einfluß einer thermischen Vorbehandlung vor der Bestrahlung entweder durch Abschrecken des Kristalls oder durch sehr langsames Abkühlen von hohen Temperaturen war nicht zu beobachten. Ebenso spielte es keine Rolle, ob der Kristall im Vakuum oder an der Luft bestrahlt wurden.

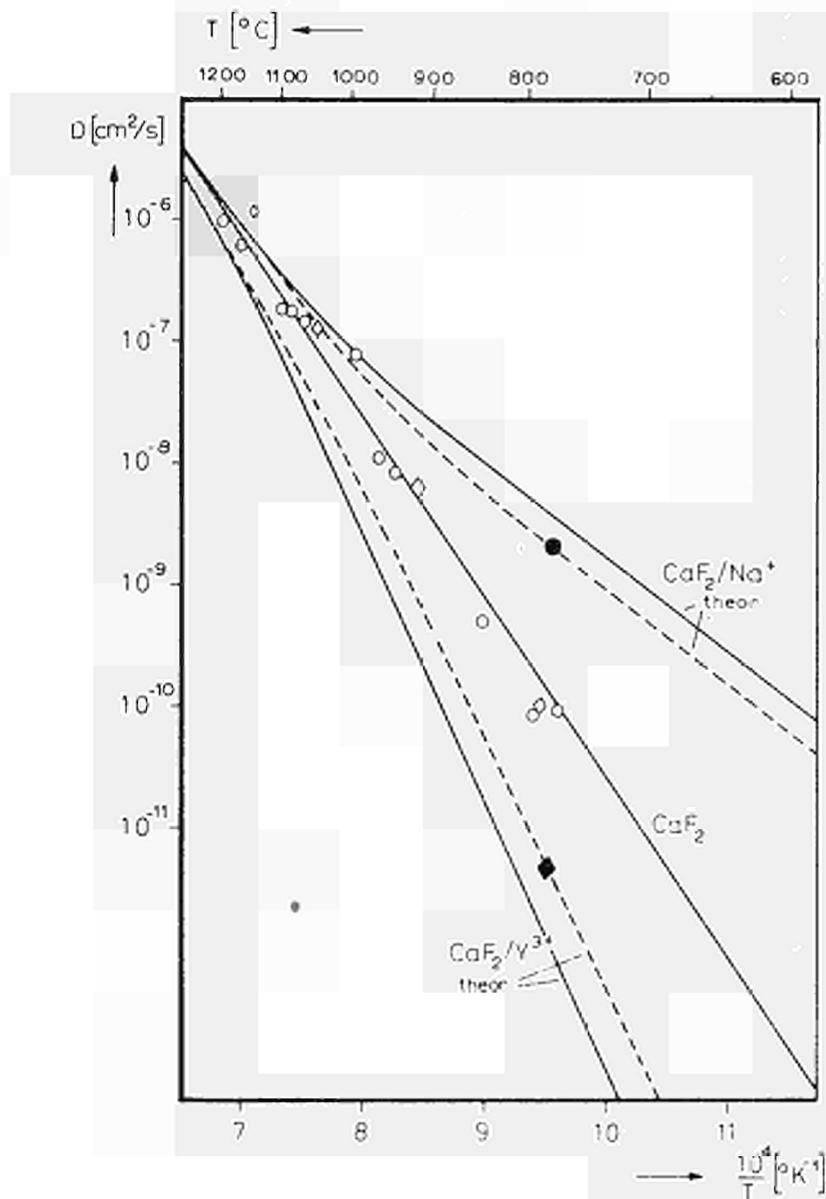


Fig. 10 — Diffusion von Ar in dotierten  $\text{CaF}_2$ -Einkristallen. — Die gestrichelten Linien stellen die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten dar für 0,5 Mol% Na (●) und 2 Mol% Y (◆) unter Annahme eines Leerstellenmechanismus. Dabei wurde die elektrostatische Atraktion zwischen den Fremd-ionen und den anti-Frenkel-Defekten berücksichtigt (unberücksichtigt bei den ausgezogenen Linien). — Experimentelle Werte : ○, resp. ◇.

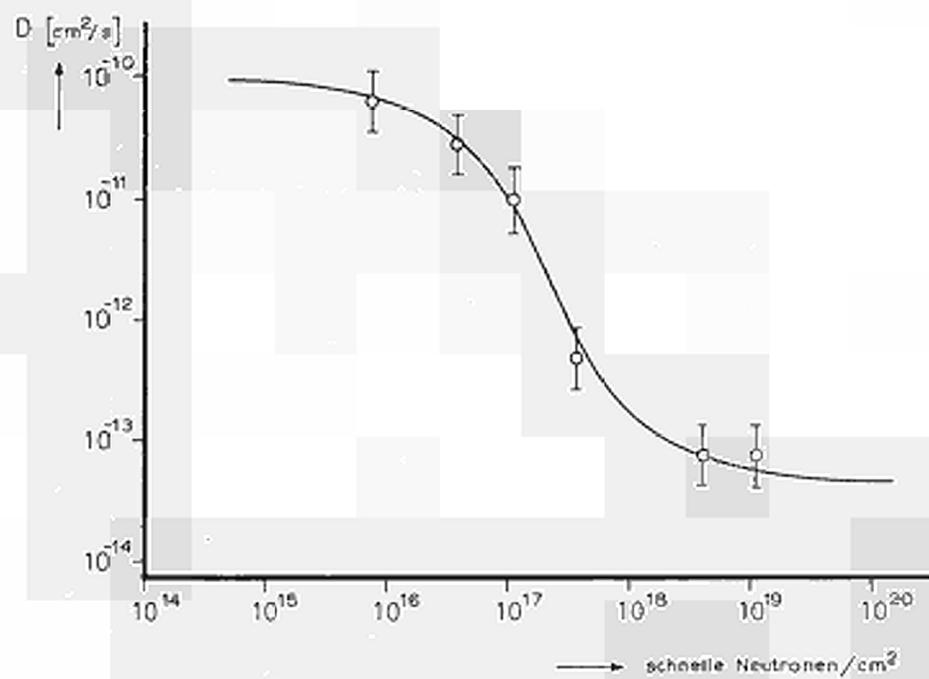


Fig. 11 — Scheinbarer Diffusionskoeffizient für  $\text{CaF}_2/\text{Ar}$  bei  $750^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit der Dosis schneller Neutronen ( $E_N > 0,5 \text{ MeV}$ )

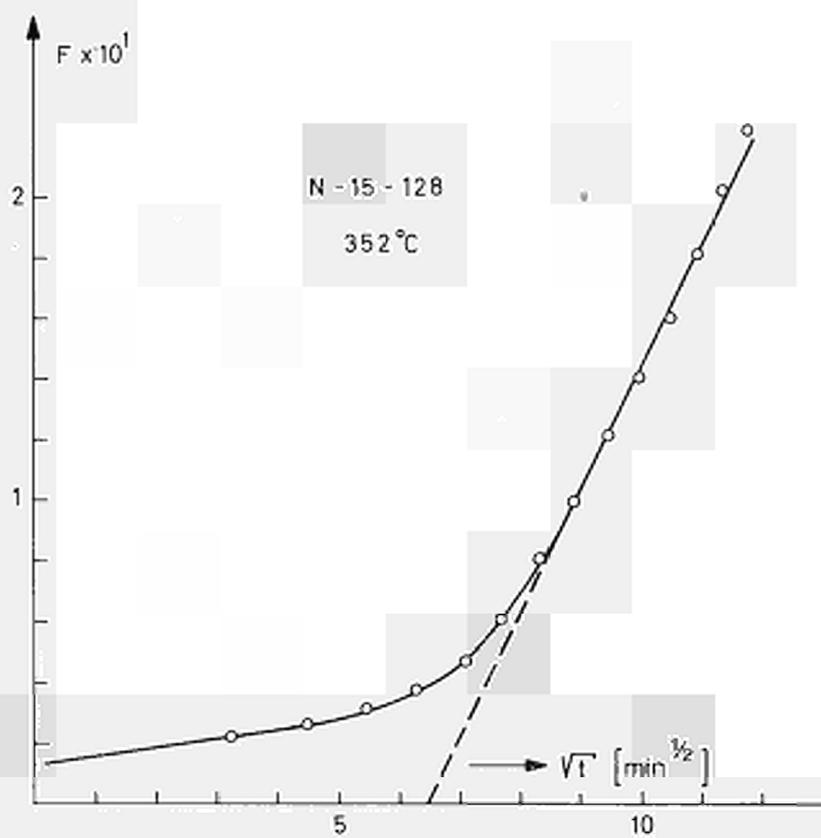


Fig. 12 — Isothermer PAD-Versuch an einem  $\text{KCl}$ -Einkristall.

#### 4.2.2 — Tabletten

In Analogie zu den Experimenten von W.H. Stevens (14) wurde an gleichartigen Tabletten ( $120\mu$  Ausgangskorn,  $8\text{ t/cm}^2$  Preßdruck) untersucht, wie eine thermische Vorbehandlung der Tabletten nach der Bestrahlung die Argonaktivität beeinflusst, die durch anschließendes Mahlen

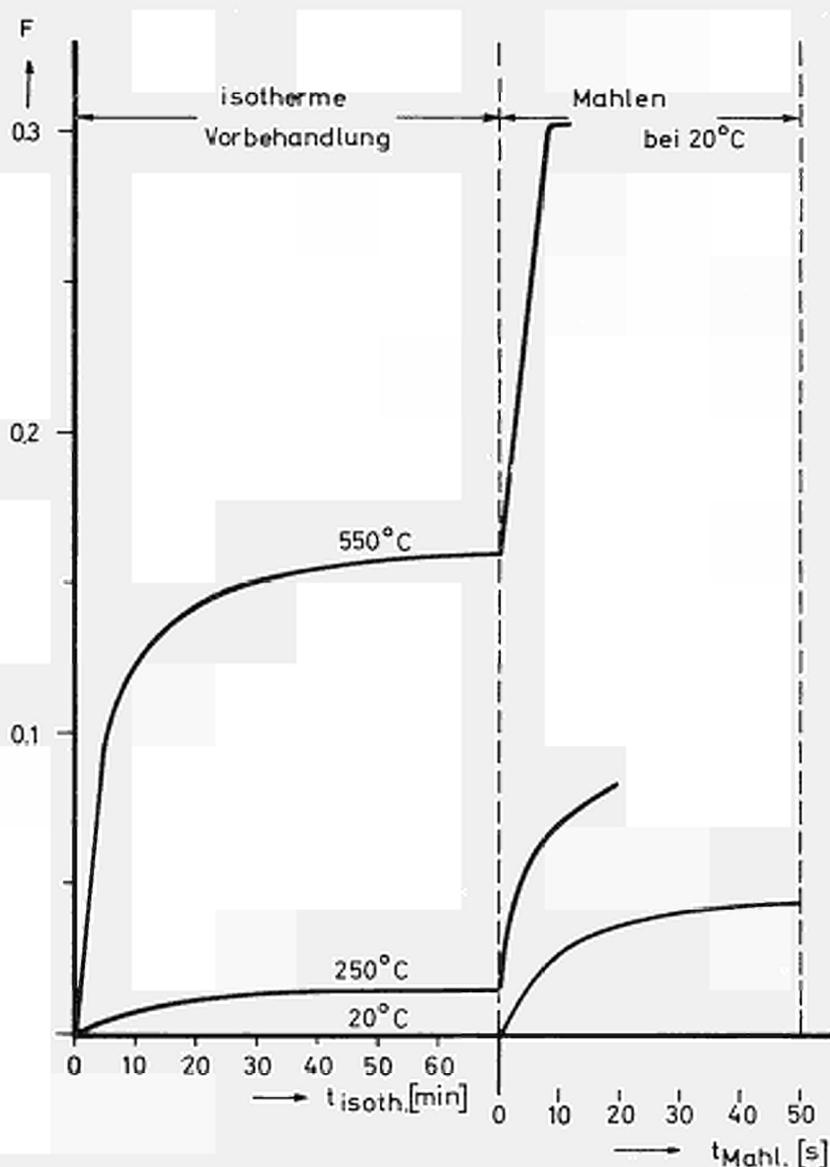


Fig.13 — Edelgasabgabe aus KCl-Tabletten durch isotherme Vorbehandlung und Mahlen

freigesetzt wird. Die Ergebnisse an vorbehandelten und einer unbehandelten Tablette sind in Fig. 13 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß durch Vorerhitzen ein mit steigender Temperatur wachsender Anteil des Argons in die geschlossenen Poren gewandert ist.

## 5 — PAD-VERSUCHE AN METALLEN

H. MIGGE

### 5.1 — Ag-Li/Helium

In Fortführung der Versuche zur He-Diffusion aus einer Silberlegierung mit 10 At.-% Li wurde im Berichtszeitraum eine neue Apparatur aufgebaut, weil die Messungen mit einem Helium-Lecksuchgerät keine quantitativen Aussagen ermöglichten. Als Indikator für die aus der Probe kommenden Gase dient jetzt eine Omegatron-Röhre (Firma Leybold). Sie ist direkt mit dem Ausheizraum der Probe und dem Vakuumsystem verbunden, so daß unmittelbar die Gasrate der Probe gemessen werden kann. Die Gasmolekeln werden durch Elektronenstoß ionisiert und die Ionen unter dem gleichzeitigen Einwirken eines konstanten Magnetfeldes und eines dazu senkrechten Hochfrequenzfeldes auf Spiralbahnen beschleunigt. Je nach der eingestellten Frequenz gelangen nur Ionen mit einem bestimmten Verhältnis von Masse zu Ladung in Resonanz und damit bis zum Auffänger. Der verstärkte Ionenstrom ist dem Partialdruck der betreffenden Gasart streng proportional, sofern das System einen bestimmten Gesamtdruck nicht übersteigt. Er liegt für die Anlage bei ca.  $10^{-6}$  Torr. Bei PAD-Messungen ist die Gasabgabe von ca. 400°C ab meßbar. Sie verhält sich nicht ideal. Bei ca. 500°C wird ein Abgabestoß beobachtet. Es wurde außerdem festgestellt, daß das bei der Bestrahlung zusammen mit dem Helium entstehende Tritium vorwiegend als HT bei der Masse 4 in Erscheinung tritt. Vorläufig war es aber nicht möglich, HT von He quantitativ zu trennen, weil das Auflösungsvermögen des Omegatrons bei den vorliegenden Betriebsbedingungen nicht ausreichte. Man kann abschätzen, daß weniger als 1% des Heliums aus der festen Probe herauskommt. Der überwiegende Teil des Gases wird erst beim Schmelzen der Legierung frei.

### ANERKENNUNGEN

Im Berichtszeitraum wurden der Arbeitsgruppe freundlicherweise Einkristalle aus  $UO_2$  und UC von folgenden Herstellern zur Verfügung gestellt :

Atomics International, A Division of North American Aviation, Canoga Park, Calif. (USA).

Hanford Laboratories der General Electric Comp., Hanford, Wash. (USA) durch die Vermittlung von EURATOM.

Studiecentrum voor Kernenergie, Mol (Belgien).

Für die Durchführung von metallographischen, chemischen und physikalischen Untersuchungen danken die Autoren

Herrn Dr. W. Dienst und Herrn Krautwedel, Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe (Deutschland).

Herrn Dr. H. Laurent, EURATOM, C. C. R. Ispra (Italien).

Besonderer Dank für die Durchführung der Experimente gebührt den technischen Mitarbeitern des Hahn-Meitner-Instituts für Kernforschung Berlin, Sektor Kernchemie :

Fräulein H. Hager,

Herrn H. Müller-Kauter,

Herrn K. Ruhloff,

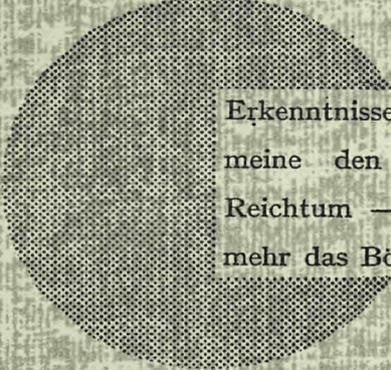
Fräulein H. Seelig,

Herrn H.D. Volkmann.

## LITERATURVERZEICHNIS

1. FELIX, F., SCHMELING, P. und ZIMEN, K. E. : *Diffusion von Edelgasen in Festkörpern*, EUR 259.d, 1963.
2. LAGERWALL, T. und ZIMEN, K. E. : *The kinetics of rare-gas diffusion in solids*. Tables and graphs for the evaluation of post-activation diffusion experiments (Rare gas diffusion in solids 10), EUR 1372.e, 1964.
3. LAGERWALL, T. und SCHMELING, P. : *Interpretation and evaluation of non ideal gas release in post-activation measurements* (Rare gas diffusion in solids 11), EUR 595. e, 1964
4. VAN LIERDE, W. : Persönl. Mitteilung (1963).
5. BARNES, R. H., KANGILASKI, M., MELEHAN, J. B. und ROUGH, F. A. : *Xenon diffusion in single-crystal and sintered UO<sub>2</sub>*, BMI-1533, Aug. 1961.
6. BERRY, J. L., DARRAS, R. und CHEVILLIARD, H. : Contribution à l'étude de l'échappement des gas de fission hors de l'oxyde d'uranium fritté irradié, *J. Nucl. Materials*, **8**, (1963), 102-115.
7. SCHMELING, P. : *Release of xenon from polycrystalline uranium monocarbide*, (Rare gas diffusion in solids 17) EUR 1752.e, 1964.
8. SCHMELING, P. : *Release of xenon from graphite-matrix uranium carbide* (Rare gas diffusion in solids 13), EUR 1454.e, 1964.
9. WEAVER, C. F., STURM, B. J. und THOMA, R. E. : *Growth of refractory compounds from solutions*, ORNL-3262, 1962, p. 190.
10. MATZKE, H. und LINDNER, R. : Diffusion von Xe-133, Rn-222 und I-131 in ThO<sub>2</sub>, *Z. Naturforschg.*, **15a** (1960), 64.
11. MATZKE, H. : Diffusion von Kr-85 in ThO<sub>2</sub>, *Z. Naturforschg.*, **16a** (1961), 1255.
12. LAGERWALL, T. : Diffusion of argon-41 in calcium fluoride (Rare gas diffusion in solids 9), *Nukleonik*. **4** (1962), 158-161.
13. LAGERWALL, T. : Argon diffusion in calcium fluoride as a model process for fission gas transport in uranium dioxide (Rare gas diffusion in solids 15) *Nukleonik*, **6** (1964) 179-83.
14. LEWIS, W. B. : *Behaviour of fission gases in UO<sub>2</sub> fuel*, AECL-1402 (DL-45), 1961, 36 p.





Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

CDNA01729DEC

EURATOM — C.I.D.  
51 - 53, RUE BELLIARD  
BRUXELLES (BELGIQUE)