

EUR 2265 . d

REPRINT

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT — EURATOM

DIFFUSION VON Ca-45 in CaF₂

von

Hj. MATZKE (T.H. Braunschweig)

und

R. LINDNER (Euratom)

1965



Gemeinsame Kernforschungsstelle
Forschungsanstalt Ispra — Italien
Abteilung Chemie

Sonderdruck aus
ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG

Band 19a, Heft 10, 1964

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft (EURATOM) ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Euratomkommission, ihre Vertragspartner und alle in deren Namen handelnden Personen :

- 1° — keine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind, oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;
- 2° — keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

This reprint is intended for restricted distribution only. It reproduces, by kind permission of the publisher, an article from "ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG" - Band 19a, Heft 10, 1964 - S. 1178-1180. For further copies please apply to Zeitschrift für Naturforschung - Schriftleitung - 7082 Oberkochen/Württ., Lenzhalde 21, (Deutschland).

Dieser Sonderdruck ist für eine beschränkte Verteilung bestimmt. Die Wiedergabe des vorliegenden in „ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG“ - Band 19a, Heft 10, 1964 - S. 1178-1180 erschienenen Aufsatzes erfolgt mit freundlicher Genehmigung des Herausgebers. Bestellungen weiterer Exemplare sind an Zeitschrift für Naturforschung - Schriftleitung - 7082 Oberkochen/Württ., Lenzhalde 21, (Deutschland) zu richten.

Ce tiré-à-part est exclusivement destiné à une diffusion restreinte. Il reprend, avec l'aimable autorisation de l'éditeur, un article publié dans « ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG » - Band 19a, Heft 10, 1964 - S. 1178-1180. Tout autre exemplaire de cet article doit être demandé à Zeitschrift für Naturforschung - Schriftleitung - 7082 Oberkochen/Württ., Lenzhalde 21, (Deutschland).

Questo estratto è destinato esclusivamente ad una diffusione limitata. Esso è stato riprodotto, per gentile concessione dell'Editore, da « ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG » - Band 19a, Heft 10, 1964 - S. 1178-1180. Ulteriori copie dell'articolo debbono essere richieste a Zeitschrift für Naturforschung - Schriftleitung - 7082 Oberkochen/Württ., Lenzhalde 21, (Deutschland).

Deze overdruk is slechts voor beperkte verspreiding bestemd. Het artikel is met welwillende toestemming van de uitgever overgenomen uit „ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG“ - Band 19a, Heft 10, 1964 - S. 1178-1180. Meer exemplaren kunnen besteld worden bij Zeitschrift für Naturforschung - Schriftleitung - 7082 Oberkochen/Württ., Lenzhalde 21, (Deutschland).

EUR 2265 . d

REPRINT

DIFFUSION VON Ca-45 in CaF₂ von Hj. MATZKE (T.H. Braunschweig) und R. LINDNER (Euratom)

Europäische Atomgemeinschaft - EURATOM

Gemeinsame Kernforschungsstelle

Forschungsanstalt Ispra - Italien

Abteilung Chemie

Sonderdruck aus „Zeitschrift für Naturforschung“

Band 19a, Heft 10, 1964, S. 1178-1180.

Die Diffusion von Ca-45 in CaF₂-Einkristallen wird im Temperaturbereich von 800—1250 °C nach drei Methoden gemessen. Es ergibt sich: $D = 130 \exp(-86500/RT)$ cm² sec⁻¹. Es werden Vergleiche angestellt zwischen Diffusionsvorgängen in den „Modellsubstanzen“ CaF₂, KCl u. a. und denen in den keramischen Kernbrennstoffen UO₂ und UC.

EUR 2265 . d

REPRINT

DIFFUSION OF Ca-45 in CaF₂ by Hj. MATZKE (T.H. Braunschweig) and R. LINDNER (Euratom)

European Atomic Energy Community - EURATOM

Joint Nuclear Research Center

Ispra Establishment - Italy

Chemistry Department

Reprinted from „Zeitschrift für Naturforschung“

Band 19a, Heft 10, 1964, pp. 1178-1180.

The diffusion of Ca-45 in CaF₂ monocrystals has been measured in the temperature range 800 to 1200 °C with three different methods. It results: $D = 130 \exp(86500/RT)$ cm² sec⁻¹. Diffusion processes in “model substances” CaF₂, KCl and in the ceramic nuclear fuels UO₂ and UC are being compared.

EUR 2265 . d

REPRINT

DIFFUSION OF Ca-45 in CaF₂ by Hj. MATZKE (T.H. Braunschweig) and R. LINDNER (Euratom)

European Atomic Energy Community - EURATOM

Joint Nuclear Research Center

Ispra Establishment - Italy

Chemistry Department

Reprinted from „Zeitschrift für Naturforschung“

Band 19a, Heft 10, 1964, pp. 1178-1180.

The diffusion of Ca-45 in CaF₂ monocrystals has been measured in the temperature range 800 to 1200 °C with three different methods. It results: $D = 130 \exp(86500/RT)$ cm² sec⁻¹. Diffusion processes in “model substances” CaF₂, KCl and in the ceramic nuclear fuels UO₂ and UC are being compared.

EUR 2265 . d

REPRINT

DIFFUSION OF Ca-45 in CaF₂ by Hj. MATZKE (T.H. Braunschweig) and R. LINDNER (Euratom)

European Atomic Energy Community - EURATOM

Joint Nuclear Research Center

Ispra Establishment - Italy

Chemistry Department

Reprinted from „Zeitschrift für Naturforschung“

Band 19a, Heft 10, 1964, pp. 1178-1180.

The diffusion of Ca-45 in CaF₂ monocrystals has been measured in the temperature range 800 to 1200 °C with three different methods. It results: $D = 130 \exp(86500/RT)$ cm² sec⁻¹. Diffusion processes in “model substances” CaF₂, KCl and in the ceramic nuclear fuels UO₂ and UC are being compared.

Diffusion von Ca-45 in CaF₂

Von HJ. MATZKE und R. LINDNER

Diffusion von Ca-45 in CaF₂

Von HJ. MATZKE und R. LINDNER

Department of Chemistry, CCR EURATOM, Ispra (Italien)

(Z. Naturforschg. 19 a, 1178—1180 [1964]; eingegangen am 21. Mai 1964)

Die Diffusion von Ca-45 in CaF₂-Einkristallen wird im Temperaturbereich von 800–1250 °C nach drei Methoden gemessen. Es ergibt sich: $D=130 \exp(-86500/RT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Es werden Vergleiche angestellt zwischen Diffusionsvorgängen in den „Modellsubstanzen“ CaF₂, KCl u. a. und denen in den keramischen Kernbrennstoffen UO₂ und UC.

Es existieren zahlreiche Arbeiten¹ über die kern-technisch und wissenschaftlich interessanten Fragen der Spaltgasdiffusion in den keramischen Kernbrennstoffen UO₂ und UC. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind zum Teil widerspruchsvoll, was u. a. auf der Schwierigkeit beruhen dürfte, UO₂ und UC in gleicher und reproduzierbarer chemischer Zusammensetzung und physikalischer Form herzustellen. Ferner ist der Einfluß von Strahlenschäden des Kristallgitters auf die Diffusionsvorgänge noch nicht völlig geklärt. Aus diesem Grunde ist man dazu übergegangen, zunächst die nicht durch die Einwirkung der Spalttrümmer gestörten Verhältnisse in Modellsubstanzen zu untersuchen, bei denen ein radioaktives Edelgas durch Bestrahlung mit Neutronen erzeugt wird. Zu den in Frage kommenden Verbindungen gehört CaF₂, das in Struktur und Gitterparametern UO₂ entspricht (während für UC z. B. CaO oder KCl als Modellsubstanzen in Frage kommen).

Für CaF₂ liegen übereinstimmende Werte der Diffusion von Argon^{2,3} vor. Die Beweglichkeit der Anionen ist bekannt, da CaF₂ ein praktisch reiner Anionenleiter ist⁴. Dagegen ist der geringe Anteil an der gesamten Ionenbeweglichkeit, der durch Calcium getragen wird, bisher nur einmal gemessen worden⁴ und Gegenstand vorliegender Mitteilung.

Als Untersuchungsmaterial wurden optisch reine CaF₂-Kristallscheiben (Fa. H a r s h a w ; L e i t z) von 10 mm Durchmesser und 3 mm Dicke verwendet. Eine emissionspektrographische halbquantitative Analyse der Verunreinigung ergab Spuren von Al, Mg, Fe, Si, Cu und Cr im Bereich von 10 bis 1 ppm in obiger Reihenfolge abnehmend. Die Gitterkonstante wurde durch RÖNTGEN-Beugung zu 5,4508 Å bestimmt.

Als radioaktives Leitisotop für die Diffusionsmessung wurde Ca-45 (R a d i o c h e m i c a l C e n t r e, Amer-

sham) benutzt, das durch Aufdampfen oder Eintrocknen der praktisch trägerfreien Lösung auf die Stirnfläche der Kristalle in dünner Schicht aufgebracht wurde.

Als Meßmethoden dienten folgende drei Verfahren: 1. Die verhältnismäßig weiche β -Strahlung ($E_{\text{max}}=250 \text{ keV}$) ermöglicht die Verwendung der *Absorptionsmethode*, bei der die Diffusion auf Grund der stetigen Verringerung der an der Oberfläche gemessenen radioaktiven β -Strahlung bestimmt wird.

2. Ähnlich ist die Messung der nach fraktionierter Abschleifung an der Oberfläche jeweils vorhandenen Restaktivität, wobei folgender Ausdruck gilt:

$$C/C_0 = \exp(\mu x + \mu^2 D t) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{2Dt}} + \mu \sqrt{Dt}\right), \quad (1)$$

wobei μ der Absorptionskoeffizient in cm^{-1} , D der Diffusionskoeffizient in $\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, t die Zeit in sec und C/C_0 die relative gemessene Aktivität, bezogen auf die Anfangsaktivität, sind.

Im Falle der Methode 1. fallen die Glieder fort, die x enthalten (Messung an der Oberfläche $x=0$).

3. Darüber hinaus wurde die nach der Diffusion eingetretene Konzentrationsverteilung des Radioisotopes mittels fraktionierter Abschleifung und Messung der spezifischen Aktivität der Fraktionen direkt bestimmt.

Die Diffusionsversuche im Temperaturbereich von 800 bis 1250 °C wurden in Hochvakuum oder gereinigtem Argon durchgeführt, wobei die Proben in Quarzrohren erhitzt wurden. Um Verdampfungsverluste und Reaktion mit dem Quarzrohr zu vermeiden, wurden jeweils zwei Kristallscheiben mit den aktiven Schichten aufeinander gelegt und in Platintiegeln in ihrer Lage fixiert.

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 und 2 sind einige Versuchsergebnisse nach den oben erwähnten Methoden 1. und 2. dargestellt. Aus Abb. 2 erkennt man die annähernde Übereinstimmung der an den zwei aufeinander liegenden Tabletten (Kreise und Kreuze) erhaltenen

¹ Vgl. z. B. HJ. MATZKE u. R. LINDNER, Atomkernenergie 9, 2 [1964].

² T. LAGERWALL, Nukleonik 4, 158 [1962].

³ HJ. MATZKE, J. Nucl. Mat. 11, 344 [1964].

⁴ Vgl. z. B. R. W. URE JR., J. Chem. Phys. 26, 1963 [1957].

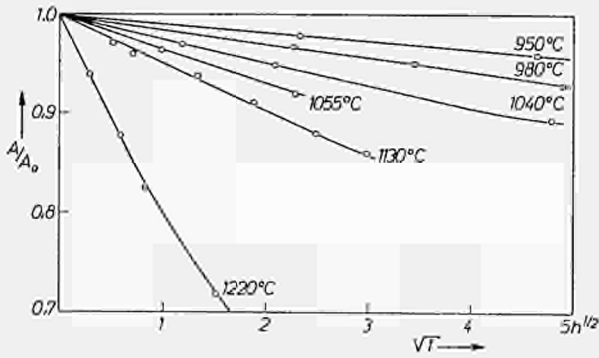


Abb. 1. Einige Ergebnisse über die Absorption der β -Strahlung von Ca-45 in CaF₂-Kristallen bei fortschreitender Diffusion und verschiedenen Temperaturen.

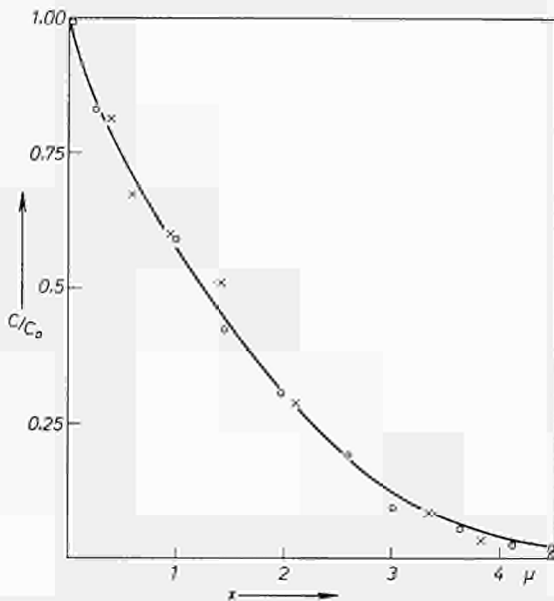


Abb. 2. Nach Abschleifung von dünnen Schichten jeweils an der Oberfläche gemessene β -Aktivität als Funktion der abgetragenen Schichtdicke (vgl. Text).

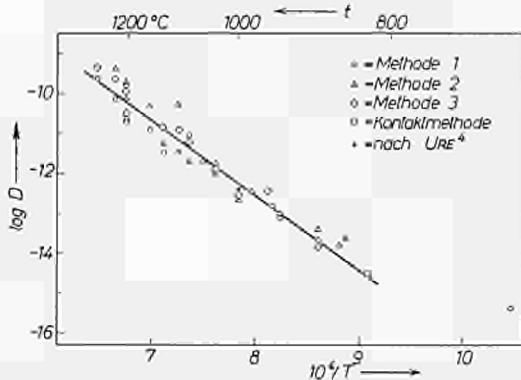


Abb. 3. Temperaturfunktion der Diffusion von Ca-45 in CaF₂-Einkristallen.

Ergebnisse mit dem theoretischen Verlauf gemäß Gl. (1). Der Absorptionskoeffizient μ wurde für die verwendete Meßanordnung zu 396 cm^{-1} gemessen. Die Gesamtheit der Versuchsergebnisse ist in Form der üblichen ARRHENIUS-Darstellung in Abb. 3 enthalten. Dieser Darstellung entspricht folgende Temperaturfunktion des Diffusionskoeffizienten: $D = 1,3 \cdot 10^2 \exp(-86\,500/RT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, wobei der wahrscheinliche Fehler der Aktivierungsenergie $\pm 4,5 \text{ kcal Mol}^{-1}$ beträgt. Es erscheint uns wahrscheinlich, daß die Streuung der Ergebnisse Folge der im untersuchten Temperaturbereich erheblichen Verdampfung des Calciumfluorids ist. Obwohl keine nachweisbaren Verdampfungsverluste der Aktivität auftraten, zeigten sowohl die Abschleif- als auch die Absorptionskurven bei den höchsten untersuchten Temperaturen eine vom theoretisch geforderten Verlauf abweichende Form (konstante Konzentration in den ersten Schichten bzw. lineare Aktivitätsabnahme bis zu kleinen Werten von C/C_0). Das könnte zu hohen Diffusionskoeffizienten ergeben, was zu einem hohen Wert für Q führt.

Aus Selbstdiffusionskoeffizienten läßt sich bei Kenntnis der Totleitfähigkeit σ gemäß der NERNST-EINSTEINschen Beziehung

$$n \sigma / D = N e^2 / k T$$

die Überföhrungszahl n des Calciums als Funktion der Temperatur ermitteln (vgl. Abb. 4), (N = Zahl der Ionen/cm³, e = Elementarladung, k = BOLTZMANN-Konstante).

Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung kann verwendet werden im Rahmen folgenden Planes:

Bei einem Vergleich der Aktivierungsenergien für Selbstdiffusion und Gasdiffusion in UO₂ war seinerzeit zunächst eine annähernde Übereinstimmung der Werte angegeben worden (BELLE²³), wobei allerdings die in unserem Laboratorium ausgeführten

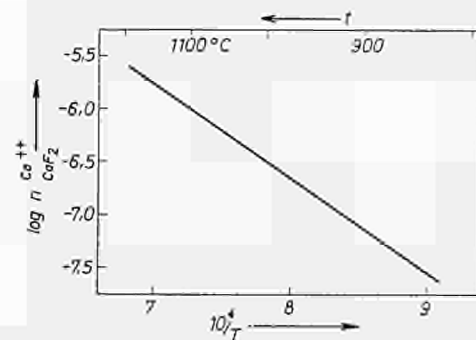


Abb. 4. Logarithmische Darstellung der Überföhrungszahl von CaF₂ als Funktion der Temperatur.

Messungen diesem Befund nicht entsprachen. Wir hielten es daher für wünschenswert, die analogen Messungen am CaF₂ durchzuführen, bei dem damals nur die Beweglichkeit von Fluor, aus der elektrischen Leitfähigkeit leicht zu berechnen, bekannt war. Die Messung der Diffusion von Argon ist von uns in einer früheren Mitteilung³ und davon unabhängig von LAGERWALL² angegeben worden. (Zur Diffusion von Ar in CaF₂ lagen schon ältere Messungen von GENTNER²⁴ und Mitarbeitern vor.) Die vorliegende Messung der Selbstdiffusion von Calcium stellt das noch fehlende Glied der Betrachtung dar.

1. Zum geeigneten Vergleich sind die genannten Werte in Tab. 1 aufgenommen. Es zeigt sich, daß die Werte der Aktivierungsenergien in CaF₂, an dem die Messung ziemlich einfach und zuverlässig ist, nicht miteinander übereinstimmen, und daß eine Übereinstimmung bei einer kritischen Sichtung der Werte am UO₂ ebenfalls nicht mehr vorzuliegen scheint.

2. In der Tabelle ist bei der Angabe der Aktivierungsenergie der Edelgasdiffusion (Q_0) kein Unterschied gemacht worden zwischen Ar, Kr, Xe und Rn, da es sich ergeben hat, daß die Aktivierungsenergien vom Radius des Edelgases weitgehend unabhängig sind²⁵.

3. Aus der Tabelle läßt sich errechnen, daß in den beiden untersuchten Substanzen mit Fluoritstruktur (mit etwaiger Ausnahme allerhöchster Temperaturen) die Diffusionskoeffizienten der Edelgase zwischen denen der Kationen und Anionen liegen.

4. Derartige einfache Regeln gelten nicht für die Verbindungen mit Kochsalzstruktur: Im KCl liegt der Diffusionskoeffizient von Argon im ganzen Temperaturbereich am höchsten, während im Urancarbid der Diffusionskoeffizient von Xenon im untersuchten Temperaturbereich am tiefsten zu liegen scheint.

Bei dieser Gelegenheit noch einige allgemeine Betrachtungen, die sich an Hand der Tabelle anstellen lassen:

5. Während in den Fluoritstrukturen des CaF₂ und UO₂ die Aktivierungsenergien der Kationenselbstdiffusion erheblich größer sind als die der Anionenselbstdiffusion, sind in den Verbindungen mit NaCl-Struktur die ersteren Werte in keinem Fall klar größer als die letzteren. Hier ist auch das Ladungsverhältnis Kation : Anion verschieden.

6. Schließlich ergibt sich, daß am Schmelzpunkt die Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen in beiden betrachteten Strukturen vergleichbare Werte haben, während dieses für die Anionen und die Gase nicht zutrifft.

Struktur	Verbindung	a (Å)	r_+ (Å)	r_- (Å)	Q_+	Q_-	Q_0	$\log D_s$		
								+	-	0
Fluorit	CaF ₂	5,45	0,99	1,33	86	46 ^{3,4}	67 ² , 65 ³	-9	-4,6	-4,5
	UO ₂	5,47	0,97	1,32	105 ⁶	65 ⁷	50...90 ¹	-7,6	-1,5	-8... -11
Kochsalz	KCl	6,28	1,33	1,81	~ 37 ⁸⁻¹⁰	46 ¹¹	26 ³ , 41 ¹⁵	-9,2	-8,5	-3,9
	CaO	4,80	0,99	1,32	81 ¹²	-	-	-6,6	-	-
	UC	4,96	0,97	2,60	53 ¹³ , 64 ¹⁴	50 ¹⁴	40...80 ¹	-8,5	-5,5	-10... -11
	NiO	4,17	0,69	1,32	56 ¹⁶ , 46 ¹⁷	54 ¹⁸	-	-7	-10	-
	MgO	4,20	0,65	1,32	79 ¹⁹	62 ²⁰	~ 64 ²¹	-6,5	-10	-
	NaCl	5,63	0,95	1,81	41 ²²	52 ²¹	-	-8	-8,7	-

Tab. 1. Zusammenfassung von Aktivierungsenergien der Kationendiffusion Q_+ , Anionendiffusion Q_- und Edelgasdiffusion Q_0 , der Kantenlänge a der Elementarzellen, der Ionenradien der Kationen r_+ und der Anionen r_- sowie der Diffusionskoeffizienten am Schmelzpunkt.

⁵ HJ. MATZKE, unveröffentlichte Ergebnisse 1963.

⁶ F. SCHMITZ u. R. LINDNER, Z. Naturforsch. **16 a**, 1373 [1961].

⁷ A. B. AUSKERN u. J. BELLE, J. Nucl. Mat. **3**, 267 [1961].

⁸ M. J. ARNIKAR u. M. CHEMLA, C. R. Acad. Sci., Paris **252**, 2132 [1961].

⁹ H. WITT, Z. Phys. **126**, 697 [1949].

¹⁰ F. J. ASCHNER, Thesis Univ. Illinois, Urbana 1954.

¹¹ J. C. BEAUMONT u. J. CABANÉ, C. R. Acad. Sci., Paris **252**, 113 [1961].

¹² R. LINDNER, Acta Chem. Scand. **6**, 468 [1952].

¹³ D. REIMANN u. R. LINDNER, unveröffentl. Ergebnisse 1963.

¹⁴ W. CHUBB, C. W. TOWNLEY u. R. W. GETZ, BMI-1551 [1961].

¹⁵ S. KALBITZER, Z. Naturforsch. **17 a**, 1071 [1962].

¹⁶ R. LINDNER u. Å. ÅKERSTRÖM, Disc. Faraday Soc. **23**, 133 [1957].

¹⁷ J. S. CHOI u. W. J. MOORE, J. Phys. Chem. **66**, 1308 [1962].

¹⁸ M. O. KEEFFE u. W. J. MOORE, J. Phys. Chem. **65**, 1438 [1961].

¹⁹ R. LINDNER u. G. D. PARFITT, J. Chem. Phys. **26**, 182 [1957].

²⁰ Y. OISHI u. W. D. KINGERY, J. Chem. Phys. **33**, 905 [1960].

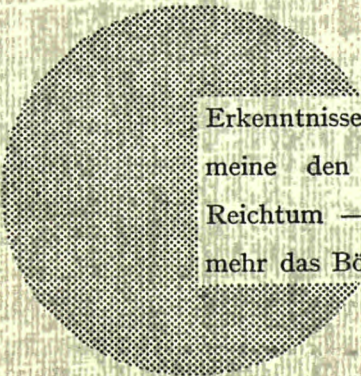
²¹ D. L. MORRISON, T. S. ELLEMAN u. D. N. SUNDERMAN, BMI-1651 [1963].

²² D. MAPOTHER, H. N. CROOKS u. R. MAURER, J. Chem. Phys. **18**, 1231 [1950].

²³ J. BELLE, Int. Symp. Reactivity of Solids, Amsterdam 1960.

²⁴ H. FECHTIG, W. GENTNER u. J. ZÄHRINGER, Geochim. Cosmochim. Acta **19**, 70 [1960].

²⁵ HJ. MATZKE u. R. KELLY, unveröffentlichte Ergebnisse 1963.



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

CDNA02265DEC

EURATOM — C.I.D.
51-53, rue Belliard
Bruxelles (Belgique)