

# Diffusion von Uran-233 in Urandioxyd

Von ROLAND LINDNER und FRANZ SCHMITZ

Aus dem Kernchemischen Institut der Technischen Hochschule Göteborg

(Z. Naturforsch. 16 a, 1373—1378 [1961]; eingegangen am 7. Dezember 1961)

Die Selbstdiffusion von Uran in  $\text{UO}_2$ -Sinterkörpern wurde mit Hilfe der  $\alpha$ -Strahlungsabsorption sowie durch direkte Messung der (durch Diffusion sich einstellenden) Konzentrationsverteilung von U-233 bestimmt. Für Wasserstoffatmosphäre und im Temperaturbereich 1300–1600 °C gilt:  $D = 0,23 \exp(-104,6 \text{ kcal/R } T) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ . Orientierende Versuche in Argonatmosphäre zwischen 900 und 1200 °C ergaben eine Aktivierungsenergie von nur 52 kcal/Mol.

Wegen der zunehmenden Verwendung von  $\text{UO}_2$  als Kernbrennstoff ist in neuerer Zeit die atomare Beweglichkeit in und auf dem Kristallgitter dieses Oxydes eingehend untersucht worden. Während die Selbstdiffusion von Sauerstoff<sup>1</sup> und die Diffusion einiger Spaltprodukte<sup>2</sup> gut bekannt sind, erschien es wünschenswert, vorläufige Werte<sup>3</sup> für die Selbstdiffusion von Uran einer Überprüfung zu unterziehen, besonders im Hinblick auf den etwaigen Zusammenhang mit mechanischen Eigenschaften (Sinterung, plastische Deformation) von Uranoxyd bei höheren Temperaturen<sup>4</sup> sowie dem Oxydationsverhalten von Uranmetall und tieferen Uranoxyden.

## Methoden

Bei der Wahl des Leitisotopes eröffnen sich verschiedene Möglichkeiten:

Das Isotop U-235 (Halbwertszeit:  $7,1 \cdot 10^8$  a) unterscheidet sich in der spezifischen Aktivität vom Hauptisotop U-238 (HWZ:  $4,5 \cdot 10^9$  a) nur wenig und ist deshalb als radioaktives Leitisotop ungeeignet. Seine Konzentrationsverteilung nach erfolgter Diffusion (s. u.) muß entweder massenspektrometrisch oder durch Messung der — nach Neutronenbestrahlung durch Spaltung entstehenden — summarischen Aktivität bestimmt werden (evtl. durch Autoradiographie entsprechender Fraktionen während oder nach der Bestrahlung).

Eine Lokalisierung von durch Diffusion geringfügig verschobenen U-235-Atomen durch Messung der veränderten Spaltrückstoßausbeute wäre denkbar, ist aber noch nicht versucht worden.

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von U-233 (HWZ:  $1,6 \cdot 10^5$  a) und U-234 (HWZ:  $2,5 \cdot 10^5$  a), die eine um mehr als den Faktor  $10^4$  höhere spezifische Radioaktivität als U-238 aufweisen. U-234 wird durch Isotopentrennprozesse zusammen mit U-235 angereichert; U-233, durch Kernprozesse aus Th-232 entstehend, ist käuflich zu erhalten.

Als *Diffusionsrand- und Anfangsbedingung* wird die auf einer Fläche des Probekörpers aufgebraute sehr dünne radioaktive Schicht gewählt. Der Diffusionskoeffizient wird mittels Messung der durch Diffusion eingetretenen Konzentrationsverteilung bestimmt. Bei großen Diffusionskoeffizienten ( $10^{-9}$  bis  $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ ) kann die Verteilung durch direkte Autoradiographie eines Schnittes in der Diffusionsrichtung ermittelt werden<sup>5</sup>. Durch Schnitte normal zur Ausbreitungsrichtung werden i. allg. noch Diffusionskoeffizienten der Größenordnung  $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  erfaßt.

Bei  $\text{UO}_2$  wurden jedoch bis hinauf zu 1600 °C sehr kleine Diffusionskonstanten erwartet. Daher erschien uns die sehr empfindliche, seinerzeit von HEVESY und SEITH<sup>6</sup> eingeführte Bestimmung mittels der im Laufe der Diffusion im festen Körper eintretenden Absorption der vom Leitisotop ausgesandten  $\alpha$ -Strahlung geeignet.

Zur Messung der  $\alpha$ -Radioaktivität diente in einigen orientierenden Versuchen ein Goldblattelektroskop; überwiegend benutzt wurde jedoch die  $\alpha$ -Szintillationsmessung mit einer 0,1 mm starken CsJ (Tl-aktiviert)-Platte und Dumont 6292 Photovervielfacher mit handelsüblichem Szintillationszähler.

Alle Radioaktivitätsmessungen wurden unter Kontrolle des Wirkungsgrades der Meßanordnung

<sup>1</sup> S. ARONSON u. J. BELLE, J. Chem. Phys. 29, 151 [1958].

<sup>2</sup> R. LINDNER u. HJ. MATZKE, Z. Naturforsch. 14 a, 1074 [1959].

<sup>3</sup> J. BELLE u. B. LUSTMAN, WAPD-184 [1957].

<sup>4</sup> R. SCOTT, A. R. HALL u. J. WILLIAMS, J. Nucl. Mat. 1, 39 [1959].

<sup>5</sup> A. A. BOCHVAR, V. S. KUZNETSOVA u. V. S. SERGEEV, 2. UN-Conf., Geneva 1958, paper 631.

<sup>6</sup> G. DE HEVESY u. W. SEITH, Z. Phys. 56, 790 [1929].



(durch laufende Messung eines Standardpräparates) durchgeführt. Der Strahlungsuntergrund einer Uranoxydtablette von 10 mm Durchmesser und 2 mm Dicke betrug etwa 350 ipm. Der „Null-Effekt“ des Detektors lag bei 2–3 ipm. Bei jeder Messung wurden mindestens  $2 \cdot 10^4$  Impulse gezählt.

#### Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus Messungen mittels der $\alpha$ -Absorptionsmethode

Hierzu muß die Absorption der  $\alpha$ -Strahlung von U-233 (in  $\text{UO}_2$ ) genau bekannt sein. Wegen ihrer geringen Reichweite konnte keine Absorptionskurve durch Auflegen von Folien (zu erwägen wäre das wiederholte Aufdampfen von  $\text{UO}_2$ -Schichten) gemessen werden, sondern die Lage einer mit U-233 bedampften  $\text{UO}_2$ -Sintertablette wurde durch Unterlegen von Metallscheiben bekannter Dicke gegen den Strahlungsdetektor stufenweise verschoben, dadurch die Dicke der absorbierenden Luftschicht sukzessiv verringert (Abb. 1 a) und die Meßwerte als Funktion des Abstandes aufgetragen (Abb. 1 b).

Analog dem Vorgang bei HEVESY und SEITH<sup>6</sup> (Berechnung von FÜRTH<sup>7</sup>) ist die Verminderung der gemessenen Radioaktivität, gültig für die jeweilige Meßanordnung, in die Diffusionsgleichung einzuführen. Dies kann bei Elektroskopmessungen geschehen durch Berücksichtigung der BRAGGSchen Integral-Ionisationskurve (am einfachsten nach graphischer Integration); bei annähernd linearen „Absorptionskurven“ kann ein einfacher Ausdruck die graphische Integration ersetzen<sup>8</sup>.

In der vorliegenden Arbeit (Szintillationszählung) wurde die Absorptionskurve  $\varphi(x)$  (Abb. 1 b) durch Geradenstücke approximiert gemäß

$$\varphi(x) = \varphi_1(x) + \varphi_2(x),$$

wobei, wie aus der Absorptionskurve ersichtlich,  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  Null sind mit Ausnahme:

$$\varphi_1(x) = -\frac{x}{R_1} + 1 \quad \text{für} \quad 0 \leq x \leq R_0,$$

$$\varphi_2(x) = -\frac{\alpha}{R_2} x + \alpha \quad \text{für} \quad R_0 < x \leq R_2.$$

Für die relative Konzentration  $C/C_0$  gilt unter den erwähnten Bedingungen

$$C/C_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right).$$

Bei der Messung der austretenden Strahlung muß  $\varphi(x)$  berücksichtigt und über den Diffusionsraum integriert werden; damit ergibt sich für die an der Oberfläche gemessene Radioaktivität als Bruchteil der Ausgangsaktivität:

$$A/A_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) \varphi(x) dx.$$

Hierbei setzen wir die oben beschriebene approximierten Absorptionsfunktion ein:

$$A/A_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \left\{ \int_0^{R_0} \left(1 - \frac{x}{R_1}\right) \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) dx + \alpha \int_{R_0}^{R_2} \left(1 - \frac{x}{R_2}\right) \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) dx \right\}.$$

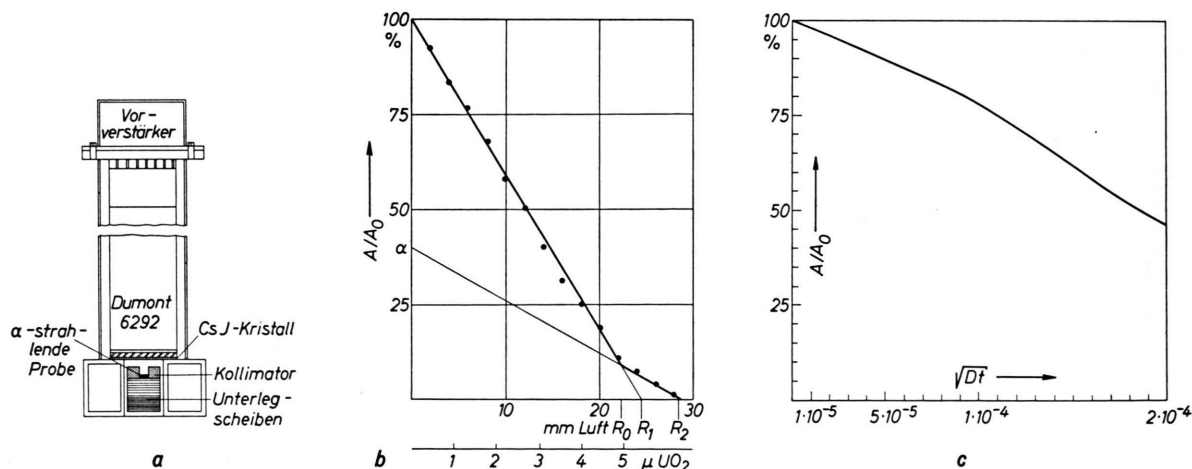


Abb. 1. a) Messung der  $\alpha$ -Strahlung von U-233-Schichten mittels Szintillationszähler. b) Gemessene Aktivität als Funktion des Abstandes (in Luft und  $\text{UO}_2$ ). c) Zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten  $D$  bei bekannter Diffusionszeit  $t$  aus Messung von Radioaktivitätsänderungen ( $A/A_0$ ) in vorliegender Meßanordnung.

<sup>7</sup> R. FÜRTH, Handb. d. Physikal. u. Techn. Mechanik, Bd. 7, 635 ff. [1928].

<sup>8</sup> R. LINDNER, Acta Chem. Scand. 5, 735 [1950].

Die Auflösung der Integrale ergibt:

$$\begin{aligned} A/A_0 = & (1-\alpha) \operatorname{erf} \frac{R_0}{2\sqrt{Dt}} + \alpha \cdot \operatorname{erf} \frac{R_2}{2\sqrt{Dt}} \\ & - \frac{2\sqrt{Dt}}{R_1\sqrt{\pi}} \left( 1 - \exp\left(-\frac{R_0^2}{4Dt}\right) \right) \\ & - \frac{2\alpha\sqrt{Dt}}{R_2\sqrt{\pi}} \left( \exp\left(-\frac{R_0^2}{4Dt}\right) - \exp\left(-\frac{R_2^2}{4Dt}\right) \right). \end{aligned}$$

Diese Funktion wird graphisch als  $A/A_0 = f(\sqrt{Dt})$  aufgetragen (vgl. Abb. 1 c) und zur Auswertung der Versuche benutzt.

Bei  $Dt > 10^{-10} \text{ cm}^2$  waren Kontrollen der  $\alpha$ -Absorptionsversuche durch direkte Messung des Konzentrationsgradienten möglich, wozu ein einfacher Apparat (vgl. Abb. 2) benutzt wurde, der es erlaubt, gleichmäßig und reproduzierbar Schichten bis hinab zu  $0,3 \pm 0,04 \mu$  vom Probekörper abzuheben:

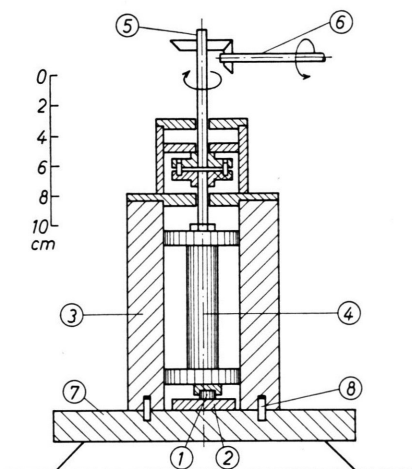


Abb. 2. Vorrichtung zum planparallelen Abschleifen dünner Schichten von Sintertabletten.

Das Wesentliche des Apparates ist die Möglichkeit, den Probekörper (1) auf der Schleifunterlage (2) mit Hilfe des im Gehäuse (3) eingepaßten Kolbens (4) von vorgegebenem Gewicht (hier 500 g) reproduzierbar (mittels Norton Abrasive Emery Polishing Paper O) abzuschleifen durch eine bestimmte Anzahl von Kolbenumdrehungen mit Hilfe der Kurbelwellen (5 und 6). Gehäuse und Kolben können mit Hilfe einer Hebestange (nicht wiedergegeben) von der Grundplatte (7) abgehoben werden (zum Auswechseln von Schleifpapier oder -probe) und werden danach mit Hilfe von Führungsstiften (8) wieder in die ursprüngliche Lage gebracht.

Die Auswertung eines derartigen Versuches gründet sich auf die oben genannte Beziehung

$$C = (C_0/\sqrt{\pi Dt}) \cdot \exp(-x^2/4Dt),$$

wobei im einzelnen folgende Möglichkeiten zur Wahl stehen:

1. Auftragung der spezifischen Aktivität der *einzelnen Fraktionen* als  $\log C = f(x^2)$ , was beim Vorliegen eines konstanten Diffusionskoeffizienten eine Gerade von der Neigung  $-1/(2,303 \cdot 4Dt)$  ergibt.

2. Auftragung der im Probekörper *verbleibenden Restaktivität* gemäß  $A/A_0 = 1 - \operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt})$ . Die entsprechenden Werte können durch Summierung der Fraktionsaktivität nach vollständiger Abschleifung (was letzten Endes der Auswertung nach 1. entspricht) oder durch direkte Messung des Probekörpers vor den jeweiligen Abschleifungen erhalten werden. Im letzteren Fall geht die Selbstabsorption der jeweiligen Strahlung im Probekörper ein, weshalb diese Art der Auswertung nur bei Messung von  $\gamma$ -Strahlung oder  $\beta$ -Strahlung mit konstantem Absorptionskoeffizient und geringen Aktivitäten in Betracht zu ziehen ist. Hierbei wird der Nachteil von Verlusten abgeschliffenen Pulvers umgangen.

Es ist zu erwarten, daß sowohl bei der  $\alpha$ -Absorptionsmethode („*surface decrease method*“) wie bei der direkten Messung des Konzentrationsgradienten die Wirkung von gleichzeitig verlaufender Diffusion in und zwischen den Kristallen eines Sinterkörpers sich bemerkbar macht. In erster Linie erscheint die Kenntnis des ersteren Beitrages, der Gitterdiffusion („*volume diffusion*“ oder „*bulk diffusion*“) wünschenswert, da die entsprechende Diffusionskonstante nur von der Temperatur abhängig ist und somit, wie auch ihre Aktivierungsenergie, zu den den reinen Stoff charakterisierenden Größen gehört. Der zweite Beitrag wie auch seine Aufteilung auf Oberflächendiffusion und die – überwiegende – Korngrenzendiffusion sind schwerer zu reproduzieren.

Im allgemeinen wird die summarische Aufteilung des gesamten Transportes auf Gitter- und Korngrenzendiffusion vorgenommen. Die Ermittlung der zugehörigen Diffusionskonstanten  $D$  und  $D'$  aus Versuchen bei verschiedenen Temperaturen ist anzustreben.

Hierzu eröffnen sich folgende Möglichkeiten:

1. Die  $\ln C = f(x^2)$ -Kurve ist gekrümmt und läßt sich approximativ in zwei Geraden zerlegen, von denen diejenige größerer Neigung  $D$ , die geringerer Neigung  $D'$  zugeordnet wird<sup>8</sup>. Diese grobe Annahme ist jedoch nicht im Einklang mit neueren Analysen des Verlaufes.

2. FISHER<sup>9</sup> leitet ab, daß bei vorherrschender Korngrenzendiffusion in der Darstellung  $\ln C = f(x)$  sich eine

<sup>9</sup> J. C. FISHER, J. Appl. Phys. **22**, 74 [1951].

Gerade ergeben sollte mit der Neigung:

$$-(\sqrt{2} D/D' \delta) (\pi D t)^{-1/4}.$$

Hieraus kann zunächst nur das Verhältnis  $D/D'$  entnommen werden, wenn eine Annahme über den effektiven Durchmesser  $\delta$  der Korngrenzen gemacht wird; zur Ermittlung des Absolutwertes von  $D'$  ist eine unabhängige Bestimmung von  $D$  notwendig.

3. LeCLAIRE<sup>10</sup> erweitert FISHERS Theorie und ermittelt das Verhältnis  $D/D'$  aus dem Winkel, mit dem Linien gleicher Konzentration (gefunden durch Ätzen bei Fremddiffusion bzw. Autoradiographie bei Selbstdiffusion) in die Korngrenzen einmünden; ein Verfahren, das nur für große Werte von  $D t$  in Betracht kommt.

4. Absolutwerte für  $D$  und  $D'$  können bei vernachlässigbarer Strahlungsabsorption oder der Verwendung der Absorption von  $\beta$ -Strahlen mit annähernd konstanten Absorptionskoeffizienten  $\mu$  erhalten werden nach dem Verfahren von GRUZIN<sup>11</sup>. In letzterem Fall gilt für die auf der Oberfläche der Probe als Funktion der abgetragenen Schicht  $x$  gemessene Aktivität  $A$ :

$$\mu A - (\partial A / \partial x) = \text{const } C(x).$$

Für  $C(x)$  gilt, wie oben erwähnt:

$$C(x) = (C_0 / \sqrt{\pi D t}) \exp(-x^2 / 4 D t)$$

[Gitterdiffusion]

bzw. 
$$C(x) = \text{const} [1 - \text{erf}(x/2 \sqrt{D' t})]$$

[Korngrenzendiffusion].

Überdies variiert  $\log[\mu A - (\partial A / \partial x)]$  linear mit  $x^2$  im ersten, linear mit  $x$  im zweiten Fall, woraus das Vorderrschen von Gitter- bzw. Korngrenzendiffusion festgestellt werden kann<sup>12</sup>.

Das Verhältnis  $D/D'$  ist bei verschiedenen Aktivierungsenergien (s. u.) temperaturabhängig; auf die Volumeneinheit der Korngrenzen berechnet, ist  $D'$  infolge der hohen Fehlstellenkonzentration erheblich höher und erreicht bei Metallen (Ag: Cu-Ni) kurz unterhalb des Schmelzpunktes den Wert  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ , vergleichbar mit Werten in Flüssigkeiten.  $D/D'$  liegt dann in der Größenordnung  $10^{-6}$ ; da aber die „Dicke“ der Korngrenze i. allg. nur zu  $\delta \sim 10^{-7} \text{ cm}$  angenommen wird, ist bei gut kristallisierten Körpern der für den Anteil am Gesamttransport entscheidende Faktor  $(D' \delta / D) < 1$ .

Allgemein wird eine geringere Aktivierungsenergie  $Q$  für  $D'$  als für  $D$  angenommen, sowohl bei Fremddiffusion wie bei Selbstdiffusion. Dieses ist besonders bei

Metallen festgestellt worden.

Ag in Cu:	$\frac{Q_{D'}}{Q_D} = \frac{31,7 \text{ kcal Mol}^{-1}}{47,3 \text{ kcal Mol}^{-1}} = 0,67^{13};$
Zn in Cu:	$24,5/34,0 = 0,72^{14};$
Ag in Ag:	$21,5/45 = 0,48^{15};$
Fe in $\gamma$ -Fe:	$40/60 = 0,67^{12};$
Fe in $\gamma$ -Fe:	$40/74 = 0,54^{16}.$

Es existieren jedoch auch Beobachtungen, die für geringere Unterschiede zwischen  $Q_{D'}$  und  $Q_D$  sprechen. Wenn man in jedem Fall Versetzungen als hauptsächliche Quellen der Leerstellen annimmt, gilt nicht mehr die Annahme, daß  $Q_{D'}$  die Aktivierungsenergie der Fehlstellenwanderung,  $Q_D$  dagegen diese und die der Fehlstellenbildung umfasse.

Die quantitative Abschätzung<sup>10</sup> unter Verwendung wahrscheinlicher Werte für die Anzahl von Versetzungen pro cm Korngrenze ( $10^6 - 10^7$ ) und pro  $\text{cm}^2$  Kristallfläche ( $10^8$ ) zeigt, daß das experimentell festgestellte Verhältnis  $D' \delta / D$  nur geringe Unterschiede zwischen den Aktivierungsenergien der beiden Transportprozesse zuläßt.

Die Annahme steht in Übereinstimmung mit den an Oxydsinterkörpern<sup>8, 17</sup> gemachten Beobachtungen, daß sich die Temperaturfunktionen der beiden Transportarten nicht nennenswert voneinander unterscheiden. Dies würde bedeuten, daß häufige Einwände gegen die Zweckmäßigkeit von Messungen an Sinterkörpern zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Gitterselbstdiffusion nicht stichhaltig wären.

## Versuche

Als Material wurden Sintertabletten von reaktorreinem  $\text{UO}_2$  („Aktiebolag Atomenergi“, Stockholm) von der Dichte  $10,66 \text{ g/cm}^3$ , 10 mm Durchmesser und 2 mm Höhe verwendet, die durch Sintern in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre bei  $1700^\circ \text{C}$  hergestellt worden waren. Gemäß den Ätzfiguren der Sinterkörper beträgt die häufigste Kristallitengröße etwa  $50 \mu$ . Die Zusammensetzung wird zu  $\text{UO}_{2,00}$  angegeben. (Vor dem Diffusionsversuch wurden die Tabletten plangeschliffen und in strömendem  $\text{H}_2$  bei  $1100^\circ \text{C}$  vorerhitzt.)

Das Leitisotop U-233 wurde von AERE-Harwell als schwach salpetersaure Lösung der Konzentration 3 mg/ml bezogen.

Von dieser Lösung wurden  $5 \cdot 10^{-3} \text{ ml}$  auf einer Wolframfolie von  $20 \mu$  Dicke, 10 mm Breite und

<sup>10</sup> A. D. LeCLAIRE, Phil. Mag. **42**, 468 [1951].

<sup>11</sup> P. L. GRUZIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR **86**, 289 [1952].

<sup>12</sup> P. LACOMBE, P. GUIRALDENQ u. C. LEYMONIE, Radioisotope Conference Copenhagen 1960, RICC/89.

<sup>13</sup> D. A. BLACKBURN u. A. F. BROWN, Radioisotope Conference Copenhagen 1960, RICC/46.

<sup>14</sup> R. FLANAGAN u. R. SMOLUCHOWSKI, J. Appl. Phys. **23**, 785 [1952].

<sup>15</sup> R. E. HOFMAN u. D. TURNBULL, J. Appl. Phys. **22**, 634 [1951].

<sup>16</sup> C. E. BIRCHENALL u. R. F. MEHL, Trans. Amer. Inst. Met. Engrs. **188**, 144 [1950].

<sup>17</sup> R. LINDNER, Acta Chem. Scand. **6**, 457 [1952].



25 mm Länge eingedampft und das Radioisotop in einer anderenorts beschriebenen Verdampfungsanlage<sup>18</sup> auf den Probekörper bei  $10^{-5}$  Torr durch Kondensation im Vakuum aufgebracht. Der Wirkungsgrad der Aufdampfung war etwa 30%, so daß die radioaktive Schicht 5  $\mu\text{g}$  U-233 entsprach, was im  $\alpha$ -Szintillationszähler (s. o.) etwa 30 000 ipm ergab.

Zu den Versuchen der Diffusion unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre wurden die Sinterkörper (bei höheren Temperaturen paarweise mit vergleichbar aktiven Schichten aufeinandergelegt, um Verdampfungsverluste zu vermeiden) auf einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schiff in ein gasdichtes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr (Al-23, Degussa) von 20 mm  $\phi_i$  und 40 cm Länge eingeführt. Das Rohr wurde mit einem dichtpassenden Messingstopfen (mit einer Gummischeibe abgedichtet) verschlossen. Durch diesen führten drei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohre von 2 mm  $\phi_i$  für Ein- und Auslaß des  $\text{H}_2$  sowie für Aufnahme des Pt/Pt-Rh-Thermoelementes, dessen heiße Lötstelle sich in unmittelbarer Nähe der Diffusionsprobe befand. Durchführungen und Stopfen wurden mit Pizein gedichtet und mit einem Ventilator gekühlt. In den Rohröfen (Heizelemente aus Morgan „Crucilite“, „Kanthal Super“ bzw. Platindraht) wurde die Temperatur mittels Fallbügelthermoregulator auf  $\pm 5^\circ\text{C}$  konstant gehalten.

Bei den Versuchen in Ar-Atmosphäre befanden sich die Proben in Quarzampullen von 12 mm  $\phi_i$  und etwa 5 cm Länge unter Ar eingeschmolzen. Nach dem Versuch und Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden die Ampullen geöffnet, die Proben entnommen und auf Gewichtskonstanz geprüft; während des Versuches hatte keine gravimetrisch feststellbare Oxydation stattgefunden.

### Versuchsergebnisse

In Abb. 3 ist die Abnahme der Oberflächenaktivität gegen die Wurzel der Zeit für sechs verschiedene Temperaturen aufgetragen. Der Vergleich mit Abb. 1 c zeigt, daß annähernd der theoretische (anfangs geradlinige) Verlauf vorliegt. Die hieraus erhaltenen Diffusionswerte erscheinen in Abb. 4 (gefüllte Kreise), außerdem sind dort (leere Kreise) sechs weitere Ergebnisse wiedergegeben; die restlichen Kreise stellen Resultate direkter Messungen des Konzentrationsgradienten (Abschleifung) dar. In letzterem Fall wurde die grobe (oben als erste ge-

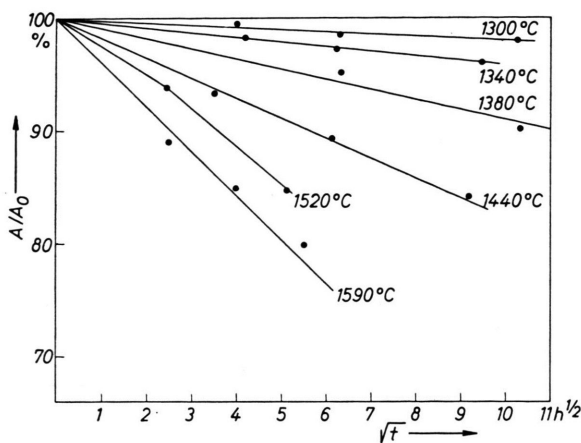


Abb. 3. Abnahme der Oberflächenaktivität von  $\text{UO}_2$ -Sinterkörpern als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen.

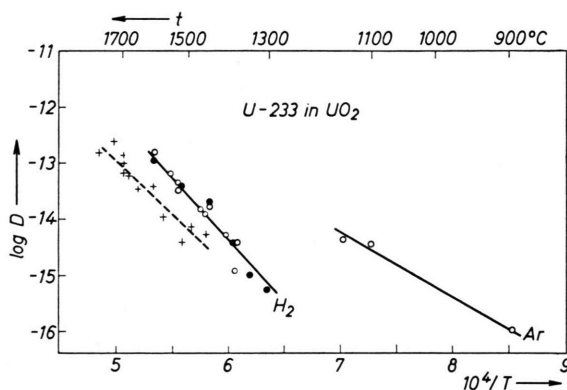


Abb. 4. Temperaturfunktion des Selbstdiffusionskoeffizienten von U-233 in  $\text{UO}_2$  in Wasserstoff ( $\text{H}_2$ )- und Argon (Ar)-Atmosphäre (Angaben von BELLE und Mitarbeitern für U-234 gestrichelt).

nannte) Auswertungsmethode<sup>8</sup> verwendet, da Geraden sich nur in der Darstellung  $\ln C = f(x^2)$  ergaben.

Für die Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusionskonstanten folgt:

$$D = 0,23 \exp \left\{ -104,6 \text{ kcal}/RT \right\} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

mit einem Standardfehler für die Aktivierungsenergie von  $\pm 7,0$  kcal, für  $\log D_0$  von  $\pm 0,9$ .

Dieser hohen Aktivierungsenergie bei Versuchen in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre steht die nur etwa 52 kcal/Mol betragende Aktivierungsenergie in Ar-Atmosphäre gegenüber (Abb. 4, rechts). Dies kann offensichtlich nur so erklärt werden, daß in letzterem Falle eine gewisse (zumindest oberflächliche) Sauerstoffaufnahme der  $\text{UO}_2$ -Phase vorgelegen hat, was in allen bisher untersuchten Fällen (Sauerstoffselbstdiffu-

<sup>18</sup> R. LINDNER u. G. D. PARFITT, J. Chem. Phys. **26**, 182 [1957].

sion<sup>1</sup>, Edelgasdiffusion, plastische Verformung<sup>4</sup>, Sinterung) zu Verringerung der Aktivierungsenergie für atomare Transportprozesse in  $\text{UO}_2$  führt.

### Zusammenfassung und Diskussion

Außer der oben erwähnten wahrscheinlichen Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von der stöchiometrischen Zusammensetzung sind die Werte von  $D_0$  und  $Q$  (experimentelle Aktivierungsenergie) zu diskutieren, insbesondere mit Hinsicht auf kürzlich bekannt gewordene Angaben von BELLE und Mitarbeitern<sup>19</sup> ( $D_0$ :  $4,3 \cdot 10^{-4}$ ;  $Q$ :  $88 \pm 11$  kcal/Mol). Die bei Messungen an (nicht völlig reproduzierbaren) Sinterkörpern naturgemäß nicht unerheblichen Fehlergrenzen für die Aktivierungsenergien der beiden Meßreihen führen zu Überdeckung der  $Q$ -Werte. Dennoch halten wir unsere höheren Werte für wahrscheinlicher aus folgenden Erwägungen:

1. Im allgemeinen bewirken sekundäre Effekte, wie Einwirkung von Korngrenzendiffusion, Materialverunreinigungen (Sauerstoffüberschuß) eine *Erniedrigung* der Werte von  $Q$  (und  $D_0$ ).

<sup>19</sup> J. BELLE, A. B. AUSKERN, W. A. BOSTRÖM u. F. S. SUSKO, 4th Internat. Symp. Reactivity of Solids, Amsterdam 1960.

2. Unsere Werte zeigen bessere Übereinstimmung mit den bisher bekannten Ergebnissen von Messungen der Kationsselbstdiffusion in Oxyden<sup>20</sup>.  $Q$  (in kcal/Mol angegeben) ist (bei gleicher Gitterstruktur) weitgehend unabhängig von Ionenradius (Mg in MgO: 79, Ca in CaO: 81), nimmt dagegen (bei ähnlicher Struktur) stark mit der Ionenladung zu (Pb in PbO: ca. 70; Sn in  $\text{SnO}_2$ : > 110). Hiernach würde zunächst für stöchiometrisches  $\text{UO}_2$  ein Wert von  $Q$  erwartet, der deutlich > 80 kcal/Mol ist. Auch  $D_0$  stimmt in unserem Fall besser mit der Erwartung<sup>21</sup> überein.

3. Ein weiteres (wenn auch schwächeres) Argument für  $Q > 95$  kcal/Mol ist die Temperaturfunktion<sup>4</sup> der Viskosität  $\eta$  von stöchiometrischem  $\text{UO}_2$ , die gemäß  $\eta = k T R^2 / 4 D \Omega$  mit der Diffusionskonstante  $D$  (der am wenigsten beweglichen Gitterbausteine) sowie der BOLTZMANN-Konstante  $k$ , der absoluten Temperatur  $T$ , dem Kornradius  $R$  und dem Atomvolumen  $\Omega$  verknüpft ist.

Für wertvolle Diskussionen danken wir Tekn. Å. ÅKERSTRÖM, für die Unterstützung der Arbeiten dem Schwedischen Rat für Atomforschung.

<sup>20</sup> R. LINDNER, Proc. 2. UN-Conf., Geneva 1958, Vol. 20, p. 116.

<sup>21</sup> CL. ZENER, J. Appl. Phys. **22**, 372 [1951].

## Bestimmung kritischer Elektronenenergien für die Bildung negativer Ionen bei Elektronenstoß mittels einer RPD-Methode

Von K. KRAUS

Aus dem I. Institut für Experimentalphysik, Hamburg  
(Z. Naturforsch. **16 a**, 1378—1385 [1961]; eingegangen am 4. Oktober 1961)

In den Gasen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$  und  $\text{SO}_2$  wurde die Bildung negativer Ionen durch Elektronenresonanzeinfänge massenspektrometrisch untersucht und die Appearance-Potentiale der auftretenden negativen Ionen bestimmt. Durch Anwendung einer vereinfachten RPD-Methode und eines Korrekturverfahrens zur Ausschaltung von Kontaktpotentialdifferenzen konnte eine größere Genauigkeit erzielt werden. Mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers zur Messung der Ionenströme konnten in den schon früher untersuchten Gasen weitere negative Ionen gefunden oder auch mehrere Resonanzmaxima ein und derselben Ionensorte festgestellt werden.

Die Bestimmung der charakteristischen Elektronenenergien für die Bildung negativer Ionen durch Elektroneneinfangprozesse in Gasen ist bekanntlich bei Verwendung konventioneller Elektronenstoß-Ionenquellen mit einer Ungenauigkeit wegen der thermischen Energieverteilung der Elektronen behaftet. Diese Ungenauigkeit hat Fox<sup>1,2</sup> durch eine

besondere Anordnung von Elektroden im Elektronenweg weitgehend beseitigen können (*Retarding-Potential-Difference-Method*; RPD-Methode).

Die im hiesigen Institut schon seit längerer Zeit durchgeführten Untersuchungen an negativen Ionen wurden nun mit einem CH 3-Massenspektrometer der Atlas-Werke, Bremen, unter Verwendung dieser

<sup>1</sup> R. E. FOX, W. M. HICKAM, D. J. GROVE u. T. KJELDAAS JR., Rev. Sci. Instrum. **26**, 1101 [1955].

<sup>2</sup> R. E. FOX, J. Chem. Phys. **30**, 285 [1960].