

## Die Regeneration von Radioluminophoren

Von J. CABICAR \* und F. EINHORN \*\*

(Z. Naturforsch. 18 a, 92—93 [1963]; eingegangen am 29. Juni 1962)

Alterserscheinungen bei Radioluminophoren der Gruppe ZnS sind in erster Linie auf durch energiereiche Strahlung der beigemengten radioaktiven Salze hervorgerufene strukturelle Veränderungen zurückzuführen. Mit der Deutung dieser Alterserscheinungen befaßten sich RUTHERFORD<sup>1</sup>, MARDSEN<sup>2</sup> und BECKER und SCHAPER<sup>3</sup>, welche zu dem Schluß kamen, daß es hauptsächlich die  $\alpha$ -Teilchen sind, die zerstörend auf die Leuchtzentren einwirken, worunter sowohl die totale Destruktion als auch die Veränderung der Eigenschaften dieser Zentren gemeint ist. BECKER und SCHAPER kommen auf Grund theoretischer Erwägungen zu der Auffassung, daß die Zahl der in einer bestimmten Zeiteinheit zerstörten Leuchtzentren der Intensität der  $\alpha$ -Strahlung und der Zahl der gegebenen Zentren proportional ist.

Wenn wir die Reichweite der  $\alpha$ -Teilchen in ZnS in der Größenordnung von  $10^{-2}$  mm annehmen, wird erkennlich, daß sowohl die Anfangsleuchtstärke als auch der Verlauf ihrer Abnahme infolge von Alterungserscheinungen nicht nur von der Strahlungsintensität, sondern auch von der Größe der Luminophorenfläche und ihrer gleichmäßigen Bedeckung mit dem radioaktiven Salz abhängen muß.

Eine Folgeerscheinung der Leuchtzentrendestruktion ist die Anhäufung ausgeschiedenen kolloidalen Metalles an der Kristalloberfläche<sup>4</sup>, welches einerseits als optisches Filter wirkt und andererseits die  $\alpha$ -Reichweite beträchtlich einschränkt.

Nach Feststellungen von RIEHL und ORTMANN<sup>5</sup> diffundiert Kupfer schon bei ca. 300 °C in das ZnS-Gitter.

Diese Erkenntnisse zeigen die Möglichkeit einer Regeneration von Radioluminophoren durch eine zeitlich geregelte Wärmebehandlung.

Um unsere Voraussetzungen zu bestätigen, wählten wir den gebräuchlichen Radioluminophor Nr. 8 der Firma Zeller (70 mg Ra-kg), dessen Fabriksgarantie im Jahre 1959 abgelaufen war. Die Anfangsleuchtstärke und ihre Abklingkurve (nach Erregung durch UV-Licht) bis auf das Niveau der reinen Radiolumineszenz wurde mit einem Nachleuchtzeitmeßgerät nach RECHZIEGEL<sup>6</sup>, welches für automatische Registrierung ausgebaut wurde, gemessen.

Die Ergebnisse der zeitlich geregelten Wärmebehandlung sind in den Abb. 1 und 2 zusammengefaßt. Abb. 1 zeigt die Leuchtstärke nach UV-Erregung in zeitlicher Abhängigkeit bei Proben desselben Radioluminophors, welche bei 350 bzw. 550 °C verschieden lange erwärmt

wurden. Die unterste Kurve dient zu Vergleichszwecken und entspricht dem ursprünglichen, nicht wärmebehandelten Ausgangsmaterial Zeller Nr. 8. Der anfangs steile Abfall der Kurven entspricht dem Abklingen der UV-erregten Photolumineszenz; der gleichbleibende Teil der Kurven entspricht der durch das radiumhaltige Salz erregten Radiolumineszenz. Aus diesem Diagramm kann die Abhängigkeit des Regenerationsgrades bei

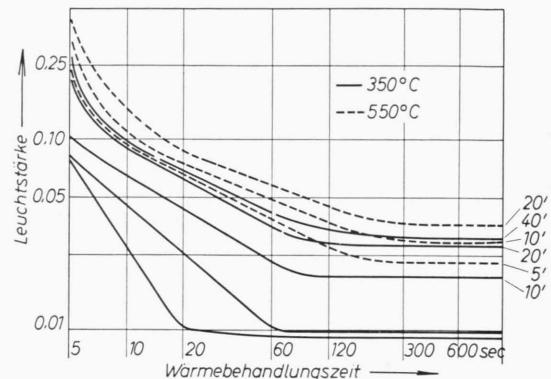


Abb. 1.

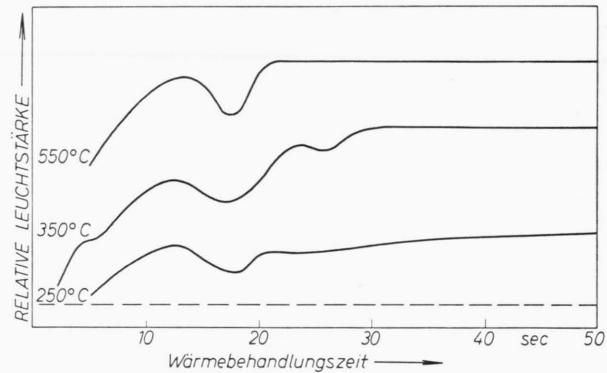


Abb. 2.

verschiedenen Temperaturen von der Länge der Wärmebehandlung abgelesen werden, welche noch eingehender in Abb. 2 dargestellt ist. Dieses Diagramm stellt die Größe der Radiolumineszenz (in relativen Größenheiten) als Funktion der Wärmebehandlungszeit bei 3 verschiedenen Temperaturen dar. Der Kurvenverlauf ist durch einen steilen Anstieg mit nachfolgendem ausgeprägtem Minimum charakterisiert, welches mit der Freigabe von Radon einhergeht. Wenn dieses Minimum überschritten ist, so stabilisiert sich die Größe der

<sup>2</sup> E. MARDSEN, Proc. Roy. Soc., Lond. **83**, 548 [1910].

<sup>3</sup> A. BECKER u. I. SCHAPER, Ann. Phys., Lpz. (5) **42**, 297 [1942].

<sup>4</sup> G. GERGELY u. I. HANGOS, Festkörperphysik, Akademieverlag 1961, S. 327.

<sup>5</sup> N. RIEHL u. H. ORTMANN, Chem. Ing. Techn., Monographie Nr. 72 [1957].

<sup>6</sup> E. RECHZIEGEL, Sdél. Technika, ČSSR **3**, 85 [1961].

\* Fakultät für Technische Physik und Kernphysik, Lehrstuhl für Kernchemie, Prag.

\*\* derzeit Akademie der Wissenschaften, Prag.

<sup>1</sup> C. RUTHERFORD, Proc. Roy. Soc., Lond. **83**, 561 [1910]. — C. RUTHERFORD u. E. GULE, Proc. Roy. Soc., Lond. **81**, 141 [1908].



Radiolumineszenz praktisch unabhängig von eventuell weiterer Wärmebehandlung.

Diese experimentellen Ergebnisse beweisen:

1. Durch Wärmebehandlung ist die Regeneration von Radioluminophoren möglich, und es ist eine Steigerung der Radiolumineszenz bis über 400% zu erzielen.

2. Im Verlaufe der Wärmebehandlung kommt es zu strukturellen Veränderungen, welche nicht nur durch die Freigabe von Radon, sondern auch durch die Zunahme der Photolumineszenz und durch die Verlängerung deren Abklingzeit nach UV-Erregung bewiesen wird.

3. Strukturelle Veränderungen, und vor allem die Rediffusion des an der Kristalloberfläche ausgeschiedenen Metalls, finden schon bei bedeutend niedrigeren Temperaturen, als bisher allgemein angenommen wurde, statt.

4. Die Steigerung der Radiolumineszenz wird außerdem durch die während der Wärmebehandlung entstehende, bessere Distribution des radioaktiven Zusatzes

bewirkt, wobei die Möglichkeit seines direkten Einbaues in das ZnS-Gitter nicht außer acht gelassen werden kann.

5. Die angeführten Feststellungen zeigen die Möglichkeit, auch die Eigenschaften von neu hergestellten Luminophoren zu beeinflussen, was wir in einer folgenden Arbeit darstellen werden.

6. Die angeführten Feststellungen zeigen die Möglichkeit der Applikation der Wärmebehandlung bei der Erzeugung von Radioluminophoren, sei es direkt in Verbindung mit der Aktivierung der Grundsubstanz, oder als selbständige technologische Stufe im Anschluß an bisher gebräuchliche Aktivierungsverfahren. Das heißt, daß zur Erzielung derselben Leuchtstärke die Menge des aktiven Zusatzes bedeutend herabgesetzt werden kann, wodurch nicht nur die Gesamtaktivität verringert, sondern auch der zeitliche Verlauf der Alterung der Radioluminophoren verlangsamt wird.

Wir werden auf diese Probleme demnächst in einer ausführlichen Arbeit zurückkommen.

### Messungen an Drähten aus harten Supraleitern des Systems Niob—Zirkonium

Von I. DIETRICH \*\*, H. PFISTERER \*\*, H. RICHTER \*,  
R. WEYL \*\* und U. ZWICKER \*

(Z. Naturforsch. **18 a**, 93—94 [1963]; eingegangen am 7. November 1962)

Niob—Zirkonium-Legierungen mit Niobgehalten um 70 Atomprozent haben Interesse als Werkstoff für supraleitende Drähte gefunden. Sie haben einerseits relativ hohe kritische Felder und Ströme und lassen sich andererseits zu Drähten verarbeiten. Die kritischen Werte können sowohl durch eine geeignete Kaltverformung als auch durch Glühbehandlungen beeinflußt werden. So führt nach KUNZLER<sup>1</sup> ein hoher Verformungsgrad zu mechanischen Spannungen und Gitterbaufehlerlern, die bei hohen Stromstärken bzw. Magnetfeldern die Ausbildung supraleitender Strombahnen begünstigen. Beim System Niob—Zirkonium kommt als weitere Besonderheit hinzu, daß die Legierung mit etwa 70% Niob nur oberhalb 985 °C aus einer kubisch raumzentrierten Mischkristallphase besteht. Dieser Zustand kann durch Abschrecken weitgehend eingefroren werden. Bei Temperaturen von 600 bis 985 °C stellt sich ein Gleichgewicht zwischen zwei kubisch raumzentrierten Mischkristallphasen ein. Nach TREUTING und Mitarbeitern<sup>2</sup> sowie KNEIP und Mitarbeitern<sup>3</sup> kann eine solche Entmischung zu einer Erhöhung der kritischen Werte führen.

Das Ziel unserer Untersuchungen war, den Einfluß von Glühtemperatur und Glühzeit auf die kritischen Daten zu prüfen und mit den Veränderungen von Gefüge und

Phasenaufbau zu vergleichen. Es stand eine Meßapparatur zur Verfügung, mit der die kritische Stromdichte  $i_c$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  mit einzeln ausgelösten Stromimpulsen gemessen werden konnte (Impulsdauer 20  $\rightarrow$  2000  $\mu$ s; Stromstärke 1  $\rightarrow$  30 A). Abb. 1 a zeigt ein Beispiel.

Die gemessenen  $i_c(T)$ -Kurven sind von der Impulsdauer abhängig, weil diejenige Stromstärke als kritisch bezeichnet wird, bei der der Beginn der Normalleitung gerade am Impulsende auftritt<sup>4</sup>.

Um den Einfluß der Glühbehandlung zu erfassen, sind den Meßkurven  $i_c(T)$  drei verschiedenartige kritische Werte entnommen (Abb. 1 a) und in Abb. 1 b bis d über der Glühtemperatur aufgetragen. Die Glühdauer wurde mit steigender Temperatur immer kürzer gewählt und ist in Abb. 1 b angegeben.

Die kritischen Werte sind  $i_c(9^\circ\text{K})$  sowie die durch das Magnetfeld von 5 kOe bedingten Differenzgrößen  $\Delta i_c/i_c$  bei  $9^\circ\text{K}$  und  $\Delta T$  bei  $10^5 \text{ A/cm}^2$ . Dabei bedeutet

$$\bar{i}_c = \frac{1}{2} \{i_c(9^\circ\text{K}) \text{ ohne Feld} + i_c(9^\circ\text{K})_{5\text{ kOe}}\}.$$

Für harte Supraleiter mit hohen kritischen Feldern sind diese Differenzgrößen klein.

Die Abb. 1 b und d zeigen, daß bei  $800^\circ\text{C}$  ein Maximum für die kritische Stromdichte  $i_c$  und ein Minimum für  $\Delta i_c/i_c$  vorliegt.  $\Delta T$  hat kein ausgeprägtes Minimum wie  $\Delta i_c/i_c$ , doch ist die relative Änderung zwischen 600 und  $800^\circ\text{C}$  gering, und gegen  $1100^\circ\text{C}$  ist wieder der steile Anstieg zu finden.

High Magnetic Fields in Cambridge, Massachusetts, Nov. 1961, S. 597.

<sup>3</sup> G. D. KNEIP, J. O. BETTERTON, D. S. EASTON u. J. O. SCARBROUGH, ebenda, S. 63.

<sup>4</sup> I. DIETRICH, R. WEYL u. U. ZWICKER, Z. Metallkde. **53**, 721 [1962].

\* Metallgesellschaft A.G., Frankfurt (Main), Reuterweg 14.

\*\* Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG, München 8, Balanstr. 73.

<sup>1</sup> J. E. KUNZLER, Rev. Mod. Phys. **33**, 501 [1961].

<sup>2</sup> R. G. TREUTING, J. H. WERNICK u. F. S. L. HSU, High Magnetic Fields, Proceedings of the International Conference on