

# Diffusion von Ca-45 in $\text{CaF}_2$

Von H.J. MATZKE und R. LINDNER

Department of Chemistry, CCR EURATOM, Ispra (Italien)

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

Die Diffusion von Ca-45 in  $\text{CaF}_2$ -Einkristallen wird im Temperaturbereich von  $800\text{--}1250^\circ\text{C}$  nach drei Methoden gemessen. Es ergibt sich:  $D = 130 \exp(-86500/R T) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ . Es werden Vergleiche angestellt zwischen Diffusionsvorgängen in den „Modellsubstanzen“  $\text{CaF}_2$ , KCl u. a. und denen in den keramischen Kernbrennstoffen  $\text{UO}_2$  und UC.

Es existieren zahlreiche Arbeiten<sup>1</sup> über die kerntechnisch und wissenschaftlich interessanten Fragen der Spaltgasdiffusion in den keramischen Kernbrennstoffen  $\text{UO}_2$  und UC. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind zum Teil widerspruchsvoll, was u. a. auf der Schwierigkeit beruhen dürfte,  $\text{UO}_2$  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 Spaltträumer gestörten Verhältnisse in Modellsubstanzen zu untersuchen, bei denen ein radioaktives Edelgas durch Bestrahlung mit Neutronen erzeugt wird. Zu den in Frage kommenden Verbindungen gehört  $\text{CaF}_2$ , das in Struktur und Gitterparametern  $\text{UO}_2$  entspricht (während für UC z. B. CaO oder KCl als Modellsubstanzen in Frage kommen).

Für  $\text{CaF}_2$  liegen übereinstimmende Werte der Diffusion von Argon<sup>2,3</sup> vor. Die Beweglichkeit der Anionen ist bekannt, da  $\text{CaF}_2$  ein praktisch reiner Anionenleiter ist<sup>4</sup>. Dagegen ist der geringe Anteil an der gesamten Ionenbeweglichkeit, der durch Calcium getragen wird, bisher nur einmal gemessen worden<sup>4</sup> und Gegenstand vorliegender Mitteilung.

Als Untersuchungsmaterial wurden optisch reine  $\text{CaF}_2$ -Kristallscheiben (Fa. Harshaw; Leitz) von 10 mm Durchmesser und 3 mm Dicke verwendet. Eine emissionsspektrographische 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  $5,4508 \text{ \AA}$  bestimmt.

Als radioaktives Leitisotop für die Diffusionsmessung wurde Ca-45 (Radiochemical Centre, Amer-

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

Als Meßmethoden dienten folgende drei Verfahren:

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

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

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

wobei  $\mu$  der Absorptionskoeffizient in  $\text{cm}^{-1}$ ,  $D$  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  $1250^\circ\text{C}$  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

<sup>1</sup> Vgl. z. B. H.J. MATZKE u. R. LINDNER, Atomkernenergie **9**, 2 [1964].

<sup>2</sup> T. LAGERWALL, Nukleonik **4**, 158 [1962].

<sup>3</sup> H.J. MATZKE, J. Nucl. Mat. **11**, 344 [1964].

<sup>4</sup> Vgl. z. B. R.W. URE JR., J. Chem. Phys. **26**, 1963 [1957].



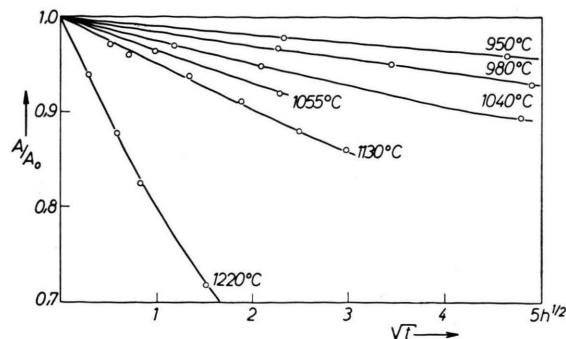


Abb. 1. Einige Ergebnisse über die Absorption der  $\beta$ -Strahlung von Ca-45 in  $\text{CaF}_2$ -Kristallen bei fortschreitender Diffusion und verschiedenen Temperaturen.

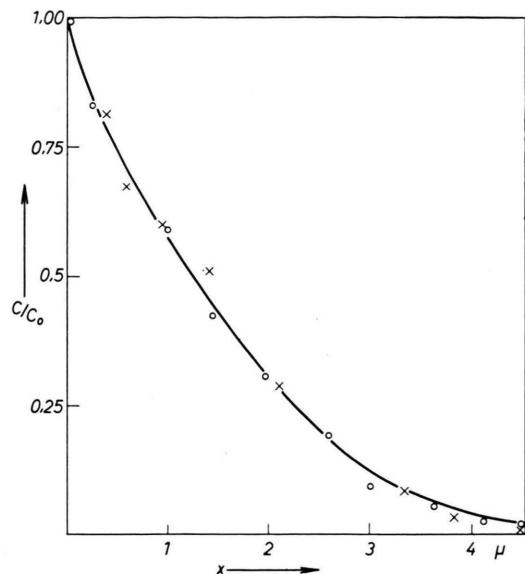


Abb. 2. Nach Abschleifung von dünnen Schichten jeweils an der Oberfläche gemessene  $\beta$ -Aktivität als Funktion der abgetragenen Schichtdicke (vgl. Text).

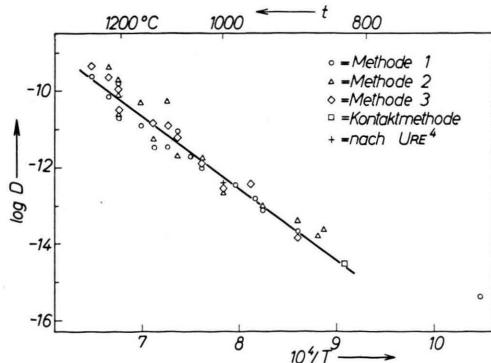


Abb. 3. Temperaturfunktion der Diffusion von Ca-45 in  $\text{CaF}_2$ -Einkristallen.

Ergebnisse mit dem theoretischen Verlauf gemäß Gl. (1). Der Absorptionskoeffizient  $\mu$  wurde für die verwendete Meßanordnung zu  $396 \text{ cm}^{-1}$  gemessen. Die Gesamtheit der Versuchsergebnisse ist in Form der üblichen ARRHENIUS-Darstellung in Abb. 3 enthalten. Dieser Darstellung entspricht folgende Temperaturfunktion des Diffusionskoeffizienten:  $D = 1,3 \cdot 10^2 \exp(-86500/R T) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ , 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 hohe Diffusionskoeffizienten ergeben, was zu einem hohen Wert für  $Q$  führt.

Aus Selbstdiffusionskoeffizienten läßt sich bei Kenntnis der Totalleitfähigkeit  $\sigma$  gemäß der NERNST-EINSTEINSchen Beziehung

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

die Überführungszahl  $n$  des Calciums als Funktion der Temperatur ermitteln (vgl. Abb. 4), ( $N$  = Zahl der Ionen/ $\text{cm}^3$ ,  $e$  = 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  $\text{UO}_2$  war seinerzeit zunächst eine annähernde Übereinstimmung der Werte angegeben worden (BELL<sup>23</sup>), wobei allerdings die in unserem Laboratorium ausgeführten

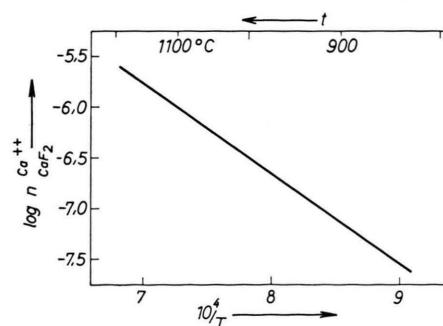


Abb. 4. Logarithmische Darstellung der Überführungszahl von  $\text{CaF}_2$  als Funktion der Temperatur.

Messungen diesem Befund nicht entsprachen. Wir hielten es daher für wünschenswert, die analogen Messungen am CaF<sub>2</sub> 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 Mitteilung<sup>3</sup> und davon unabhängig von LAGERWALL<sup>2</sup> angegeben worden. (Zur Diffusion von Ar in CaF<sub>2</sub> lagen schon ältere Messungen von GENTNER<sup>24</sup> 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 CaF<sub>2</sub>, an dem die Messung ziemlich einfach und zuverlässig ist, nicht miteinander übereinstimmen, und daß eine Übereinstimmung bei einer kritischen Sichtung der Werte am UO<sub>2</sub> 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 sind<sup>25</sup>.

**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 Be trachtungen, die sich an Hand der Tabelle anstellen lassen:

**5.** Während in den Fluoritstrukturen des CaF<sub>2</sub> und UO<sub>2</sub> die Aktivierungsenergien der Kationenselbstdiffusion erheblich größer sind als die der Anionenselbstdiffusion, sind in den Verbindungen mit NaCl-Struktur die ersten 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 <sub>2</sub>	5,45	0,99	1,33	86	46 <sup>3,4</sup>	67 <sup>2</sup> , 65 <sup>3</sup>	-9	-4,6	-4,5
	UO <sub>2</sub>	5,47	0,97	1,32	105 <sup>6</sup>	65 <sup>7</sup>	50 ... 90 <sup>1</sup>	-7,6	-1,5	-8 ... -11
Kochsalz	KCl	6,28	1,33	1,81	~ 37 <sup>8-10</sup>	46 <sup>11</sup>	26 <sup>3</sup> , 41 <sup>15</sup>	-9,2	-8,5	-3,9
	CaO	4,80	0,99	1,32	81 <sup>12</sup>	—	—	-6,6	—	—
	UC	4,96	0,97	2,60	53 <sup>13</sup> , 64 <sup>14</sup>	50 <sup>14</sup>	40 ... 80 <sup>1</sup>	-8,5	-5,5	-10 ... -11
	NiO	4,17	0,69	1,32	56 <sup>16</sup> , 46 <sup>17</sup>	54 <sup>18</sup>	—	-7	-10	—
	MgO	4,20	0,65	1,32	79 <sup>19</sup>	62 <sup>20</sup>	~ 64 <sup>21</sup>	-6,5	-10	—
	NaCl	5,63	0,95	1,81	41 <sup>22</sup>	52 <sup>11</sup>	—	-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.

<sup>5</sup> H.J. MATZKE, unveröffentlichte Ergebnisse 1963.

<sup>6</sup> F. SCHMITZ u. R. LINDNER, Z. Naturforschg. **16a**, 1373 [1961].

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

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

<sup>9</sup> H. WITT, Z. Phys. **126**, 697 [1949].

<sup>10</sup> F. J. ASCHNER, Thesis Univ. Illinois, Urbana 1954.

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

<sup>12</sup> R. LINDNER, Acta Chem. Scand. **6**, 468 [1952].

<sup>13</sup> D. REIMANN u. R. LINDNER, unveröffentl. Ergebnisse 1963.

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

<sup>15</sup> S. KALBITZER, Z. Naturforschg. **17a**, 1071 [1962].

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

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

<sup>18</sup> M. O. KEFFE u. W. J. MOORE, J. Phys. Chem. **65**, 1438 [1961].

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

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

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

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

<sup>23</sup> J. BELLE, Int. Symp. Reactivity of Solids, Amsterdam 1960.

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

<sup>25</sup> H.J. MATZKE u. R. KELLY, unveröffentlichte Ergebnisse 1963.