

Р-338

4990/2-76

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА

13/11-76



P12 - 10057

Т.Реетц

ЭЛЕКТРОПЕРЕНОС В КЕРАМИКЕ
НА ОСНОВЕ ОКИСИ ТОРИЯ

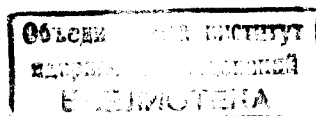
1976

P12 - 10057

Т.Реец

ЭЛЕКТРОПЕРЕНОС В КЕРАМИКЕ
НА ОСНОВЕ ОКИСИ ТОРИЯ

Направлено в ФТТ



В последние годы проявляется большой интерес к использованию электропереноса в металлах и полупроводниках для определения параметров диффузии и подвижности ионов примесей, а также для очистки металлов. Результаты этих исследований описаны в работах /1-5/.

Для окисных керамик систематически этот метод до сих пор не применялся, хотя перенос примесных атомов в керамических материалах под влиянием электрического поля уже наблюдался /6-9/. Так, Гиндулина и др. /7/ при исследовании керамических конденсаторов на основе $\text{SrZrO}_3\text{-SrTiO}_3$ нашли, что компоненты электродов двигаются в керамику. При этом **Ag** и **Mn** мигрировали к катоду, а **Mo** - к аноду. Данфорт /10/ показал, что при электролизе окиси тория в области катода образуется черная зона, представляющая собой металлические включения в матрице окиси /10-13/. Эта зона мигрирует к аноду.

В настоящей работе изучалось применение электропереноса для определения коэффициентов диффузии и зарядов ионов примесей в твердых кислородно-анионных электролитах на основе ThO_2 . Кроме того, проверялось, можно ли использовать электроперенос для очистки керамики и для группового разделения примесных элементов.

Особенность использованной методики состоит в том, что не измерялось, как обычно, изменение распределения продуктов в образцах, а только их количество, которое уходило из окиси на электроды, расположенные на поверхности.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

При электромиграции процесс диффузии и миграция зарядных частиц в электрическом поле происходят одновременно. Общий вид уравнения для электромиграции радиоактивного вещества i следующий:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \Delta c_i - \mu_i \text{grad } \phi \text{ grad } c_i - \lambda_i c_i + E_i, \quad (1)$$

где c_i - концентрация вещества i ; t - время; D_i - коэффициент диффузии; Δ - оператор Лапласа; μ_i - подвижность ионов; ϕ - электрический потенциал; λ_i - константа радиоактивного распада; E_i - скорость образования вещества.

Подвижность связывается с зарядом частиц q_i через соотношение Эйнштейна:

$$\mu_i = \frac{q_i \cdot D_i}{RT} \quad (2)$$

(R - газовая постоянная, T - температура).

Первый член в (1) представляет собой 2-й закон Фика. Величина $-\mu_i \text{grad } \phi \text{ grad } c_i$ характеризует действие электрического поля, а $-\lambda_i c_i$ и E_i - влияние радиоактивного распада и образования изотопа i на временное изменение концентрации.

Если время жизни изотопа много больше времени опыта и если изотоп во время опыта не образуется, можно считать, что $\lambda_i c_i = E_i = 0$.

Кроме того, мы наблюдаем массоперенос только в одном направлении - в направлении электрического поля. Таким образом, из (1) получим:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - \mu_i \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (3)$$

(U - напряжение).

Чтобы найти решение уравнения (3), нужно знать распределение потенциала внутри материала. В кристаллах с ионной проводимостью градиент потенциала связан с градиентом легко мигрирующих ионов. Choundhury показал теоретически, что в кислородно-анионных элект-

ролитах со структурой флюорита активности ионов кислорода и связанный с ним градиент потенциала постоянны. Это строго выполняется лишь для монокристалла и только с ограничениями для поликристаллического материала. Чем больше пористость, особенно открытая, и чем больше изменение свойств проводимости на границе зерен^{/15/}, тем менее однородным будет градиент потенциала. Считая его постоянным, получаем

$$\text{grad } \phi = \frac{U}{\theta} \quad (\theta \text{ толщина пробы}).$$

Теперь можно решить уравнение (3) с начальным условием:

$$c_i(x, 0) = c_{0,i} \quad (4)$$

и с граничными условиями:

$$c_i(0, t) = c_i(\theta, t) = 0. \quad (5)$$

Начальное условие говорит о том, что в момент времени $t=0$ концентрация всюду одинакова, и граничные условия предполагают электроды, расположенные на границах тела, полностью связывающими диффундирующее вещество.

Для этих условий Малкович^{/16/} уже получил решение следующего вида:

$$c_i = \frac{2\pi}{\theta^2} c_{0,i} \exp(\beta_i x) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1+(-1)^{n+1} \exp(-\beta_i \theta)}{a_{n,i}} n \times \\ \times \exp(-a_{n,i} D_i t) \sin \frac{n\pi}{\theta} x, \quad (6)$$

где

$$a_{n,i} = \beta_i^2 + \left(\frac{n\pi}{\theta}\right)^2$$

и

$$\beta_i = \frac{\mu_i \cdot U}{2\theta D_i},$$

Выражение (6) описывает зависимость концентрации мигрирующего вещества в матрице окиси от расстояния и времени.

Исходя из уравнения (6), рассчитаем отношение количества вещества, которое связывается анодом $M_{A,i}$ к количеству, связанному обоими электродами $M_{A,i} + M_{K,i}$. Это отношение назовем анодным отношением $A_{V,i}$:

$$A_{V,i} = \frac{M_{A,i}}{M_{A,i} + M_{K,i}}. \quad (7)$$

Очевидно, что $M_{A,i}$ и $M_{K,i}$ равны, соответственно:

$$M_{A,i} = A \cdot D_i \int_0^t \left. \frac{\partial c_i}{\partial x} \right|_{x=\theta} dt \quad (8)$$

и

$$M_{K,i} = A \cdot D_i \int_0^t \left. \frac{\partial c_i}{\partial x} \right|_{x=0} dt \quad (9)$$

(A - площадь поверхности образца).

Отсюда можно рассчитать отношение выделенного вещества к общему количеству:

$$F_i = \frac{M_{A,i} + M_{K,i}}{A \cdot \theta \cdot c_{0,i}}. \quad (10)$$

С другой стороны:

$$F_i = 1 - \int_0^\theta \frac{c_i}{c_{0,i}} dx. \quad (11)$$

Из формул (6)-(9) получаем

$$A_{V,i} = \frac{2\pi^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^2}{\theta^4 a_{n,i}^2} (1 - \exp(-a_{n,i} D_i t)) (1 + (-1)^{n+1} \exp \beta_i)}{F_i}. \quad (12)$$

А из формул (8), (9), (6) и используя формулу (10) или (11):

$$F_i = 1 - 4\pi^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^2}{\theta^4 a_{n,i}^2} (1 + (-1)^{n+1} \cosh \beta_i) \exp(-a_{n,i} D_i t). \quad (13)$$

Если происходит только простая диффузия ($U=0$ или $q_i = \mu_i = 0$), из (12) получаем $A_{V,i} = 1/2$. В этом случае анодом и катодом связывается одинаковое количество вещества. Из (13) при $U=0$ или $q_i = \mu_i = 0$ получается известное соотношение для выделения вещества из пластины бесконечного размера [17]:

$$F_i = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_i t}{\theta^2}\right). \quad (14)$$

Из значений $A_{V,i}$ и F_i , используя уравнения (2), (12), (13), можно получить коэффициент диффузии и эффективный заряд частиц мигрирующего вещества. На рис. 1 показана номограмма, полученная из уравнений (2), (12) и (13) при $\theta = 1,2$ мм и $U=2b$ для определения $q_{эф}$ и $D \cdot t$ из экспериментальных значений $A_{V,i}$ и F_i .

Полный перенос какого-либо элемента на один электрод невозможен и при высоких зарядах ионов элемента. Из рис. 1 видно, что при $q_{эф} = 1$ максимум 92% элемента уходит на противоположно заряженный электрод, при $q_{эф} = 2,96\%$ и т.д.

Итак, зная $A_{V,i}$ и F_i , можно из уравнений (2), (12) и (13) вычислить эффективные заряды ионов примесей, а также их коэффициенты диффузии и подвижность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для опытов использовали образцы из ThO_2 и $Th_{0,8} Y_{0,2} O_{1,9}$ в виде шайбы толщиной $\theta = 1,2$ мм, диаметром 8 мм. Образцы готовились путем кальцинирования оксалатов, холодного прессования и спекания при $(1960 \pm 40)^\circ C$ в вакууме. Масс-спектрометрический анализ дал следующее содержание примесей в прокаленной окиси тория (10^{-4} вес %): $Na 40$, $Mg 20$, $Ca 15$, $Si 75$, $Zr 60$, Cu , $Zn, Pb < 2$, $Fe 20$, $Ni 3$, Cr , Mn , $V < 0,5$.

Образцы облучались пучком протонов с энергией 660 МэВ на синхротроне ОИЯИ. При таких энергиях продукты ядерных реакций равномерно распреде-

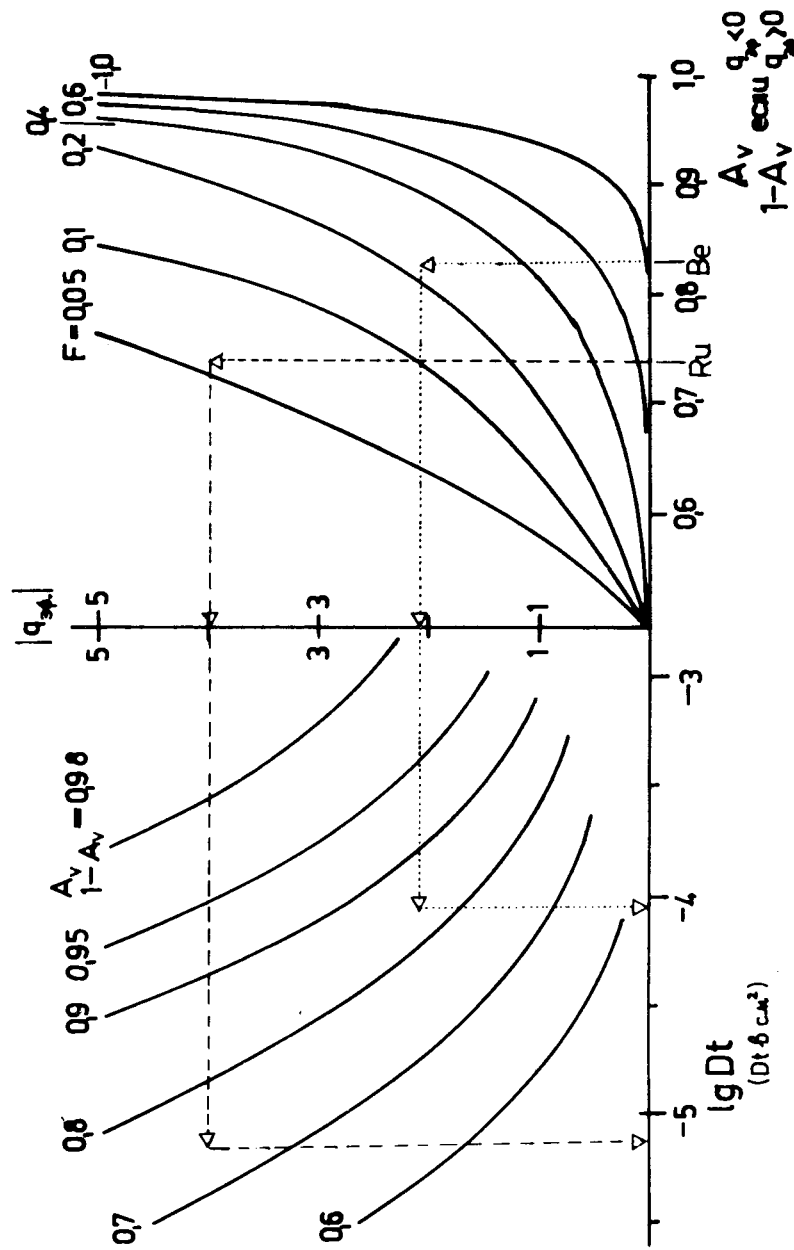


Рис. 1. Номограммы для определения величин $|q_{эф}|$ и $D \cdot t$ из экспериментальных данных A_v и F ($U/\theta = 16 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$).

ляются по всему объему матрицы. После облучения образцы выдерживались в течение 6...60 дней, нагревались в вольфрамовой вакуумной печи до $(1580 \pm 40)^\circ \text{C}$ (температура измерялась $Rh|Pt-Rh$ термопарой). Во время нагревания в образцы впрессовывали на шлифованной керамике контактные электроды из тантала под давлением $0,5 \text{ кг/см}^2$.

Содержание различных изотопов на электродах и для некоторых изотопов в образцах до и после нагревания определялось γ -спектрометрическим методом с использованием $Ge(Li)$ -детектора (разрешение 2 кэВ при энергии 500 кэВ , объем 25 см^3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны части γ -спектров анода (сплошная линия) и катода в различных опытах. Щелочноземельные металлы **Be**, **Ba** и **Ra** мигрируют к катоду, платиновые металлы, а также **Mo**, **Tc** и **Nb** - главным образом к аноду. Главное направление миграции легколетучих элементов предложенной методикой определить нельзя, так как происходит обмен этих элементов между электродами через газовую атмосферу, вследствие того, что большая часть этих продуктов улетучивается.

Чтобы проверить, происходит ли обмен щелочноземельных и платиновых металлов через атмосферу, оба контакта покрывались либо платиновой фольгой (2 мкм), либо кварцевой пластиной (5 мкм). Платина и кварц должны реагировать с выделяемыми элементами или сплавляться с ними. Распределение продуктов не зависит от модификации электродов. Значит, платиновые и щелочноземельные металлы прочно взаимодействовали с танталом, а обмен через атмосферу не происходил.

Это также справедливо и для **Mo**, **Tc** и **Nb**, вследствие низкого давления пара названных элементов, которые в вакууме в присутствии тантала при 1600°C существуют в металлическом состоянии. На рис. 3 показано количество (в имп/мин) изотопов ^{105}Rh , ^{103}Ru и ^{99m}Tc , выделяющихся на аноде или катоде

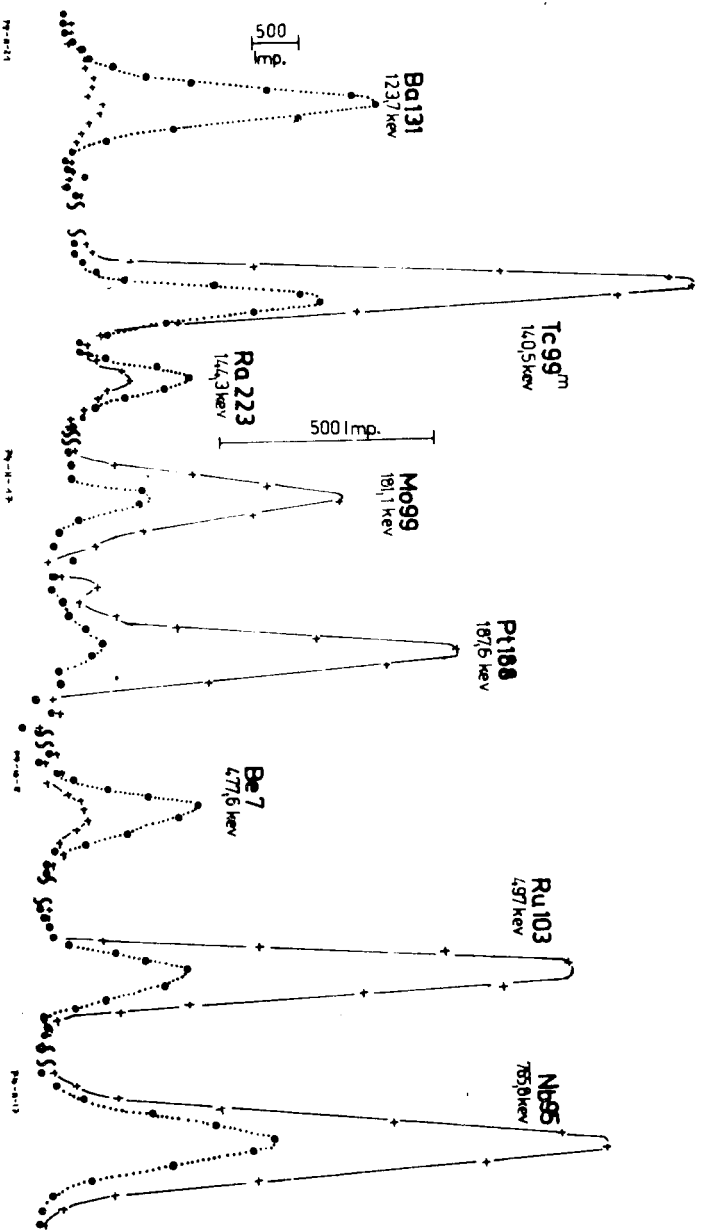
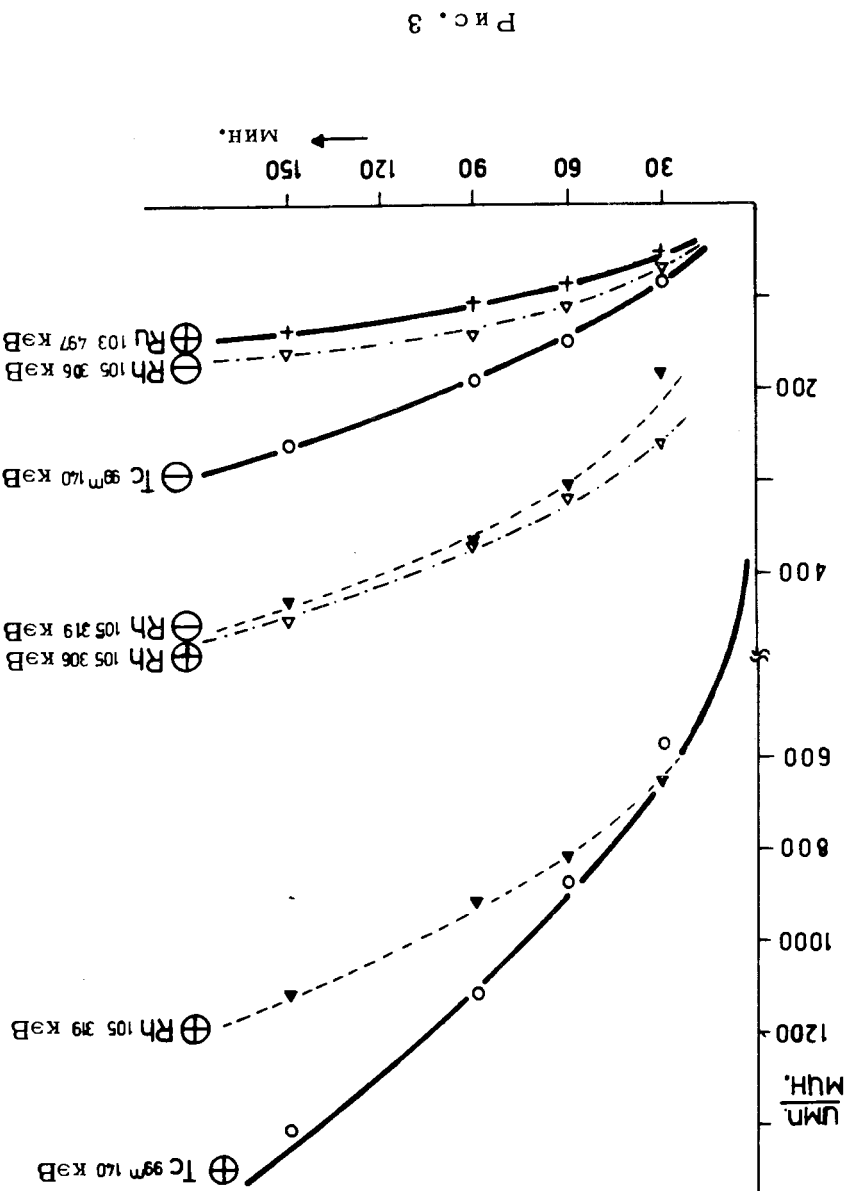
Рис. 2. Части анодных и катодных γ -спектров.

Рис. 3

в зависимости от времени нагревания. Скорость выделения в самом начале опыта наибольшая. При уменьшении концентрации изотопов в граничных с электродами слоях уменьшается и скорость выделения. Кривые выделения ^{99m}Tc и ^{103}Ru были вычислены из уравнения (12) и из данных табл. 2. Вычисленные экспериментальные данные хорошо совпадают.

В табл. 1 приведено анодное отношение A_v (см. уравнение (7)) отдельных изотопов. Обогащение изо-

Таблица 1

Изотоп	A_v для ThO_2	Число опытов	A_v для $\text{Th}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}$	Число опытов
^7Be	0,17	1	0,2	1
^{140}Ba	< 0,05	2	-	0
^{131}Ba	< 0,3	1	-	0
^{223}Ra	< 0,3	1	-	0
^{95}Nb	0,68±0,07	3	0,65±0,08	3
^{99}Mo	0,80±0,08	5	0,85±0,10	6
^{99m}Tc	0,78±0,04	3	0,78±0,05	5
^{103}Ru	0,74±0,02	5	0,74±0,07	6
^{105}Rh	0,70±0,04	5	0,69±0,06	10
^{188}Pt	0,96±0,04	5	0,95	2

топов ^{85}Sr и ^{83}Rb на катоде и ^{193}Os на аноде было замечено лишь качественно. ^{95}Zr , ^{89}Y и ^{227}Th , которые дают в облученном тории наибольшую активность, никогда не наблюдались на электродах.

Миграцией этих элементов можно пренебречь из-за низких коэффициентов диффузии их в окиси^{/19/} при температурах опыта. Присутствие этих элементов на электродах доказало бы наличие на них остатка керамики.

Таблица 2

Изотоп	A_v	F в % после 2 ч.	$q_{эф}$ из (12)	D из (12) $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$	D из литературы ^{/18/} $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$
^7Be	0,17	22±3	+(1,9±0,1)	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^7$
^{103}Ru	0,74	6±2	-(3,5±0,5)	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$
^{99m}Tc	0,78	8±3	-(3,5±0,6)	$1,5 \cdot 10^{-9}$	-

Распределение элементов одинаково для обоих использованных видов керамики.

Выделение F удалось рассчитать из спектров только для элементов ^7Be , ^{103}Ru и ^{99m}Tc . В табл. 2 приведены экспериментальные данные величин A_v и F и вычисленные из уравнения (12) величины $q_{эф}$ и D. На рис. 1 показано, как для Be и Ru из величин A_v и F можно получить $q_{эф}$, а затем D. Из таблицы видно, что коэффициенты диффузии для Be и Ru удовлетворительно согласуются с данными других работ.

В табл. 1 показано, что Ba обогащается на 95% на катоде. А из рис. 1 следует, что больше 80% Ba выделялось из образца, если эффективный заряд ближе к +2. Для Pt наблюдался почти полный перенос на анод. Поэтому эффективный заряд $q_{эф} \leq -2$. Если $q_{эф} = -2$, $A_v = 0,96$, время отжига $t = 2$ ч и $\theta = 1,2$ мм, из уравнения (12) получается коэффициент диффузии $D_{эф} \sim 10^{-7} \text{см}^2 \text{с}^{-1}$, что хорошо согласуется с величиной, приведенной в работе^{/19/}.

Из результатов можно сделать выводы о состоянии примесных атомов в керамике на основе окиси тория. Эффективные заряды щелочноземельных металлов Be и Ba практически совпадают с формальным зарядом, а это находится в противоречии с данными работы^{/19/}, где показано, что в чистых окисях эффективный заряд ионов примерно в два раза меньше формального.

Возможно, что вследствие присутствия электрического поля ковалентная связь поляризуется, в результате чего наблюдается более высокий заряд.

Окиси платиновых металлов, а также окиси Tc , Mo и Nb в условиях опыта по термодинамике нестабильны. При более высоких концентрациях в окиси, как это бывает после сильного выгорания в ядерном топливе из UO_2 и $U(Pu)O_2$, эти элементы образуют металлические включения^{20,21/}. При концентрации, которая была в наших опытах (количество атомов от 10^9 до 10^{12}), не может образоваться металлическая фаза. Возможно, что платиновые металлы ковалентно связаны с кислородом и так двигаются.

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод определения эффективного заряда и коэффициента диффузии мигрирующего в окиси иона по распределению продуктов между анодом и катодом и по проценту выделения вещества из матрицы.

2. С помощью электромиграции можно разделить элементы по группам с коэффициентом разделения от 10 до 20 при полном выделении из окиси.

3. Из окиси тория можно выделять металлы платиновой группы с обогащением на аноде более чем 90%.

4. Из данных по электромиграции можно делать выводы о состоянии элементов в матрице окиси.

5. Легколетучие продукты, которые образуются в поверхностном слое образца, например, в результате облучения тяжелыми ионами, можно фиксировать в сборнике с помощью электрического поля.

Автор благодарен академику Г.Н.Флерову и члену-корреспонденту АН ЧССР И.Зваре за постоянное внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Б.Фикс. ФТТ, 1, 16, 1959.
2. Б.И.Болтакс, Г.С.Куликов, Р.Ш.Малкович. ФТТ 2, 2395, 1960.
3. L.D.Verhoeven. Mat.Rev., 8,311, 1963.
4. Н.В.Нuttington. Diffus.Solids, 303,1975.
5. Н.В.Нuttington.Trans.TMS-AIME,245,2571,1969.
6. И.Е.Балыгин. ФТТ 3, 156, 1961.
7. В.З.Гиндулина, Н.А.Мешеряков, И.И.Рогов, В.И.Семенов. Изв. АН СССР, неорг.матер., 10, 1747, 1974.
8. Н.В.Navfleet, G.S.Barker, P.Gibbs.J.Appl. Phys.,34, 891, 1963.
9. E.L.Milne,P.Gibbs.J.Appl.Phys.,35,2364,1964.
10. W.E.Danforth. Phys.Rev., 86,416,1952.
11. R.E.W.Casselton.Trans.J.Brit.Ceram.Soc., 70,115, 1971.
12. J.S.Torp, H.P.Buckley.J.Mater.Sci., 8,1401, 1973.
13. Р.А.Тихонов, А.К.Кузнецов, Е.К.Келер, М.О.Кразилников. Ж. физ.хим., 4-8, 643, 1974.
14. N.S.Choudhury, J.W.Patterson, J.Electrochem.Soc.,117,1384,1970,118,1398,1971.
15. А.И.Иoffe, М.В.Иноземтсев,А.С.Липилин, М.В.Перфилов, S.V.Karpachov.Phys.Stat. Sol. (a), 30, 87, 1975.
16. Р.Ш.Малкович. ФТТ 2, 2784, 1960.
17. J.Crank.The Mathematics of Diffusion, Oxford Univ.Press,London, 1975.
18. Т.Реетц, Б.Айхлер, Г.Байер. Препринт ОИЯИ, P12-8096, Дубна, 1974.
19. А.А.Левин, Я.Н.Сыркин, М.Е.Дяткина. Успехи химии, 38, 193, 1969.
20. Н.Mikailoff. Trans.ANS, 20,285, 1975.
21. J.R.Findley. Behaviour and Chemical State of irradiated Ceramic Fuels, Report IAEA-PL-432/2,31, 1974.

Рукопись поступила в издательский отдел
20 августа 1976 года.