



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

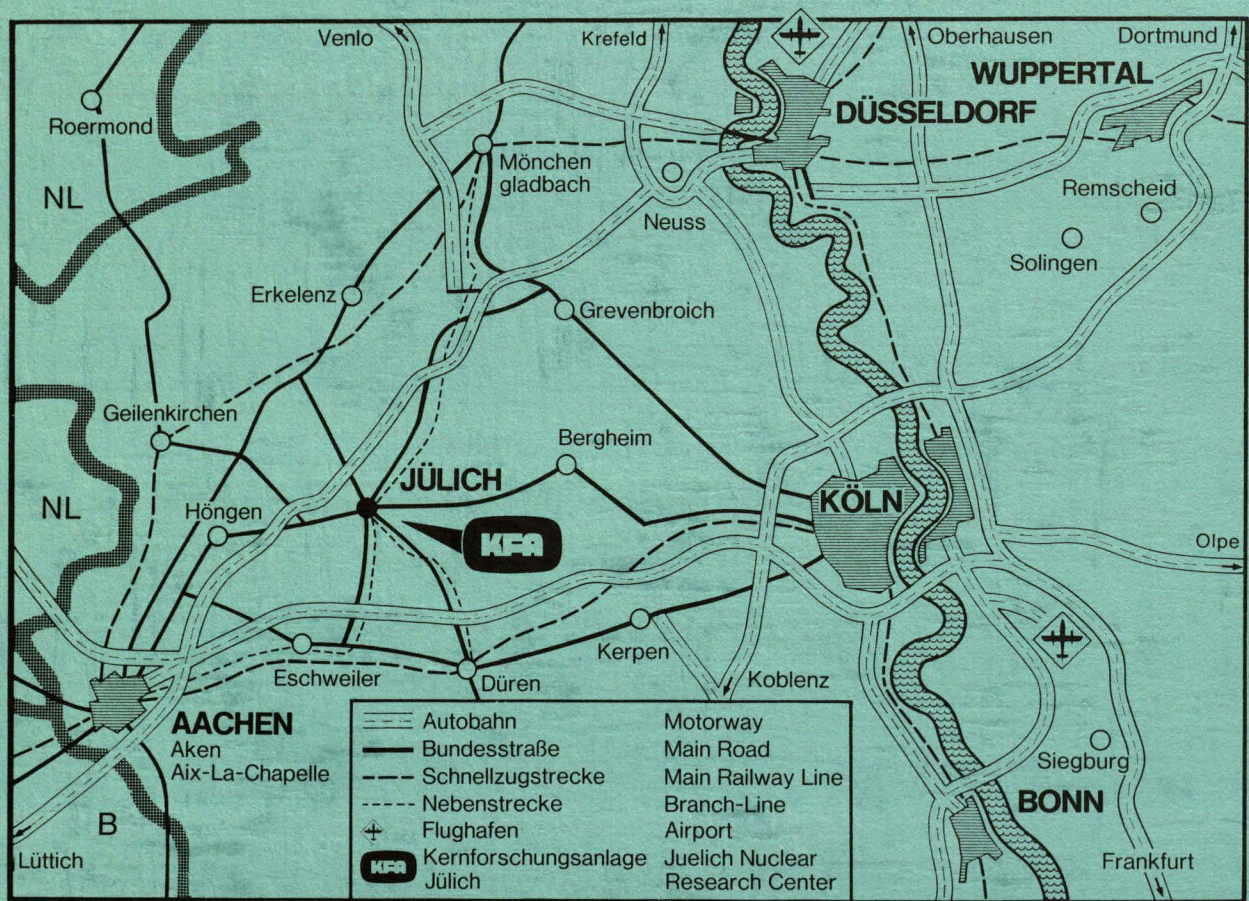
Institut für Reaktorwerkstoffe

**Einfluß schneller Neutronen auf das
Transportverhalten fester Spaltprodukte
in pyrokohlenstoffbeschichteten
Kernbrennstoffteilchen**

von

R. Förthmann

Jül - 1541
Oktober 1978
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1541
 Institut für Reaktorwerkstoffe Jül - 1541

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
 Jülich, Bundesrepublik Deutschland

**Einfluß schneller Neutronen auf das
Transportverhalten fester Spaltprodukte
in pyrokohlenstoffbeschichteten
Kernbrennstoffteilchen**

von

R. Förthmann

INFLUENCE OF FAST NEUTRONS ON THE TRANSPORT BEHAVIOUR OF SOLID FISSION PRODUCTS IN PYROCARBON-COATED NUCLEAR FUEL PARTICLES

by

R. Förthmann

ABSTRACT

The transport behaviour of metallic fission products in pyrocarbon-coated fuel particles is investigated by means of postirradiation annealing at 1400°C as a function of the fast neutron fluence. The release of barium and strontium are both increased by fast neutrons, and that even, if the kernels contain alumina additives, which improve the fission product retention by forming aluminates (e.g. BaAl_2O_4). The release of these two fission products is controlled by the effective diffusion coefficient in the kernel, which is in the case of Sr 90 in the range of $5,7 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (nonirradiated) and $5,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (fluence $2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-2}$ at $E > 0,1 \text{ MeV}$). The most significant increase is observed in the low fluence region. Ruthenium and cerium are released from the kernels by recoil only, not by diffusion. The caesium release is controlled by diffusion in the outer coating layer and depends on the microstructure of the pyrocarbon: The diffusion coefficient is decreased by fast neutrons, if the amount of fiber component in the pyrocarbon is high. At low amounts of fiber component the diffusion coefficient is increased by fast neutrons.

EINFLUß SCHNELLER NEUTRONEN AUF DAS TRANSPORTVERHALTEN FESTER SPALT-
PRODUKTE IN PYROKOHLENSTOFFBESCHICHTETEN KERNBRENNSTOFFTEILCHEN

von

R. Förthmann

KURZFASSUNG

Das Transportverhalten metallischer Spaltprodukte in pyrokohlenstoffbe-
schichteten Brennstoffteilchen wird mit Hilfe von Nachbestrahlungsglühungen
bei 1400°C als Funktion der Fluenz schneller Neutronen untersucht. Die Frei-
setzung von Barium und Strontium nimmt mit der Fluenz schneller Neutronen
zu, und zwar auch dann, wenn die Kerne Aluminiumoxidzusätze enthalten, die
durch Bildung von Aluminaten (z.B. $BaAl_2O_4$) die Spaltproduktrückhaltung ver-
bessern. Die Freisetzung dieser beiden Spaltprodukte wird vom effektiven
Diffusionskoeffizienten im Kern bestimmt, der im Falle des Sr 90 im Bereich
zwischen $5,7 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (unbestrahlt) und $5,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Fluenz $2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-2}$
bei $E > 0,1 \text{ MeV}$) liegt. Die größte Zunahme wird im Gebiet niedriger Fluenzen
beobachtet. Ruthenium und Cer werden von den Kernen nicht durch Diffusion,
sondern nur durch Recoil freigesetzt. Die Cäsiumfreisetzung wird von der
Diffusion in der äußeren Beschichtung bestimmt und ist von der Mikrostruktur
des Pyrokohlenstoffs abhängig: Bei hohem Anteil der Faserkomponente nimmt
der Diffusionskoeffizient mit der Fluenz schneller Neutronen ab, bei niedri-
gem Anteil der Faserkomponente nimmt er zu.

An den in diesem Bericht beschriebenen Arbeiten waren beteiligt:

E. Gyarmati	}	Probenherstellung
M. Hamesch		
F. Meuser		
G. Pott		Bestrahlung
M. Herren	}	Zerlegung
F. Nieveler		
H. Hoven	}	Keramografie, Plasmaoxydation
K. Täuber		
G. Blaß	}	Nachbestrahlungsglühversuche
E. Vekens		

Für die gute Zusammenarbeit möchte ich allen Beteiligten herzlich danken.

INHALT

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Bestrahlungsexperiment DFR-P4	4
2.1. Bestrahlungsproben	4
2.2. Bestrahlung im DFR	6
2.3. Nachuntersuchung der bestrahlten Partikeln	8
2.3.1. Visuelle Inspektion der Probenträger	8
2.3.2. Keramografie	10
2.3.3. Orientierungsanisotropie	12
2.3.4. Plasmaoxydation	14
2.3.5. Gitterkonstante des Brennstoffkerns	14
2.3.6. Gammaskpektrometrische Abbrandbestimmung	17
2.3.7. Alphaspektrometrie	20
3. Nachbestrahlungsglühversuche	23
3.1. Experimentelle Durchführung	23
3.2. Freisetzung von Barium 133	23
3.3. Freisetzung und Verteilung von Strontium 90	29
3.3.1. Radiochemische Sr 90-Bestimmung	29
3.3.2. Fehlerabschätzung	33
3.3.3. Freisetzung von Sr 90: Ergebnisse	35
3.3.4. Verteilung von Sr 90 zwischen Kern und Beschichtung	42
3.4. Verteilung und Freisetzung der Spaltprodukte Ruthenium 106 und Cer 144	43
3.5. Freisetzung von Caesium 137	47
3.5.1. Ergebnisse von Ausheizversuchen bei 1400°C: Glühzeiten bis 500 Stunden	47
3.5.2. Ergebnisse von Ausheizversuchen bei 1400°C: Glühzeiten bis 2000 Stunden	51
3.5.3. Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten	53
4. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	57
5. Literatur	60

1. EINLEITUNG

Das Transportverhalten radioaktiver Spaltprodukte bestimmt ganz wesentlich die sicherheitstechnische Auslegung von Kernreaktoren. Bei gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren entstehen die Spaltprodukte zum überwiegenden Teil in den Brennstoffkernen der beschichteten Brennstoffteilchen und zu einem vergleichsweise sehr geringen Teil in der beschichtungsbedingten Kontamination der Partikelhüllschichten. Der Transport von Spaltprodukten im Kernmaterial, in den Hüllschichten und im Strukturgraphit der Brennelemente sowie ihre Abdampfung in das Kühlgas wird mit Transportmodellen¹⁾ beschrieben, in die zahlreiche experimentell ermittelte Transportkoeffizienten eingehen. Die Frage nach dem Einfluß schneller Neutronen auf das Transportverhalten von Spaltprodukten ist bei der Bestimmung von Spaltprodukttransportdaten bisher wenig beachtet worden und hat sicher wesentlich dazu beigetragen, daß die von verschiedenen Autoren in der Literatur angegebenen Diffusionskoeffizienten oft einen Streubereich von mehr als einer Größenordnung aufweisen.

Schnelle Neutronen bewirken in keramischen Materialien wie z.B. UO_2 Veränderungen, die man unterscheiden kann nach den Veränderungen des Gitters einerseits und der Umwandlung von Gitterbausteinen andererseits²⁾. Das Gitter wird durch Übertragung kinetischer Energie bei elastischen Stößen zwischen schnellen Neutronen und Gitterbausteinen gestört. Bei jedem Stoß entsteht eine Kaskade von Gitterfehlern ("displacement cascade"), wobei zahlreiche Frenkel-Paare gebildet werden, die aus jeweils einem Zwischengitteratom und einer Leerstelle bestehen. Ein Teil dieser Gitterfehler kann durch Diffusion wieder ausheilen. Wenn das Neutron soweit abgebremst ist, daß seine Weglänge die Größenordnung der Gitterkonstanten erreicht, bildet sich eine lokal stark aufgeheizte Zone ("thermal spike"), die zur Bildung von Versetzungen bzw. Mikroporen führt. Durch Neutroneneinfangprozesse können schließlich die Gitterbausteine selbst verändert werden. In UO_2 sind davon nur die Uranatome betroffen, wobei entweder durch Kernspaltung von $U\ 235$ Spaltprodukte gebildet werden oder aus $U\ 238$ durch (n, γ) -Reaktion $U\ 239$ entsteht, das sich durch Betazerfall zunächst in $Np\ 239$ und dann in spaltbares $Pu\ 239$ umwandelt. Die hohe kinetische Energie der primär entstehenden Spaltprodukte bewirkt neben der Erzeugung von Wärme die Bildung weiterer "thermal spikes" und damit zusätzlicher Gitterfehler³⁾. Es kann erwartet

werden, daß sowohl die durch Abbremsung schneller Neutronen als auch die durch Kernspaltung erzeugten Gitterfehler und Mikroporen zu einer Erhöhung der Diffusionskoeffizienten fester Spaltprodukte im oxidischen Brennstoffkern führen. Eine derartige Abhängigkeit des Kerndiffusionskoeffizienten vom Abbrand ist für das Spaltprodukt Cs 137 bereits bekannt ⁴⁾, der Einfluß schneller Neutronen auf die Kernfreisetzung fester Spaltprodukte ist dagegen bisher nicht untersucht worden.

Die Eigenschaftsänderungen des als Hüllwerkstoff für beschichtete Brennstoffteilchen verwendeten Pyrokohlenstoffs unter der Einwirkung schneller Neutronen sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Im folgenden sollen davon nur einige für diese Arbeit wichtige Ergebnisse genannt werden:

- (a) Die durch schnelle Neutronen bewirkten Dimensionsänderungen von Pyrokohlenstoff ⁵⁾⁶⁾ sind anisotrop und erzeugen daher Spannungen in der Hüllschicht. Um ein Versagen der Beschichtung zu vermeiden, wird eine regellose Verteilung der Kristallite angestrebt, d.h. eine möglichst niedrige Orientierungsanisotropie.
- (b) Die Orientierungsanisotropie (BAF = Bacon Anisotropie Faktor) steigt mit wachsender Fluenz schneller Neutronen und zwar abhängig von der Anisotropie vor der Bestrahlung und von den in der Pyrokohlenstoffschicht vorhandenen Spannungen ⁷⁾.
- (c) Der fluenzbedingte Anstieg der Orientierungsanisotropie steht im Zusammenhang mit einer Änderung der Anteile der verschiedenen Komponenten, aus denen Pyrokohlenstoff besteht: der Anteil der wenig geordneten Faserkomponente nimmt mit wachsender Fluenz schneller Neutronen ab ⁸⁾⁹⁾. In Pyrokohlenstoffen mit einem niedrigen Anteil dieser Faserkomponente werden in den höher geordneten Komponenten mit steigender Fluenz schneller Neutronen häufig Mikrorisse beobachtet, die zunächst zu einer erhöhten Permeabilität der Schichten für gasförmige Spaltprodukte und schließlich zum Versagen der Beschichtung führen können ⁸⁾¹⁰⁾.
- (d) Die neutroneninduzierte Dichteänderung ist abhängig von der Ausgangsdichte und der Mikrostruktur des Pyrokohlenstoffs, die beide von der Art des verwendeten Beschichtungsgases und den Beschichtungsbedingungen bestimmt werden. Bei unverspanntem LTI-Pyrokohlenstoff ⁺), der durch Pyrolyse von Propen (C_3H_6) bei Temperaturen unterhalb $1400^{\circ}C$ abgeschieden wird, bewirkt die Bestrahlung mit schnellen Neutronen stets einen

⁺) LTI = Low Temperature Isotropic

Anstieg der geometrischen Dichte, der umso ausgeprägter ist, je niedriger die Ausgangsdichte war. Bei Fluenzen schneller Neutronen oberhalb etwa $5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$) werden Dichten zwischen $1,9$ und $2,1 \text{ g cm}^{-3}$ erreicht, die sich bei höheren Fluenzen nur noch geringfügig ändern ⁶).

Welchen Einfluß die beschriebenen Eigenschaftsänderungen auf das Transportverhalten fester Spaltprodukte in der Beschichtung haben, ist nicht bekannt. Je nach der Art der neutronenbedingten Änderung der Mikrostruktur kann die Diffusion bestimmter Spaltprodukte behindert oder erleichtert werden.

In diesem Bericht werden die Ergebnisse von Nachbestrahlungsglühversuchen an pyrokohlenstoffbeschichteten Brennstoffteilchen beschrieben, die im Dounreay Fast Reactor (DFR) zu unterschiedlichen Fluenzen schneller Neutronen bestrahlt waren und dabei Fluenzen bis etwa $2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$) erhalten hatten. Die Bestrahlung lag bei Beginn der Glühversuche schon mehrere Jahre zurück, so daß die bestrahlten Partikel von den festen Spaltprodukten nur noch die langlebigen Nuklide Sr 90, Ru 106, Cs 137 und Ce 144 enthielten.

2. BESTRAHLUNGSEXPERIMENT DFR-P4

Der Dounreay Fast Reactor (DFR) eignet sich wegen seines "harten" Neutronenspektrums besonders gut für Experimente, bei denen der Einfluß schneller Neutronen auf Materialeigenschaften bei geringem thermischen Neutronenfluß untersucht werden soll. Bei beschichteten Brennstoffteilchen können im DFR hohe Fluenzen schneller Neutronen bei sehr niedrigen Abbränden erzielt werden und so fluenzbedingte Materialänderungen von abbrandbedingten unterschieden werden. Das Experiment DFR-P4 war eine Teilbeladung eines größeren Bestrahlungsexperiments, das hauptsächlich zur Erprobung von Matrixmaterialien für HTR-Brennelemente diente. Um einen Abbrand von etwa 10% FIMA ⁺⁾ zu simulieren, wurden in die Kerne bereits bei der Herstellung die Spaltprodukte Strontium und Barium eingebaut und für die gammaspektrometrische Bestimmung mit den langlebigen Radionukliden Ba 133 (Halbwertszeit: 10,5 Jahre) bzw. Sr 90 (Halbwertszeit: 28,1 Jahre) markiert. Zwei Partikelarten enthielten zusätzlich etwa 1 Gew.% Al_2O_3 im Brennstoffkern, um die spaltprodukt-rückhaltende Wirkung der Bildung von Spinellen (z.B. $BaAl_2O_4$) abhängig von der Fluenz schneller Neutronen untersuchen zu können.

^{+) FIMA = Fissions of Initial Metal Atoms}

2.1. Bestrahlungsproben

Die in das Experiment DFR-P4 eingesetzten Partikeln enthielten Brennstoffkerne aus abgereichertem UO_2 (0.4% U 235) und hatten zwei Pyrokohlenstoffschichten, die aus Acetylen bzw. Propylen abgeschieden waren. Die wichtigsten Charakterisierungsdaten sind in Tabelle 1 enthalten. Abb. 1 zeigt ein typisches Schliffbild der unbestrahlten Partikeln.

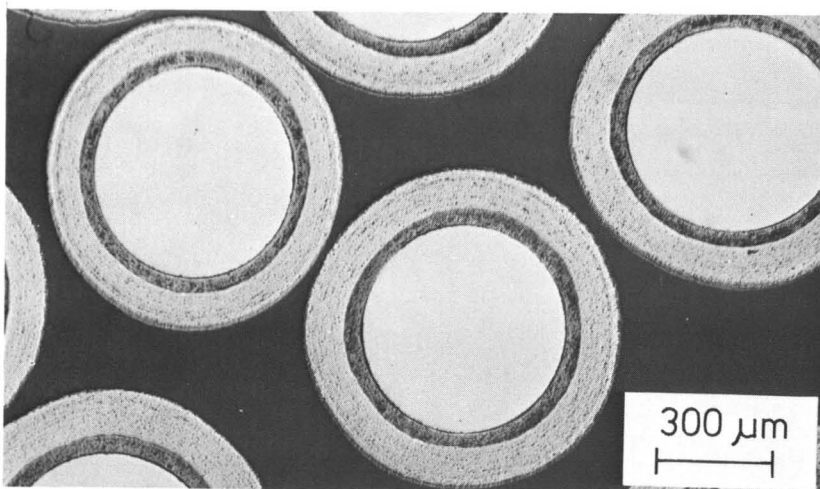


Abb. 1: Schliffbild von unbestrahlten Partikeln: Sorte PAUSO 520

Partikelsorte	PAUBO 512	PAUABO 513	PAUSO 520	PAUASO 519
Kernsorte	UBO 18	UABO 5	USO 12	UASO 8
<u>Kern</u>				
UO ₂ /Gew. %	99,55	98,54	99,48	98,50
SrO/Gew. %	-	-	0,52	0,52
BaO/Gew. %	0,45	0,47	-	-
Al ₂ O ₃ /Gew. %	-	0,99	-	0,99
Sr 90/μCi g ⁻¹ +)	-	-	4,97	4,92
Ba 133/μCi g ⁻¹ +)	2,44	2,44	-	-
Mittl. Kerndurchmesser/μm	543	560	564	560
<u>Pufferschicht</u>				
Beschichtungsgas	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂
Temperatur/°C	1500	1500	1500	1500
Schichtdicke/μm	33	30	40	45
Aufwachsrate/μm min ⁻¹	66	60	60	67
<u>LTI-Schicht</u> ++)				
Beschichtungsgas	C ₃ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₆
Temperatur/°C	1250	1250	1250	1250
Schichtdicke/μm	80	95	110	100
Aufwachsrate/μm min ⁻¹	8,8	11,9	12,9	11,8
Dichte/gcm ⁻³	1,84	1,72	1,73	1,76
Anisotropie (BAF)	≤1,05	≤1,05	≤1,05	≤1,05

Tabelle 1: Charakterisierungsdaten der in das Experiment DFR-P4 eingesetzten Partikelsorten

+) bezogen auf UO₂

++) LTI = Low Temperature Isotropic

2.2. Bestrahlung im DFR

Die beschichteten Partikeln wurden in den beiden Rigs DFR 287/7 und DFR 287/8/10 bestrahlt. Jedes Rig enthielt 17 Niobkapseln, von denen jeweils 3 Kapseln mit Partikeln beladen waren. Die Partikeln wurden lose in Grafitmagazine eingesetzt, die mit sechs kreisförmigen Bohrungen versehen waren. Jede Bohrung war mit 40 beschichteten Partikeln gefüllt. Die meisten Partikeln wurden zur Untersuchung des mechanischen Verhaltens unterschiedlicher Pyrokohlenstoffschichten bei hohen Fluenzen schneller Neutronen bestrahlt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen (Experiment DFR-P3) wurden bereits früher publiziert ¹¹⁾.

Nach Bestrahlungszeiten von 55,4 Tagen (Rig DFR 287/7) und 170,3 Tagen (Rig DFR 287/8/10) erhielten die Partikeln aufgrund des harten Neutronenspektrums des DFR (Abb. 2) hohe Fluenzen schneller Neutronen bei sehr niedrigen Abbränden (unter 0,5% FIMA) und Temperaturen zwischen 1000 und 1100°C. Die wichtigsten Bestrahlungsdaten des Experiments DFR-P4 sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Kapsel	Grafitmagazin	Bestrahlungszeit t/Tage	Temperatur T/°C	Fluenz/cm ⁻² (E > 0,1 MeV)
4	23	55,4	1000 ⁺⁸⁰	5,0 · 10 ²¹
16	24	55,4	1100 ⁺⁸⁰	5,0 · 10 ²¹
14	25	170,3	1000 ⁺⁸⁰	20,3 · 10 ²¹

Tabelle 2: Bestrahlungsdaten des Experiments DFR-P4

Jedes der drei Magazine 23, 24 und 25 war mit allen vier Partikelsorten (vgl. Tabelle 1) beladen und enthielt noch eine weitere Partikelsorte mit einer aus Methan abgeschiedenen Außenschicht, die jedoch nicht für die in diesem Bericht beschriebene Untersuchung des fluenzabhängigen Transports fester Spaltprodukte vorgesehen war (vgl. Abschnitt 2.3.1.).

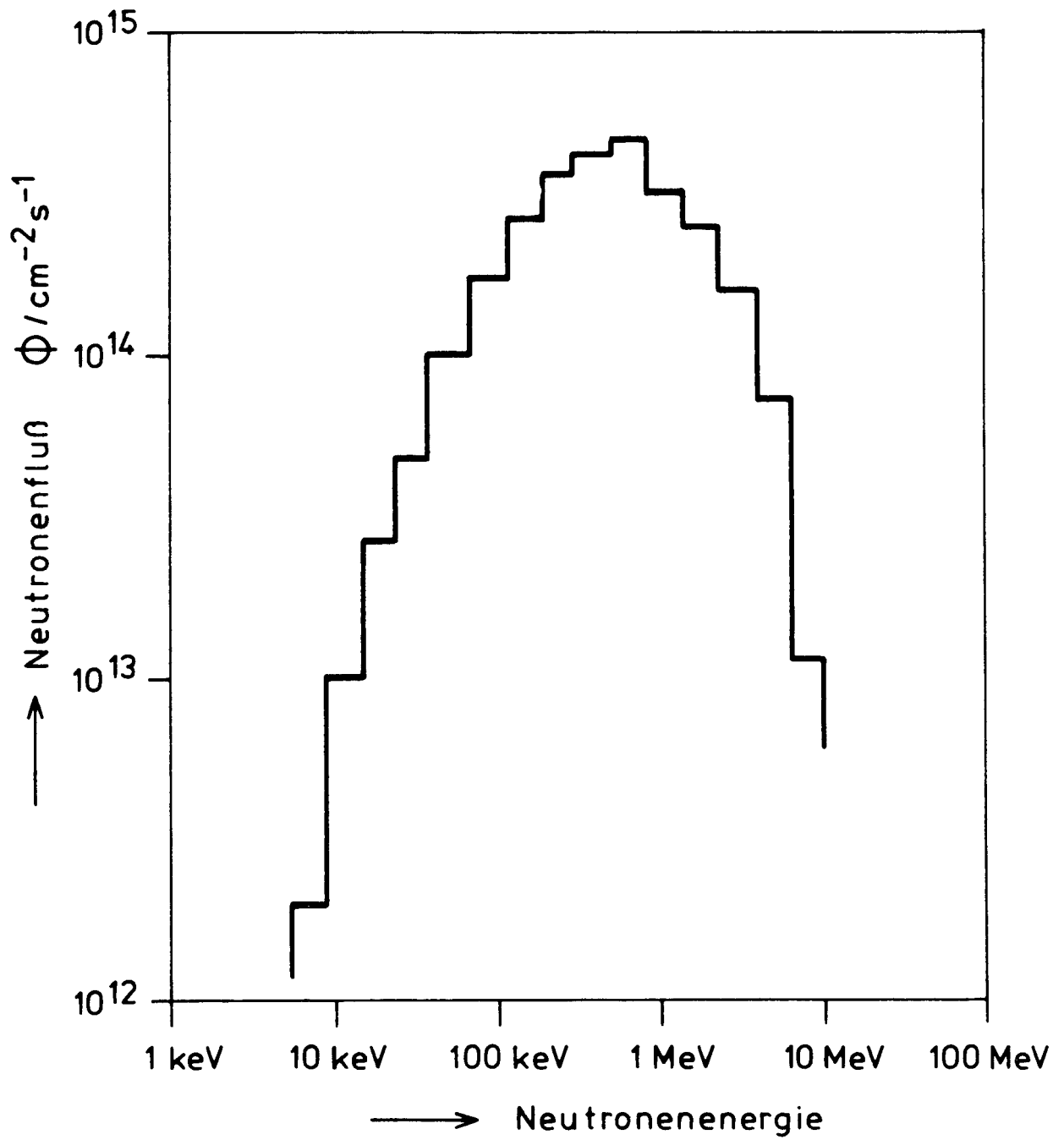


Abb. 2: Neutronenspektrum des DFR

2.3. Nachuntersuchung der bestrahlten Partikeln

Die beiden Rigs 287/7 und 287/8/10 wurden nach dem Entladen direkt am DFR zerlegt. Die Zerlegung der Niobkapseln erfolgte in den Heißen Zellen der KFA Jülich. Die Nachuntersuchung bestand aus folgenden Arbeiten:

- Öffnen der Niobkapseln,
- Entnahme der Grafitmagazine,
- Öffnen der Grafitmagazine,
- Visuelle Inspektion der Probenträger,
- Ausschleusen von einzelnen Partikeln aus der heißen Zelle,
- Keramografie,
- Messung der Orientierungsanisotropie,
- Plasmaoxydation der äußeren Pyrokohlenstoffschicht,
- Röntgenografische Bestimmung der Gitterkonstanten des Kerns,
- Gammaspektroskopische Abbrandbestimmung,
- Alphaspektrometrie.

2.3.1. Visuelle Inspektion der Probenträger

Nach dem Öffnen der Kapseln und der Entnahme der Grafitmagazine zeigte die visuelle Kontrolle, daß alle Partikeln des Experiments DFR-P4 (vgl. Tabelle 1) unbeschädigt waren. Da jedoch in denselben Magazinen auch andere Partikeln bestrahlt wurden, deren Hüllschichten versagt hatten (Abb. 3), war die Messung der während der Bestrahlung aus den vier Partikelsorten (Tabelle 1) freigesetzten Spaltprodukte nicht möglich.

Zur Untersuchung des fluenzabhängigen Transportverhaltens fester Spaltprodukte mußten daher Nachbestrahlungsglühversuche durchgeführt werden (s. Abschnitt 3).

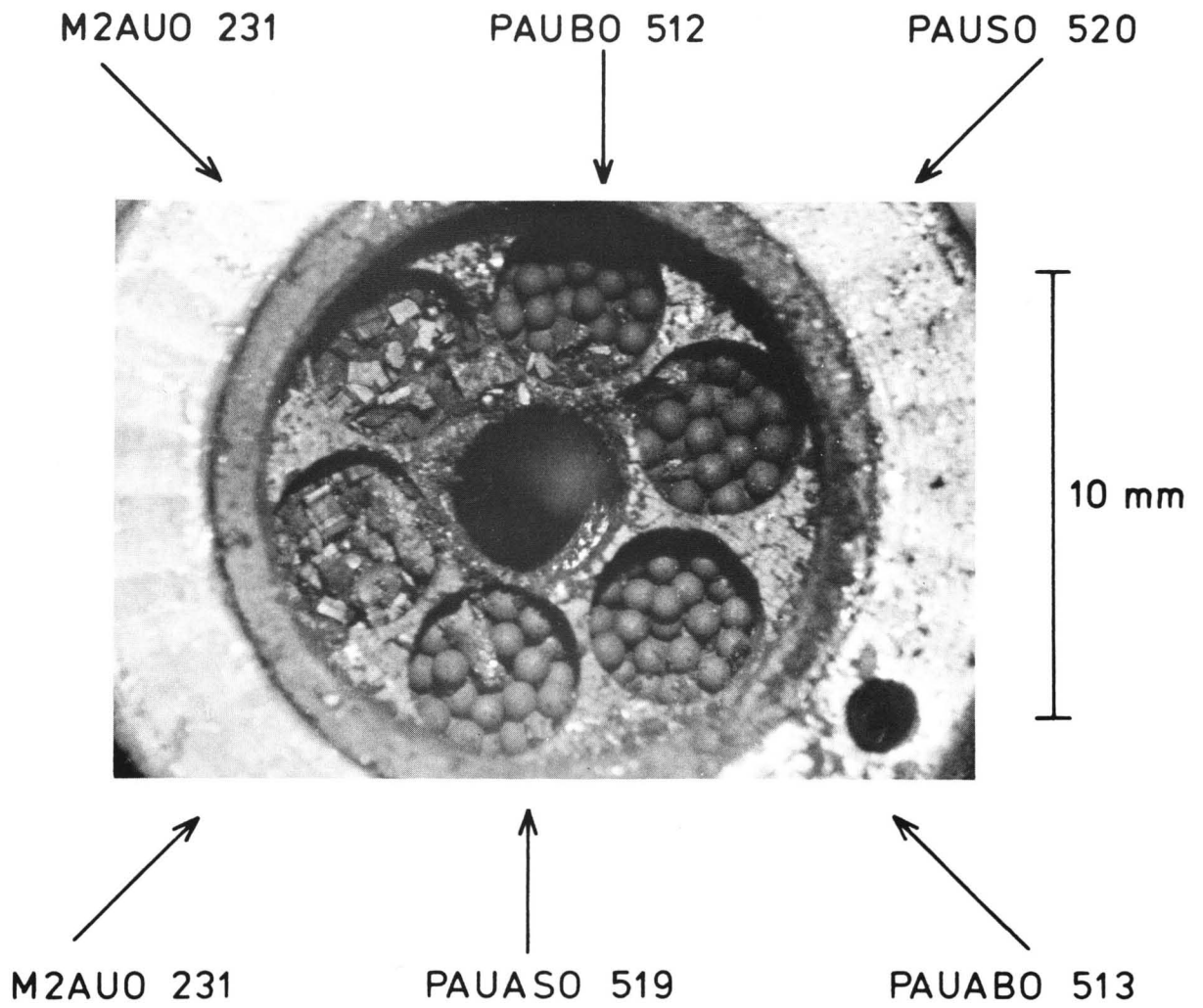


Abb. 3: Visuelle Inspektion der Probenräger: Magazin 25,
Fluenz schneller Neutronen $20,3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$)

2.3.2. Keramografie

Für die keramografische Untersuchung wurde jeweils ein bestrahltes Partikel und sechs unbestrahlte Partikeln derselben Partikelsorte eingebettet und geschliffen (Abb. 4). An den Brennstoffkernen sind keine bestrahlungsbedingten Veränderungen sichtbar. Dagegen konnten an den Außenschichten aus LTI-Pyrokohlenstoff deutliche Veränderungen der Pyrokohlenstoffstruktur beobachtet werden: Die Poren- und/oder Rußkonzentration nimmt ab und der Anteil anisotroper Komponenten im Pyrokohlenstoff nimmt zu. Poren und Rußanteile erscheinen im Schliff als dunkle Punkte (Abb. 5), während anisotrope Pyrokohlenstoffkomponenten in polarisiertem Licht als helle Punkte sichtbar werden (Abb. 6). Die hier beschriebenen Ergebnisse der keramografischen Untersuchung der Partikelsorte PAUBO 512 gelten in gleicher Weise auch für die übrigen drei Partikelsorten des Experiments DFR-P4.

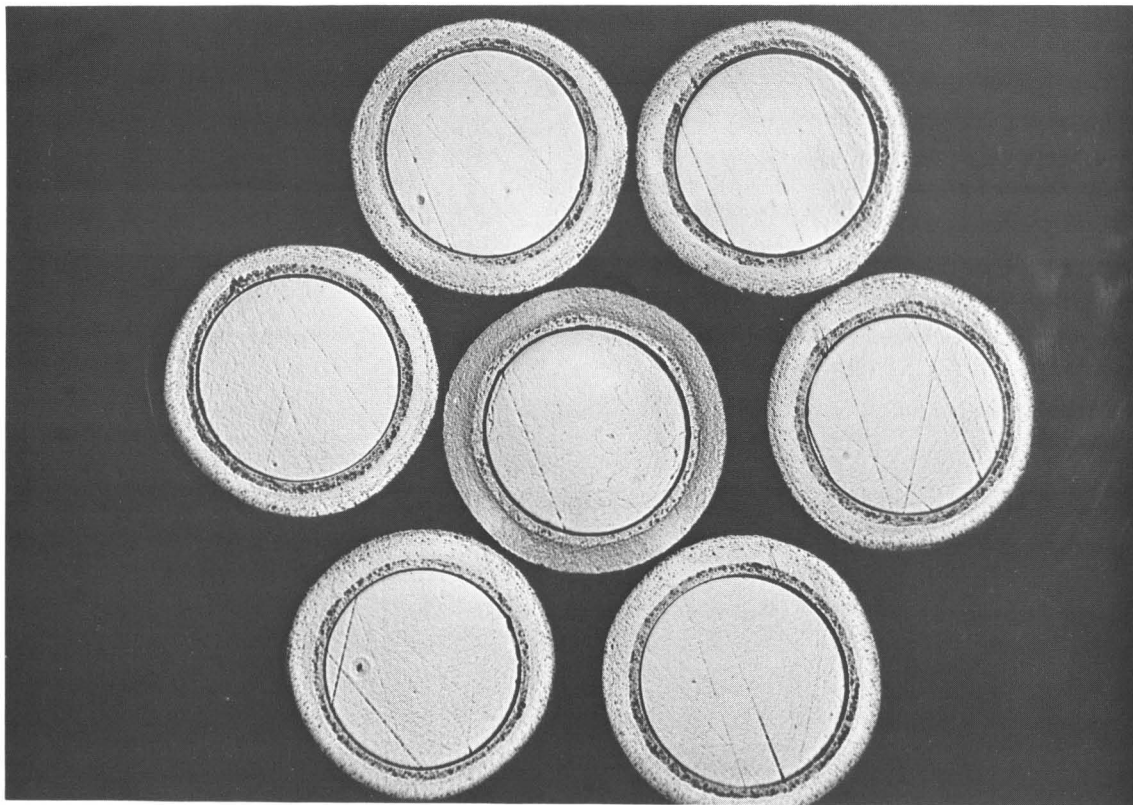


Abb. 4: Keramografie der Partikelsorte PAUBO 512: ganzer Schliff

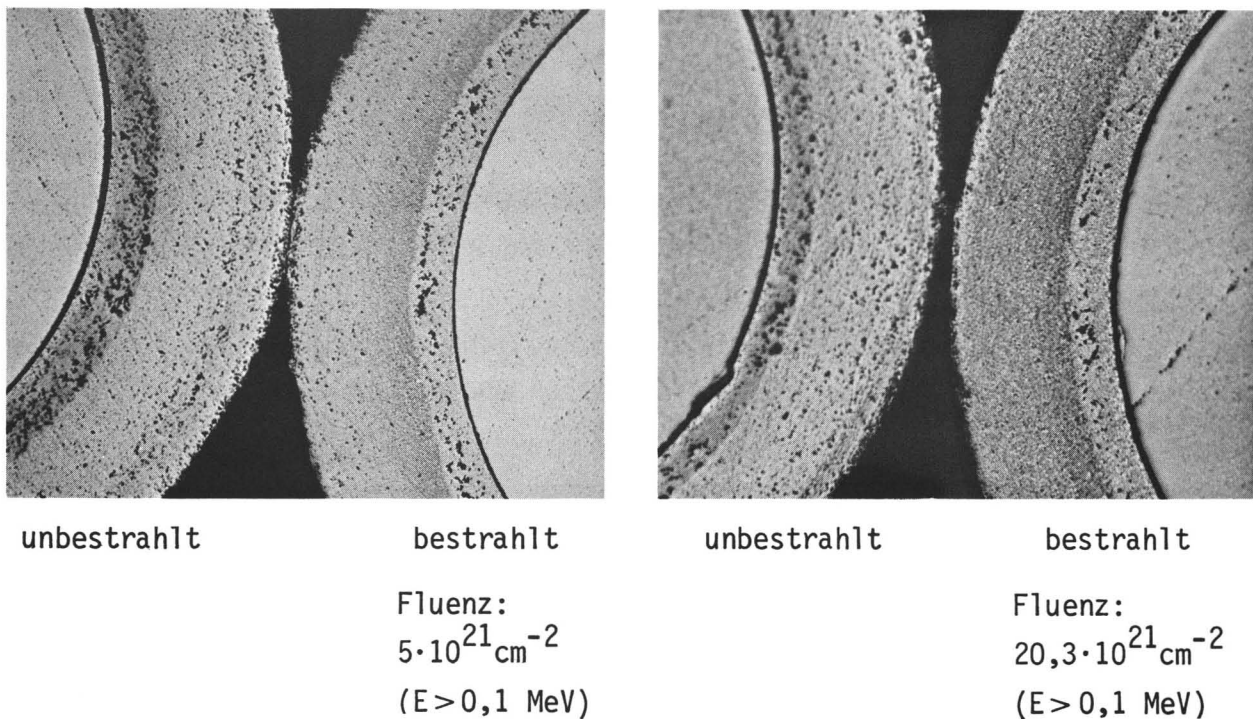
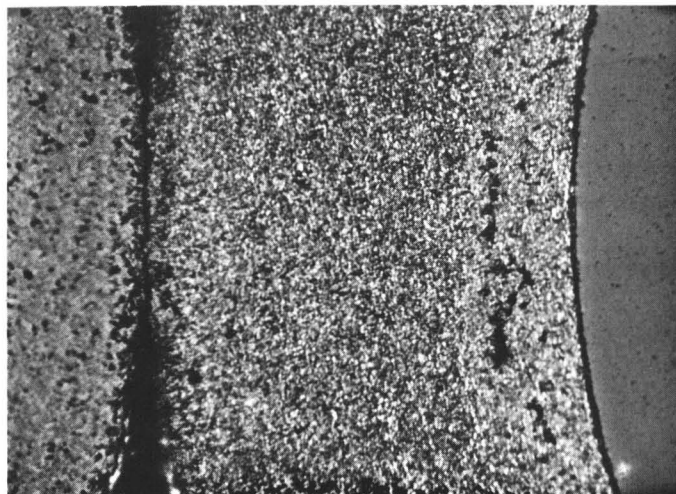


Abb. 5: Keramografie der Partikelsorte PAUBO 512: Beschichtung vor und nach Bestrahlung mit schnellen Neutronen (200:1)



unbestrahlt

Fluenz:
 $5,0 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$
($E > 0,1 \text{ MeV}$)

Abb. 6: Keramografie der Partikelsorte PAUBO 512: Beschichtung vor und nach Bestrahlung mit schnellen Neutronen - Aufnahme im polarisierten Licht (500:1)

2.3.3. Orientierungsanisotropie

Die im letzten Abschnitt beschriebenen keramografischen Schriffe wurden für die Messung der Orientierungsanisotropie in der äußeren Pyrokohlenstoffschicht verwendet. Die Methode zur Bestimmung des optischen Anisotropiefaktors (OPTAF) ist bekannt ¹²⁾. An jedem Partikel wurden fünf bis sechs Profile der Orientierungsanisotropie gemessen und daraus ein gemittelttes Profil sowie der Mittelwert der Anisotropie über die ganze Außenschicht berechnet. Die Profile (Abb. 7) zeigen eine deutliche Erhöhung der Anisotropie mit steigender Fluenz schneller Neutronen - in Übereinstimmung mit den qualitativen Resultaten der Keramografie (vgl. Abb. 6). Die Erhöhung des Anisotropiefaktors (BAF = Bacon Anisotropie Faktor) ist an der Innenseite der LTI-Schicht, also am Übergang Pufferschicht/LTI-Schicht besonders stark ausgeprägt. Die über die ganze Außenschicht gemittelten Anisotropiefaktoren betragen:

$$\text{BAF} = 1,05 \pm 0,02 \text{ (unbestrahlt)}$$

$$\text{BAF} = 1,09 \pm 0,03 \text{ (Fluenz: } 5,0 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2} / E > 0,1 \text{ MeV)}$$

$$\text{BAF} = 1,12 \pm 0,07 \text{ (Fluenz: } 20,3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2} / E > 0,1 \text{ MeV)}$$

Die hier beschriebene Zunahme der Anisotropie von Pyrokohlenstoffschichten mit steigender Fluenz schneller Neutronen ist nicht neu und wurde bereits 1972 eingehend untersucht ⁷⁾. Ein entsprechender Anstieg der Anisotropie in der äußeren Pyrokohlenstoffschicht wurde auch an anderen im Dounreay Fast Reactor bestrahlten Partikeln beobachtet ¹¹⁾ und steht im Zusammenhang mit den von schnellen Neutronen bewirkten Änderungen der Mikrostruktur des LTI-Pyrokohlenstoffs.

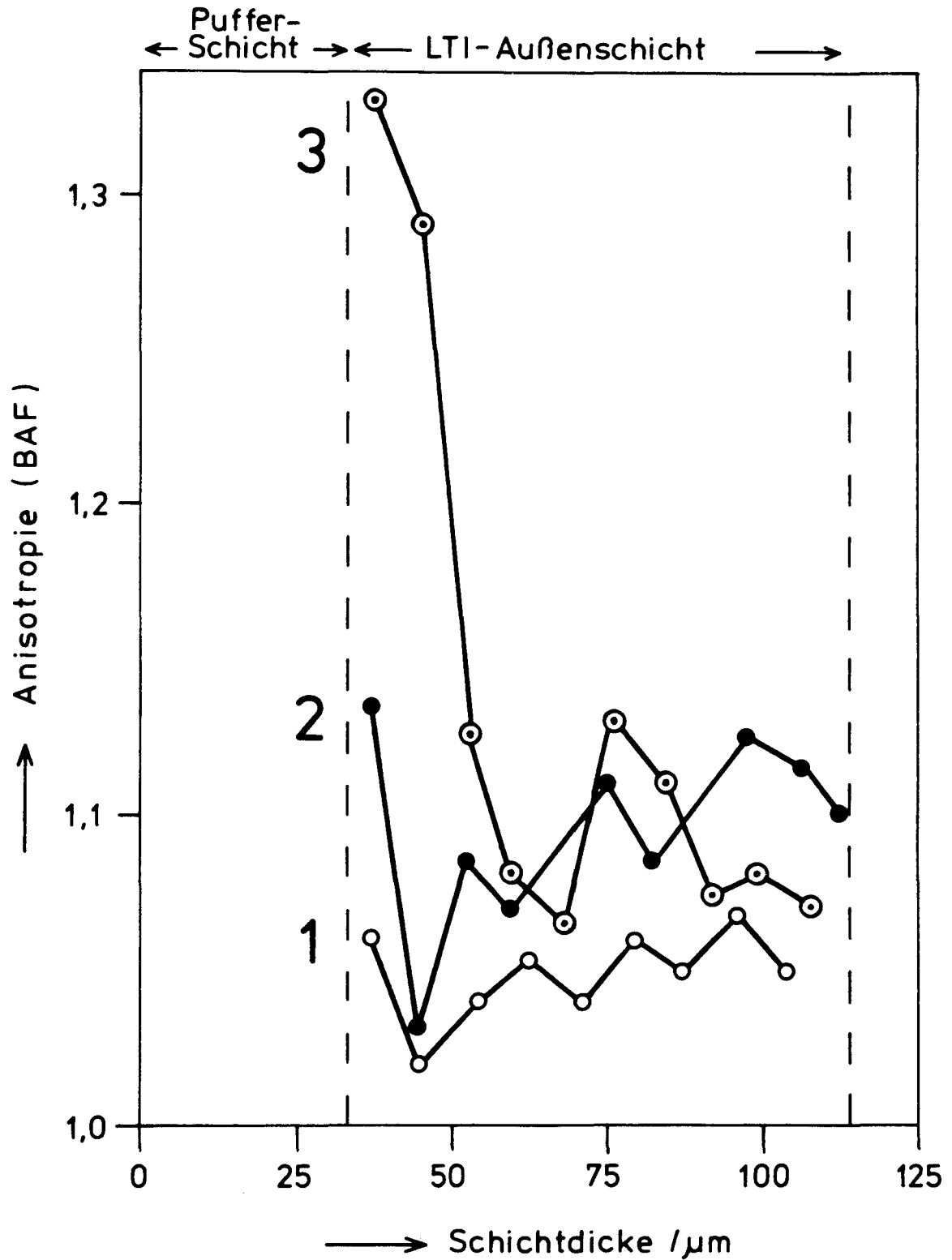


Abb. 7: Anisotropieprofile in der LTI-Außenschicht der Partikelsorte PAUBO 512

1. unbestrahlt
2. Fluenz: $5,0 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$)
3. Fluenz: $20,3 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$)

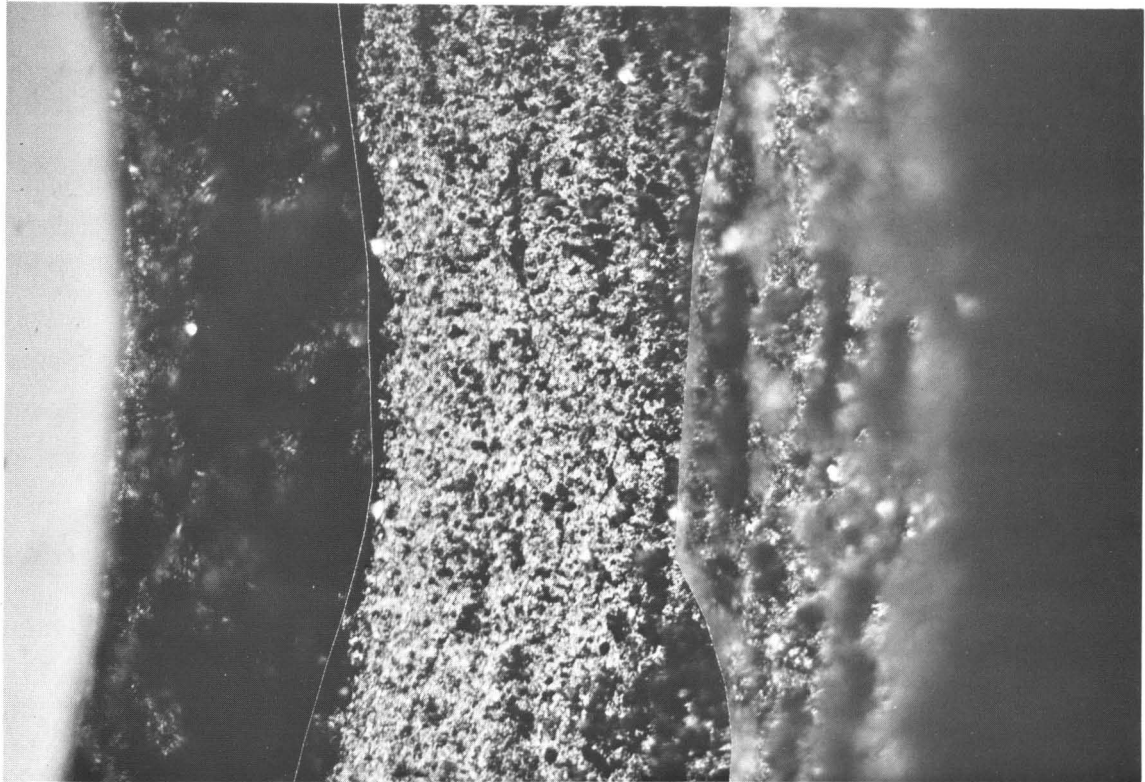
2.3.4. Plasmaoxydation

Die Oxydation von Pyrokohlenstoffschichten mit angeregtem Sauerstoff bei Raumtemperatur (Plasmaoxydation) ermöglicht qualitative Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und Verteilung der verschiedenen Komponenten, aus denen der im Fließbett abgeschiedene Pyrokohlenstoff besteht¹³⁾. Dabei wird bevorzugt die wenig geordnete rußartige Komponente (CBC = CarBon Black-like Component) oxydiert, die aufgrund ihres im Elektronenmikroskop sichtbar gemachten Mikrogefüges auch als Faserkomponente bezeichnet wird¹⁴⁾. Die unter den Bedingungen der Plasmaoxydation nur wenig oxydierbaren, besser geordneten Komponenten (HDC = High Dense Components) bleiben übrig und zeigen Poren und Vertiefungen an den Stellen, wo vor der Plasmaoxydation CBC vorhanden war.

Für die Plasmaoxydation wurde der bereits erwähnte Schliff der Partikelsorte PAUBO 512 eingesetzt, der neben sechs unbestrahlten Partikeln ein bestrahltes Partikel enthält (vgl. Abb. 4). Nach 45 Minuten Einwirkung des Sauerstoffplasmas konnte durch Vergleich der oxydierten Oberflächen der Pyrokohlenstoffschichten eine deutlich sichtbare Abnahme des Anteils der wenig geordneten Faserkomponente (CBC) mit steigender Fluenz schneller Neutronen festgestellt werden. Zwei Aufnahmen von plasmaoxydierten Außenschichten der Partikelsorte PAUBO 512 sollen das verdeutlichen: Nach einer Fluenz von $5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$) ist der Anteil der oxydierbaren Faserkomponente (CBC) geringer, als vor der Bestrahlung. Die Bilder zeigen auch, daß die CBC-Konzentration in der LTI-Pyrokohlenstoffschicht von außen nach innen abnimmt. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den Resultaten der Messung der Orientierungsanisotropie überein.

2.3.5. Gitterkonstante des Brennstoffkerns

Zur Bestimmung der bestrahlungsbedingten Änderung der Gitterkonstanten des Kernmaterials wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen von bestrahlten und unbestrahlten Kernen der Partikelsorte PAUSO 520 ausgewertet. Die Aufnahmen zeigen die charakteristischen Interferenzlinien des Urandioxids. Ein Einfluß des SrO-Zusatzes auf die Gitterkonstante des UO_2 konnte nicht festgestellt werden. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte nach Indizierung der Röntgen-



Kern | Pufferschicht | LTI - Außenschicht

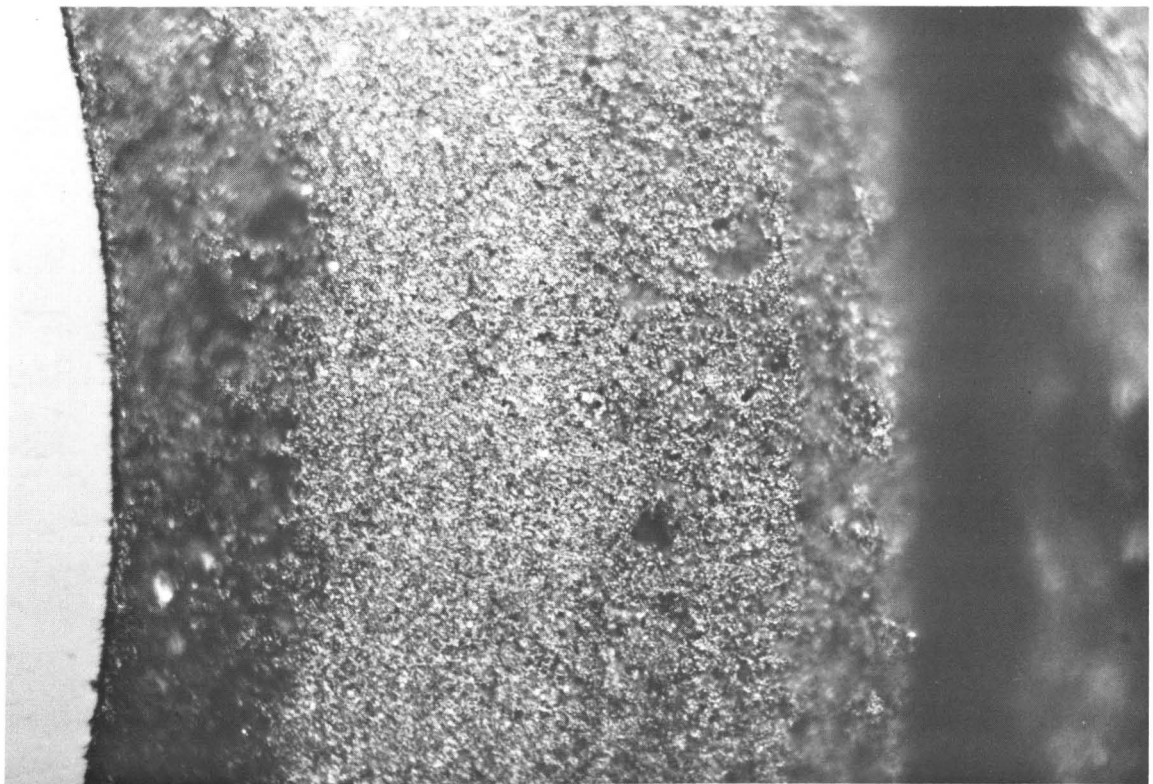


Abb. 8: Plasmaoxydierte Schlicke von der LTI-Schicht der Partikelsorte PAUBO 512 (1000:1)
- oben: unbestrahlt
- unten: bestrahlt, Fluenz $5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$)

interferenzlinien und Messung der zugehörigen Glanzwinkel (θ) nach der Gleichung:

$$a = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{\sum_i (h_i^2 + k_i^2 + l_i^2)}{\sum_i \sin^2 \theta_i}}$$

wobei a = Gitterkonstante,

λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung,

h, k, l = Millersche Indizes,

θ = Glanzwinkel

bedeuten. Es wurden nur Reflexe mit $\theta > 39^\circ$ berücksichtigt, bei denen der Quotient $(h^2 + k^2 + l^2) / \sin^2 \theta$ nahezu konstant ist. Als Ergebnis (Tabelle 3) kann festgestellt werden, daß die Bestrahlung nur eine geringfügige Verringerung der Gitterkonstanten des UO_2 bewirkt. Darüberhinaus wurde beobachtet, daß die Rückstreureflexe (hohe Glanzwinkel) mit zunehmender Fluenz schneller Neutronen unschärfer werden, was auf die Bildung einer steigenden Anzahl von Gitterfehlstellen schließen läßt.

Partikelsorte	Fluenz ($E > 0,1$ MeV)	Gitterkonstante (UO_2)
PAUSO 520	unbestrahlt	$0,5474 \pm 0,0003$ nm
PAUSO 520	$20,3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$	$0,5469 \pm 0,0004$ nm

Tabelle 3: Änderung der Gitterkonstanten des Kernmaterials nach Bestrahlung mit schnellen Neutronen

2.3.6. Gammastrahlenspektrometrische Abbrandbestimmung

Zur Bestimmung des Abbrands wurde das Cs 137-Inventar der bestrahlten Partikeln gammastrahlenspektrometrisch gemessen und durch Vergleich mit einem in gleicher Geometrie gemessenen Cs 137-Standard bekannter Aktivität die Anzahl der Cs 137-Atome bei Bestrahlungsende berechnet. Nach mechanischer Trennung von Kern und Beschichtung ergab eine Wägung die zugehörige Kernmasse und anhand der bekannten Kernzusammensetzung den Urangehalt des Kerns. Der Abbrand wurde aus der Anzahl der Cs 137-Atome (N_{CS}), der Zahl der Uranatome (N_U) und der Isobarenausbeute des Cs 137 (β) berechnet: $a/\%FIMA = 100 N_{CS}/\beta N_U$. Die auf diese Weise bestimmten Abbrände liegen alle unter 0,3% FIMA. Tabelle 4 enthält die Mittelwerte aus insgesamt 9 Messungen.

Kapsel	Probenträger	Bestrahlungszeit t/Tage	Abbrand a/%FIMA
4	23	55,4	0,046 \pm 0,003
16	24	55,4	0,054 \pm 0,003
14	25	170,3	0,234 \pm 0,003

Tabelle 4: Abbrände im Experiment DFR-P4

Beim Vergleich mit den Bestrahlungszeiten fällt auf, daß der Abbrand nicht linear mit der Zeit, sondern steiler ansteigt. Wenn man nur U 235-Spaltungen berücksichtigt, ist der zeitliche Anstieg des Abbrands gegeben durch

$$(1) \quad a = \alpha [1 - \exp(-\sigma_f \Phi t)] ,$$

wobei $\alpha = U\ 235/U$ (Anreicherung), σ_f = Spaltquerschnitt, Φ = Neutronenfluß und t = Bestrahlungszeit bedeuten. Bei kleinen Zeiten wird Gleichung (1) linear:

$$(2) \quad a = \alpha \sigma_f \Phi t ,$$

wenn man die Exponentialfunktion entwickelt und die Reihe $\exp(-x) = 1 - x + \frac{x^2}{2} - \dots$ nach dem zweiten Glied abbricht. Bei längeren Bestrahlungszeiten sollte dann die zeitliche Abbrandzunahme geringer werden.

Der beobachtete steilere Anstieg der Abbrandwerte mit der Bestrahlungszeit muß wohl auf einen zunehmenden Anteil von Plutoniumspaltungen zurückgeführt werden.

Nimmt man in erster Näherung einen linearen zeitlichen Anstieg des effektiven Spaltquerschnitts durch Bildung von Pu 239 an:

$$(3) \quad \sigma_f \phi = k_1 + k_2 t,$$

so ergibt Gleichung (2) eine quadratische Funktion für den zeitlichen Abbrandverlauf:

$$(4) \quad a = \alpha k_1 t + \alpha k_2 t^2.$$

Durch Einsetzen der gemessenen mittleren Abbrände

$a_1 = 0,050$ % FIMA für $t_1 = 55,3$ Tage und

$a_2 = 0,234$ % FIMA für $t_2 = 170,3$ Tage

erhält man für den Abbrandverlauf die Funktion

$$(5) \quad a = 6,75 \cdot 10^{-4} t + 4,10 \cdot 10^{-6} t^2.$$

Diese Funktion ist in Abb. 9 dargestellt. Der U 235-Abbrand entspricht dem linearen Term von Gleichung (5), der Pu 239-Abbrand dem quadratischen Term. Anhand von Gleichung (5) lassen sich daher die Anteile der U 235-Spaltungen und der Pu 239-Spaltungen wie folgt abschätzen:

Bestrahlungszeit t/Tage	Abbrand/%FIMA		
	$a_{U\ 235}$	$a_{Pu\ 239}$	a_{gesamt}
55,4	0,037	0,013	0,050
170,3	0,115	0,119	0,234

Tabelle 5: Abbrandverteilung auf U 235 und Pu 239

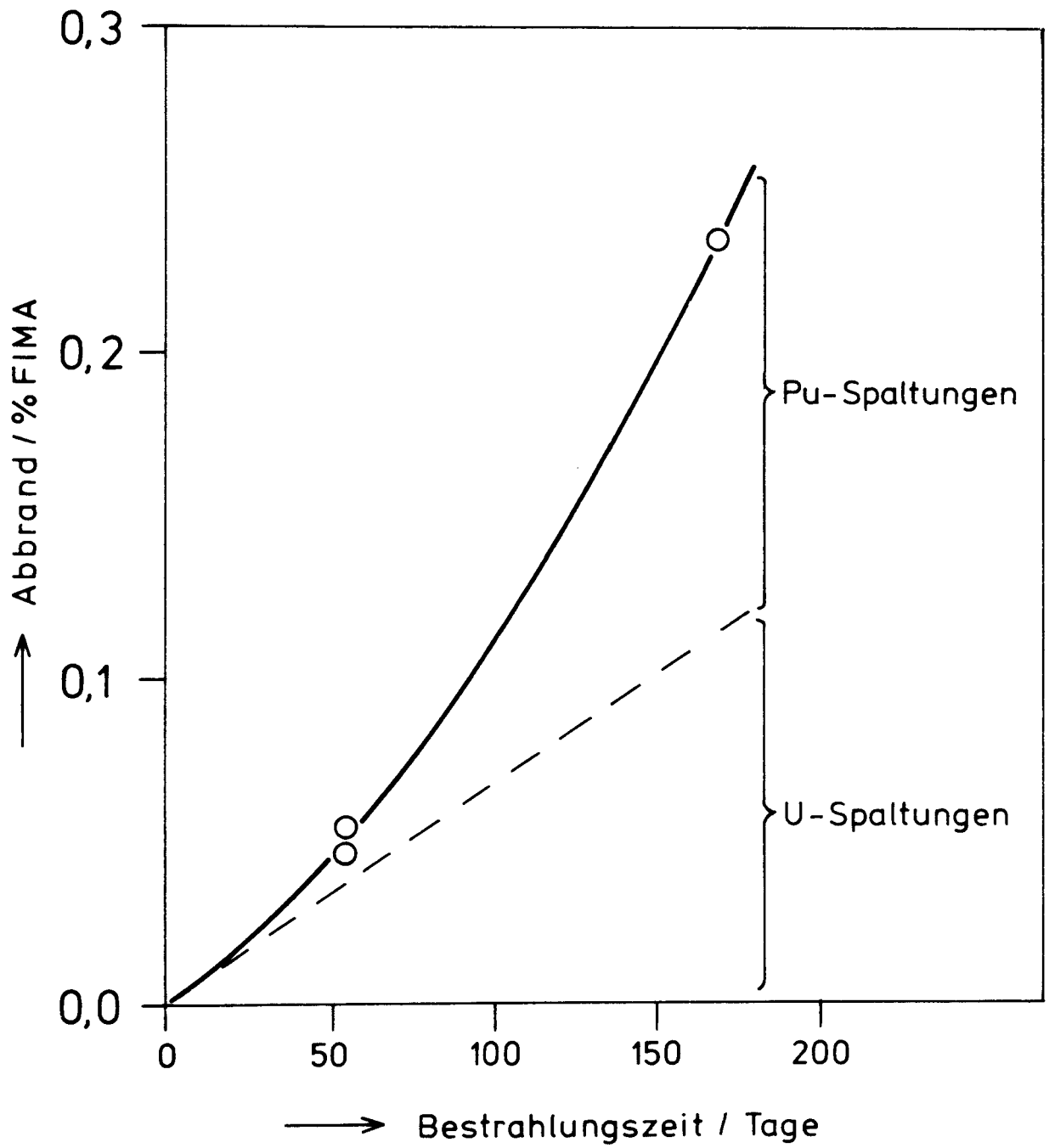
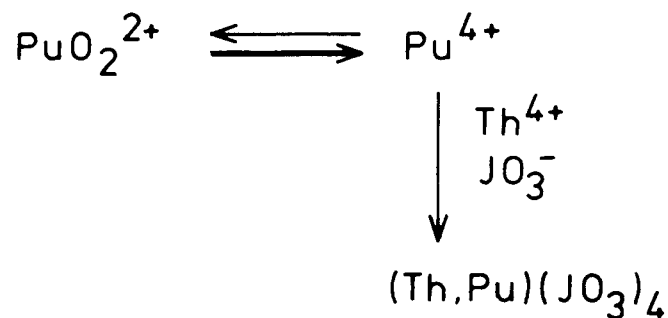


Abb. 9: Abbrandverlauf beim Experiment DFR-P4

2.3.7. Alphaspektrometrie

Um die im letzten Abschnitt gegebene Interpretation des zeitlichen Abbrandverlaufs zu überprüfen, wurde versucht, das gebildete Plutonium in den bestrahlten Brennstoffkernen mit Hilfe der Alphaspektrometrie nachzuweisen. Die Methode zur Herstellung der dazu erforderlichen Dünnschichtpräparate soll genauer beschrieben werden, weil sie auch für andere Fragestellungen anwendbar ist.

Nach Lösen des bestrahlten Brennstoffkerns in heißer konzentrierter Salpetersäure wird das Plutonium zusammen mit einem Thoriumträger aus stark saurer Lösung als Jodat gefällt. Es kann erwartet werden, daß das in salpetersaurer Lösung bestehende Gleichgewicht zwischen sechs- und vierwertigem Plutonium durch die Fällungsreaktion zur Seite des vierwertigen Plutoniums verschoben wird und damit eine vollständige Fällung erreicht werden kann:



Die erforderliche sehr geringe Schichtdicke des Meßpräparats wird dadurch erreicht, daß pro Kern (Kernmasse ≈ 1 mg) nur 25, μg Th als Träger zugegeben werden. Der erhaltene Jodatniederschlag wird über ein kleines Hartfilter (Durchmesser : 10 mm) abgesaugt und nach dem Trocknen mit einem Silizium-Halbleiterdetektor im Vakuum gemessen.

Die erhaltenen α -Spektren (Abb. 10) zeigen beim Vergleich mit den α -Spektren verschiedener Prüfstrahler deutlich die Linie des Pu 239 bei $E_\alpha = 5,15$ MeV. Eine quantitative Auswertung der Peakflächen führte zu den in Tabelle 6 angegebenen Mittelwerten, die zeigen, daß der Anteil des erzeugten Pu 239 tatsächlich nahezu linear mit der Bestrahlungszeit ansteigt (Abb. 11).

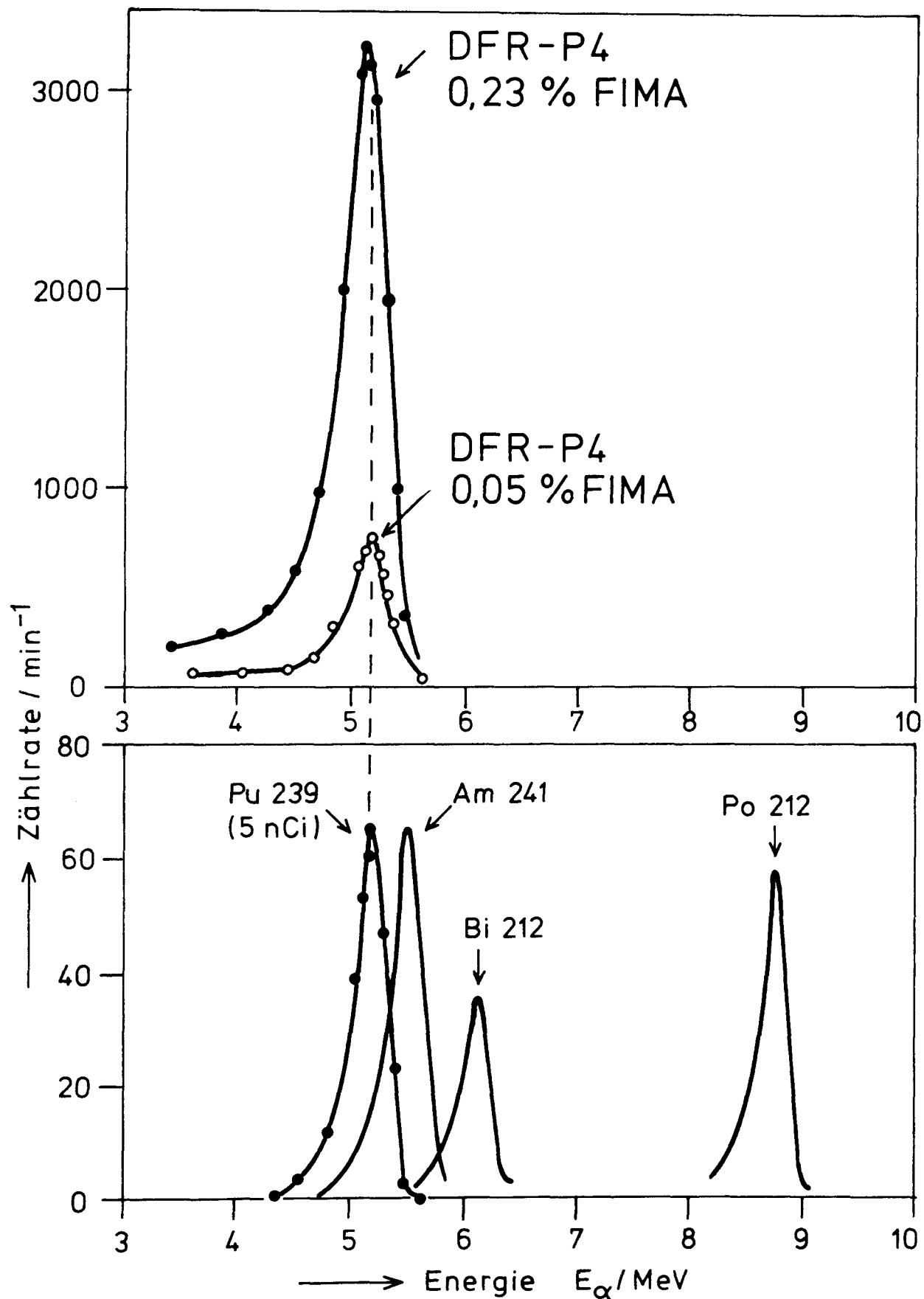


Abb. 10: Alphaspektren bestrahlter Kerne aus dem Experiment DFR-P4

oben: Meßpräparate
unten: Prüfstrahler

Bestrahlungszeit/Tage	Aktivität ⁺ Pu 239 A/nCi	Masse/ μ g Pu 239 (gemessen)	Atomzahl Pu 239 (gemessen)	Zahl der ⁺⁺ Pu 239- Spaltungen	Masse/ μ g Pu 239 (erzeugt)
55,4	114	1,8	$4,6 \cdot 10^{15}$	$2,9 \cdot 10^{14}$	1,9
170,3	347	5,5	$1,4 \cdot 10^{16}$	$2,7 \cdot 10^{15}$	6,6

+) bezogen auf einen Prüfstrahler von 5 nCi Pu 239

++) nach Tabelle 5, bezogen auf 1 mg Uran = $2,33 \cdot 10^{18}$ Atome U

Tabelle 6: Analytisch bestimmte Plutoniumanteile in den bestrahlten Kernen (alle Werte bezogen auf 1 mg Kernmasse)

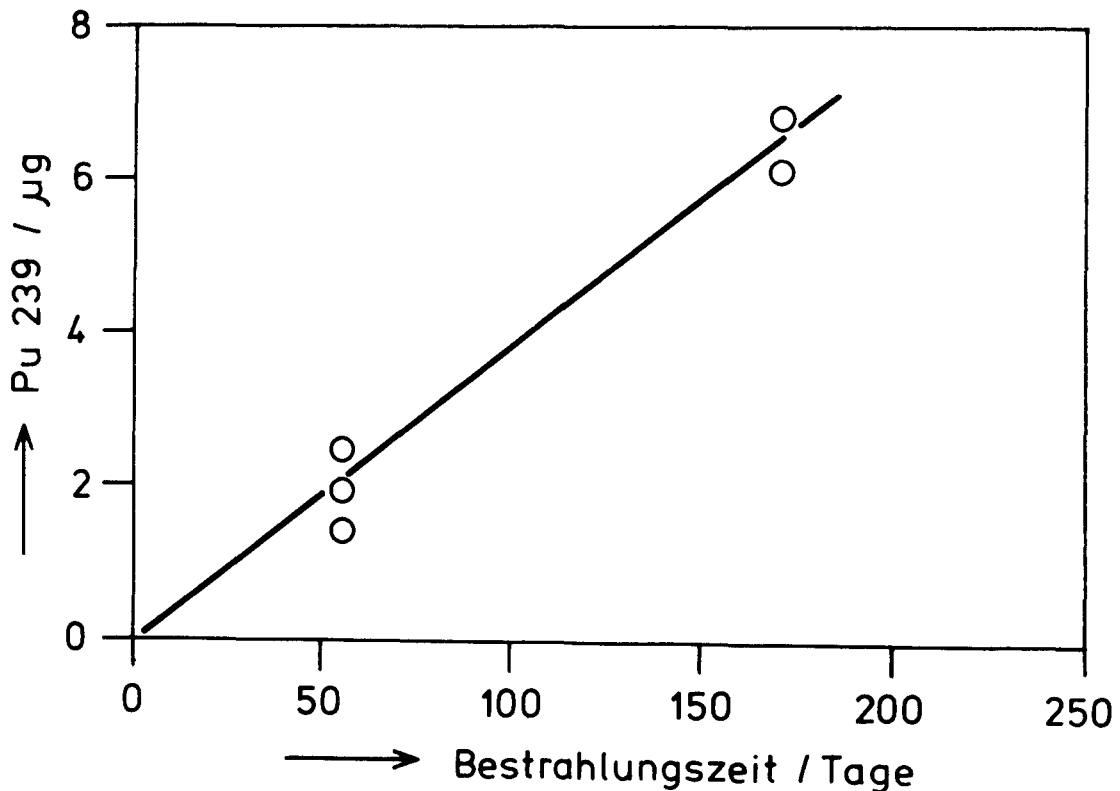


Abb. 11: Erzeugte Plutoniumanteile bezogen auf 1 mg Kernmasse

3. NACHBESTRAHLUNGSGLÜHVERSUCHE

3.1. Experimentelle Durchführung

Für die Glühung der bestrahlten Partikeln in geschlossenen Grafitkapseln wurde eine Temperatur von 1400°C gewählt, nachdem die Vorversuche bei 1200°C auch nach mehreren Wochen Glühzeit nur geringe Freisetzungswerte ergeben hatten. Für die Bestimmung der relativen Freisetzung wurden die folgenden Methoden verwendet:

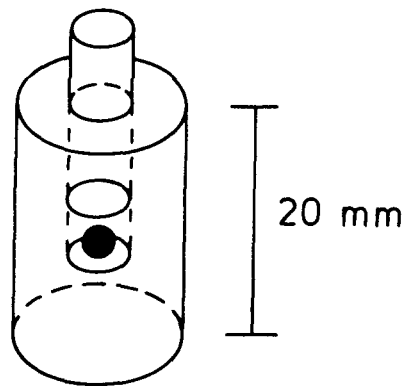


Abb. 12: Grafitkapsel für die Glühversuche

- (a) Entfernung des bestrahlten Partikels nach der Glühung und gammaspektrometrische Messung der Spaltproduktaktivität der leeren Grafitkapsel sowie der ungeglühten Partikeln (Ba 133, Ce 144, Ru 106),
- (b) Entnahme des geglühten Partikels und Bestimmung des Spaltproduktinventars nach der Glühung, Vergleich mit dem Spaltproduktinventar (Sr 90, Cs 137).

3.2. Freisetzung von Barium 133

Wegen der kurzen Halbwertszeit des als Spaltprodukt gebildeten Nuklids Ba 140 (HWZ: 12,8 Tage) war in die Kerne bei der Herstellung das langlebige Bariumisotop Ba 133 (HWZ: 10,7 Jahre) eingebaut worden. Ba 133 ist kein Spaltprodukt, es kann jedoch durch Aktivierung von Ba 132 gebildet werden, dessen Anteil im natürlichen Barium 0,095% beträgt ¹⁵⁾. Eine Abschätzung der während der Bestrahlung erzeugten zusätzlichen Ba 133-Aktivität unter Verwendung der Daten aus der Nuklidkarte ¹⁵⁾ und aus Tabelle 1 ergab die folgenden Werte, wobei angenommen wurde, daß der für die Reaktion Ba 132 (n, γ) Ba 133 effektive thermische Neutronenfluß unter $10^{-12}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ liegt (vgl. Abb. 2):

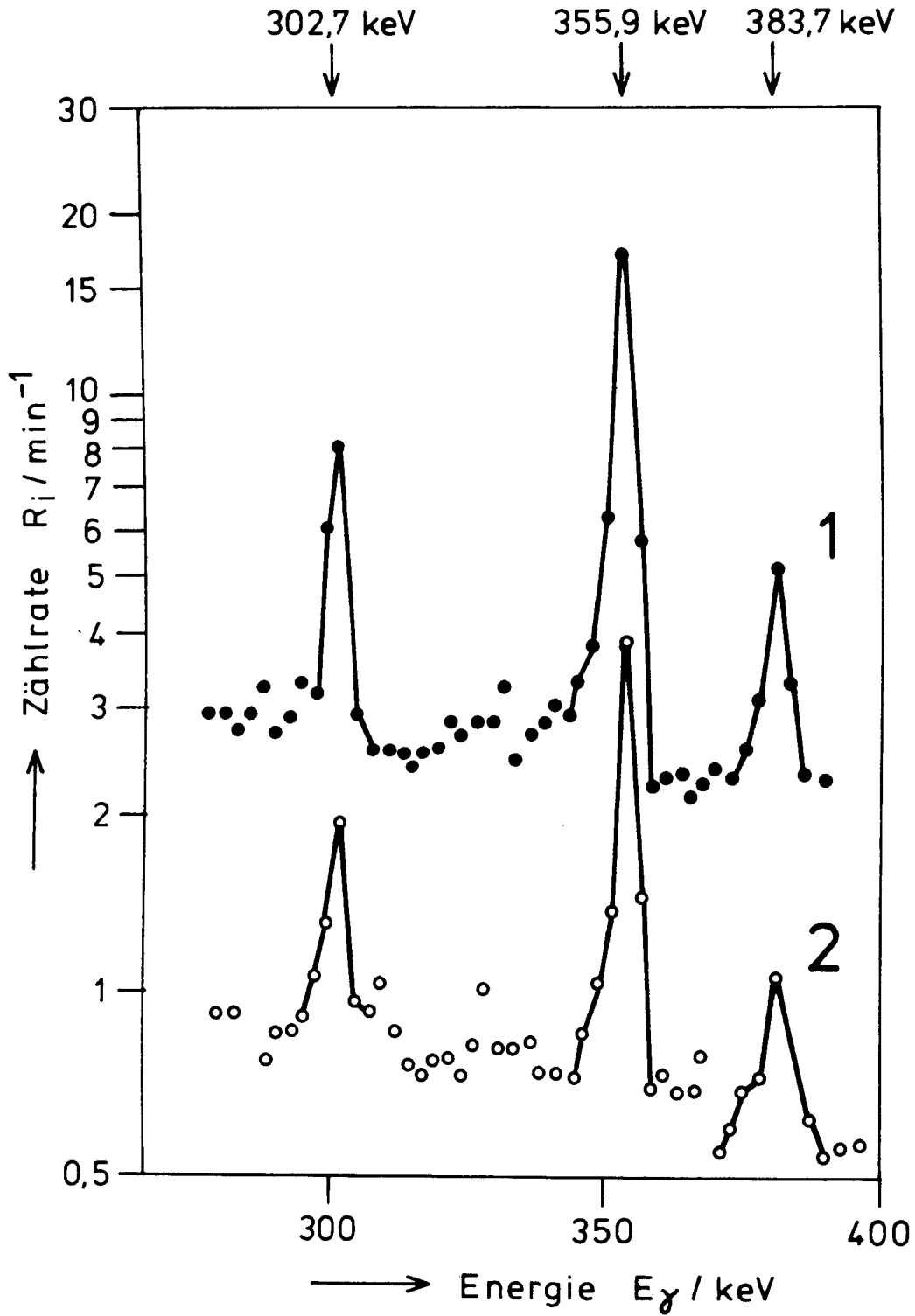


Abb. 13: Ba 133-Linien im Gammaskpektrum von zwei leeren Grafitkapseln nach einer Glühzeit von 500 Stunden bei 1400°C :

1 Fluenz: $20,3 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$)

2 unbestrahlt

Bestrahlungszeit t/Tage	Verhältnis Ba 133/Ba 132	Atomzahl Ba 133/mg	Aktivität Ba 133/mg
55,4	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^8$	0,04 nCi
170,3	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^9$	0,13 nCi

Die in die Kerne eingebaute Ba 133-Aktivität von 2,44 nCi/mg (s. Tabelle 1) wird also nur unwesentlich erhöht. Daher konnten alle in den leeren Kapseln nach der Glühung gemessenen Ba 133-Aktivitäten auf das Ba 133-Inventar der unbestrahlten Partikeln bezogen werden.

Zwei typische Gammaspektren von leeren Grafitkapseln, in denen je ein bestrahltes Partikel geglüht wurde, sind in Abb. 13 für den Energiebereich 280-400 KeV dargestellt. Zur Auswertung wurden jeweils die Peakflächen des Ba 133-Photopeaks bei 355,9 KeV durch Aufsummieren der Kanalhalte bestimmt, die Untergrundkorrektur erfolgte linear. Die korrigierte Zählrate ist dann gegeben durch

$$(1) \quad R_{\text{Korr}} = \sum_{i=K_1}^{K_2} R(i) - (K_2 - K_1 + 1) \frac{R(K_1) + R(K_2)}{2},$$

wobei $R(i)$ die gemessenen Zählraten der Kanäle i bedeuten, K_1 die Kanal-Nr. des Peakanschlusses (links) und K_2 die Kanal-Nr. des Peakendes (rechts). Die beiden Kanalhalte $R(K_1)$ und $R(K_2)$ entsprechen dem Untergrund links bzw. rechts vom Peak.

Messungen an den äußeren Grafitrohren, in die die Grafitkapseln bei der Glühung eingesetzt waren, ergaben keine nachweisbaren Linien des Ba 133 im Gammaspektrum. Das von den Partikeln freigesetzte Barium befindet sich also vollständig in den Grafitkapseln.

Die auf diese Weise gemessene Ba 133-Freisetzung ist im folgenden Diagramm als Funktion der von den Partikeln akkumulierten Fluenz schneller Neutronen dargestellt. Diese Freisetzung ist als Kernfreisetzung aufzufassen, da Pyrokohlenstoff bei 1400°C praktisch kein Rückhaltevermögen für Barium aufweist. Das zeigt eine Abschätzung der Durchbruchzeit (t_0), d.h. derjenigen Glühzeit,

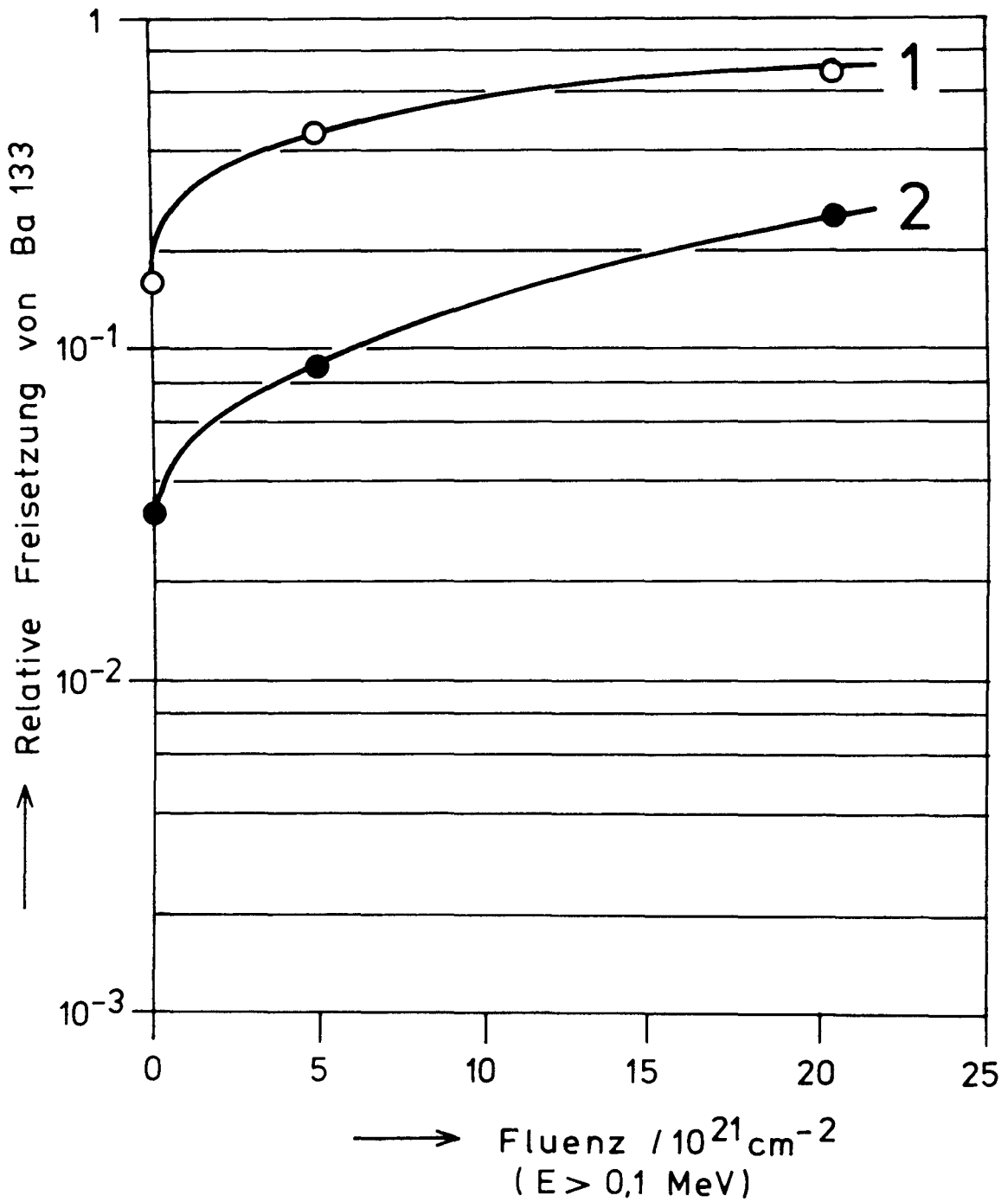


Abb. 14: Relative Freisetzung von Ba 133 bei 1400⁰C als Funktion der Fluenz schneller Neutronen (Glühzeit: 500 Stunden)

- 1 UO₂-Kern
- 2 UO₂-Kern mit 1 Gew.% Al₂O₃

bis das vom Kern freigesetzte Barium die Partikeloberfläche erreicht. Setzt man für den Diffusionskoeffizienten von Ba in LTI-Pyrokohlenstoff (nach MORGAN et al. ¹⁶⁾) den Wert $D_s \approx 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, so erhält man bei einer Schichtdicke von $r_s = 95 \mu\text{m}$ (Partikelart PAUABO 513, s. Tabelle 1) nach der bekannten Beziehung ¹⁶⁾

$$(2) \quad t_0 = \frac{r_s^2}{6D_s}$$

den Wert von $t_0 = 50$ Minuten. Bei Glühzeiten $t \gg t_0$ wird die Partikelfreisetzung ausschließlich von der Kernfreisetzung bestimmt. Diese Bedingung ist bei einer Glühzeit von $t = 500$ Stunden sicher erfüllt.

Der Grund für die mit wachsender Fluenz ansteigende Bariumfreisetzung ist also eine durch die schnellen Neutronen verursachte Veränderung des Kernmaterials, die wahrscheinlich in einer Zunahme der Anzahl von Gitterfehlern besteht (vgl. Abschnitt 2.3.5.).

Durch Zusatz von etwa einem Gewichtsprozent Al_2O_3 zum Kernmaterial wird die Ba 133-Freisetzung deutlich verringert, weil dadurch Bariumaluminat (BaAl_2O_4 , $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$) gebildet werden, die einen niedrigeren BaO-Zersetzungsdruck haben, als das aus BaO und UO_2 entstehende BaUO_3 ¹⁷⁾. Eine wesentlich bessere Rückhaltung des Bariums und auch des Strontiums kann durch Zusatz von Al_2O_3 und SiO_2 erreicht werden, wobei die sehr stabilen Aluminosilikate $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ bzw. $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ gebildet werden ¹⁸⁾. Es ist bemerkenswert, daß auch im Falle einer durch Aluminatbildung verbesserten Kernrückhaltung die Bariumfreisetzung mit wachsender Fluenz schneller Neutronen ansteigt. Der Einfluß der neutronenbedingten Gitterfehler auf das Transportverhalten des Ba 133 ist offenbar nicht davon abhängig, in welcher chemischen Verbindung das Barium im Kernmaterial vorliegt: er führt in jedem Falle zu einer beschleunigten Bariumdiffusion.

Die Bariumfreisetzung aus oxidischen Brennstoffkernen ist stark temperaturabhängig. Das zeigt ein Arrhenius-Diagramm der an unbestrahlten Brennstoffkernen der Partikelarten PAUBO 512 und PAUBO 513 gemessenen relativen Freisetzung von Ba 133 (Abb. 15). Dazu wurden jeweils 100 mg Kerne in den bereits beschriebenen Grafitkapseln (vgl. Abb. 12) bei Temperaturen zwischen 1000 und 1550°C geglüht und nach 500 Stunden Glühdauer die freigesetzte Ba 133-Aktivität gamma-spektrometrisch bestimmt.

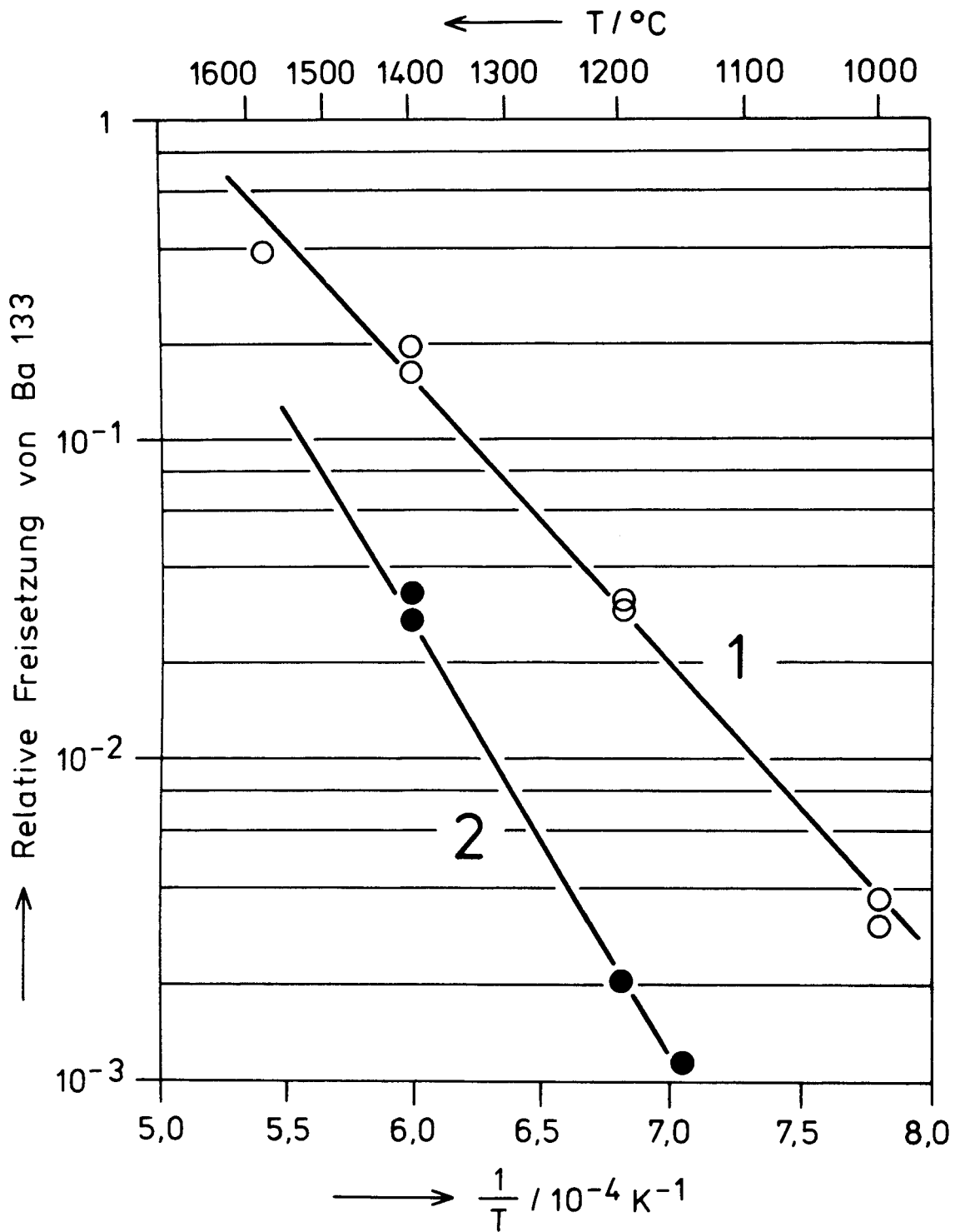


Abb. 15: Relative Freisetzung von Ba 133 aus unbestrahlten Brennstoffkernen als Funktion der reziproken absoluten Temperatur (Glühzeit: 500 Stunden)

- 1 UO_2 -Kern
- 2 UO_2 -Kern mit 1 Gew.% Al_2O_3

Die recht gute Übereinstimmung der so gemessenen Kernfreisetzungswerte bei 1400°C mit der Partikelfreisetzung bei der Fluenz Null (Abb. 14) bestätigt die Auffassung, daß die Bariumfreisetzung aus den Partikeln ausschließlich von der Kernfreisetzung bestimmt wird.

3.3. Freisetzung und Verteilung von Strontium 90

Strontium 90 und sein Folgenuklid Yttrium 90 sind reine Betastrahler und können daher nicht gammaspektrometrisch gemessen werden. Zur Untersuchung des Transportverhaltens von Strontium 90 mußte daher eine ganz andere Versuchsführung gewählt werden, als bei der Messung der Ba 133-Freisetzung. Dabei war auch zu beachten, daß im Gegensatz zum Ba 133 das Sr 90-Inventar der Partikeln während der Bestrahlung nicht konstant bleibt, sondern proportional zum Abbrand ansteigt.

Aufgrund früherer Messungen an unbestrahlten Partikeln konnte bei einer Ausheiztemperatur von 1400°C und Glühzeiten von einigen hundert Stunden eine relative Sr 90-Freisetzung von mehr als 10^{-2} erwartet werden. Deshalb wurde nicht das in die Grafitkapseln freigesetzte Sr 90, sondern das Sr 90-Inventar der geglühten Partikeln gemessen und mit dem Sr 90-Inventar ungeglühter Partikeln der gleichen Sorte und Bestrahlungsposition verglichen, wobei alle gemessenen Sr 90-Aktivitäten jeweils auf 1 mg Kernmasse bezogen wurden. Die hier verwendete Methode der radiochemischen Bestimmung des Sr 90 soll im folgenden Abschnitt genauer beschrieben werden.

3.3.1. Radiochemische Sr 90-Bestimmung

Zur quantitativen Bestimmung von Strontium 90 in Kern und Beschichtung muß das Strontium von den übrigen Spaltprodukten und dem Uran mit chemischen Methoden getrennt werden. Nach der Trennung entsteht in der Strontiumfraktion durch Betazerfall von Sr 90 dessen Folgenuklid Y 90, das sich wegen seiner höheren β -Maximalenergie von 2,27 MeV (Sr 90 = 0,54 MeV) besonders gut für die Messung der β -Zählrate eignet. Die Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts Sr 90 \longrightarrow Y 90 erfolgt mit einer Halbwertszeit von 64,1 Stunden und ist nach einem Monat praktisch abgeschlossen.

Die radiochemische Sr 90-Trennung wurde in folgender Weise durchgeführt:

1. Mechanische Trennung von Kern und Beschichtung in einer einfachen Zerdrückapparatur (Abb. 16), Abfüllen von Kern und Schichtbruchstücken in getrennte Behälter, Wägung des Kerns auf $\pm 0,005$ mg genau (Mikrowaage).

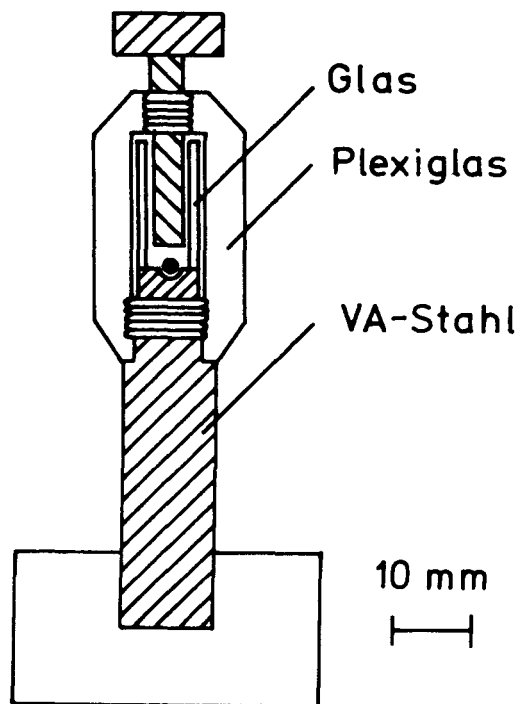
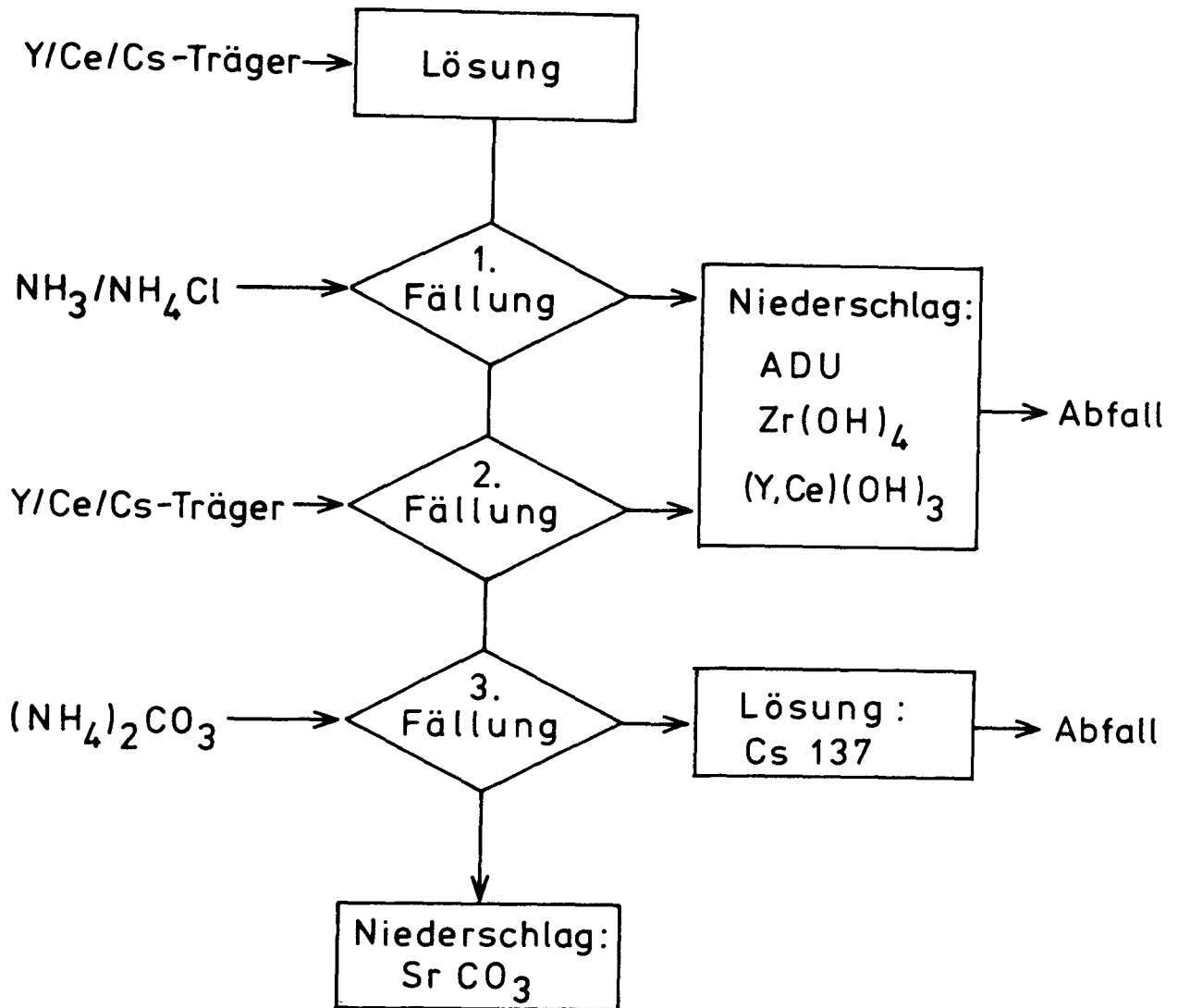


Abb. 16: Zerdrückapparatur

2. Auflösen des Kerns in siedender Salpetersäure, Zugabe von etwa 100 mg $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, das auf $\pm 0,1$ mg genau gewogen wurde, als Träger für Sr 90.
3. Auflösen der Schichtbruchstücke in einer Schmelze aus etwa 100 mg $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (auf $\pm 0,1$ mg genau gewogen) und etwa 500 mg NaClO_3 bei 300°C ; der abgekühlte Schmelzkuchen wird in Wasser gelöst.

4. Trennung nach folgendem Schema:



Für die ersten beiden Filtrationen können schnell laufende Glasfilterplatten (G2) verwendet werden. Das bei der dritten Fällung erhaltene SrCO_3 wird über ein hartes Papierfilter abgesaugt und mit NH_3 -Lösung nachgewaschen. Das noch feuchte SrCO_3 wird direkt auf ein vorher gewogenes Meßschälchen überführt.

5. Trocknung des SrCO_3 bei Raumtemperatur an Luft und anschließende Wägung zur Bestimmung der Ausbeute.
6. Nach Aufwachsen der Y 90-Aktivität (2-4 Wochen): Messung der β -Zählrate mit einem Geiger-Müller-Zählrohr, wobei die weiche β -Strahlung des Sr 90 mit 0,5 mm Aluminiumblech abgeschirmt wird.

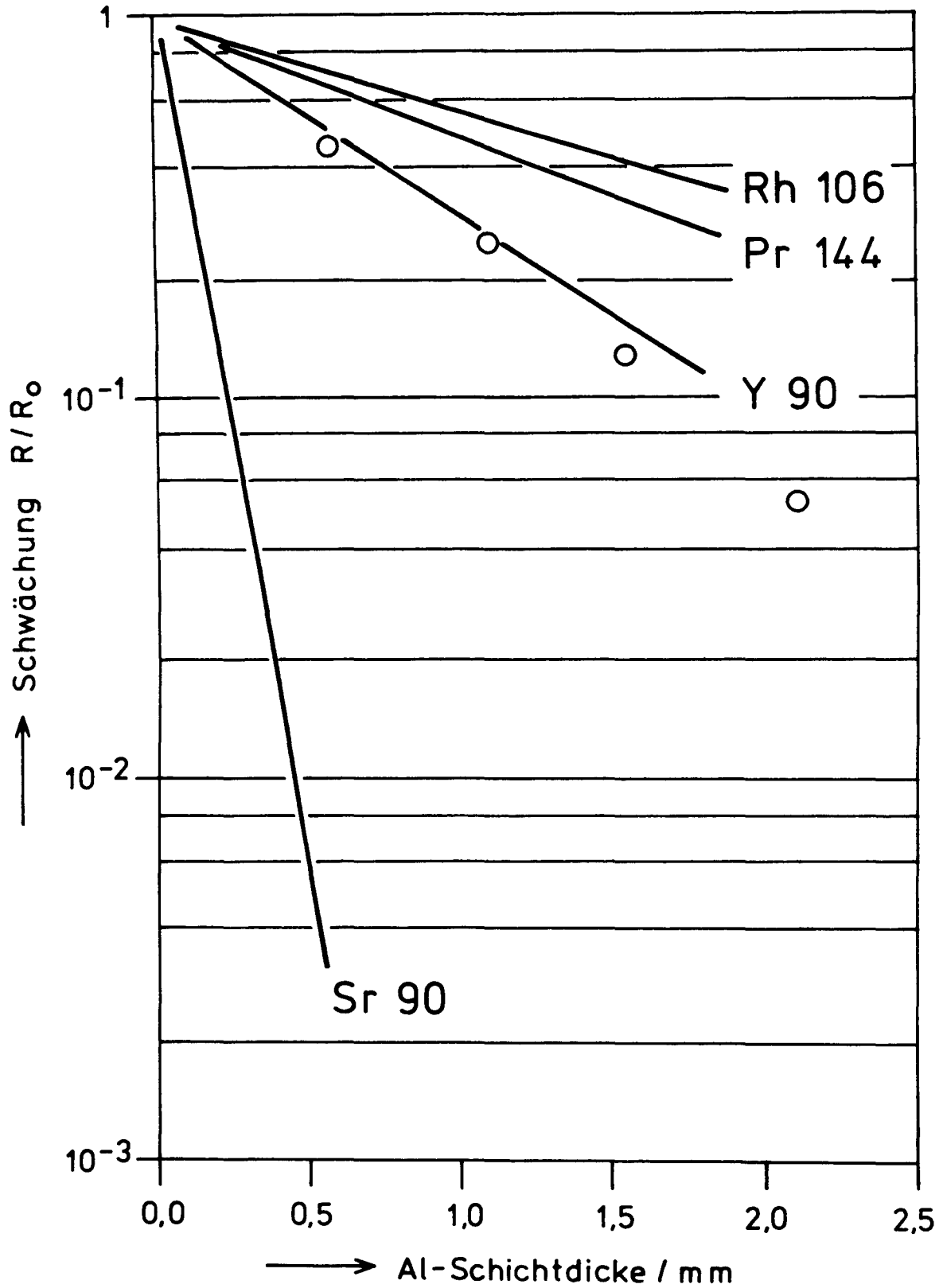


Abb. 17: Schwächungsfunktion der von den SrCO_3 -Meßpräparaten emittierten Betastrahlung in Aluminium

Eine Kontrolle der Schwächungsfunktion der von den SrCO_3 -Präparaten emittierten Betastrahlung unter Verwendung von Aluminiumblechen unterschiedlicher Dicke ergab den für Y 90 ($E_{\beta \text{ max}} = 2,27 \text{ MeV}$) zu erwartenden Verlauf. Das Diagramm (Abb. 17) zeigt eine logarithmische Auftragung des Verhältnisses der Zählraten mit Abschirmung (R) und ohne Abschirmung (R_0) als Funktion der Al-Schichtdicke. Zum Vergleich sind anhand der bekannten Halbwertsdicken die Erwartungskurven für die Betastrahler Sr 90, Y 90, Pr 144 (Folgenuklid von Ce 144) und Rh 106 (Folgenuklid von Ru 106) eingezeichnet. In Übereinstimmung mit diesem Verlauf der Schwächungsfunktion konnten auch gammaspektrometrisch keine Fotopeaks der Nuklide Ce 144, Rh 106 und Cs 137 nachgewiesen werden. Bei der Messung der Beta-Zählrate des Y 90 wurde auf eine Selbstabsorptionskorrektur verzichtet, weil bei nahezu gleicher SrCO_3 -Masse aller Meßpräparate keine wesentlichen Unterschiede der Selbstabsorption zu erwarten sind. Alle gemessenen Zählraten wurden nach Abzug der Nullrate (etwa 20 bis 25 min^{-1}) durch Division mit der SrCO_3 -Ausbeute und der Kernmasse auf eine SrCO_3 -Ausbeute von 1 (d.h. 100%) und eine Kernmasse von 1 mg umgerechnet.

3.3.2. Fehlerabschätzung

Die folgende Abschätzung der statistisch bedingten Fehler bei der Sr 90-Bestimmung geht davon aus, daß bei einer hinreichenden Anzahl gemessener Impulse die Standardabweichung S_M der gemessenen Impulszahl M ungefähr $S_M \approx \sqrt{M}$ beträgt. Die Zählrate R ist bei einer Meßzeit von t gegeben durch

$$(1) \quad R = \frac{M}{t} .$$

Bei einer Meßzeit von $t = 100 \text{ min}$ beträgt die Standardabweichung S_R der Zählrate R/min^{-1} :

$$S_R \approx \frac{\sqrt{M}}{100} .$$

Bei der Berechnung der auf 100% SrCO_3 -Ausbeute und 1 mg Kernmasse normierten Zählrate

$$(3) \quad N = \frac{R}{A \cdot m}$$

gehen die Fehler der Ausbeutebestimmung aus vier Wägungen von jeweils etwa $100 \pm 0,1$ mg und der Fehler bei der Wägung des Kerns ein:

$$S_A \approx \pm 0,002,$$

$$S_m \approx \pm 0,005 \text{ mg}.$$

Der Fehler des Produkts Ausbeute mal Kernmasse ist bei $A \approx 1$ und $m \approx 1$ mg gegeben durch

$$(4) \quad S_{Am} \approx \sqrt{(AS_m)^2 + (mS_A)^2} \approx \sqrt{S_m^2 + S_A^2}$$

und beträgt etwa $S_{Am} \approx 0,0054$. Die Standardabweichung der normierten Zählrate (N) ist dann nach Gleichung (3):

$$(5) \quad S_N \approx \frac{1}{A^2 m^2} \sqrt{(RS_{mA})^2 + (mAS_R)^2}.$$

Bei gemessenen Impulszahlen in der Größenordnung $M \approx 100\ 000$ (in 100 Minuten) und $A \approx 1$, $m \approx 1$ mg erhält man:

$$N \approx 1000 \text{ min}^{-1} \text{ mg}^{-1},$$

$$S_R \approx \pm 3,3 \text{ min}^{-1} \text{ mg}^{-1},$$

$$S_N \approx \pm 6,2 \text{ min}^{-1} \text{ mg}^{-1}.$$

Die aus den normierten Zählraten berechneten Werte der relativen Freisetzung

$$(6) \quad F = 1 - \frac{N}{N_0}$$

haben dann eine Standardabweichung der Einzelwerte von

$$(7) \quad S_F = \frac{1}{N_0^2} \sqrt{(N_0 S_N)^2 + (N S_{N_0})^2}.$$

Diese Gleichung kann wegen $N \approx N_0$ und $S_N \approx S_{N_0}$ vereinfacht werden:

$$(8) \quad S_F = \frac{S_N \sqrt{2}}{N} \approx \pm 8,8 \cdot 10^{-3}$$

Bei wenigstens 10 Messungen ist eine Standardabweichung des Mittelwerts der relativen Freisetzung

$$(9) \quad \bar{s}_F = \frac{s_F}{\sqrt{10}} \approx \pm 2,8 \cdot 10^{-3}$$

zu erwarten.

3.3.3. Freisetzung von Sr 90: Ergebnisse

Die Mittelwerte und Standardabweichungen von mehr als 40 Messungen der relativen Sr 90-Freisetzung aus den Brennstoffkernen sind für die Glühzeit 240 Stunden in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Die gefundenen Standardab-

<u>Bestrahlung:</u>			
- Zeit/d		55,4	170,3
- Abbrand/%FIMA	(unbestrahlt)	0,05	0,23
- Fluenz/cm ⁻¹ (E > 0,1 MeV)		5,0 · 10 ²¹	20,3 · 10 ²¹
<u>Glühung:</u>			
- Zeit/h	240	240	240
- Temperatur/°C	1400	1400	1400
<u>Relative Freisetzung:</u>			
- Mittelwert	8,39 · 10 ⁻³	5,13 · 10 ⁻²	8,43 · 10 ⁻²
- Standardabweichung	± 4,40 · 10 ⁻³	± 0,38 · 10 ⁻²	± 0,48 · 10 ⁻²

Tabelle 7: Relative Freisetzung von Sr 90 aus UO₂-Kernen bei 1400°C
(Glühzeit: 240 Stunden)

weichungen der mittleren relativen Sr 90-Freisetzung liegen zwar etwas höher, aber durchaus noch in der gleichen Größenordnung der in Abschnitt 3.3.2. beschriebenen Fehlerabschätzung.

Wie beim Ba 133 (vgl. Abschnitt 3.2.) steigt die Sr 90-Freisetzung bei 1400°C mit wachsender Fluenz schneller Neutronen deutlich an (Abb. 18). Da auch das Strontium in LTI-Pyrokohlenstoff bei 1400°C schnell diffundiert (Diffusionskoeffizient: $D_s \approx 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ¹⁶⁾), liegt die Durchbruchzeit bei einer Schichtdicke von 110 µm (Sorte: PAUSO 520) unterhalb einer Stunde, d.h. die Partikelfreisetzung nach 240 Stunden Glühzeit wird ausschließlich von der Kernfreisetzung bestimmt.

Die Zeitabhängigkeit der Strontiumfreisetzung aus Brennstoffkernen kann nach der Theorie der Diffusion aus einer Kugel ¹⁹⁾²⁰⁾ mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$(1) \quad F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 D_k t / r_k^2),$$

wobei F = Relative Freisetzung,

D_k = Effektiver Kerndiffusionskoeffizient,

r_k = Kernradius,

t = Glühzeit

bedeuten. Der effektive Kerndiffusionskoeffizient ist definiert als

$$(2) \quad D_k = \frac{D_{\text{Korn}}}{r_{\text{Korn}}^2} \cdot r_k^2,$$

der Quotient aus Korndiffusionskoeffizient und dem Quadrat des mittleren Kornradius wird auch als "reduzierter Kerndiffusionskoeffizient" (D') bezeichnet und ist gleich dem Quotienten aus dem effektiven Kerndiffusionsquotienten und dem Quadrat des Kernradius:

$$(3) \quad D' = \frac{D_{\text{Korn}}}{r_{\text{Korn}}^2} = \frac{D_k}{r_k^2}.$$

Für hinreichend kleine Werte von $D_k t / r_k^2 < \frac{1}{\pi^2}$ kann eine einfache, von Booth ²⁰⁾ eingeführte Näherungsgleichung anstelle der Gleichung (1) verwendet werden:

$$(4) \quad F = \frac{6}{r_k} \sqrt{\frac{D_k t}{\pi}} - \frac{3 D_k t}{r_k^2}$$

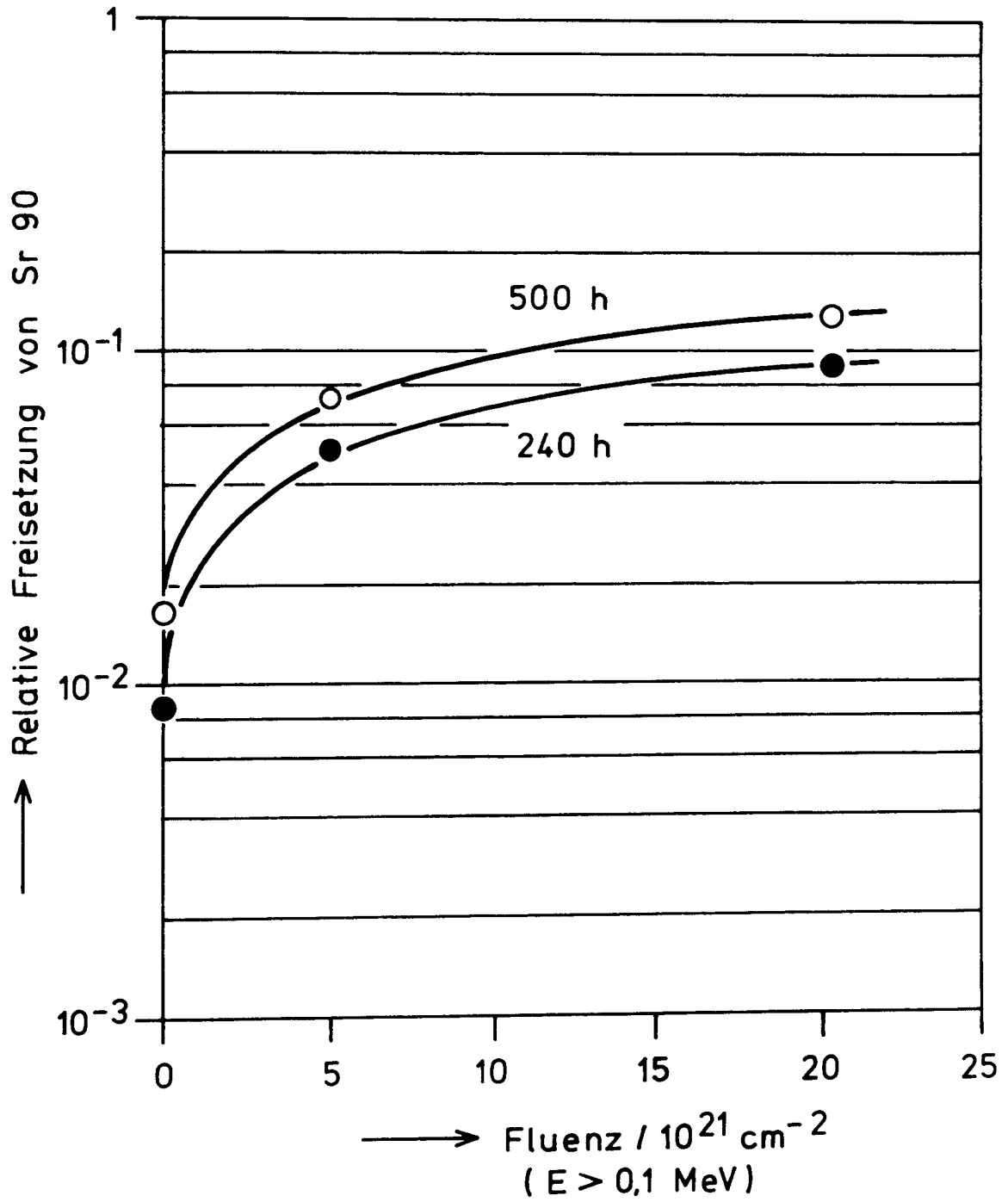


Abb. 18: Relative Freisetzung von Sr 90 bei 1400°C als Funktion der Fluenz schneller Neutronen (Glühzeiten: 240 und 500 Stunden)

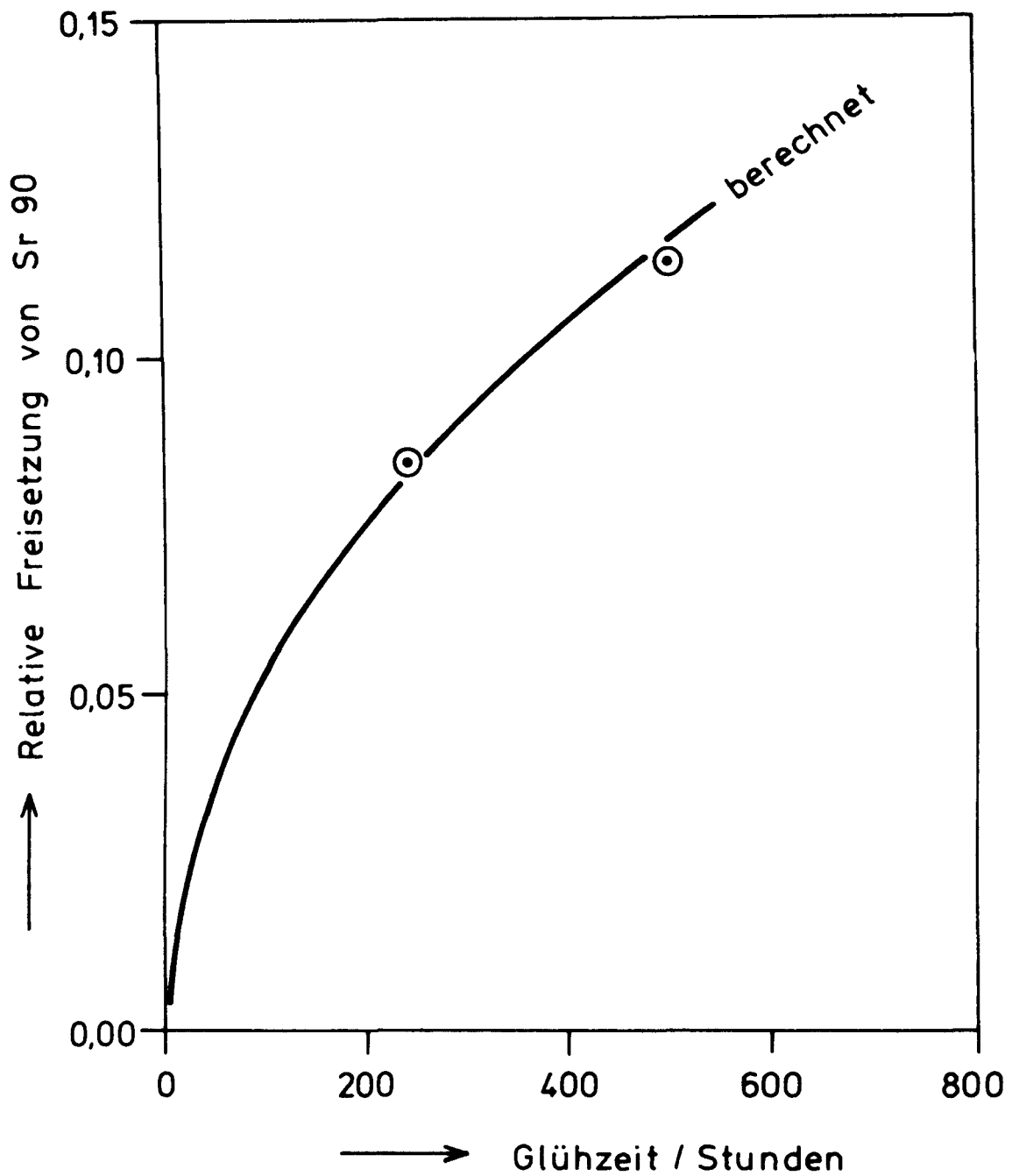


Abb. 19: Zeitlicher Verlauf der Sr 90-Freisetzung bei 1400°C.
Fluenz: $20,3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$)

Sie gilt ebenso wie Gleichung (1) für nahezu konstante Quellkonzentration und ungehinderte Abdampfung des Spaltprodukts. Diese Bedingungen waren bei den beschriebenen Glühversuchen weitgehend erfüllt.

Durch Lösen der quadratischen Gleichung (4) und Einsetzen der gemessenen Werte der Sr 90-Freisetzung der Partikelsorte PAUSO 520 (Kernradius $r_K = 282 \mu\text{m}$) wurden die effektiven Kerndiffusionskoeffizienten berechnet. Als Beispiel für den zeitlichen Verlauf der Sr 90-Freisetzung ist eine nach Gleichung (4) berechnete Freisetzungskurve für die Fluenz $20,3 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$) in Abb. 19 dargestellt und mit den zugehörigen Meßwerten verglichen. Die durchgezogene Kurve entspricht dabei einem effektiven Diffusionskoeffizienten von $D_K = 5,65 \cdot 10^{-13} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Die Abhängigkeit aller nach Gleichung (4) aus den gemessenen Werten der relativen Sr 90-Freisetzung berechneten Kerndiffusionskoeffizienten von der Fluenz schneller Neutronen ist in Abb. 20 aufgetragen. Die durchgezogene Kurve verbindet die Mittelwerte, die gestrichelten Kurven bezeichnen die 95/95-Vertrauensgrenzen der Mittelwerte. Der im Bereich niedriger Fluenzen unterhalb $5 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$) besonders steile Anstieg der effektiven Kerndiffusionskoeffizienten dürfte zumindest einer der Gründe dafür sein, daß die in der Literatur für Sr 90 angegebenen Kerndiffusionskoeffizienten eine Streubreite von mehr als einer Größenordnung aufweisen.

Das Diagramm enthält zusätzlich vier effektive Diffusionskoeffizienten des Sr 90 in oxidischen Brennstoffkernen, die der Literatur entnommen wurden:

1. Die von Brown und Faircloth²¹⁾ angegebene Gleichung für den reduzierten Kerndiffusionskoeffizienten (Sr 90 in UO_2 -Kernen)

$$(5) \quad \log D' = - \frac{36\,100}{T} + 10,5$$

liefert für $T = 1673 \text{ K}$ (entsprechend 1400°C) den Wert

$$D' = 8,36 \cdot 10^{-12} \text{s}^{-1}$$

und für einen Kernradius von $r_K = 282 \mu\text{m}$ (Partikelsorte PAUSO 520) einen effektiven Kerndiffusionskoeffizienten von

$$D_K = D' r_K^2 = 6,64 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}.$$

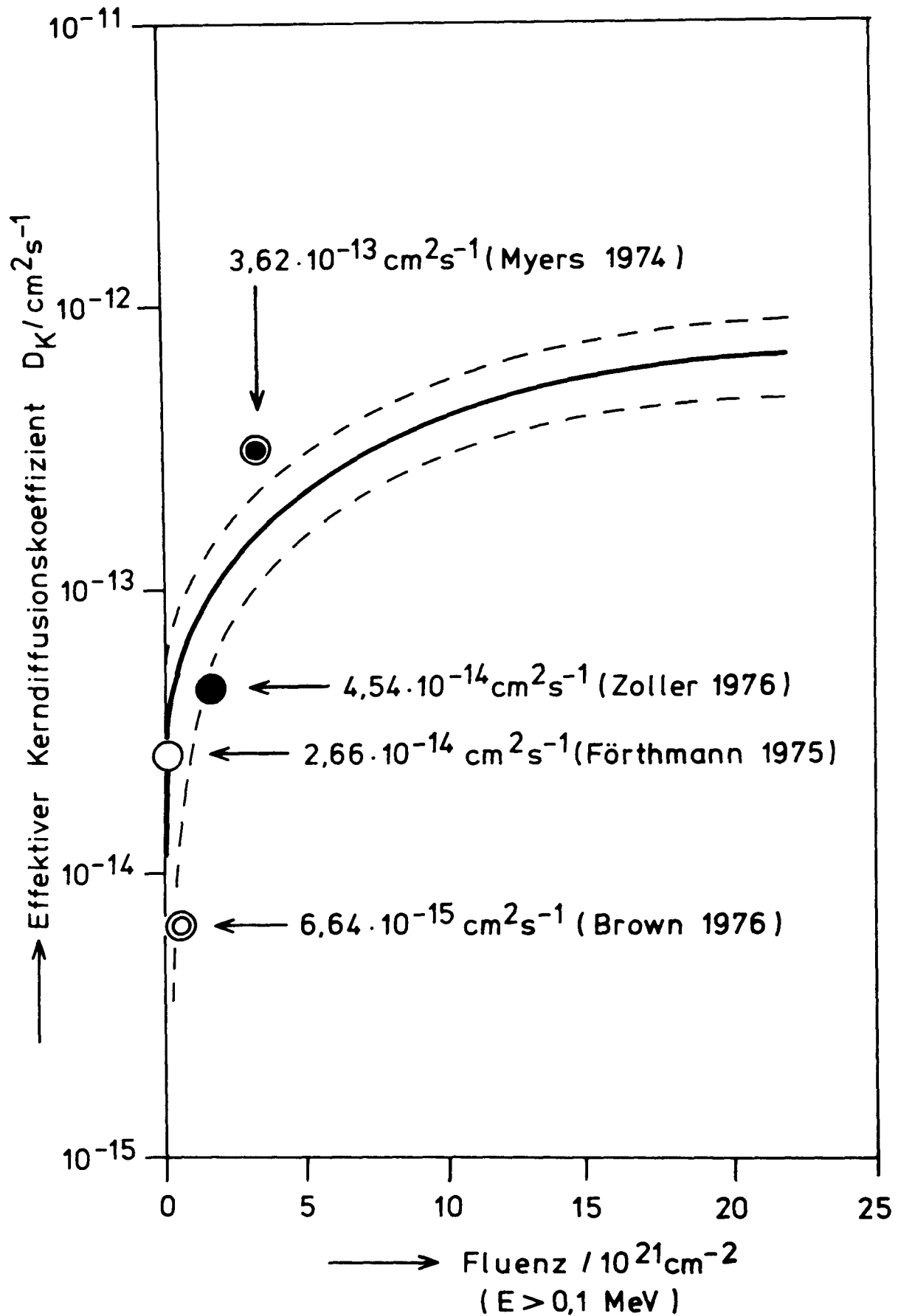


Abb. 20: Effektive Diffusionskoeffizienten von Sr 90 in UO_2 -Kernen bei 1400°C als Funktion der Fluenz schneller Neutronen

Die Messungen von Brown und Faircloth wurden an bestrahlten Partikeln mit einer SiC-Zwischenschicht vorgenommen, die nur niedrige Fluenzen schneller Neutronen erhalten hatten (z.B. im Experiment Met V/2 eine Fluenz $E > 0,1$ MeV von etwa $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$).

2. Der Kerndiffusionskoeffizient $D_K = 4,54 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ist direkt aus der von P. Zoller²²⁾ angegebenen Arrheniusdarstellung

$$(6) \quad D_K = 4,54 \cdot 10^{-5} \exp(-68\,900/RT)$$

durch Einsetzen von $T = 1673 \text{ K}$ (1400°C) und $R = 1.987 \text{ kcal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ entnommen. Diese Diffusionskoeffizienten wurden an Partikeln bestimmt, die Fluenzen schneller Neutronen ($E > 0,1$ MeV) zwischen $1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ (Experiment FRJ2-P12) und $2,2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ (Experiment BR2-P7) ausgesetzt waren.

3. Bei eigenen Glühversuchen an unbestrahlten Partikeln, die mit LTI-Pyrokohlenstoff beschichtet waren und in deren UO_2 -Kerne bei der Herstellung das Nuklid Sr 85 eingebaut war, wurde nach 96 Stunden Glühzeit bei 1400°C eine relative Sr 85-Freisetzung von $1,7 \cdot 10^{-2}$ gemessen²³⁾. Bei einem Kerndurchmesser von $380 \mu\text{m}$ (Partikelsorte PAUSO 1347) erhält man nach Gleichung (5) einen effektiven Kerndiffusionskoeffizienten von

$$D_K = 2,66 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1},$$

der sich recht gut in das Diagramm Abb. 20 einfügen läßt.

4. Die von B.F. Myers und W.E. Bell (General Atomic Company)²⁴⁾ angegebenen Diffusionskoeffizienten von Strontium 89 in $(\text{Th},\text{U})\text{O}_2$ -Kernen liegen um etwa eine Größenordnung höher, als die bisher erwähnten Literaturwerte. Die fünf von den genannten Autoren an $(\text{Th},\text{U})\text{O}_2$ -Kernen gemessenen reduzierten Kerndiffusionskoeffizienten ($D' = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ und $2,9 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ bei 1400°C , $8,9 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ und $6,8 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ bei 1550°C sowie $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ bei 1650°C) können mit folgendem Least-Square Fit beschrieben werden:

$$(7) \quad D' = 2,29 \cdot 10^9 \exp(-72\,051/T).$$

Für $T = 1673 \text{ K}$ (entsprechend 1400°C) und $r_K = 282 \mu\text{m}$ wird ein effektiver Kerndiffusionskoeffizient von

$$D_K = 3,62 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

erhalten. Die Fluenz schneller Neutronen wird von Myers mit $2,7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0,18 \text{ MeV}$) angegeben, das entspricht einer Fluenz von $3,2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$).

Es sei darauf hingewiesen, daß beim Vergleich der Kurve in Abb. 20 mit den Literaturdaten die Abbrandabhängigkeit der Sr 90-Freisetzung aus oxidischen Brennstoffkernen bisher nicht berücksichtigt worden ist. Die Abbrände der Partikeln, an denen die in der Literatur angegebenen Sr-Kerndiffusionskoeffizienten gemessen wurden, liegen alle wesentlich höher, als im Experiment DFR-P4: z.B. 9 und 11% FIMA bei Zoller sowie 2,5 und 3,0% FIMA bei Myers u. Bell. Aus den nur geringen Abweichungen der Literaturdaten von dem in Abb. 20 dargestellten Kurvenverlauf kann wohl der Schluß gezogen werden, daß die abbrandbedingte Erhöhung des Diffusionskoeffizienten vor Sr 90 in oxidischen Brennstoffkernen von geringerer Bedeutung ist, als der Einfluß schneller Neutronen.

3.3.4. Verteilung von Sr 90 zwischen Kern und Beschichtung

Die Messung der Sr 90 Aktivität der Schichtbruchstücke führte zu den in Tabelle 8 enthaltenen mittleren Sr 90 Anteilen in der Beschichtung.

<u>Bestrahlung:</u>		
- Zeit/d	55,4	170,3
- Abbrand/%FIMA	0,05	0,23
- Fluenz/ cm^{-2} ($E > 0,1 \text{ MeV}$)	$5,0 \cdot 10^{21}$	$20,3 \cdot 10^{21}$
<u>Relativer Anteil Sr 90 in der Beschichtung:</u>		
- vor der Glühung	$(9,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	$(9,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
- nach der Glühung	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(8,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$

Tabelle 8: Sr 90-Anteile in der Beschichtung

Nach der Bestrahlung (Bestrahlungstemperatur: 1000°C) beträgt der Strontiumanteil in der Beschichtung etwa 1% des Partikelinventars. Dieses Strontium gelangt offenbar nicht durch Diffusion, sondern durch Recoil in die Pufferschicht. Eine Abschätzung der durch Recoil bedingten Kernfreisetzung während der Bestrahlung nach der bekannten Gleichung^{19) 20)}

$$(1) \quad F_{\text{Recoil}} = \frac{3}{4} \frac{R}{r_K} - \frac{1}{16} \left(\frac{R}{r_K} \right)^3$$

führt mit den Werten $R = 10, \mu\text{m}$ ²²⁾ (Recoilreichweite von Sr 90 in UO_2) und $r_K = 282, \mu\text{m}$ zu einer Kernfreisetzung von $F_{\text{Recoil}} = 2,7 \times 10^{-2}$. Ein Teil dieses durch Recoil freigesetzten Sr 90 verläßt das Partikel schon während der Bestrahlung durch Diffusion. Bei der 1400°C-Glühung stellt sich dann eine dem hohen Diffusionskoeffizienten von Sr 90 in LTI-Pyrokohlenstoff (etwa $10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) entsprechende niedrige Strontiumkonzentration in der Beschichtung ein.

Bei der Auswertung der Sr 90-Freisetzungsdaten im Abschnitt 3.3.3. wurde dieser Recoilanteil der Kernfreisetzung nicht berücksichtigt. Die in Tabelle 7 und Abb. 20 enthaltenen Daten beziehen sich also ausschließlich auf die diffusionsbedingte Kernfreisetzung.

3.4. Verteilung und Freisetzung der Spaltprodukte Ruthenium 106 und Cer 144

Die beiden langlebigen Spaltprodukte Ruthenium 106 (Halbwertszeit 368 Tage) und Cer 144 (Halbwertszeit 284 Tage) zeigen praktisch keine diffusionsbedingte Freisetzung aus oxidischen Brennstoffkernen. Ihre Verteilung und Freisetzung kann gammaspektrometrisch bestimmt werden, und zwar beim Ruthenium über den Fotopeak seines kurzlebigen Folgenuklids Rh 106 (Halbwertszeit 30 Sekunden) bei $E_\gamma = 511,8 \text{ keV}$ und beim Cer über den Fotopeak des Ce 144 bei 133,5 keV. Die Messung der Aktivität beider Spaltprodukte in Kernen, Schichtbruchstücken und in den leeren Grafitkapseln nach einer Glühung von 240 Stunden bei 1400°C ergab die in Tabelle 9 angegebenen relativen Anteile.

Während der Bestrahlung gelangen Ru 106 und Ce 144 durch Recoil ihrer kurzlebigen Vorläufer in die Beschichtung. Der Recoilanteil der Kernfreisetzung kann unter Verwendung der bei P. Zoller²²⁾ angegebenen Recoilreichweiten fester Spaltprodukte nach der Gleichung (1) abgeschätzt werden, die schon

<u>Bestrahlung:</u> - Zeit/d - Abbrand/%FIMA - Fluenz/cm ⁻² (E > 0,1 MeV)	55,4 0,05 5,0 · 10 ²¹	170,3 0,23 20,3 · 10 ²¹
<u>Relative Anteile Ru 106:</u> - Beschichtung (vor der Glühung) - Beschichtung (nach der Glühung) - Grafitkapsel (nach der Glühung)	4,3 · 10 ⁻² 2,6 · 10 ⁻² { 7,8 · 10 ⁻³ 8,8 · 10 ⁻³	2,85 · 10 ⁻² 2,47 · 10 ⁻² { 8,5 · 10 ⁻⁴ 4,9 · 10 ⁻⁴
<u>Relative Anteile Ce 144:</u> - Beschichtung (vor der Glühung) - Beschichtung (nach der Glühung) - Grafitkapsel (nach der Glühung)	{ 1,7 · 10 ⁻² 1,4 · 10 ⁻² 1,7 · 10 ⁻³ < 2 · 10 ⁻⁵	{ 2,8 · 10 ⁻² 2,7 · 10 ⁻² { 7,5 · 10 ⁻⁴ 5,1 · 10 ⁻⁴ { 2,5 · 10 ⁻⁵ 2,8 · 10 ⁻⁵

Tabelle 9: Verteilung und Freisetzung der Spaltprodukte Ru 106 und Ce 144 (Glühbedingungen: 240h/1400°C)

in Abschnitt 3.3.4. verwendet wurde:

$$(1) \quad F_{\text{Recoil}} = \frac{3}{4} \frac{R}{r_K} - \frac{1}{16} \left(\frac{R}{r_K}\right)^3.$$

Der Vergleich von berechneter Recoilfreisetzung und gemessener Kernfreisetzung ergab eine recht gute Übereinstimmung mit den Mittelwerten aller gemessenen Kernfreisetzungswerte innerhalb der Streubreite dieser Werte (Tabelle 10).

Spaltprodukt	Reichweite $R/\mu\text{m}$	Kernradius $r_K/\mu\text{m}$	Kernfreisetzung	
			(berechnet)	(gemessen)
Ru 106	9	282	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$(3,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$
Ce 144	7	282	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$(2,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$

Tabelle 10: Vergleich gemessener Werte der Kernfreisetzung von Ru 106 und Ce 144 mit der berechneten Recoilfreisetzung

Das Transportverhalten des durch Recoil in die Beschichtung gelangten Ce 144 während der Glühung bei 1400°C ist sehr bemerkenswert: Der relative Anteil in der Beschichtung nimmt um mehr als eine Größenordnung ab, wobei die relative Freisetzung aus dem Partikel wesentlich (d.h. etwa drei Größenordnungen) geringer ist, als die Abnahme des Ce 144-Anteils in der Beschichtung (Abb. 21). Das Cer diffundiert also offenbar während der Glühung in den Kern zurück! Dieses Transportverhalten kann damit erklärt werden, daß Cer bei dem im bestrahlten Partikel herrschenden Sauerstoffpotential ($\Delta \bar{G}_{\text{O}_2} > 600 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 1400°C) als Oxid vorliegt, das mit Uranoxid stabile Mischkristalle der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{U,Ce})\text{O}_{2-x}$ bildet. Die durch diese Mischkristallbildung bedingte Senke im chemischen Potential des Cers ist offenbar der Grund für die Rückdiffusion in den Kern. Ein ähnlicher Effekt wurde schon früher bei den Spaltprodukten Sr 90²⁵⁾ und Cs 137²⁶⁾ beobachtet, wenn der Kern bestimmte Additive (Al_2O_3 bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$) enthält, die mit diesen Spaltprodukten stabile chemische Verbindungen bilden.

Beim Ruthenium ändert sich der Anteil Ru 106 in der Beschichtung während der Glühung bei 1400°C nur wenig, die geringe Abnahme liegt noch innerhalb der Streubreite der Meßergebnisse (vgl. Tabelle 10). Die relative Freisetzung von Ru 106 aus dem Partikel ist um etwa eine Größenordnung niedriger, wenn das Partikel eine höhere Fluenz schneller Neutronen erhalten hat (s. Tabelle 9). Diese Beobachtung steht im Zusammenhang mit Änderungen in der Mikrostruktur der Pyrokohlenstoffbeschichtung und wird bei Transportverhalten des Caesiums (Abschnitt 3.5.) noch genauer behandelt.

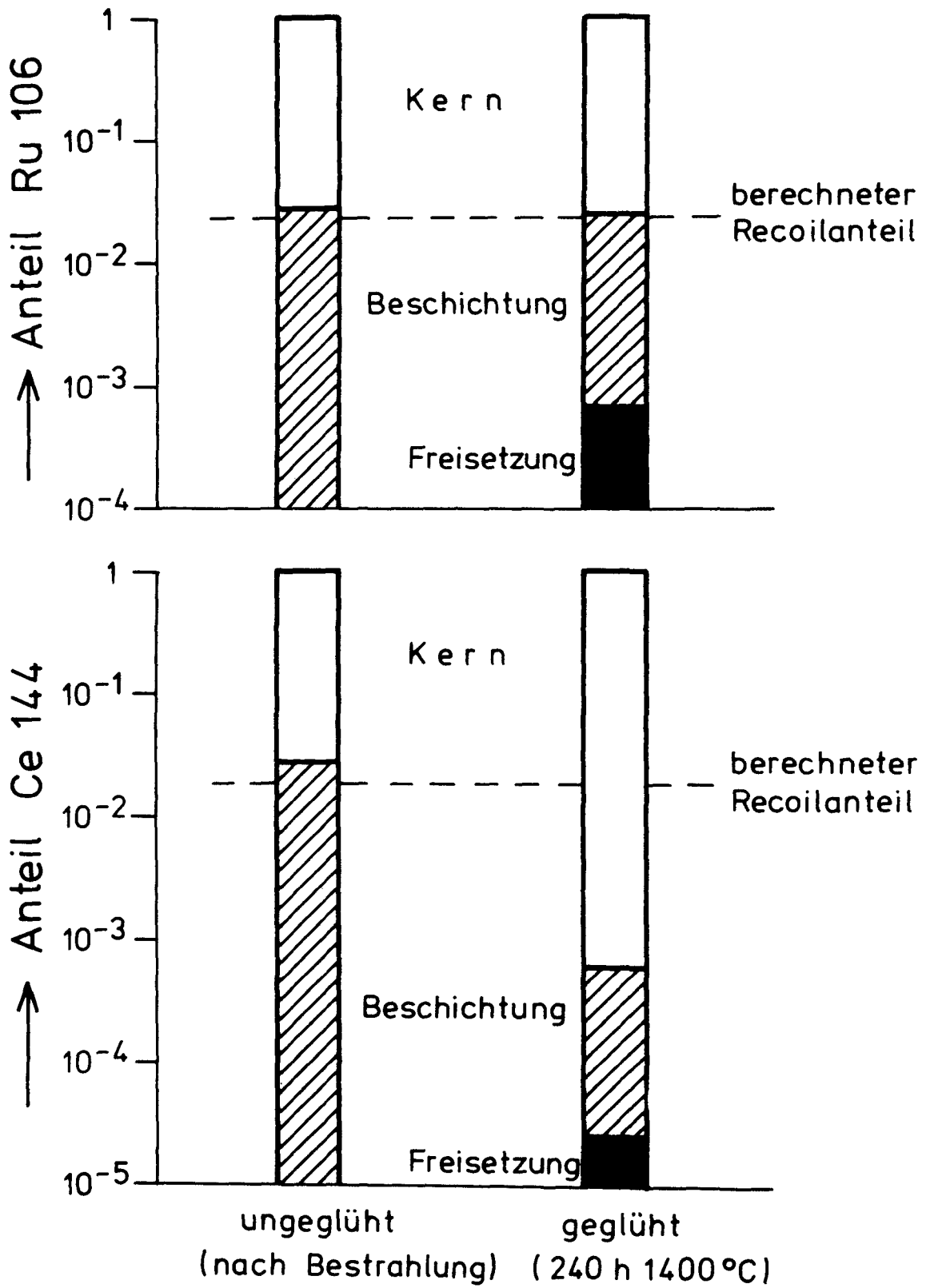


Abb. 21: Transportverhalten der Spaltprodukte Ru 106 und Ce 144 bei 1400°C (Fluenz $E > 0,1 \text{ MeV} = 20,3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-1}$)

Die relative Freisetzung von Ce 144 aus den Partikeln nach 240 Stunden bei 1400⁰C ist sehr gering und liegt in der Nähe der Nachweisgrenze ($2 \cdot 10^{-5}$). Eine Aussage über die Fluenzabhängigkeit der Ce 144-Freisetzung ist daher nicht möglich. Wahrscheinlich ist die geringe Ce 144-Freisetzung nur auf die Kontamination der Partikeloberfläche mit Uran zurückzuführen, durch dessen Spaltung in der Partikeloberfläche zusammen mit den übrigen Spaltprodukten auch Ce 144 entstanden ist, das dann während der Glühung in die Kapsel freigesetzt wird.

3.5. Freisetzung von Caesium 137

Von den beiden radioaktiven Caesiumisotopen Cs 134 und Cs 137 konnte im Gammasktrum nur das Cs 137 nachgewiesen werden. Cs 134 entsteht ja nicht wie Cs 137 als isobares Folgenuklid eines direkten Spaltprodukts, sondern durch Aktivierung des stabilen Spaltprodukts Cs 133. Infolge des geringen Abbrands und des bei den hohen Neutronenenergien des DFR verringerten Einfangquerschnitts des Cs 133 wird so wenig Cs 134 gebildet, daß es gamma-spektrometrisch nicht nachweisbar ist.

Das direkte Spaltprodukt Cs 137 (Halbwertszeit 30,1 Jahre) wurde gamma-spektrometrisch über den Fotopeak seines kurzlebigen Folgenuklids Ba 137 m (Halbwertszeit 153 s) bei 662 KeV gemessen. Im Gegensatz zu allen bisher behandelten Spaltprodukten findet sich Cs 137 nach der Glühung auch in den äußeren Grafitrohren, in welche die Grafitkapseln mit den bestrahlten Partikeln eingesetzt waren, sowie in den keramischen Bauteilen des Glühofens. Daher wurde ähnlich wie beim Sr 90 zur Bestimmung der Cs 137-Freisetzung das Cs 137-Inventar der geglühten Partikeln gemessen und mit dem Inventar vor der Glühung verglichen.

3.5.1. Ergebnisse von Ausheizversuchen bei 1400⁰C: Glühzeiten bis 500 Stunden-----

Die ersten Ausheizversuche an der bestrahlten Partikelorte PAUSO 520 (vgl. Tabelle 1) ergaben ein Transportverhalten des Cs 137, das sich grundsätzlich von dem der beiden Nuklide Ba 133 und Sr 90 unterscheidet: die Cs 137-Freisetzung wird vom Transportverhalten in der Beschichtung bestimmt und nimmt mit wachsender Fluenz schneller Neutronen ab. Im folgenden Diagramm sind die bei 1400⁰C gemessenen Werte der relativen Freisetzung gegen die

Glühzeit aufgetragen. Der Maßstab der Abszisse entspricht dabei der Wurzel der Glühzeit, weil die Partikelfreisetzung nach dem Durchbruch der Cs-Diffusionsfront durch die LTI-Schicht weitgehend von der Kernfreisetzung bestimmt wird, die in erster Näherung proportional zur Wurzel der Glühzeit erfolgt (vgl. Gleichung (4), Abschnitt 3.3.3.). Bei einer Fluenz von $5,0 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$) ergibt eine lineare Extrapolation auf $F = 0$ eine

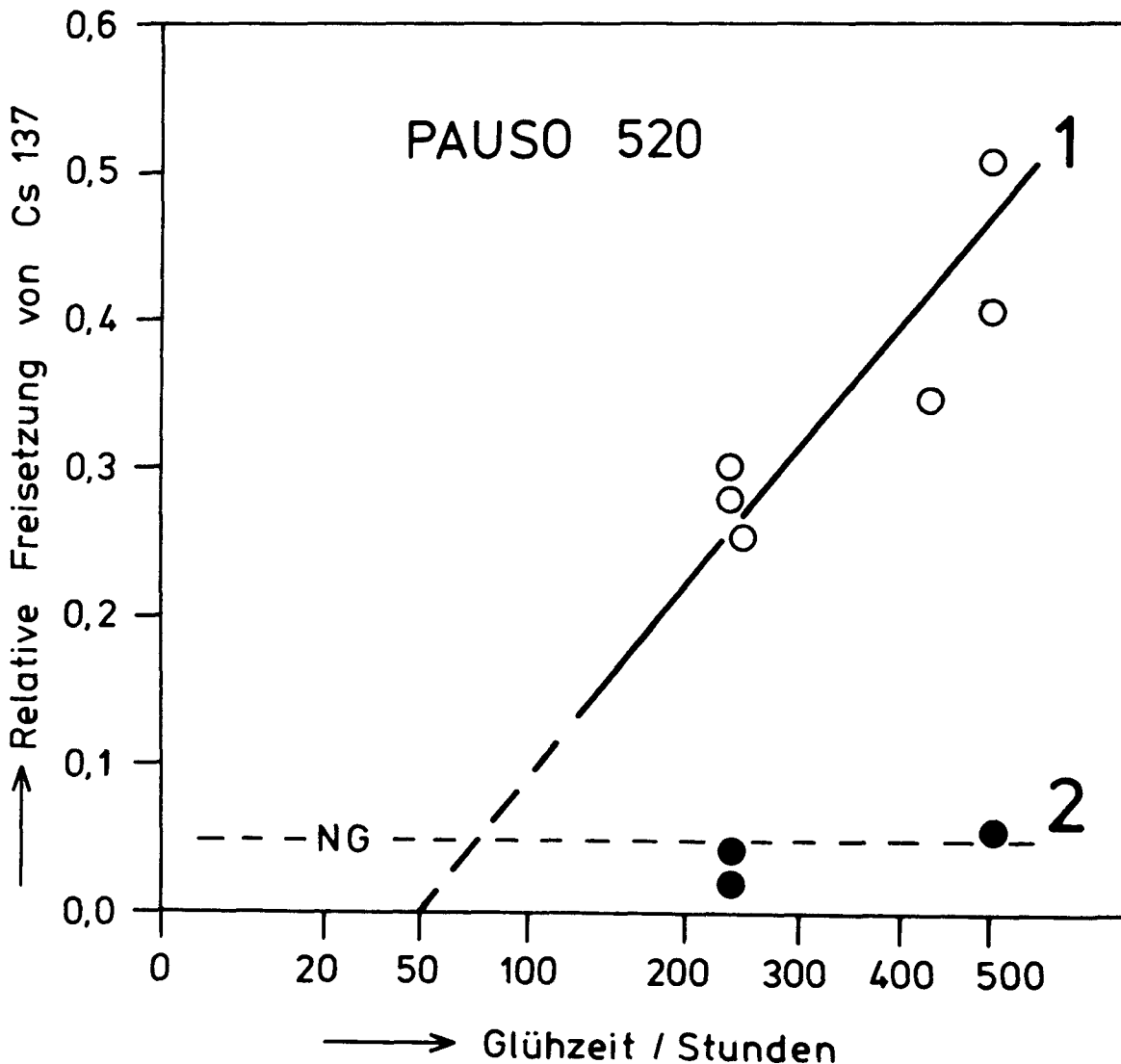


Abb. 22: Relative Freisetzung von Cs 137 aus bestrahlten Partikeln bei 1400°C
1 Fluenz: $5,0 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$)
2 Fluenz: $20,3 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$)

Durchbruchzeit (t_0) von etwa 50 Stunden. Mit der bekannten Beziehung ¹⁶⁾

$$(1) \quad D_s = \frac{r_s^2}{6 t_0}$$

kann für eine Außenschichtdicke von $r_s = 110 \mu\text{m}$ ein Diffusionskoeffizient von

$$D_s = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

für Cs 137 in der LTI-Schicht abgeschätzt werden.

Nach dem Durchbruch d.h. für Zeiten $t > t_0$ erfolgt die Freisetzung nahezu proportional zur Wurzel der Glühzeit. Berechnet man den Mittelwert und die Standardabweichung des Quotienten

$$(2) \quad \frac{F}{\sqrt{t - t_0}} = 0,0202 \pm 0,0023$$

so erhält man eine Streubreite der Freisetzungswerte im Bereich von $\pm 5 \cdot 10^{-2}$. Das bedeutet, daß die Nachweisgrenze für die Freisetzung bei etwa $5 \cdot 10^{-2}$ liegt. Die an den bis zu einer Fluenz von $20,3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$) bestrahlten Partikeln gemessenen Werte der relativen Cs 137-Freisetzung liegen daher unter oder zumindest in der Nähe der Nachweisgrenze (in Abb. 22 als "NG" bezeichnet). Um bei solchen Partikeln einen Durchbruch des Cs 137 bis zur Partikeloberfläche zu erreichen, sind längere Glühzeiten erforderlich (Abschnitt 3.5.2.).

Der Diffusionskoeffizient von Cs 137 im LTI-Pyrokohlenstoff der Partikel-sorten PAUSO 520 nimmt also mit steigender Fluenz schneller Neutronen ab. Diese Abnahme kann durch die neutroneninduzierten Änderungen der Mikrostruktur des Pyrokohlenstoffs erklärt werden (vgl. die Abschnitte 2.3.3. und 2.3.4.). Wie neuere Arbeiten über den Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Diffusion fester und gasförmiger Spaltprodukte in Pyrokohlenstoffschichten gezeigt haben, nimmt der Diffusionskoeffizient des Cs 137 mit steigendem Anteil der wenig geordneten Faserkomponente zu ²⁷⁾. Die neutroneninduzierte Abnahme des Anteils der Faserkomponente in der Außenschicht der Partikel-sorten 520 führt daher zu einer Verringerung des Cs 137-Diffusionskoeffizienten.

Die Mikrostruktur des Pyrokohlenstoffs wird entscheidend von den Abscheidungsbedingungen im Fließbett bestimmt ⁸⁾⁹⁾¹⁴⁾. Als Beispiel dafür ist im folgenden Diagramm (Abb. 23) die relative Cs 137-Freisetzung der Partikelserie EO 146 gegen die Zeit aufgetragen. Diese Partikelserie hat eine LTI-Außenschicht mit der gleichen Dichte von $1,73 \text{ gcm}^{-3}$ wie die Serie PAUSO 520, aber die Aufwachsrate waren verschieden ¹¹⁾. Die geringere Aufwachsrate der

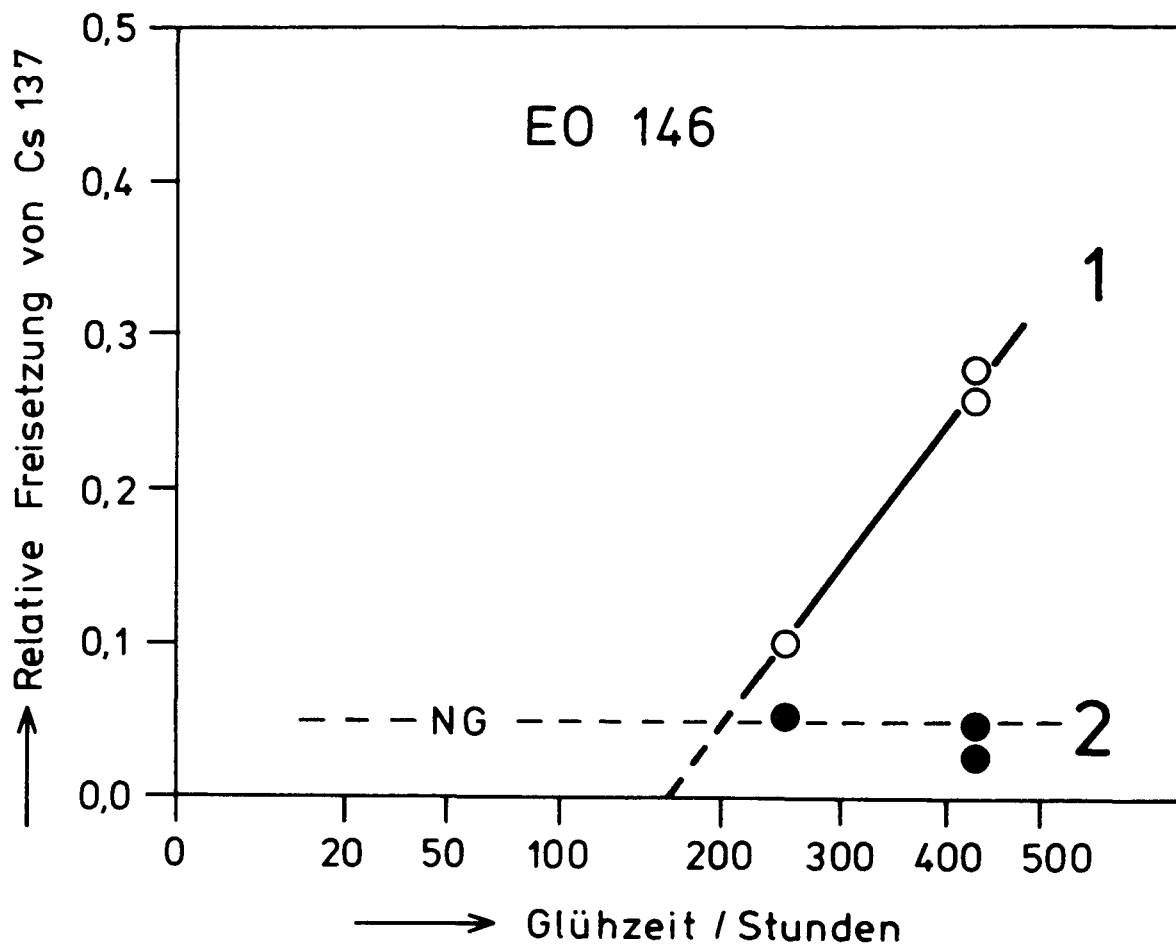


Abb. 23: Relative Freisetzung von Cs 137 aus bestrahlten Partikeln der Serie EO 146 bei 1400°C

1 Fluenz $5,0 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$)

2 Fluenz $20,3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$)

LTI-Schicht bei der Partikelsorte EO 146 (vgl. Tabelle 11) führte zu einem geringeren Anteil der Faserkomponente und zur Ausbildung von weitgehend geschlossenen konzentrischen Schalen aus HDC-Pyrokohlenstoff, wie die Ergebnisse der Plasmaoxydation deutlich zeigen. Nach Bestrahlung dieser Partikeln im DFR (Experiment: DFR-P3) ergab die Plasmaoxydation der LTI-Schicht eine ähnliche Abnahme des Anteils der Faserkomponente wie bei PAUSO 520.

Partikel- sorte	Pufferschicht Dicke/ μm	Dicke/ μm	LTI-Außenschicht	
			Dichte/ gcm^{-3}	Aufwachsrate/ $\mu\text{m min}^{-1}$
EO 146	70	80	1,73	2,3
PAUSO 520	40	110	1,73	12,9

Tabelle 11: Vergleich der Beschichtungsdaten der Partikelsorten EO 146 und PAUSO 520

Bei der Glühung von Partikeln der Sorte EO 146, die bis zu einer Fluenz von $5,0 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$) bestrahlt waren, erreichte das Cs 137 bei 1400°C erst nach 164 Stunden die Partikeloberfläche. Das entspricht einem Diffusionskoeffizienten von $1,8 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, der deutlich niedriger liegt, als bei der Sorte PAUSO 520. Bei Partikeln der Sorte EO 146, die bis zu einer Fluenz von $20,3 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$) bestrahlt waren, lag die Cs 137-Freisetzung bei 1400°C nach 432 Stunden Glühzeit noch unter der Nachweisgrenze.

3.5.2. Ergebnisse von Ausheizversuchen bei 1400°C : Glühzeiten bis 2000 Stunden

Die Langzeitglühversuche wurden auf die Partikelsorte PAUSO 520 beschränkt und hatten das Ziel, die Diffusionskoeffizienten des Cs 137 in den LTI-Außenschichten für beide Fluenzen schneller Neutronen zu bestimmen. Die Partikeln wurden in offenen Grafitröhrchen geglüht, die mit dem Trägergas (Argon) direkt gespült waren. Dadurch sollte sichergestellt werden, daß die Randbedingung verschwindender Caesiumkonzentration an der Partikeloberfläche

erfüllt war. Diese Randbedingung ist Voraussetzung für die Anwendbarkeit der schon mehrfach benutzten Beziehung $D_s = r_s^2/6t_0$ bei der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten aus Schichtdicke (r_s) und Durchbruchzeit (t_0). Bei der Auswertung der Langzeitglühungen stellte sich dann heraus, daß die Randbedingung verschwindender Cs-Konzentration an der Partikeloberfläche auch bei den vorangegangenen Glühversuchen in geschlossenen Kapseln erfüllt war: die Meßergebnisse aus Abb. 22 stimmen gut mit den neuen Resultaten überein (Abb. 24).

Die an 6 bestrahlten Partikeln bei 1400°C gemessene Freisetzung von Cs 137 ist in Abb. 24 gegen die Glühzeit aufgetragen. Aus den Messungen an insgesamt 8 bestrahlten Partikeln ergaben sich die folgenden mittleren Durchbruchzeiten und Diffusionskoeffizienten (Tabelle 12):

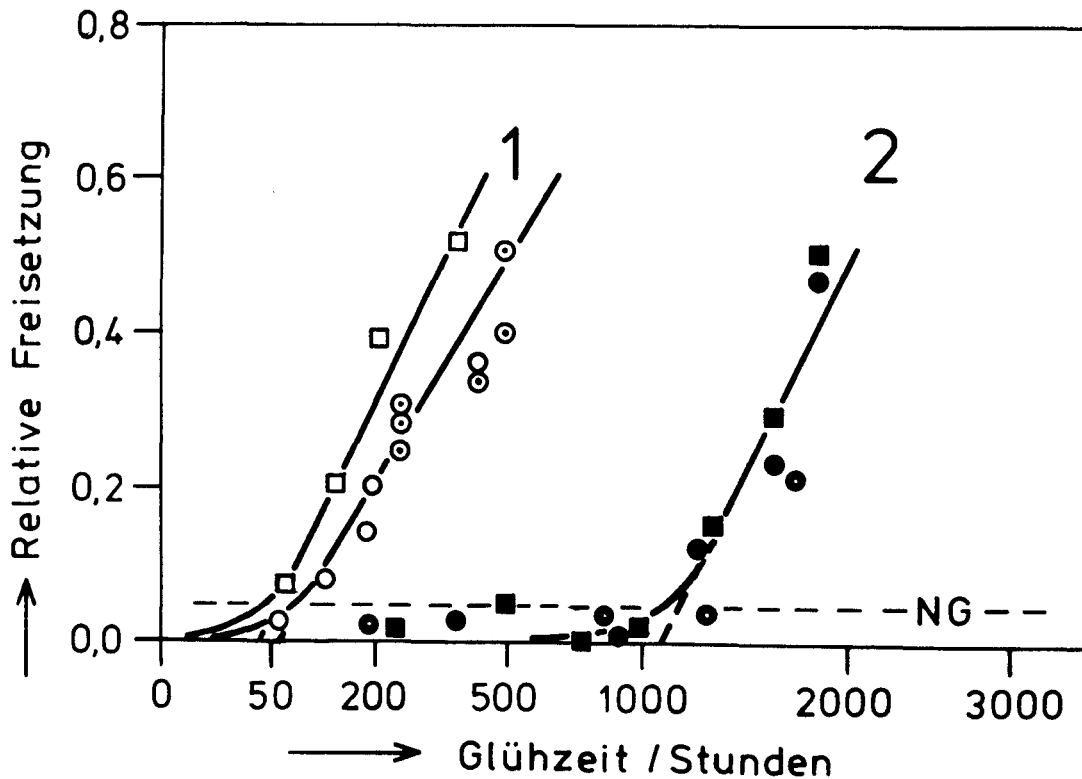


Abb. 24: Freisetzung von Cs 137 aus bestrahlten Partikeln der Sorte PAUSO 520 bei 1400°C (\odot = Meßwerte aus Abb. 22)
1 Fluenz: $5,0 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$)
2 Fluenz: $20,3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$)

<u>Bestrahlung:</u>		
- Zeit/d	55,4	170,3
- Abbrand/%FIMA	0,05	0,23
- Fluenz/cm ⁻² (E > 0,1 MeV)	5,0 · 10 ²¹	20,3 · 10 ²¹
<u>Glühversuche:</u>		
- Temperatur/°C	1400	1400
- mittl. Durchbruchzeit/h	52,4	1032,7
- Diffusionskoeffizient/cm ² s ⁻¹	1,07 · 10 ⁻¹⁰	5,42 · 10 ⁻¹²
- Standardabweichung/cm ² s ⁻¹	±0,25 · 10 ⁻¹⁰	±0,88 · 10 ⁻¹²

Tabelle 12: Diffusion von Cs 137 in LTI-Pyrokohlenstoff bei 1400°C als Funktion der Fluenz schneller Neutronen (Partikelsorte PAUSO 520)

Der Diffusionskoeffizient von Cs 137 in der LTI-Außenschicht der Partikelsorte PAUSO 520 wird also durch die Einwirkung schneller Neutronen um mehr als eine Größenordnung verringert. Dieser Einfluß schneller Neutronen auf die Cs-Diffusion kann jedoch nicht für jeden LTI-Pyrokohlenstoff verallgemeinert werden, sondern ist in hohem Maße von der Mikrostruktur des unbestrahlten Pyrokohlenstoffs abhängig.

3.5.3. Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten

Den Einfluß der Mikrostruktur auf die Fluenzabhängigkeit der Cs-Diffusion in LTI-Pyrokohlenstoff zeigt ein Vergleich der in Tabelle 12 gegebenen Daten mit Diffusionskoeffizienten, die an Partikeln gemessen wurden, deren LTI-Außenschichten sehr unterschiedliche Anteile Faserkomponente enthielten und die in verschiedenen Testreaktoren zu unterschiedlichen Fluenzen schneller Neutronen bestrahlt waren²⁸⁾. Um die Mikrostruktur der LTI-Schichten dieser Partikelsorten vergleichen zu können, soll als weiterer Parameter die Mikroporosität der Schichten betrachtet werden.

Durch Messung der Röntgenkleinwinkelstreuung an Schichtbruchstücken können nach Auswertung der erhaltenen Streukurven Aussagen über den relativen Anteil von Mikroporen bestimmter Porengrößenbereiche gemacht werden. Dabei

hat sich herausgestellt, daß zwischen der Konzentration von Mikroporen im Größenbereich 6-25 nm und dem Anteil der Faserkomponente eine Korrelation besteht. Dieser Zusammenhang hat zur Definition eines Parameters "NAF" (= Nomierter Anteil der Faserkomponente) geführt ⁹⁾:

$$\text{NAF} = \frac{2C_{10} + C_{20}}{3}$$

wobei C_{10} = Konzentration der Poren zwischen 6 und 12 nm,

C_{20} = Konzentration der Poren zwischen 12,5 und 25 nm

bedeutet. Es handelt sich um eine normierte Größe, die auf eine willkürlich festgelegte Standardsorte eines LTI-Pyrokohlenstoffs bezogen wird.

In der folgenden Tabelle werden die wichtigsten Charakterisierungsdaten der LTI-Außenschicht von vier Partikelsorten mit den entsprechenden Daten der Sorte PAUSO 520 verglichen. Die fünf Partikelsorten können nach der Mikrostruktur ihrer Außenschicht in zwei Gruppen geteilt werden:

- Partikeln mit $\text{NAF} \approx 1,0$, deren LTI-Schicht nur einen geringen Anteil Faserkomponente aufweist (Sorten DO 430, DO 433, PAUTASiO 1802)
- Partikeln mit $\text{NAF} \geq 1,2$, deren LTI-Schicht einen relativ hohen Anteil Faserkomponente enthält (Sorten DO 1011 und PAUSO 520).

Partikelsorte	DO 430	DO 433	DO 1011	PAUTASiO 1802	PAUSO 520
<u>LTI-Außenschicht:</u>					
- Dicke/μm	90	85	87	97	110
- Dichte/gcm ⁻³	1.97	1.94	1.92	1.81	1.73
- Anisotropie (BAF)	1.01	1.01	1.03	1.04	1.05
- Mikrostruktur (NAF)	0.98	1.02	1.35	0.85	1.20

Tabelle 13: Charakterisierung der äußeren LTI-Pyrokohlenstoffschicht von 5 verschiedenen Partikelsorten

Dieselbe Gruppierung ergibt sich, wenn man die Ergebnisse der Plasmaoxydation an diesen Partikelorten vergleicht: Die LTI-Außenschicht der ersten Gruppe besteht nahezu ausschließlich aus der HDC-Komponente des Pyrokohlenstoffs (Sorten DO 430, DO 433) oder aus geschlossenen HDC-Schalen (Sorte PAUTASI0 1802), während die LTI-Schichten der zweiten Gruppe hohe CBC-Anteile mit weitgehend statistischer Verteilung enthalten.

Ein Vergleich des Einflusses schneller Neutronen auf den Diffusionskoeffizienten des Caesiums zeigt ein grundsätzlich unterschiedliches Transportverhalten bei beiden Gruppen. Bei geringem Anteil der Faserkomponente (1. Gruppe) nimmt der Diffusionskoeffizient mit steigender Fluenz schneller Neutronen zu, bei hohem Anteil der Faserkomponente (2. Gruppe) dagegen ab (Abb. 25). Die in das Diagramm eingezeichneten Diffusionskoeffizienten stammen alle aus Messungen im Temperaturbereich 1100-1550⁰C und wurden auf T = 1673 K (entsprechend 1400⁰C) umgerechnet.

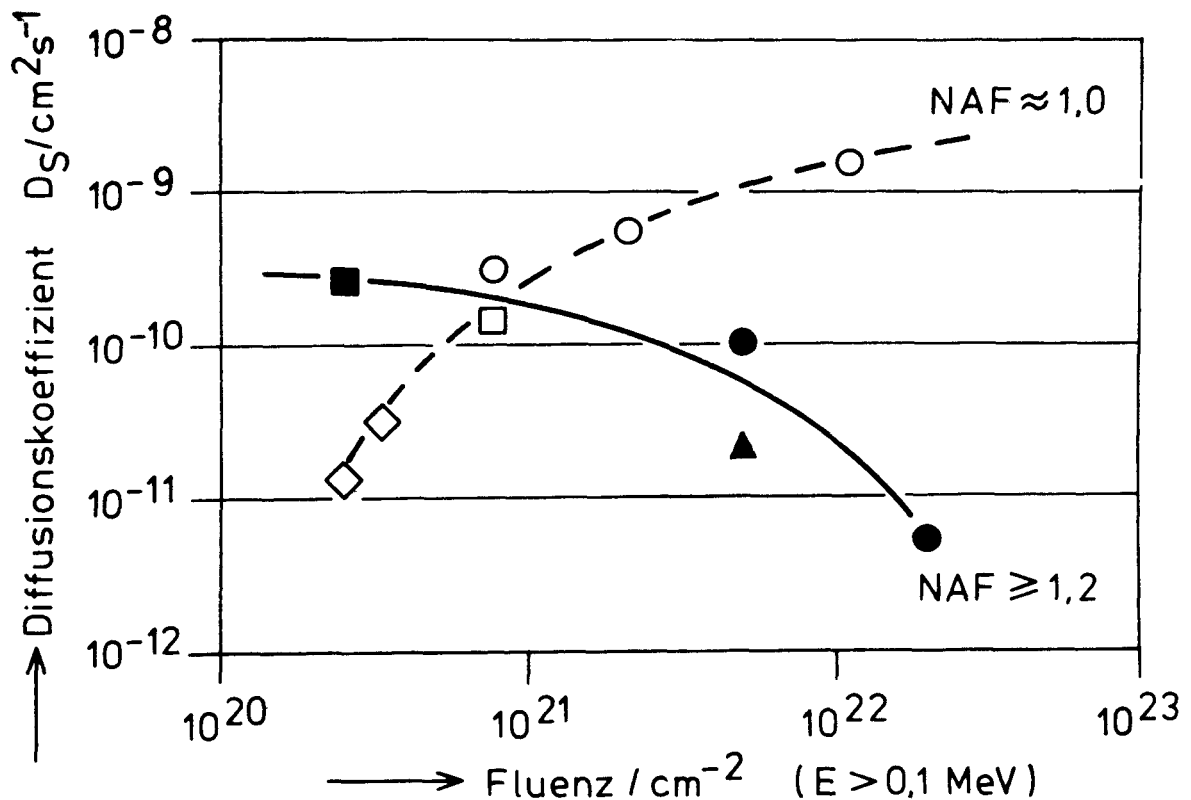


Abb. 25: Diffusionskoeffizienten von Cs 137 in LTI-Pyrokohlenstoff bei 1400⁰C als Funktion der Fluenz schneller Neutronen

Die Abnahme des Cs-Diffusionskoeffizienten mit steigender Fluenz schneller Neutronen kann mit der gleichzeitig beobachteten Abnahme des Anteils der Faserkomponente in der LTI-Außenschicht erklärt werden, wenn man den bereits erwähnten Zusammenhang zwischen Cs-Diffusionskoeffizient und Anteil der Faserkomponente berücksichtigt (vgl. Abschnitt 3.5.1.). Das gilt jedoch nur für Pyrokohlenstoffschichten, deren Anteil an Faserkomponente vor der Bestrahlung hinreichend hoch ist.

Die Zunahme der Cs-Diffusionskoeffizienten in Pyrokohlenstoffschichten mit wenig Faserkomponente bei steigender Fluenz schneller Neutronen muß andere Gründe haben. Bei niedrigen Fluenzen ist der geringe Anteil an Faserkomponente der Grund für den relativ kleinen Cs-Diffusionskoeffizienten in solchen Schichten. Die bei höheren Fluenzen beobachtete Zunahme der Cs-Diffusionskoeffizienten hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß schnelle Neutronen in Pyrokohlenstoffschichten mit wenig Faserkomponente Mikrorisse erzeugen, die zunächst zu einer wachsenden Permeabilität und schließlich zum Versagen der Beschichtung führen können ⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾.

Aufgrund der vorliegenden experimentellen Ergebnisse existiert also kein allgemeingültiger Zusammenhang zwischen der Diffusion von Cs 137 in LTI-Pyrokohlenstoff und der Fluenz schneller Neutronen. Die von der Mikrostruktur des Pyrokohlenstoffs abhängigen fluenzbedingten Änderungen des Cs-Diffusionskoeffizienten können im Fluenzbereich 10^{20} bis 10^{22} cm^{-2} ($E > 0,1 \text{ MeV}$) mehr als eine Größenordnung betragen. Sie sind sicher ein wesentlicher Grund für die über eine Größenordnung hinausgehende Streuung von Literaturdaten über die Diffusion von Caesium in bestrahlten LTI-Pyrokohlenstoffschichten.

4. ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUßFOLGERUNGEN

Der Einfluß schneller Neutronen auf das Transportverhalten fester Spaltprodukte wurde durch Nachbestrahlungsglühversuche an pyrokohlenstoffbeschichteten Partikeln untersucht, deren hochdichte UO_2 -Kerne Zusätze von SrO , BaO und in einigen Fällen auch Al_2O_3 enthielten. Diese Partikeln waren im Dounreay Fast Reaktor (DFR) zu unterschiedlichen Fluenzen schneller Neutronen bestrahlt worden. Obwohl dabei Fluenzwerte bis etwa $2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$) erreicht wurden, waren die Abbrände aufgrund des harten Neutronenspektrums des DFR niedrig und lagen alle unter 0,3% FIMA. Die nichtlineare zeitliche Zunahme des Abbrands konnte auf eine mit der Bestrahlungszeit zunehmende Zahl von Plutoniumspaltungen zurückgeführt werden. Die an den bestrahlten Partikeln gefundenen neutroneninduzierten Eigenschaftsänderungen der Kern- und Beschichtungsmaterialien bestanden in einer Zunahme der Orientierungsanisotropie der äußeren Pyrokohlenstoffschicht, verbunden mit der Abnahme des Anteils der wenig geordneten Faserkomponente in dieser Schicht, sowie in einer Zunahme der Gitterfehlstellen im Brennstoffkern, während die Gitterkonstante des UO_2 nur geringfügig verringert wurde.

Nachbestrahlungsglühversuche bei 1400°C ergaben eine mit der Fluenz schneller Neutronen ansteigende Bariumfreisetzung, die als Kernfreisetzung aufgefaßt werden muß. Obwohl die Bariumfreisetzung durch Al_2O_3 -Zusätze zum Kernmaterial verringert wird, bleibt die mit wachsender Fluenz schneller Neutronen steigende Tendenz der Bariumfreisetzung auch bei Kernen mit Al_2O_3 -Additiven wirksam. Ein entsprechendes Transportverhalten wurde bei Strontium 90 gefunden: Anstieg der Kernfreisetzung mit wachsender Fluenz schneller Neutronen. Ein Vergleich der aus den gemessenen Werten der Sr 90-Freisetzung berechneten effektiven Kerndiffusionskoeffizienten ergab eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit Literaturdaten, obwohl diese Daten an Partikeln bestimmt waren, deren Abbrände wesentlich höher lagen, als bei den im DFR bestrahlten Partikeln. Anscheinend hat der Abbrand auf das Temperaturverhalten von Sr 90 in oxidischen Brennstoffkernen einen geringeren Einfluß als die Fluenz schneller Neutronen.

Die bestrahlungsbedingte Kernfreisetzung der festen Spaltprodukte Ru 106 und Ce 144 kann allein auf den Recoil-Anteil der Freisetzung der isobaren Primärsplaltprodukte zurückgeführt werden. Im Gegensatz zu Ba 133 und Sr 90 wird die Kernfreisetzung von Ru 106 und Ce 144 durch Glühen bei 1400°C nicht

erhöht. Cer, das als Oxid vorliegt und mit UO_2 Mischkristalle des Typs $(U,Ce)O_{2-x}$ bildet, diffundiert bei $1400^\circ C$ sogar in den Brennstoffkern zurück.

Die Freisetzung von Cs 137 wird von den Eigenschaften der Pyrokohlenstoffbeschichtung bestimmt. Die hier untersuchten Pyrokohlenstoffschichten haben einen hohen Anteil der wenig geordneten Faserkomponente, dessen fluenzbedingte Abnahme zu einer Verringerung des bei $1400^\circ C$ gemessenen Cs-Diffusionskoeffizienten von mehr als einer Größenordnung (von $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ auf $5,4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) bei steigenden Fluenzen im Bereich $5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ bis $20,3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$) führt. Diese Fluenzabhängigkeit der Cs-Diffusion in LTI-Pyrokohlenstoff kann jedoch nicht verallgemeinert werden, sie gilt nur für die spezielle Mikrostruktur des hier untersuchten Pyrokohlenstoffs. Diffusionskoeffizienten von Cs 137 in Pyrokohlenstoffschichten mit geringerem Anteil der Faserkomponente hatten eine umgekehrte Fluenzabhängigkeit: Sie nahmen mit der Fluenz schneller Neutronen zu.

Der bisher nur wenig beachtete Einfluß schneller Neutronen auf das Transportverhalten fester Spaltprodukte führt in möglicherweise noch stärkerem Maße als der Abbrand zu Änderungen der Kern- und Schichtdiffusionskoeffizienten, die mehr als eine Größenordnung betragen können. Im Falle der Diffusionskoeffizienten von Sr 90 in oxidischen Brennstoffkernen wurden die größten Änderungen im unteren Fluenzbereich zwischen Null und $5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$) gefunden, also gerade in dem Fluenzbereich, in dem die meisten bisherigen Bestrahlungsexperimente zur Bestimmung von Spaltprodukttransportdaten durchgeführt worden sind. Bei Spaltprodukten, deren Freisetzung hauptsächlich von der Diffusion durch die Beschichtung bestimmt wird (Cs 134, Cs 137), ist die Mikrostruktur der äußeren Pyrokohlenstoffschicht mit ihren bestrahlungsbedingten Eigenschaftsänderungen entscheidend für die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Fluenz schneller Neutronen. Der Einfluß der genannten Parameter (Fluenz schneller Neutronen, Abbrand und Mikrostruktur des Pyrokohlenstoffs) auf die Diffusion fester Spaltprodukte sollte bei künftigen Experimenten zur Bestimmung von Spaltprodukttransportdaten stärker als bisher berücksichtigt werden. Ein erster Schritt dazu kann eine Sortierung der bereits gemessenen Diffusionskoeffizienten anhand der bekannten Bestrahlungs- und Strukturparameter sein. Besonderes Interesse besteht an einer Untersuchung über den Einfluß der drei genannten Parameter auf die Diffusion von Caesium in HTI-Pyrokohlenstoff, der

bei Temperaturen um 2000°C durch Methanpyrolyse abgeschieden wird⁺⁾. Ein erster Vergleich von gemessenen Cs-Diffusionskoeffizienten in HTI-Pyrokohlenstoffschichten mit unterschiedlicher Mikrostruktur hat gezeigt, daß der Einfluß der Mikrostruktur hier weniger stark ausgeprägt ist, als bei LTI-Pyrokohlenstoff²⁸⁾. Es kann daher angenommen werden, daß die um einen Faktor 100 niedrigeren Cs-Diffusionskoeffizienten in HTI-Pyrokohlenstoff sich mit der Fluenz schneller Neutronen nicht in dem Maße ändern wie bei LTI-Pyrokohlenstoff.

Eine genauere Kenntnis des Einflusses von Abbrand, Fluenz schneller Neutronen und Mikrostruktur auf die Diffusionskoeffizienten fester Spaltprodukte wird zu einer Verbesserung der bisherigen Datensätze führen und damit genauere Voraussagen über die Freisetzung fester Spaltprodukte aus einem HTR-Core ermöglichen.

+) HTI = High Temperature Isotropic

5. LITERATUR

1. L. Uhlenbusch: "Anwendung von Zwei-Phasen-Diffusion zur Beschreibung der Freisetzung von Cäsium aus kugelförmigen HTR-Brennelementen", JÜL-1323 (Juli 1976)
2. J.R. Matthews, P.E. Potter: "Irradiation Effects in Ceramics", Report AERE-R 7539 (Sept. 1973)
3. H. Stehle, H. Assmann, F. Wunderlich: "Uranium Dioxide Properties for LWR Fuel Rods", Nucl. Engineering and Design 33 (1975) 230-260
4. D. Stöver, R. Hecker: "Cesium Release Data for BISO-coated Particles", Nucl. Technology 35 (1977) 465-474
5. J.L. Kaae, J.C. Bokros: "Irradiation-induced dimensional changes and creep of isotropic carbon", Carbon 9 (1971) 111-122
6. H.A. Schulze: "Eigenschaften und Bestrahlungsverhalten von unverspanntem Pyrokohlenstoff, abgeschieden aus Methan, Äthin und Propen", JÜL-1347 (Okt. 1976)
7. K. Koizlik: "Über die Änderungen der Anisotropie der kristallographischen Orientierung in Pyrokohlenstoffhüllschichten von Brennstoffteilchen durch Glühung und Neutronenbestrahlung", JÜL-868-RW (Juni 1972)
8. E. Pollmann, J. Pelissier, C.S. Yust, J.L. Kaae: "Transmission Electron Microscopy of Pyrocarbon Coatings", Nucl. Technology 35 (1977) 301-309
9. P. Krautwasser, H. Nickel: "Influence of Porosity on the Irradiation Performance of Pyrocarbon Coatings", Nucl. Technology 35 (1977) 310-319
10. R.A. Bradley, B.A. Thiele: "Neutron-induced Permeability of Pyrocarbon-coated High Temperature Gas-cooled Reactor Fuel Particles", Nucl. Technology 35 (1977) 353-358
11. J. Baier: "Über den Einfluß des schnellen Neutronenflusses auf das mechanische Verhalten beschichteter Brennstoffteilchen im HTR", JÜL-1038-HT (Jan. 1974)
12. K. Bongartz, H. Hoven, K. Koizlik, P. Krautwasser, H. Lühleich, J. Scheer, H.A. Schulze, K. Täuber, B. Thiele, E. Wallura, C.S. Yust: "Methoden zur Charakterisierung von pyrolytisch abgeschiedenem Kohlenstoff", JÜL-1078-RW (Juni 1974)

13. H. Luhleich, L. Sütterlin, H. Hoven, H. Nickel: "Bestimmung der Verteilung von Amorphanteilen in Pyrokohlenstoff-Hüllschichten mit Hilfe der Kaltoxydation", Z. Anal. Chem. 255 (1971) 97-103
14. E. Pollmann, H. Schuster, H. Nickel: "Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen des Gefüges der Pyrokohlenstoffhüllschichten von Brennstoffpartikeln" JÜL-1309 (Juli 1976)
15. W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel: Karlsruher Nuklidkarte, 4. Auflage (1974) ISBN 3872530844
16. M.T. Morgan, H.J. de Nordwall. R.L. Towns: "Release of Fission Products from Pyrocarbon-Coated HTGR Fuel Particles During Postirradiation Anneals", ORNL-TM-4539, Oak Ridge National Laboratory (Dec. 1974)
17. K. Hilpert, R. Förthmann, H. Nickel: "Study of the Vaporization of Ba from UO_2 Nuclear Fuel Particles by High-Temperature Mass Spectrometry", J. Nucl. Mater. 52 (1974) 89-94
18. R. Förthmann, E. Groos, H. Grübmeier: "Improvement in Retention of Solid Fission Products in HTGR Fuel Particles by Ceramic Kernel Additives", JÜL-1226 (Aug. 1975)
19. W. Jost: "Diffusion in Solids, Liquids, Gases", 3. Auflage (1960), Acad. Press, New York/London
20. A.H. Booth: "A Method of Calculating Fission Gas Diffusion from UO_2 Fuel" AECL-CRDC-721, Atomic Energy of Canada Limited (1958)
21. P.E. Brown, R.L. Faircloth: "Metal Fission Product Behaviour in HTR UO_2 -Coated Particle Fuel", J. Nucl. Mater. 59 (1976) 29-41
22. P. Zoller: "Das Transportverhalten der Spaltprodukte Caesium und Strontium in beschichteten Brennstoffteilchen für Hochtemperaturreaktoren unter Bestrahlungsbedingungen", JÜL-1324 (Juli 1976)
23. R. Förthmann, E. Gyarmati: "Investigations on the Transport Behaviour of Strontium in Coated Particles at High Temperatures", J. Nucl. Mater. 58 (1975) 189-195
24. B.F. Myers, W.E. Bell: "Strontium Transport Data for HTGR Systems, GA-A 13168 General Atomic Company (Dez. 1974)

25. R. Förthmann, E. Gyarmati, H. Nickel: "Development of Coated Fuel Particles for Increased Safety Requirements", Symposium on Principles and Standards of Reactor Safety, Jülich, 5.-9. Febr. 1973, IAEA-SM-169/40
26. R. Förthmann, H. Grübmeier, D. Stöver: "Metallic Fission Product Retention of Coated Particles with Ceramic Kernel Additives", Nucl. Technology 35 (1977) 548-556
27. P. Krautwasser, D. Stöver: "Der Einfluß des Mikrogefüges auf das Rückhaltevermögen von PyC-Schichten für feste und gasförmige Spaltprodukte", Reaktortagung des Deutschen Atomforums/KTG, Hannover 4.-7. April 1978, Tagungsbericht
28. P. Krautwasser, D. Stöver, R. Förthmann: "Relationship of Microstructural Components in Pyrocarbon Coatings to Fission Product Retention", 5th London International Carbon und Graphite Conference (18.-22. September 1978)