

EUR 4059 d

Assoziation
Europäische Atomgemeinschaft - EURATOM
Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V. KFA

**SPALTSTOFF- UND SPALTPRODUKTABGABE AUS
KERNBRENNSTOFFEN BZW. SCHALENKÖRNERN BEI HOHEN
TEMPERATUREN**

von

E. MERZ und M. LASER

1968



EURATOM

17. 2. 1969

BIBLIOTHEK

THTR 59

Bericht abgefasst bei KFA
Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V. - Deutschland

Assoziation Nr. 003-63-1 RGAD

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Gemeinschaften ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, dass die Kommission der Europäischen Gemeinschaften, ihre Vertragspartner und die in deren Namen handelnden Personen :

keine Gewähr dafür übernehmen, dass die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind, oder dass die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;

keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird in den auf der vierten Umschlagseite genannten Vertriebsstellen

zum Preise von DM 5.20	FF 4.—	FB 40.—	Lit. 500.—	Fl. 5.—
------------------------	--------	---------	------------	---------

verkauft.

Es wird gebeten, bei Bestellungen die EUR-Nummer und den Titel anzugeben, die auf dem Umschlag jedes Berichts aufgeführt sind.

Gedruckt von SMEETS
Brüssel, September 1968

Das vorliegende Dokument wurde an Hand des besten Abdruckes vervielfältigt, der zur Verfügung stand.

EUR 4059 d

RELEASE OF FISSIONABLE MATERIAL AND FISSION PRODUCTS FROM NUCLEAR FUELS AND SINTERED MICROSPHERES AT HIGH TEMPERATURE by E. MERZ and M. LASER

Association : European Atomic Energy Community - EURATOM
Kernforschungsanlage
Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V. KFA

THTR 59

Work performed at the KFA - Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V. (Germany)

Association No. 005-65-1 RGAD

Brussels, September 1968 - 21 Pages - 1 Figure - FB 40,-

Uranium, thorium and their compounds, as well as sintered microspheres of fissile and fertile materials were irradiated and heated up to

temperatures from 1800 to 2000°C in vacuo. The vaporized components were condensed on a water-cooled aluminium condenser foil and analyzed by α -, β -, and γ -spectrometry. As indicated by the results, the rate of vaporization of uranium and thorium on the one side, and of the fission products on the other side are not connected by a simple relation. However, some transport and vaporization mechanisms are discussed.

EUR 4059 d

**Assoziation
Europäische Atomgemeinschaft - EURATOM
Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V. KFA**

**SPALTSTOFF- UND SPALTPRODUKTABGABE AUS
KERNBRENNSTOFFEN BZW. SCHALENKÖRNERN BEI HOHEN
TEMPERATUREN**

von

E. MERZ und M. LASER

1968



THTR 59

**Bericht abgefasst bei KFA
Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V. - Deutschland**

Assoziation Nr. 003-63-1 RGAD

ZUSAMMENFASSUNG

Uran und Thorium, deren Verbindungen, sowie Kernbrenn- und Brutstoffpartikeln wurden bestrahlt und bei 1800 bis 2000°C im Vakuum erhitzt. Die dabei abdampfenden Komponenten wurden auf einem wassergekühlten Aluminiumfänger kondensiert und α -, β - und γ -spektrometrisch untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Abdampfgeschwindigkeit von Uran und Thorium einerseits und die der Spaltprodukte andererseits in keiner einfachen Beziehung zueinanderstehen. Es wurden jedoch einige Transport- und Adbampfmechanismen diskutiert.

SCHLAGWORTE

URANIUM
THORIUM
URANIUM COMPOUNDS
THORIUM COMPOUNDS
SINTERED MATERIALS
IRRADIATION
HEATING
HIGH TEMPERATURE
VACUUM
EVAPORATION

LIQUEFYING
ALPHA SPECTROMETERS
BETA SPECTROMETERS
GAMMA SPECTROMETERS
FISSIONABLE MATERIALS
FERTILE MATERIALS
DIFFUSION
REACTION KINETICS
REPROCESSING

Einleitung

Beim Betrieb von gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren hat man darauf zu achten, daß die bei den hohen Betriebstemperaturen aus den Brennelementen abgegebenen Spaltstoff- und Spaltproduktmengen möglichst sehr gering bleiben. Die entweichenden Spaltprodukte gelangen in den Primärkreislauf, der hierdurch einen höheren Aufwand erfordert. Durch die Entwicklung der coated particles, die die Spaltproduktleckage herabsetzen, können zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen und Anlagekosten reduziert werden.

Die Wirkung der Beschichtungen (aus Pyrokohlenstoff, PyC, oder Siliciumcarbid, SiC) ist insgesamt betrachtet unbestritten sehr gut, trotzdem interessieren genaue Untersuchungen über deren Rückhaltevermögen für die einzelnen Nuklide. In Bestrahlungsexperimenten mit anschließender radiochemischer oder kernphysikalischer Bestimmung der Spaltproduktverteilung bestimmt man immer die Freisetzungsraten einzelner Spaltnuklide. Meist drückt man die gefundenen Ergebnisse in R/B-Werten (Release Rate/Birth Rate) aus.

Neben diesem Typ von Experimenten interessiert aber auch die direkte Abdampfung einzelner Nuklide aus verschiedenen Kernbrennstoffen bei hohen Temperaturen (1). Diese Versuche können einmal als Ergänzung zu den beschriebenen dienen, hauptsächlich aber bearbeiteten wir dieses Gebiet im Hinblick auf die Wiederaufarbeitung. Die Problemstellung war dabei, daß man auf geeignetem Wege, z.B. durch Cäsiumbehandlung die Pyrokohlenstoffschalen absprengt (2), anschließend dann die nackten Kerne auf hohe Temperaturen hochheizt, wobei ein Großteil der Neutronengifte (d.h. Spaltprodukte) abdampft. Nach einem erneuten Aufbringen von PyC-Beschichtungen könnten dann die Brennstoffpartikeln wieder im Reaktor eingesetzt werden.

Zwei Hauptfragen sind nun in diesem Zusammenhang von entscheidender Bedeutung:

1. Welche Spaltnuklide dampfen bei einer thermischen Behandlung als Funktion der Zeit und Temperatur ab

und

Manuskript erhalten am 21. Mai 1968.

2. welche Verluste an Uran und Thorium treten bei diesem Prozeß auf?

Weiterhin interessierte uns das Verhalten von nicht PyC-beschichteten Partikeln im Vergleich zu beschichteten.

Versuchsdurchführung

Die Versuche führten wir in der in Abbildung 1 dargestellten Apparatur aus.

Die Substanzen wurden in einem Kohle- oder Wolframblock in einer evakuierten Quarzapparatur induktiv 2 bzw. 3 Stunden auf die gewünschte Temperatur (1800 bzw. 2000°C) aufgeheizt. In einigen Fällen schlossen sich daran eine oder mehrere gleichlange Ausheizperioden an. Im Abstand von wenigen Millimetern über dem erhitzten Brennstoff befand sich ein wassergekühlter Aluminiumfänger, der leicht ausgewechselt und dessen Radioaktivität gemessen werden konnte. Auf diese Weise gelang es, die Hauptmenge der abgedampften Radionuklide auf der Aluminium-Folie zu sammeln und zu analysieren. In den einzelnen Fängern wurden die jeweils vorhandenen α -, β - und γ -Aktivitäten mit einer Frisch-Gitter-Ionisationskammer, einem Proportional-Durchflußzähler (oder einem Anthracen-Kristall) bzw. einem NaJ- γ -Spektrometer gemessen. Die Proben wurden, soweit es sich um Kurzzeitbestrahlungen handelte, 2 Stunden bei einem Neutronenfluß von $1 \cdot 10^{13} \text{ n/sec} \cdot \text{cm}^2$ bestrahlt und 15 Tage abgekühlt. Pro Versuch wurden jeweils 200 mg-Äquivalent Schwermetall bei 1800°C ausgeheizt. Die Eigenschaften und Bestrahlungsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Eigenschaften der Schalenkörner und die Bestrahlungsbedingungen

WM-35	(U,Th)C ₂ -Partikeln mit PyC-Schale
U gesamt:	9,79 %
U-235:	8,81 %
Th:	43,61 %

Beschichtung: 1. Schicht 37 μ gefügelos
 2. Schicht 46 μ laminar (hell)
 3. Schicht 68 μ laminar (dunkel)

Bestrahlung: 4990 MWh
 Bestrahlungstemperatur: 1110 $^{\circ}$ C
 Abbrand: 9,9 \pm 1,5 % fifa
 Abkühlzeit: 2 Jahre

WM-45 UC₂-Partikeln mit PyC-Schale

U natur: 53 %

Beschichtung: 1. Schicht 33 μ strukturlos
 2. Schicht 90 μ feinst kolumnar D = 1,69 - 1,73

Bestrahlung: nur Kurzzeitbestrahlung (2 h, 10¹³n/cm²sec)
 Abkühlzeit: 15 Tage

WM-105 (U,Th)C₂-Partikeln mit PyC-SiC-PyC-Schale

U-235: 8,05 % (90 % angereichert)

Th: 40,11 %

Beschichtung: 1. Schicht 34 μ gefügelos
 2. Schicht 31 μ SiC
 3. Schicht 56 μ feinst kolumnar D = 1,67 - 1,69

Bestrahlung: 13 500 MWh
 Bestrahlungstemperatur: 1300 $^{\circ}$ C
 Abbrand: 30 % fifa
 Abkühlzeit: 16 Monate

WM-222 (U,Th)C₂-Partikeln mit PyC-Schale

U: 8,81 %

Th: 38,54 %

Beschichtung: 1. Schicht 21 μ porös (1700 $^{\circ}$ C)
 2. Schicht 17 μ feinst kolumnar (2050 $^{\circ}$ C)
 3. Schicht 16 μ porös (1700 $^{\circ}$ C)
 4. Schicht 72 μ feinst kolumnar (2000 $^{\circ}$ C) D= 1,93

Bestrahlung: nur Kurzzeitbestrahlung (2 h, 10¹³n/cm²sec)
 Abkühlzeit: 15 Tage

WO-159 (U,Th)O₂-Partikeln mit PyC-Schale

U: 6,4 %

Th: 40,5 %

Beschichtung: 1. Schicht 27 μ (1540°C)
 2. Schicht 30 μ (1750°C)
 3. Schicht 68 μ (1720°C) D = 1,67

Bestrahlung: nur Kurzzeitbestrahlung (2 h, 10¹³n/cm²sec)

Abkühlzeit: 15 Tage

WO-160 (U,Th)O₂-Partikeln mit PyC-Schale

U: 6,3 % (natur)

Th: 39,1 %

Beschichtung: 1. Schicht 28 μ (1500°C) D = 1,5
 2. Schicht 26 μ (1740°C) D = 1,7
 3. Schicht 71 μ (1400°C) D = 1,55

Bestrahlung: 5 bis 7·10²¹nvt (schneller Fluß, E > 0,11 MeV)

Bestrahlungstemperatur: 1100 bis 1300°C

Abkühlzeit: 8 Monate

Dragon 724/2 L (U,Th)O₂-Partikeln

U: 4,9 %

Th: 49 %

Beschichtung: 1. Schicht porös (1500 - 1600°C)
 2. Schicht hochdicht (1700 - 1900°C)
 3. Schicht hochdicht (2050 - 2100°C)
 4. Schicht porös (1800°C)
 5. Schicht hochdicht (2050°C)
 6. Schicht Silane leach (2050°C)
 Gesamtdicke der Beschichtung 186 μ

Bestrahlung: 5 bis 7·10²¹nvt (schneller Fluß, E > 0,11MeV)

Bestrahlungstemperatur: 1100 bis 1300°C

Abkühlzeit: 8 Monate

Ergebnisse der Kurzzeitbestrahlungen

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt (s. Seite 9).

Die Tabellenwerte haben im wesentlichen nur qualitative Aussagekraft, da die Verdampfungsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Bedingungen in erster Linie von der Oberfläche abhängt, bei den Versuchen aber Substanzen mit sehr unterschiedlicher Oberflächenausbildung eingesetzt wurden. Darüber hinaus wurde zwar die Geometrie bei allen Versuchen möglichst konstant gehalten, der Geometriefaktor selbst wurde aber nicht genau bestimmt. Eine quantitative Auswertung von Abdampfversuchen setzt einen erheblich höheren experimentellen Aufwand voraus, der durch den orientierenden Charakter der Versuche nicht gerechtfertigt war. Vergleicht man jedoch jeweils nur Substanzen mit annähernd gleicher Oberflächenausbildung (z.B. nur Pulver), so erhalten die Werte immerhin halbquantitativen Charakter, da sich die Partialdrücke über den einzelnen Produkten meist um einige Zehnerpotenzen unterscheiden.

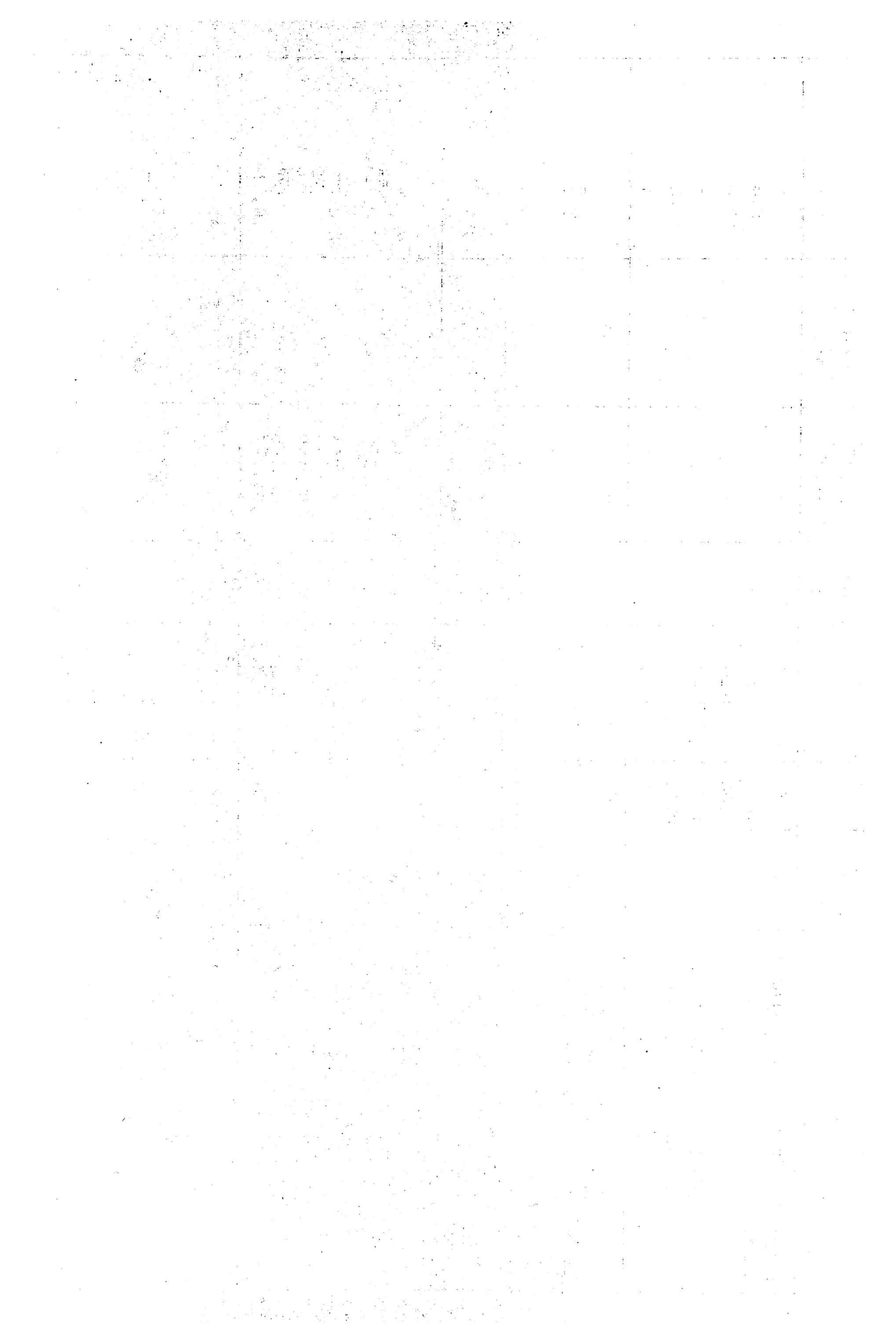
Aus den Resultaten lassen sich nun folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist bei der gewählten Temperatur von ca. 1800°C und den relativ kurzen Zeiten sowohl bei Uran und Thorium wie auch bei ihren Verbindungen schon recht erheblich.
2. Die Verdampfungsgeschwindigkeit von Thorium und Thoriumverbindungen ist wegen des geringeren Dampfdruckes geringer als die des Urans und dessen Verbindungen.
3. Die Verdampfungsgeschwindigkeit von pulverförmigem Uran und Uranverbindungen nimmt in der Reihenfolge $\text{U} > \text{U}_3\text{O}_8 > \text{UO}_2 > \text{UC}_2$ ab. Diese Folge entspricht der Abnahme der Partialdrücke über diesen Substanzen. Kompaktes Material verdampft erwartungsgemäß langsamer als Pulver. Besonders wenig Uran wird von hochgesinterten Oxidpartikeln abgegeben, vor allem wenn sie beschichtet worden waren. Während dieser Beschichtung werden die Teilchen offensichtlich nochmals nachverdichtet. Bei karbidischen Partikeln wurde dieser Effekt nicht beobachtet.

4. Das Thorium zeigt ein ähnliches Verhalten. Die Verdampfungsgeschwindigkeit nimmt in der Reihenfolge $\text{Th} > \text{ThO}_2 > \text{ThC}_2$ ab. Auch das entspricht qualitativ der Reihenfolge der Partialdrucke. Die im Vergleich zum ThO_2 geringe Verdampfung des Th-Pulvers ist auf ein Sintern bzw. Schmelzen des elementaren Thoriums und die damit verbundene Oberflächenverkleinerung zurückzuführen.
5. Protaktinium kann nur äußerst schwer aus Th-Verbindungen und thoriumhaltigen Teilchen verflüchtigt werden.
6. Einen gewissen Einfluß auf die U- bzw. Th-Abdampfungen scheint die Bestrahlung auszuüben. In den meisten Fällen erhöht sich die Verdampfungsgeschwindigkeit, in einigen Fällen scheint es aber umgekehrt zu sein. Die Ursache ist in Strahlenschäden verschiedenster Art zu suchen. Sie können die Verdampfungsgeschwindigkeit unter Umständen erheblich beeinflussen.
7. Das Abdampfen von Uran und Thorium wird wegen des geringen Massentransportes im Pyrokohlenstoff durch die PyC-Beschichtung verhindert oder wenigstens erheblich verzögert.
8. Die Verdampfungsgeschwindigkeit der Spaltprodukte aus den verschiedenen Uranverbindungen nimmt in der Reihenfolge $\text{U}_3\text{O}_8 > \text{UC}_2 > \text{U} > \text{UC}$ ab. Gegenüber den Verdampfungsgeschwindigkeiten des Urans aus den entsprechenden Substanzen treten hier erhebliche Verschiebungen auf. Daraus kann man mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß der Massentransport der Spaltprodukte an die Oberfläche und nicht wie beim Uran selbst die Verdampfung von der Oberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Dieser Massentransport ist wesentlich von der Löslichkeit der Spaltprodukte in der Matrix, von der Kristallstruktur, der Kristallitgröße u.a. Faktoren abhängig und daher von Substanz zu Substanz verschieden. Interessant ist vor allem aber auch die geringe Spaltproduktabgabe aus hochgesinterten karbidischen und besonders oxidischen Partikeln.
9. Die Spaltnuklidverteilung der abgedampften Spaltproduktaktivitäten wurde nicht sehr eingehend studiert, da sie aus den radiochemischen Nachuntersuchungen (3) weitgehend bekannt sind. Aber auch unsere Experimente geben einigen Aufschluß. Aus unbestrahlten PyC-beschichteten Partikeln konnten merkliche Mengen

Tabelle 2: Ergebnisse der Ausheizversuche an unbestrahlten sowie kurzzeitbestrahlten und 15 d abgekühlten Kernbrennstoffen

Material Zusammensetzung Eigenschaften	Ausheiz- zeit in Stunden 1800°C	abgedampftes Uran		abgedampftes Thorium		abgedampftes	abgedampfte
		µg	%	µg	%	²³³ Pa %	Spaltprodukt- aktivität %
<u>U-Metall</u> , unbestrahlt	2	1570	$7,85 \cdot 10^{-1}$	-	-	-	-
Späne bestrahlt	2	1250	$6,75 \cdot 10^{-1}$	-	-	-	9,5
	+ 2	800	$4,00 \cdot 10^{-1}$	-	-	-	8,0
<u>Th-Metall</u> Blech, unbestrahlt	2	-	-	30	$1,5 \cdot 10^{-2}$	-	-
Pulver, unbestrahlt	2	-	-	120	$6,0 \cdot 10^{-2}$	-	-
Pulver, bestrahlt	2	-	-	80	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	-
	+ 2	-	-	30	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-4}$	-
<u>Uran-</u> UO ₂ -Pulver, unbestrahlt	2	76	$3,8 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-
<u>Oxide</u> UO ₂ -Pulver, bestrahlt	2	220	$11,0 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	8,8
	+ 2	160	$8,0 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	10,2
U ₃ O ₈ -Pulver, unbestrahlt	2	1850	$9,3 \cdot 10^{-1}$	-	-	-	-
U ₃ O ₈ -Pulver, bestrahlt	2	2700	$13,5 \cdot 10^{-1}$	-	-	-	18,2
	+ 2	1400	$7,0 \cdot 10^{-1}$	-	-	-	16,1
<u>UO₂-</u> UO ₂ -Kerne, nackt, unbe- <u>Parti-</u> schichtet, unbestrahlt <u>keln</u>	2	64	$3,2 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-
UO ₂ -Kerne, nackt, unbe- schichtet, bestrahlt	2	72	$3,6 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	0,8
WO-328 UO ₂ -Partikeln, PyC-be- schichtet, bestrahlt	+ 2	55	$2,7 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	0,7
	2	nicht	nachweisb.	-	-	-	0,032
	+ 2	nicht	nachweisb.	-	-	-	0,056
<u>ThO₂</u> Pulver, unbestrahlt	2	-	-	100	$5,0 \cdot 10^{-2}$	-	-
Pulver, bestrahlt	2	-	-	40	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5}$	-
<u>(U,Th)O₂-</u> nackte Kerne, PyC- <u>Partikeln</u> Schale abgesprengt, unbestrahlt	2	2	$6,0 \cdot 10^{-3}$	2	$1,0 \cdot 10^{-3}$	-	-
Wo-159 nackte Kerne, PyC- Schale abgesprengt, bestrahlt	2	140	$3,5 \cdot 10^{-1}$	80	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$< 10^{-5}$	0,12
	+ 2	270	$6,8 \cdot 10^{-1}$	150	$9,7 \cdot 10^{-2}$	$< 10^{-5}$	0,05
PyC-beschichtete Par- tikeln, unbestrahlt	2	nicht	nachweisb.	nicht	nachweisb.	-	-
PyC-beschichtete Par- tikeln, bestrahlt	2	nicht	nachweisb.	nicht	nachweisb.	$1 \cdot 10^{-4}$	0,009
	+2	3	$9,0 \cdot 10^{-3}$	6	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,014
<u>Uran-</u> UC-Pulver, unbestrahlt	2	150	$7,5 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-
<u>carbide</u> UC-Stücke, unbestrahlt	2	63	$3,2 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-
UC-Stücke, bestrahlt	2	30	$1,5 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	1,8
	+ 2	20	$1,0 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	1,5
UC ₂ -Pulver, unbestrahlt	2	60	$3,0 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-
UC ₂ -Pulver, bestrahlt	2	110	$5,5 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	14,5
	+ 2	120	$6,0 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	7,8
<u>UC₂-</u> mit PyC-Schale be- <u>Partikeln</u> strahlt WM-45	2	nicht	nachweisb.	-	-	-	0,14
	+ 2	< 2	$< 1 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	0,10
mit PyC-SiC-PyC- Schale, bestrahlt, WM-105	2	nicht	nachweisb.	-	-	-	0,009
	+ 2	< 2	$< 1 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	0,008
<u>(U,Th)C₂-</u> PyC-Schalen abge- <u>Partikeln</u> sprengt, unbestrahlt	2	14	$3,5 \cdot 10^{-2}$	8	$5,0 \cdot 10^{-3}$	-	-
PyC-Schalen abge- sprengt, bestrahlt	2	18	$4,5 \cdot 10^{-2}$	12	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$< 10^{-5}$	3,8
WM-222 mit PyC-Schale unbestrahlt	+ 2	10	$2,5 \cdot 10^{-2}$	8	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$< 10^{-5}$	4,4
mit PyC-Schale bestrahlt	2	nicht	nachweisb.	nicht	nachweisb.	-	-
	2	15	$3,7 \cdot 10^{-2}$	9	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,026
	+ 2	19	$4,7 \cdot 10^{-2}$	11	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,022



II

natürlicher Folgeprodukte des Urans und Thoriums verflüchtigt werden. Es handelt sich vor allem um leicht diffundierende Ra- und Ac-Isotope (z.B. ^{228}Ac , $T = 6,1 \text{ h}$ und ^{224}Ra , $T = 3,6 \text{ d}$).

Bei den kurzzeitig bestrahlten und abgekühlten Brennstoffen bestand die Hauptmenge der abgedampften Radionuklide aus Ba, J, Te und zum geringen Teil aus Y, Nd, La und Ce.

10. Die Abdampfgeschwindigkeit der Spaltprodukte ist bei carbidischen Partikeln mit einer Triplex-Beschichtung, bestehend aus Pyrokohlenstoff, Siliciumcarbid und Pyrokohlenstoff, um mehr als den Faktor 10 geringer als bei nur mit Pyrokohlenstoff beschichteten Teilchen. Die Triplex-Beschichtung bei den Teilchen WM-105 ist ebenso dick wie die Pyrokohlenstoff-Schicht der Teilchen WM-45. Diese Ergebnisse verdeutlichen die günstige Wirkung der SiC-Schicht.
11. Die Abdampfgeschwindigkeit des Urans und Thoriums nimmt bei den meisten untersuchten Substanzen mit der Zeit relativ stark ab, und zwar bei Uran-Thorium-Mischoxiden bzw. -carbiden für Uran und Thorium in nahezu gleichem Maße. Die Ursache hierfür ist in einer Verringerung der wirksamen Oberfläche, etwa durch Kornwachstum oder dichteres Zusammensintern, zu suchen.

Eine mit der Zeit zunehmende Abdampfgeschwindigkeit wird bei umhüllten Teilchen beobachtet. Hier muß das Schwermetall erst durch die Beschichtung an die Oberfläche diffundieren, ehe es abdampfen kann.

Überraschenderweise verhalten sich $(\text{U,Th})\text{O}_2$ -Kerne, von denen das Coating abgesprengt wurde, und Urandicarbide analog den beschichteten Teilchen. Reste eines dünnen Kohlenstoffpelzes auf den Oxidpartikeln und ein geringer Kohlenstoffüberschuß im UC_2 wirken hier offensichtlich auch noch als Barriere.

Wesentlich anders verhalten sich die Abdampfgeschwindigkeiten der Spaltprodukte. Bei den meisten Substanzen nimmt sie wesentlich langsamer ab als die Verdampfungsgeschwindigkeit des Urans und Thoriums, teilweise steigt sie sogar nicht unerheblich an. Bei beschichteten Teilchen, aber auch bei nackten gesinterten Partikeln, nimmt dagegen die Abdampfgeschwindigkeit im Vergleich

zu der von Uran und Thorium stärker ab. Dieser Effekt ist vermutlich auf die längeren Diffusionswege im kompakten Material zurückzuführen.

Durch diese Beobachtungen wird die bereits in Punkt 8 ausgesprochene Vermutung verstärkt, daß nämlich die Spaltproduktabgabe durch den Massentransport an die Oberfläche kontrolliert wird, während für die Uran- und Thoriumverdampfung der Partialdruck und die Größe der Oberfläche bestimmend sind.

Ausheizversuche an stark abgebrannten Einzelpartikeln

Die Ausheizversuche wurden auch auf hochabgebrannte Partikeln der folgenden Typen ausgedehnt:

- a. WM-35 : (U,Th) C_2 -Partikeln mit PyC-Schale
- b. WM-105: (U,Th) C_2 -Partikeln mit PyC-SiC-PyC-Schale
- c. Wo-160: (U,Th) O_2 -Partikeln, deren PyC-Schale bei der Bestrahlung mit schnellen Neutronen abgesprungen war ("nackte" Kerne) und
- d. Dragon 724/2 L: (U,Th) O_2 -Partikeln mit PyC-Schale.

Die Spezifikationen der Partikeln sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Es handelt sich dabei um Material aus den THTR-Bestrahlungsexperimenten.

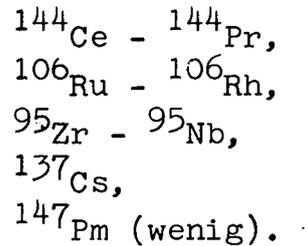
Einwandfrei intakte Einzelpartikel wurden für verschiedene Zeiten in der abgebildeten Apparatur erhitzt und die freigesetzten Spaltnuklide quantitativ analysiert. Vor dem Ausheizversuch wurden die einzelnen Partikeln visuell im Stereo-Mikroskop auf äußere Schäden kontrolliert und dann zweimal mit halbkonzentrierter Salpetersäure 10 min. lang ausgekocht. Nur solche Teilchen wurden zu den Versuchen eingesetzt, bei denen die zweite Waschlösung frei von Radioaktivität war.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zusammengestellt.

Tabelle 3: Ergebnisse der Ausheizversuche hochabgebrannter Schalenkörner

Partikel	Ausheizdauer in h ca. 2000°C	Im Al-Auffänger nachgewiesene Spaltnuklide (γ -Strahler) in % der Gesamtaktivität				U %
		^{95}Zr - ^{95}Nb	^{106}Ru	^{137}Cs	^{144}Ce -Pr	
<u>WM-35</u> (U,Th) C_2 mit PyC-Schale	3	0	0,1	< 0,01	2,2	} nicht nach- weisbar - < 0,05
	3	0	0,02	< 0,01	3,0	
	3	0	< 0,01	0,1	10,7	
	3	< 0,01	< 0,01	2,1	10,5	
	3	< 0,01	< 0,01	5,3	10,9	
	Summe	ca. 0,02	ca. 0,2	7,5	37,3	
<u>WM-105</u> (U,Th) C_2 mit PyC-SiC-PyC- Schale	3	0	-	< 0,01	0,9	} nicht nach- weisbar - < 0,05
	3	0	-	< 0,01	1,7	
	3	0	-	0,05	4,4	
	3	< 0,01	-	1,8	4,0	
	3	0,03	-	4,8	4,2	
	Summe	ca. 0,04	-	6,7	15,2	
<u>WM-35</u> (U,Th) C_2 -Kern	2	ca. 0,02	ca. 0,5	8,3	4,2	ca. 0,50
	2	ca. 0,02	ca. 0,5	8,0	4,5	ca. 0,25
	Summe	ca. 0,04	ca. 1,0	16,3	8,7	ca. 0,75
<u>Wo-160</u> (U,Th) O_2 -Kern	3	3,4	3,0	12,3	17,5	ca. 0,5
	3	1,8	0,6	10,5	3,9	ca. 0,8
	3	1,1	0,5	10,0	3,4	ca. 0,5
	Summe	6,3	4,1	32,8	24,8	ca. 1,8
<u>Dragon 724/2 L</u> (U,Th) O_2 - Par- tikel mit PyC-Schale	3	0,29	1,9	2	3,4	ca. 0,3
	3	0,08	0,5	15	11,1	ca. 0,8
	3	0,15	0,4	11	10,2	ca. 1,5
	3	0,30	0,2	18	9,2	ca. 1,4
	Summe	0,82	3,0	46	33,9	ca. 4,0

Die Partikeln enthalten vor allem die folgenden langlebigen γ -radioaktiven Spaltnuklide:



Starke β -Aktivitäten rühren vorwiegend von ${}^{89}\text{Sr}$, ${}^{90}\text{Sr}$ und ${}^{91}\text{Y}$ her.

Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen beschreiben:

1. Bei den im thermischen Fluß bestrahlten beschichteten Teilchen konnte auch bei den längeren Ausheizzeiten noch kein sicherer Nachweis für das Abdampfen von Uran und Thorium erbracht werden. Im γ -Spektrum tritt zwar gelegentlich ein kleiner Peak bei 0,19 MeV auf. Diese Tatsache wurde verschiedentlich als Beweis für eine ${}^{235}\text{U}$ -Diffusion angesehen. Das ist unrichtig, denn bei unserer sorgfältigen α -spektrometrischen Messung konnte noch kein Uran mit Sicherheit nachgewiesen werden. Dagegen tritt die 0,19 MeV- γ -Linie immer in Verbindung mit der 0,67 MeV- γ -Linie des ${}^{137}\text{Cs}$ auf. Es handelt sich dabei um den "back-scattering"-Peak des ${}^{137}\text{Cs}$. Erst nach einer etwa 15 h langen Ausheizzeit tritt im α -Spektrum eine ganz geringe Uran-Aktivität auf. Abgedampft werden allerdings wieder erhebliche Mengen an natürlichen Folgeprodukten beider Elemente (Ac- und Ra-Isotope). Im schnellen Fluß bestrahlte Schalenkörner geben dagegen erhebliche Mengen an Uran durch die Pyrokohlenstoffbeschichtung hindurch ab.
2. Sehr stark verflüchtigt wird Strontium (in Übereinstimmung mit den Versuchen von RIEDEL (3)).
3. Die Seltenen Erden (Ce, Pm u.a. sowie Y) werden bei Temperaturen um 1800°C sehr stark verflüchtigt, übrigens bei PyC-beschichteten Partikeln schon ab 1200°C .
4. Zirkon und Niob verflüchtigen sich nur zu ganz geringen Teilen und erst nach längeren Ausheizzeiten.

5. Die Abdampftrate der Spaltprodukte steht in keiner Korrelation zu der des Uran und Thoriums. Sie nimmt nach längerer Ausheizzeit bei $(U,Th)O_2$ -Kernen deutlich ab, während die Verdampfungsgeschwindigkeit des Urans etwa konstant bleibt. Bei den $(U,Th)C_2$ -Kernen blieb die Abdampftrate der Spaltprodukte annähernd konstant. In diesem Fall ist aber nicht auszuschließen, daß der Carbidkern durch Hydrolyse wenigstens in den äußeren Schichten angegriffen ist. Bei beschichteten Teilchen nimmt im allgemeinen die Abdampftrate der Spaltprodukte mit der Zeit zu; Uran verdampft erst nach längerem Erhitzen in sehr geringem Maße. Eine Ausnahme sind die DRAGON-Partikel, die einem schnellen Fluß ausgesetzt waren und offensichtlich nicht mit anderen Partikeln verglichen werden können. Es fällt vor allem die bereits erwähnte relativ hohe Abdampftrate des Urans durch die Beschichtung hindurch auf.
6. Überraschend ist das Verhalten des Cäsiums. Beim Ausheizen der im thermischen Fluß bestrahlten beschichteten Partikeln läßt sich auf den Aluminiumfängern zunächst nur in ganz geringen Spuren ^{137}Cs nachweisen. Erst nach mehrstündigem Ausheizen bei $2000^{\circ}C$ tritt plötzlich eine starke Cäsiumabgabe auf. Sie ist aber insgesamt geringer als die Cer-Praseodym-Abgabe, obwohl der Partialdruck des Cäsiums viel größer sein muß. Bei den mit schnellen Neutronen bestrahlten Teilchen, die wahrscheinlich wesentlich höhere Strahlenschäden aufweisen, und bei dem nackten Carbidkern, der wahrscheinlich durch Hydrolyse angegriffen ist, liegt die Abdampftrate des Cäsiums höher als die des Cers oder Praseodyms.

Das Verhalten des Cäsiums und anderer Spaltprodukte

Das Verhalten des Cäsiums im bestrahlten Kernbrennstoff ist weitgehend durch die chemische Form, den Aggregatzustand und die Löslichkeit in der Matrix bestimmt. Diese Faktoren können ein sehr unterschiedliches Verhalten des Cäsiums in carbidischen und oxidischen Brennstoffen bedingen.

In bestrahltem Urandioxid (UO_2) kann man verschiedene Typen von Ausscheidungen beobachten, die nebeneinander Molybdänoxid und

Molybdän-Metall enthalten (4); dem entsprechend muß das Sauerstoff-Potential in diesem System sehr niedrig sein. Das wiederum bedeutet, daß Cäsium bei der Bestrahlungstemperatur und darüber als elementares Cäsium vorliegen muß. Die Extrapolation der Dampfdruckkurve (5) für flüssiges Cäsium ergibt für 1200°C ca. 12 atm für 2000°C ca. 70 atm. Drücke dieser Größenordnung bauen sich ohnehin im Brennelement durch die Bildung der Edelgase auf. Man kann daher bei hohen Temperaturen mit flüssigem und gasförmigem Cäsium rechnen. Flüssiges Cäsium ist weder in der Oxidphase noch in den Metallausscheidungen wesentlich löslich, so daß man Cäsiumausscheidungen an Korngrenzen, Fehlstellen usw. erwarten sollte. Der Cäsium-Dampf dagegen müßte hauptsächlich zusammen mit den Edelgasen auftreten und wahrscheinlich auch nach einem ähnlichen Transportmechanismus im Brennstoff wandern.

Im Gegensatz zum oxidischen System ist in bestrahltem Urandicarbide UC_2 genügend Kohlenstoff vorhanden, um alle carbidbildenden Spaltprodukte in die entsprechenden Carbide zu überführen (Tab. 4). Selbst der größte Teil des Cäsiums und des Rubidiums kann als Graphitverbindung C_{10}Cs bzw. C_{10}Rb vorliegen. Die Dampfdrücke über diesen beiden Verbindungen betragen bei 2000°C ca. 28 bzw. 60 atm (6, 7). Überschüssiger Graphit ist in der UC_2 -Matrix unlöslich und liegt in Form von Einschlüssen vor. Das gleiche gilt sicher auch für die Cäsiumgraphitverbindung. Daraus ergibt sich, daß Spaltcäsium in der Urandicarbide-Matrix relativ fest blockiert ist. Entstehen Hohlräume in der Nachbarschaft der Graphiteinschlüsse, kann das Cäsium verdampfen, bis der Gleichgewichtspartialdruck erreicht ist. Der Wanderungsmechanismus ähnelt wahrscheinlich auch hier dem des Edelgastransports. Insgesamt kann demnach der Cäsiumtransport nicht durch eine einfache Diffusionsgleichung beschrieben werden.

Tabelle 4: Kohlenstoffbilanz im abgebrannten Urancarbid

Spalt- element	Atom-% ^{+))}	Summenformel des Carbids	Atom-% Kohlenstoff
Sr	4,75	SrC ₂	9,50
Y	2,60	YC ₂	5,20
Zr	15,64	ZrC	15,64
Nb	0,35	NbC	0,35
Mo	11,48	Mo ₂ C	5,74
Tc	3,05	Tc ₃ C(?)	1,07
Ba	4,42	BaC ₂	8,84
La	3,10	LaC ₂	6,20
Ce	7,44	CeC ₂	14,88
Pr	2,78	PrC ₂	5,56
Nd	9,70	NdC ₂	19,40
Pm	1,11	PmC ₂	2,22
Sm	1,25	SmC ₂	2,50
Eu	0,08	EuC ₂	0,16
Gd	0,01	GdC ₂	0,02
			97,28
Rb	7,86	C ₁₀ Cs	78,6
Cs	1,94	C ₁₀ Rb	19,4
Summe			195,3

+) Chemische Zusammensetzung der Spaltprodukte nach
M. Benedict und T. Pigford (8)

Bis zu einem gewissen Grade kann auch die Pyrokohlenstoff-Umhüllung des Brennstoffs als Barriere für die Diffusion von Cäsium wirken. Nach Salzano und Aronson (9) bildet Cäsium keine Einlagerungsverbindungen, solange der Partialdruck unter einem Maximaldruck p_{\max} liegt, der durch die Gleichung

$$\ln p_{\max} = -38\,000/RT + 18,75/R$$

gegeben ist. Dieser Maximaldruck beträgt bei 1800°C ca. 1,3 atm bei 2000°C ca. 2,8 atm. Geht man nun davon aus, daß zwischen dem Brennstoffkern und der innersten dichten Pyrokohlenstoffschicht ein "Kohlepelz" sehr geringer Dichte mit einer Dicke von ca. $15\ \mu$ liegt, so erhält man bei einem Kerndurchmesser von $370\ \mu$ einen Hohlraum von ca. $5 - 7 \cdot 10^{-6}$ ml, der bis zum Maximaldruck mit Cäsium aufgefüllt werden kann, ohne daß Cäsium in die Pyrokohlenstoffschicht eindringen und diffundieren kann. Das insgesamt in einem WM 35-Partikel bei einem Abbrand von ca. 10 % fisa entstandene Cäsium (ca. $4 \cdot 10^{-4}$ mg) nimmt aber, wenn man ideales Verhalten voraussetzt, bei den entsprechenden Maximaldrücken ein Volumen von $4,5 \cdot 10^{-4}$ ml bei 1800°C bzw. von $2,25 \cdot 10^{-4}$ ml bei 2000°C ein. Das bedeutet, daß bei 1800°C ca. 1,5 %, bei 2000°C ca. 3,0 % des insgesamt entstandenen Cäsiums durch eine Pyrokohlenstoffschicht zurückgehalten werden kann.

Im Gegensatz zum Cäsium und den Edelgasen sind die Lanthaniden in der Brennelement-Matrix gut löslich und annähernd gleichmäßig verteilt. Wenn trotzdem Cer in Einschlüssen beobachtet wurde (4), so deswegen, weil es aus bereits ausgeschiedenen Vorläufern gebildet wurde. Beim Ausheizen von "nackten" Partikeln muß die oberflächennahe Zone allmählich an Lanthaniden verarmen und die Abdampftrate gegenüber der des Urans zurückgehen. Es liegt wahrscheinlich eine echte Diffusion vor.

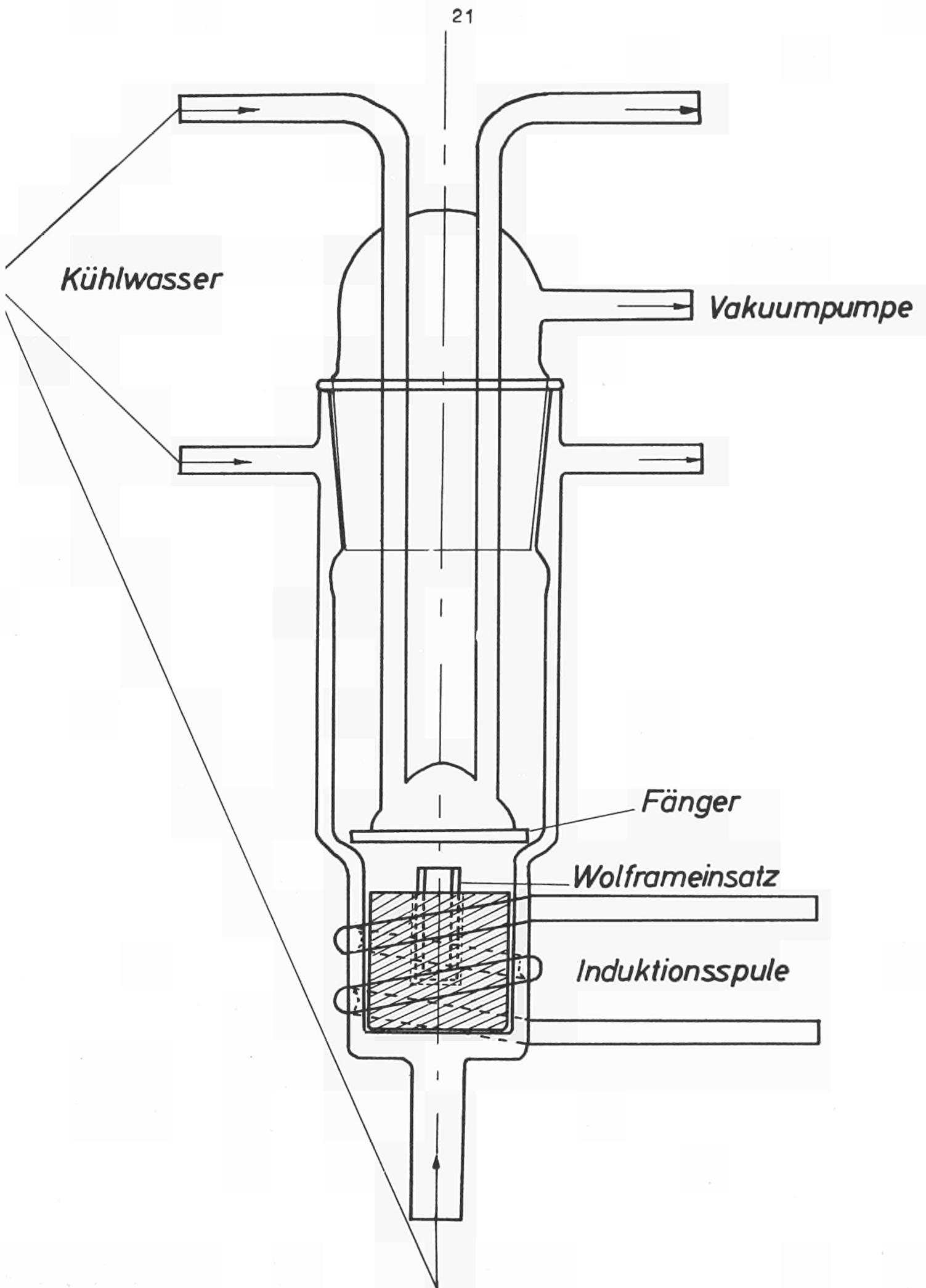
Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß beim Ausheizen der "nackten" Partikel die Spaltproduktabgabe durch Bildung von Einschlüssen teilweise blockiert oder durch die Diffusion als dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt verzögert werden kann. Gegenüber einer rein thermodynamischen Betrachtungsweise (10) bedeutet das eine Verschlechterung der Spaltproduktdekontamination bzw. eine Erhöhung der Uranverluste. Bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes der Matrix ist wegen der erhöhten Diffusionsgeschwindigkeiten eine Annäherung an die Gleichgewichtsbedingungen zu erwarten. Die Uranverluste werden dann aber unerträglich hoch. Beim Schmelzen der Partikel im Kohlebett müßte anschließend der Graphit, der jetzt neben Uran eine erhebliche Menge an Spaltprodukten enthält, aufgearbeitet werden. Um die Uranverluste gering zu halten, könnten die Spaltprodukte bis zu einem gewissen Grade

direkt durch die Beschichtung hindurch abgetrieben werden. Ein Low Decontamination Cycle durch Ausheizen von Spaltprodukten erscheint aber auf Grund der vorliegenden Ergebnisse nach wie vor als sehr fragwürdig.

Die experimentellen Arbeiten führte Herr H. Lammertz aus, wofür wir ihm besonders danken.

Literatur

- (1) Orth, C.J.;
Nucl. Sci. and Engng. 9, 1417 (1961)
- (2) Merz, E.;
Nukleonik (im Druck, 1967)
- (3) Riedel, H.J.;
Report EUR - 3271.d (1967),
Radiochimica Acta (im Druck, 1967)
- (4) Jeffery, B.M.;
J. inorg. nucl. Mat. 22, 33 (1967)
- (5) Handbook of Chemistry and Physics,
Cleveland, Ohio, 46th Edition
- (6) Salzano, F.J., and Aronson, S.;
J. Chem. Phys. 45, 2221 (1966)
- (7) Salzano, F.J., and Aronson, S.;
J. Chem. Phys. 45, 4551 (1966)
- (8) Benedict, M., and Pigford, T.H.;
McGraw-Hill Book Comp., Inc., 1957
- (9) Salzano, F.J., and Aronson, S.;
Nucl. Sci. Engng. 28, 51 (1967)
- (10) Laser, M. und Kirchner, H.;
Nukleonik 9, 385 (1967),
Report EUR - 3372.d (1967)



AN UNSERE LESER

Alle Euratom-Berichte werden nach Erscheinen in der von der Zentralstelle für Information und Dokumentation (CID) herausgegebenen Monatszeitschrift **EURATOM INFORMATION** angezeigt. Abonnements (1 Jahr : DM 60) und Probehefte sind erhältlich bei :

Handelsblatt GmbH
"Euratom Information"
Postfach 1102
D-4 Düsseldorf (Deutschland)

oder

Office central de vente des publications
des Communautés européennes
2, Place de Metz
Luxembourg



Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

VERTRIEBSSTELLEN

Alle Euratom-Berichte sind bei folgenden Stellen zu den auf der ersten Rückseite des Umschlags angegebenen Preisen erhältlich (bei schriftlicher Bestellung bitte die EUR-Nummer und den Titel, die beide auf der ersten Umschlagsseite jedes Bericht stehen, deutlich angeben).

OFFICE CENTRAL DE VENTE DES PUBLICATIONS DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

2, place de Metz, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE
40-42, rue de Louvain - Bruxelles
BELGISCH STAATSBLAD
Leuvenseweg 40-42, - Brussel

LUXEMBOURG

OFFICE CENTRAL DE VENTE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
9, rue Goethe - Luxembourg

DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER
Postfach - Köln 1

NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
26, rue Desaix - Paris 15^e

ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO
Piazza G. Verdi, 10 - Roma

UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE
P. O. Box 569 - London S.E.1

EURATOM — C.I.D.
51-53, rue Belliard
Bruxelles (Belgique)

CDNA04059DEC