



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

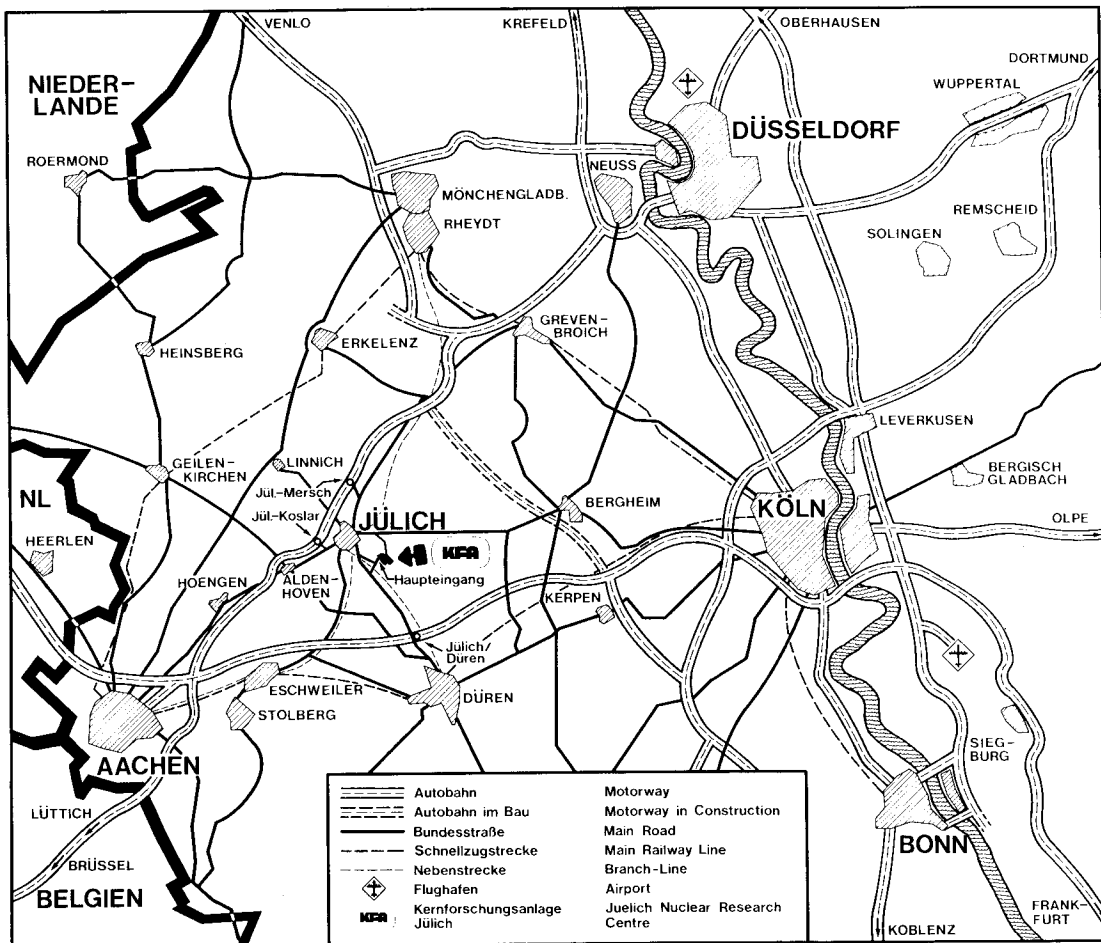
Institut für Reaktorentwicklung

**Experimentelle Untersuchungen zum
Transportverhalten von Silber in Brennstoff-
teilchen für Hochtemperaturreaktoren**

von

W. Amian

Jül - 1731
August 1981
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

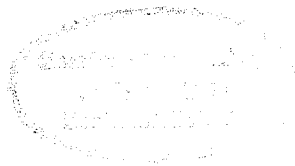
Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1731

Institut für Reaktorentwicklung Jül - 1731

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61/610 · Telex: 833 556 kfa d



**Experimentelle Untersuchungen zum
Transportverhalten von Silber in Brennstoff-
teilchen für Hochtemperaturreaktoren**

von

W. Amian

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

Rep. 159465

EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS ON THE MIGRATIONAL BEHAVIOUR
OF SILVER IN COATED PARTICLE FUEL
FOR HIGH-TEMPERATURE REACTORS

by

Winfried Amian

ABSTRACT

The migrational behaviour of silver in the coated particle fuel, proposed for High-Temperature Reactors, is investigated experimentally. Data are described in the framework of the diffusion model. The diffusion coefficients are derived from the experimental data by a nonlinear least squares fit procedure.

The experimental procedures and the theoretical calculations to analyse the data are described extensively. Arrhenius lines $D = D_0 e^{-Q/RT}$ are presented for U(Th)-O₂, PyC and SiC. The silver release in advanced High-Temperature Reactors is prognosticated based on the measured data.

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ZUM TRANSPORTVERHALTEN
VON SILBER IN BRENNSTOFFTEILCHEN
FÜR HOCHTEMPERATURREAKTOREN

von

Winfried Amian

KURZFASSUNG

Das Transportverhalten von Silber in Brennstoffteilchen für Hochtemperaturreaktoren wird experimentell untersucht und im Rahmen des Diffusionsmodells beschrieben. Die Diffusionskoeffizienten werden nach einem nicht-linearen least squares fit Verfahren aus den experimentellen Ergebnissen gewonnen.

Die experimentellen Methoden und die theoretischen Verfahren zur Auswertung der Messungen werden eingehend diskutiert. Arrheniusbeziehungen $D = D_0 e^{-Q/RT}$ werden für U(Th)-O₂, PyC und SiC angegeben. Die Freisetzung von Silber in fortgeschrittenen Hochtemperaturreaktoren wird mit Hilfe der gemessenen Datenbasis prognostiziert.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. CHARAKTERISIERUNG DER BRENNSTOFFTEILCHEN UND VERSUCHSPROGRAMM	3
2.1 Brennstoffteilchen für Hochtemperaturreaktoren	3
2.2 Die untersuchten Brennstoffteilchen	7
2.3 Überblick über den Versuchsablauf	20
3. BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTELLEN METHODEN UND DER EXPERIMENTAUSWERTUNG	23
3.1 Messung der Konzentrationsverteilungen: Ionenaustausch	23
3.2 Messung und Auswertung der γ -Spektren; das Programm AGAMEMNON	32
3.3 Anticompton-Spektrometer	46
4. MATHEMATISCHES MODELL DES SPALTPRODUKTTRANSPORTES UND STATISTISCHES VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN	51
4.1 Vorstellungen zum Verständnis des Transportvorganges	51
4.2 Fick'sche Diffusion als mathematisches Modell zur Beschreibung des Transportvorganges	60
4.3 Statistisches Verfahren zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten	64
5. DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE	75
5.1 Diffusionskoeffizienten in LTI-Pyrokohlenstoff, Uran-Oxid- und Uran-Thorium-Oxid-Kernen	75
5.2 Diffusionskoeffizienten in Siliziumkarbid	111

	Seite
6. DISKUSSION DER ERGEBNISSE UND IHRE BEDEUTUNG FÜR DIE FREISETZUNG IN FORTGESCHRITTENEN HOCHTEMPERATURREAKTOREN	138
6.1 Arrheniusdarstellung	138
6.2 Vergleich mit anderen Messungen und Interpretation der gemessenen Diffusions- koeffizienten	147
6.2.1 Uran-(Thorium-)Oxid-Kerne	147
6.2.2 Pyrokohlenstoff	157
6.2.3 Siliziumkarbid	173
6.3 Prognose der Gleichgewichtsfreisetzung eines 3000 MW _{th} HTR-Reaktors für drei relevante Auslegungsfälle	184
7. ZUSAMMENFASSUNG	199
8. LITERATURVERZEICHNIS	204
ANHANG A	209

1. EINLEITUNG

Die Entwicklung gasgekühlter Hochtemperaturreaktoren mit erhöhter Gasaustrittstemperatur stellt an die Rückhaltefähigkeit des verwendeten Brennstoffs hohe Anforderung.

Aufgrund ihrer radiologischen Wirksamkeit und der bisher beobachteten Freisetzungen im Prototyp-Reaktor AVR wurde eine Liste von Spaltprodukten aufgestellt, deren Freisetzung intensiv studiert und durch Materialentwicklung möglichst reduziert werden sollte. Hierzu gehören die metallischen Spaltprodukte Sr^{90} , $\text{Ag}^{110\text{m}}$, Cs^{137} sowie das Edelgas Kr^{88} und J^{131} . Seit der Anhebung der mittleren Kühlgasaustrittstemperatur des AVR-Versuchsreaktors im Februar 1976 zur Demonstration der prinzipiellen Eignung des Hochtemperaturreaktors zur Bereitstellung nuklearer Prozeßwärme war es gerade das $\text{Ag}^{110\text{m}}$, das einen deutlichen Anstieg der Freisetzung zeigte. Da dieses Silberisotop nur durch Aktivierung des stabilen Spaltprodukts Ag^{109} entsteht, ist die insgesamt gebildete Menge des Isotops $\text{Ag}^{110\text{m}}$ vergleichsweise sehr klein. Die gemessenen Werte im Kühlgas deuteten auf hundertprozentige Freisetzung hin.

Zur Klärung dieser Befunde und zur systematischen Untersuchung des Transportverhaltens von Silber in beschichteten Brennstoffpartikeln soll die vorliegende Arbeit beitragen. Die Untersuchungen dienen dem Ziel, Voraussagen für die Freisetzung des $\text{Ag}^{110\text{m}}$ in Hochtemperaturreaktoren zu machen. Sie sind nicht geeignet, den fundamentalen Mechanismus der Diffusion in den untersuchten Komponenten des Brennstoffpartikels zu bestimmen wegen der Gegenwart der anderen Spaltprodukte, wegen des verschiedenartigen Einflusses der Bestrahlungsparameter und wegen der verschiedenartigen Strukturen der großtechnischen Herstellungsprozessen unterworfenen Brennstoffpartikel.

Im Vergleich zu den Diffusionsmessungen an reinen Metallsystemen sind alle in der Literatur beschriebenen Messungen an keramischen Systemen - Pyrokohlenstoff, Siliziumkarbid, Uran(Thorium-)Oxid - von deutlich geringerer Genauigkeit. Während unbestrahlte Proben Fehler der Größenordnung 10% aufweisen, sind Messungen an bestrahlten Proben mit Fehlerbreiten behaftet, die

deutlich größer als 100% sind. Dieser erhebliche Anstieg wird den Schwankungen in den Eigenschaften der keramischen Materialien zugeschrieben. Um die Bedeutung dieser Schwankungsbreiten für die letztlich relevante Aussage über die Spaltproduktfreisetzung eines Hochtemperaturreaktors ermessen zu können, wurde jeder gemessene und berechnete Wert in dieser Arbeit auf seine Aussagefähigkeit, d.h. seinen (statistischen) Vertrauensbereich hin untersucht - von den einzelnen Meßwerten bis hin zur Prognose der Freisetzung. Getragen von dem Gedanken, daß die Aussage "Die Irrtumswahrscheinlichkeit ist exakt 5%" keine größere Information in sich birgt als die Aussage "Die Irrtumswahrscheinlichkeit ist ungefähr 5%", wurde an einzelnen Stellen zur Ersparnis von Rechenzeit statistisch nicht ganz exakt vorgegangen. In jedem Falle wurden aber Aussagen wie "Die Freisetzung ist etwa 1 Ci/a" vermieden, wenn statt dessen nur die Aussage "Bei etwa 5% Irrtumswahrscheinlichkeit ist die Freisetzung < 100 Ci/a" gemacht werden kann.

Zur Messung der extrem niedrigen Silberaktivitäten wurden eine Reihe von experimentellen und theoretischen Verfahren erarbeitet, die in dieser Arbeit beschrieben werden: die radiochemische Separierung des Silbers durch Ionenaustausch, die Anticompton-Spektrometrie und das Programm AGAMEMNON zur Auswertung von γ -Linien bei schlechter Statistik.

Die Messung der Diffusionskoeffizienten erfolgt nach den klassischen Verfahren der Profil- und der Freisetzungsmethode. Die Auswertung erfolgt nach einem nichtlinearen least squares Verfahren (Programm FLIPPER). Die entscheidende Voraussetzung bei der Anwendung des angegebenen Verfahrens ist, daß die Experimentfehler, die in die Rechnung eingehen, nicht der üblichen Gaußverteilung, sondern der logarithmisch normalen Verteilung gehorchen. Hierfür werden heuristische Argumente gegeben.

Seit dem Beginn der Untersuchungen hat es viele Verbesserungen bei der Herstellung von beschichteten Brennstoffteilchen gegeben. Die Schlußfolgerungen dieser Arbeit gelten jedoch auch für dieses - gegebenenfalls verbesserte - Material, das sich zum Teil in weiterführenden Untersuchungen befindet.

2. CHARAKTERISIERUNG DER BRENNSTOFFTEILCHEN UND VERSUCHSPROGRAMM

2.1 Brennstoffteilchen für Hochtemperaturreaktoren

Anders als bei den übrigen Reaktorsystemen besteht das Core des in Deutschland entwickelten Hochtemperaturreaktors aus einer losen Schüttung von kugelförmigen Brennelementen, die einen Durchmesser von 6 cm besitzen. Der Versuchsreaktor AVR wird mit etwa 100 000 Brennelementen betrieben, der Prototypreaktor THTR soll mit 700 000 betrieben werden.

Im Gegensatz dazu zielt das amerikanische Konzept auf die Verwendung hexagonaler, blockförmiger Brennelemente ab (Fort St. Vrain). Allen Brennelementtypen gemeinsam aber ist die Verwendung winziger beschichteter Brennstoffpartikel, die in einem 200 bis 600 μm \emptyset großen Kern den oxidischen (oder karbidischen) Brenn- und/oder Brutstoff enthalten. Die Beschichtung besteht aus zwei Pyrokohlenstoffschichten (BISO-Partikel) oder aus Pyrokohlenstoff und einer zusätzlichen Siliziumkarbidsschicht (TRISO-Partikel) (vgl. Abb. 2.1). Die Partikel sind in eine graphitische Matrix eingebettet und zu Kugeln verpreßt. Bis zu 40 000 Partikel befinden sich in einer Brennelementkugel. Einzelheiten über die Entwicklung der Brennelemente finden sich bei Nickel (Nickel 1975).

Die Brennstoffkerne werden großtechnisch nach dem Gel-Fällungsverfahren (Kadner 1976) hergestellt. Die kugelförmige Gestalt der Kerne entsteht durch Einwirkung eines elektromagnetischen Schwingsystems auf einen dünnen, durch Düsen gedrückten Flüssigkeitsstrahl. Die dabei gebildeten Tropfen werden in NH_3 -Gas vorgehärtet und in NH_4OH -Lösung aufgefangen. Im kleineren Umfang wird das Hydrolyse-Verfahren (Förthmann 1973) angewandt. Bei diesem Verfahren verfestigen sich kugelförmige Tropfen in einer mit der Tropflösung nicht mischbaren Flüssigkeit (Silikonöl). Nach einer Wasch- und Trockenbehandlung werden die Kugeln in beiden Verfahren gesintert, um nahezu theoretische Dichten (10.96 g/cm^3) und stöchiometrisches UO_2 zu erhalten.

Die Beschichtungen werden in Wirbelbettöfen durch Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen aufgetragen. Beim heutigen Partikeldesign wird die poröse Innenschicht durch Pyrolyse von Acetylen (C_2H_2) abgeschieden. Die hochdichte, isotrope Außenschicht (HDI-Schicht) entsteht bei der Pyrolyse von Methan (CH_4) bei Temperaturen um $2000^{\circ}C$ (HTI-Schicht, high temperature isotropic) oder von Propen (C_3H_6) bei Temperaturen um $1400^{\circ}C$ (LTI-Schicht, low temperature isotropic). Wichtige Einflußgrößen für die Qualität der Beschichtung sind die Art des Pyrolysegases, die Konzentration des Pyrolysegases, der Druck von Pyrolysegas und Trägergas (meist Argon), die Strömungsgeschwindigkeit, die Oberflächentemperatur der Probe, ihre Geometrie und Materialeigenschaften, sowie die Fließbettgröße und die Art der Gasführung (Gyramati 1974, Linke 1977, Werther 1978). Diese Parameter sind wiederum miteinander verknüpft und ändern sich während der Beschichtung. Sie bestimmen den Aufbau des Mikrogefüges des Pyrokohlenstoffs und führen zur

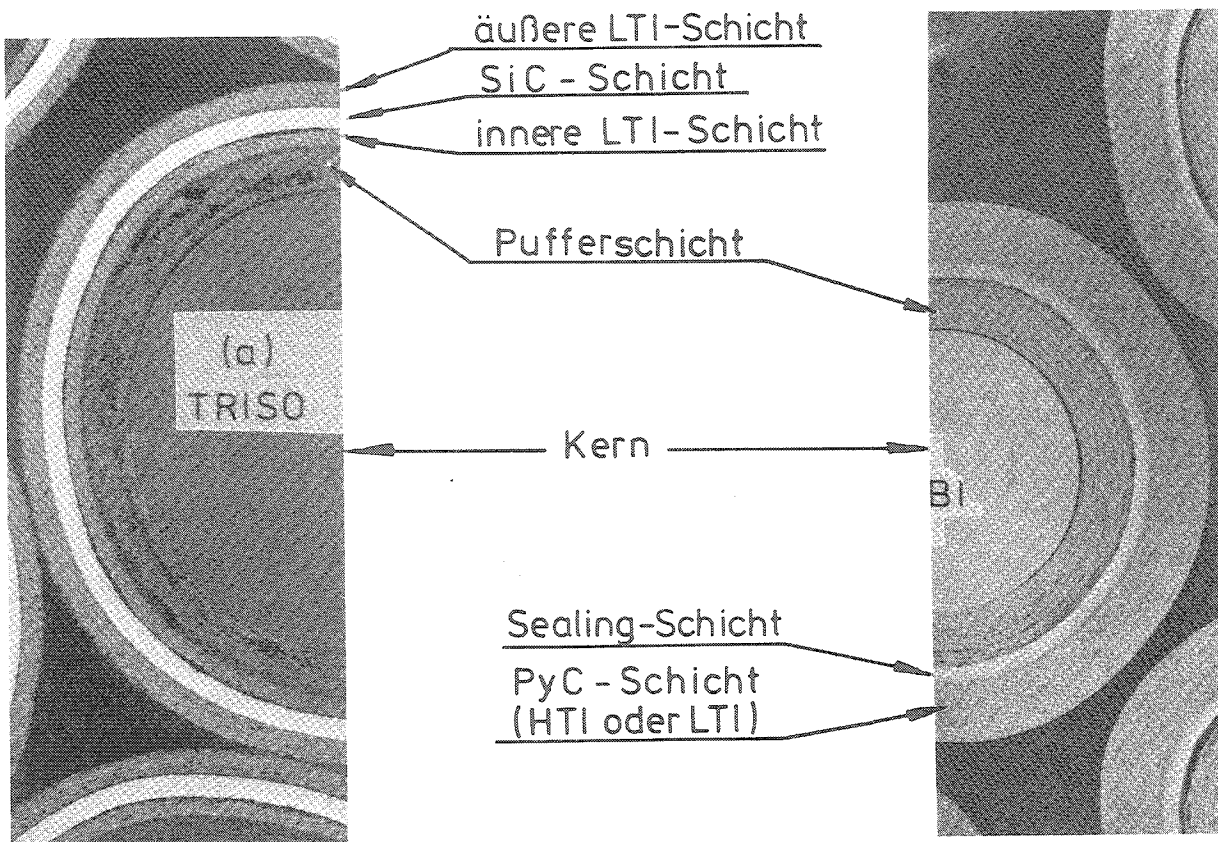


Abb. 2.1: TRISO(a)- und BISO-Partikel (b) im äquatorialen Querschliff

Abscheidung verschieden starker Anteile der Schichtkomponente (oberhalb 1400°C), Mosaikkomponente (unterhalb 1400°C) und Faserkomponente. Schichtkomponente und Mosaikkomponente sind relativ gut kristallines, hochdichtes Material, die Faserkomponente enthält dagegen ungeordnete Bereiche und ist porös. Ein relativ höherer Anteil der Faserkomponente gegenüber der Mosaikkomponente führt zu erhöhter Neonpermeabilität und Quecksilberpermeabilität sowie zu größeren Diffusionskoeffizienten für Cäsium und andere Spaltprodukte. Zu geringe Anteile der Faserkomponente führen dagegen zu mechanischem Versagen. Für gute LTI-Beschichtungen ist damit eine fast genau gegebene Zusammensetzung weitgehend vorgegeben (Krautwasser 1978). Bei HTI-Beschichtungen ist der Zusammenhang qualitativ ähnlich; man vermutet jedoch (Krautwasser 1978), daß die Schadensquote nicht sehr stark mit Änderungen des Mikrogefüges der Schicht variiert, und kann auf diese Weise einen größeren Spielraum für die großtechnische Herstellung bei gleichbleibenden physikalischen Eigenschaften vorhersagen. Die Materialparameter, die das Mikrogefüge beschreiben helfen, werden mit Hilfe der Röntgen-Kleinwinkelstreuung (Krautwasser 1975) und transmissions-elektronenmikroskopischen Aufnahmen gewonnen. Die Röntgen-Kleinwinkelstreuung liefert die Häufigkeitsverteilung der Größen von Mikroporen im Bereich von 7 \AA bis 1000 \AA und erlaubt daraus Rückschluß auf die drei Materialkomponenten. Zusammen mit den üblichen Charakterisierungsgrößen - Dichte, Anisotropie und scheinbarer Kristallitgröße - und der Plasmaoxydation (Bongartz 1974) liefert die Röntgen-Kleinwinkelstreuung ein Spektrum konsistenter und untereinander korrelierbarer Materialparameter, durch die die bekannten Phänomene bei der Bestrahlung und Wärmebehandlung gut beschrieben oder erklärt werden können.

Anders ist die Situation bei Siliziumkarbid-Beschichtungen. Diese hauptsächlich aus Methyltrichlorsilan (CH_3SiCl_3 , Silan) abgeschiedenen Beschichtungen wurden bisher ausschließlich charakterisiert durch ihre Dichte (meist 3.20 g/cm^3) und geätzte keramographische Schlifflinien. Daneben wurden Beschichtungsparameter wie Temperatur und Ablagerungsrate, gegebenenfalls

Beschichtungs- und Trägergaskonzentration, spezifiziert. Andere Charakterisierungsgrößen gab es nicht oder wurden nicht verwendet. Der Beginn, systematisch Korrelationen zwischen Beschichtungsbedingungen und Eigenschaften der Siliziumkarbid-schicht herzustellen, wurde von (Stinton 1977) gemacht, offensichtlich jedoch unter dem Aspekt fertigungstechnischer Verbesserungen und größerer Effizienz. Das dieser Arbeit zugrundeliegende experimentelle Design (im statistischen Sinne) sollte auch das deutsche Entwicklungsprogramm befruchten.

Erst in neuester Zeit wurde ein Programm aufgestellt mit dem Ziel, Korrelationen zwischen meßbaren Größen, die die Mikrostruktur charakterisieren, und den Diffusionseigenschaften der Siliziumkarbid-Beschichtungen herzustellen.

Seit den grundlegenden Untersuchungen von Voice und Scott (Voice 1972) kennt man die Bedingungen, unter denen ein Siliziumkarbid abgeschieden wird, das ideale Dichte und nahezu stöchiometrische Zusammensetzung besitzt, dessen Bruchspannung hoch und dessen Mikrohärtigkeit konstant über den Querschnitt ist. Dieses Siliziumkarbid besteht ausschließlich aus kubischem β -SiC. Es ist gut kristallin und ändert sein mikroskopisches Erscheinungsbild auch nach einer Glühbehandlung bei 2000°C über eine Stunde nicht. Einprägsame Beschichtungsbedingungen sind nach Voice hohe Temperatur (für seine Anordnung 1650°C) und niedrige Beschichtungsrate (niedrige Silan-Konzentrationen). Neuere Arbeiten bestätigen diese Ergebnisse (Lauf 1979).

Interessant ist, daß die durch die Röntgen-Kleinwinkelstreuung direkt gemessene Inhomogenität der Siliziumkarbidschicht bei hohen Temperaturen ($> 1500^{\circ}\text{C}$) und niedrigen Abscheidungsraten ($\approx 1\text{ g/min}$) ihren kleinsten Wert hat (Krautwasser 1979). Auch dies bestätigt die Ergebnisse von Voice.

Neben Pyrokohlenstoff- und Siliziumkarbid-Beschichtungen wurden andere Beschichtungen aus Zirkonkarbid (Wagner 1977) oder aus "siliziertem" Pyrokohlenstoff (Kaae 1976) hergestellt und getestet. Sie werden jedoch für das deutsche HTR-Konzept nicht in Betracht gezogen.

2.2 Die untersuchten Brennstoffteilchen

Die wichtigsten Charakterisierungsgrößen der untersuchten Brennstoffteilchen sind in den Tabellen 2.1 und 2.2 zusammengestellt. Es wurden jeweils zwei BISO-Partikel mit niedrig angereichertem Uranoxid-Kern und zwei mit hoch angereichertem Mischoxid-Kern ausgewählt. Jeweils eine Sorte wurde einem Bestrahlungsexperiment entnommen, in dem die Partikel Temperaturen von mehr als 1000°C ausgesetzt waren. Die andere wurde "kalt" aktiviert, d.h. bei Temperaturen, die mit Sicherheit niedriger als 400°C waren. Alle Beschichtungen sind LTI-Beschichtungen. Die Charakterisierungsgrößen und der geometrische Aufbau der Partikel entsprechen den für betrachtete Brennstoffzyklen gängigen Standards.

Aus den verfügbaren TRISO-Partikeln wurden zwei Chargen mit niedrig angereichertem Uranoxid-Kern ausgewählt, die in Bestrahlungsexperimenten erprobt wurden. Eine Charge wurde zusätzlich "kalt" aktiviert. Auch hier genügt der geometrische Aufbau des Partikels der Spezifikation.

Im übrigen wurde darauf geachtet, daß die Dichte der Siliziumkarbidsschicht der theoretischen nahekommt, da zum Zeitpunkt der Messungen weitere Charakterisierungsgrößen nicht herangezogen werden konnten.

Berechnung der Spaltproduktinventare

Die Berechnungen der Spaltproduktinventare wurden mit dem Programm ORIGEN durchgeführt (Bell 1973). Dieses Abbrandprogramm wurde in Oak Ridge erstellt, um rechnerisch alle Probleme des äußeren Brennstoffkreislaufes (Abklingen, Wiederaufarbeitung, Endlagerung) behandeln zu können. Die zum Programm gehörende Datensammlung wurde überprüft bezüglich der Nuklide, die zur Bildung der Silberisotope im Reaktor führen (Spaltung, Aktivierung). Da die Aktivierungen ("Kaltbestrahlungen") mit geringen Uranmengen in Kapseln von etwa 10 cm^3 Volumen vorgenommen wurden, konnten in diesen Fällen die freien Wirkungsquerschnitte auch für Uran und Thorium benutzt werden. Bei den größeren Partikelanzahlen der Hochtemperatur-Bestrahlungsexperimente (FRJ2-P...,

Tabelle 2.1: Übersicht über die untersuchten BISO-Partikel

	Sorte A D0767t	Sorte B E0142t	Sorte C PAU01826t	Sorte D D0760t
Kernmaterial	UO ₂	(U,Th)O ₂	(U,Th)O ₂	UO ₂
U ²³⁵ -Anreicherung (%)	9,5	83,2	89,9	9,5
Th/U-Verhältnis	-	6,0	5,0	-
Kerndurchmesser (µm)	602	415	494 ± 12,5	602
Geometrische Dichte (g/cm ³)	10,6	9,8	10,2	10,6
Beschichtungs-Nr.	1 2	1 2	1 2	1 2
- Temperatur (°C)	1500 1300	1450 1350	1500 1360	1500 1300
- Aufwachsgeschw. (µm/h)	2130 522	236 171	1080 270	2820 440
- Gas	C ₂ H ₂ C ₃ H ₆	C ₂ H ₂ C ₃ H ₆	C ₂ H ₂ C ₃ H ₆	C ₂ H ₂ C ₃ H ₆
- BAF	- 1,02	- 1,05	- 1,02	- 1,02
- Dicke (µm)	39 ± 6 100 ± 5	59 ± 7 77 ± 11	86 ± 7,7 75 ± 2,5	80 ± 13 100 ± 5
- Dichte (g/cm ³)	≈ 1,2 1,95	≈ 1,2 2,0	- 1,85	< 0,7 1,94
Bestrahlung	MERLIN	MERLIN	FRJ 2-P19	BR 2-P12
Abbrand (% fima)	2,1	2,6	6,8	18
Bestrahlungszeit (fpa)	50	50	78	541
Mittl. Bestrahlungstemperatur (°C)	(<400)	(<400)	1200	1150 → 1000
Schnelle Dosis (E>0,1 MeV) (10 ²¹ cm ⁻²)	(<0,5)	(<0,5)	?	15

Tabelle 2.2: Übersicht über die untersuchten TRISO-Partikel

	Sorte E E0249/250/251t				Sorte F E0403-405t				Sorte G E0403-405t			
Kernmaterial	UO ₂				UO ₂				UO ₂			
U ²³⁵ -Anreicherung (%)	9.5				6.7				6.7			
Th/U-Verhältnis	-				-				-			
Kerndurchmesser (µm)	616				615±27				615±27			
Geometrische Dichte (g/cm ³)	10.3				10.5				10.5			
Beschichtungs-Nr.	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
- Temperatur (°C)	1450	1350	1450	1350	1450	1340	1490	1340	1450	1340	1490	1340
- Aufwachsgeschw. (µm/h)	550	220	30	240	-	-	-	-	-	-	-	-
- Gas	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	CH ₃ SiCl ₃	C ₃ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	CH ₃ SiCl ₃	C ₃ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	CH ₃ SiCl ₃	C ₃ H ₆
- BAF	-	1.09	-	1.08	-	1.04	-	1.04	-	1.04	-	1.04
- Dicke (µm)	+ 104±14	+ 34±2,4	-	36±4	86	46±5	29±3	38±5	86	4.6±5	29±3	38±5
- Geometr. Dichte (g/cm ³)	-	-	3.19	<1.95	-	-	3.21	1.94	-	-	3.21	1.94
Bestrahlung	C8/BR2-P15		C13/BR2-P15		MERLIN				HFR-M5			
Abbrand (% fima)	≤ 11.0		≥ 8.2		2.5				≤ 8			
Bestrahlungszeit (fpa)	375		375		65				239			
Mittl. Bestrahlungstemp. (°C)	~ 1200		~ 700		(<<400)				1050			
Schnelle Dosis (E>0.1 MeV) (10 ²¹ cm ⁻²)	≤ 10.7		≥ 8.2		< 0.5				≤ 5.9			

BR2-P..., ..) sind Selbstabschirmungseffekte zu berücksichtigen. In beiden Fällen sind die Werte der ORIGEN-Datensammlung nicht adäquat. Zur Berechnung der Reaktionsraten müssen die Größen

$$\text{THERM} = \sqrt{\frac{\pi}{4} \frac{T_0}{T}}$$

$$T_0 = 293^{\circ} \text{ K}$$

T : Neutronentemperatur

$$\text{RES} = \phi_{\text{res}} / \phi_{\text{th}}$$

ϕ_{res} : Resonanzfluß pro Lethargieeinheit

ϕ_{th} : thermischer Fluß

$$\text{FAST} = \phi_{\text{fast}} \int_{1 \text{ MeV}}^{\infty} \chi dE / \phi_{\text{th}}$$

ϕ_{fast} : schneller Fluß ($E > 1 \text{ MeV}$)

χ : Spaltspektrum

durch Spektralrechnungen hergeleitet werden. Mit ihrer Hilfe ergibt sich dann der auf den mittleren thermischen Fluß bezogene Wirkungsquerschnitt zu

$$\sigma = \text{THERM} \cdot \sigma_{2200} + \text{RES} \cdot \text{RI} + \text{FAST} \cdot \sigma_{\text{fast}}$$

σ_{2200} : thermischer Wirkungsquerschnitt für Neutronen der Geschwindigkeit 2200 m/sec

RI : Resonanzintegral ($0.876 \text{ eV} < E_n < 1 \text{ MeV}$)

$$\text{RI}_{\text{table}}: \int_{E_c}^{\infty} \sigma(E) \frac{dE}{E}, \quad E_c = \text{cadmium cutoff}$$

σ_{fast} : Wirkungsquerschnitt im schnellen Energiebereich ($E_n > 1 \text{ MeV}$)

Diese Beschreibung ist richtig, wenn der thermische Wirkungsquerschnitt umgekehrt proportional zur Neutronengeschwindigkeit

ist, wenn im Resonanzbereich der Neutronenfluß umgekehrt proportional zur Neutronenenergie ist und wenn im schnellen Bereich die Energieverteilung ähnlich der eines Spaltspektrums ist. In allen anderen Fällen ist die Darstellung eine Näherung, und entsprechende Korrekturen müssen angewandt werden.

Die verwendeten Wirkungsquerschnitte und Resonanzintegrale wurden (Albinson 1974) und (Mughabghab 1973) entnommen. Die Spektralparameter wurden mit Hilfe der verfügbaren Informationen über das Neutronenspektrum in den Experimentpositionen der verschiedenen Reaktoren berechnet (Bormann 1972, Jünemann 1970).

Beschreibung der Bestrahlungsexperimente

Im folgenden werden die Bestrahlungsexperimente im einzelnen kurz beschrieben, damit die Experimentparameter und die Sachgegebenheiten des Experimentes deutlich werden. Dabei werden die in den Tabellen 2.1 und 2.2 eingeführten Bezeichnungen (Sorte A, ...) zur Identifizierung benutzt.

Sorte A: Die Partikelsorte A wurde "kalt" aktiviert im FRJ 1 (Merlin). Die Partikel befanden sich einzeln in Bohrlöchern innerhalb eines Graphitmagazins, das von einer Aluminiumhülle umgeben war. Die geringe Beladung der Magazine mit Partikeln gewährleistet eine Temperatur, die nur wenig oberhalb der Kühlmitteltemperatur des Reaktors liegt. Tabelle 2.3 zeigt das Ergebnis der Inventarberechnung zusammen mit den experimentell gemessenen Werten.

Sorte B: Für Partikelsorte B gilt das gleiche wie für Sorte A. Die Inventarberechnungen und experimentellen Werte sind ebenfalls in Tabelle 2.3 enthalten.

Sorte C: Die Partikelsorte C wurde im Experiment FRJ2-P19 bestrahlt (Förthmann 1979, Hürttlen 1975). FRJ2-P19 gehört zu einer Reihe von vier Experimenten, in denen die Wirksamkeit spaltprodukt rückhaltender Kernadditive erprobt wurde. Die Bestrahlung lief über 77,8 Vollasttage bei $23 \text{ MW}_{\text{th}}$ Reaktorleistung. Die im weiteren untersuchten Partikel erreichten einen

Tabelle 2.3: Gemessene und mit ORIGEN berechnete Inventare für die Partikel der Sorten A, B und F. Die Aktivitäten sind auf den 1.1.1977 bezogen. Die Spektralgrößen für ORIGEN sind THERM = 0.83, RES = 0.11, FAST = 0.10

	Aktivität der Partikel [$\mu\text{Ci}/\text{mg}$]					
	Sorte A		Sorte B		Sorte F	
	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.
Cs ¹³⁷	$(5.7 \pm 0.3) 10^1$	$5.7 \cdot 10^1$	$(7.3 \pm 0.4) 10^1$	$7.2 \cdot 10^1$	$(6.9 \pm 0.3) 10^1$	$6.8 \cdot 10^1$
Cs ¹³⁴	$(1.2 \pm 0.06) 10^1$	$1.1 \cdot 10^1$	7.9 ± 0.4	8.1	$(1.3 \pm 0.07) 10^1$	$1.4 \cdot 10^1$
Ru ¹⁰⁶	$(1.4 \pm 0.1) 10^2$	$1.6 \cdot 10^2$	$(1.3 \pm 0.05) 10^2$	$1.2 \cdot 10^2$	$(2.8 \pm 0.2) 10^2$	$3.2 \cdot 10^2$
Ag ^{110m}	$(7.3 \pm 0.9) 10^{-2}$	$7.1 \cdot 10^{-2}$	$(2.0 \pm 0.3) 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$	$(9.6 \pm 0.8) 10^{-2}$	$9.8 \cdot 10^{-2}$

Abbrand von 6,8% fima. Sie befanden sich in Kapsel 3 und enthielten keine Kernadditive. Die zentrale Kapseltemperatur betrug im Mittel 1200°C . Die in einer anderen Kapsel gemessenen R/B - Werte lagen unter 10^{-5} . Defekte Partikel wurden in den anschließenden Untersuchungen in dieser Kapsel nicht gefunden.

Das Ergebnis der Nachrechnung zusammen mit den experimentell gemessenen Inventaren zeigt Tabelle 2.4. Die Übereinstimmung kann als gut bezeichnet werden. Allerdings sind die Resultate stark von der Wahl der Spektralparameter abhängig, die für das betrachtete Experiment nicht hinreichend bekannt sind.

Tabelle 2.4: Gemessene und mit ORIGEN berechnete Inventare für die Partikel der Sorte C. Die Aktivitäten sind auf den 1.1.77 bezogen. Die Spektralgrößen für ORIGEN sind THERM = 0.77, RES = 0.15, FAST = 0.21

	experimentell [†] Ci/mg	theoretisch Ci/mg
Cs ¹³⁷	$(1.7 \pm 0.09) \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$
Cs ¹³⁴	$(6.0 \pm 1.2) \cdot 10^{-5}$	$8.0 \cdot 10^{-5}$
Ce ¹⁴⁴	$(1.6 \pm 0.9) \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$
Ru ¹⁰⁶	$(1.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$
Sb ¹²⁵	$(6.8 \pm 2.2) \cdot 10^{-6}$	$5.3 \cdot 10^{-6}$
Ag ^{110m}	$(6.3 \pm 1.4) \cdot 10^{-8}$	$7.0 \cdot 10^{-8}$
Eu ¹⁵⁴	$(4.3 \pm 1.7) \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$

[†] Messung an 20 Partikeln; die angegebenen Fehler gelten für die Mittelwerte; der Fehler der Einzelmessung ist kleiner

Sorte D: Die Partikel Sorte D wurde im BR2 in Mol/Belgien bestrahlt im Rahmen des Experimentes BR2-P12 (Jünemann 1975). Die Partikel-Parameter sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt. Die Brennstofftemperatur lag während der Bestrahlung zwischen 1150°C und 1000°C. In 541 Vollasttagen wurde eine maximale schnelle Fluenz von $1.5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$) und ein maximaler Abbrand von 18% fima erreicht. BR2-P12 gehört zu einer Reihe von Bestrahlungstests, in denen der Einfluß der Dicken von Pufferschicht und Pyrokohlenstoffschicht auf das Versagen der Partikel untersucht wurde. Als Parameter wurden Temperatur, Abbrand und Fluenz schneller Neutronen variiert. Die wichtigsten Resultate dieser Tests sind bei Bradley (1976 und 1977) beschrieben. Einzelheiten zur Bestrahlung werden von Jünemann (1975) berichtet. Die im Experiment erreichten Werte von Ab-

brand und schneller Fluenz liegen weit über denen für realistische HTR's. Um jedoch in den Nachuntersuchungen signifikante Partikelschäden feststellen zu können, lief die Bestrahlung solange, bis R/B-Werte von 10^{-2} erreicht waren und wurde erst dann abgebrochen.

Aus den verfügbaren Partikeln wurden die defekten durch Thorex-Leach ausgesondert. An den verbliebenen wurden Inventarmessungen und Diffusionsglühungen durchgeführt. Die gemessenen Spaltproduktinventare zeigt Tabelle 2.5. Die theoretischen Werte wurden mit ORIGEN berechnet. Im Zentrum der Kapsel sind offensichtlich Silber und Cäsium aus den Partikeln freigesetzt worden. Am Boden der Kapsel sind Abbrand und schnelle Neutronenfluenz um mehr als 14% kleiner. Für die hier bestrahlten Partikel stimmen die gemessenen und berechneten Werte für Cs^{137} und Cs^{134} gut überein.

Bei Silber differieren die Werte (diffusionsbedingt) um etwa 30%. Da jedoch die gebildete Menge $\text{Ag}^{110\text{m}}$ sehr stark von den Spektralgrößen und der produzierten Pu^{239} -Menge abhängt, kann die Diskrepanz wesentlich größer sein. Ein Indiz hierfür ist die große Differenz bei der Ce^{144} -Aktivität.

Tabelle 2.5: Gemessene und mit ORIGEN berechnete Spaltproduktinventare für die Partikel der Sorte D. Die Spektralgrößen für ORIGEN sind THERM = 0.8, RES = 0.16, FAST = 2.0
Alle Werte sind auf den 1.1.76 bezogen

	berechnet $\mu\text{Ci}/\text{mg}$		gemessen $\mu\text{Ci}/\text{mg}$	
	Zentrum	Boden	Zentrum	Boden
Ce^{144}	$5.0 \cdot 10^5$	$4.5 \cdot 10^3$	$(2.9 \pm 0.3)10^3$	$(2.7 \pm 0.3)10^3$
$\text{Ag}^{110\text{m}}$	19.8	14.1	7.7 ± 0.8	9.8 ± 1.0
Cs^{137}	$5.0 \cdot 10^2$	$4.3 \cdot 10^2$	$(8.4 \pm 0.6)10^1$	$(3.9 \pm 0.4)10^2$
Cs^{134}	$9.9 \cdot 10^2$	$7.7 \cdot 10^2$	$(8.8 \pm 0.7)10^1$	$(7.4 \pm 0.7)10^2$

Sorte E: Das Experiment BR2-P15 wurde mit dem Ziel gestartet, TRISO-Partikel mit niedrig angereichertem Brennstoff (9.5% U^{235} -Anreicherung) bis zu den für einen HTR mit blockförmigen Brennelementen vorgesehenen Werten von Abbrand (12% fima), Fluenz schneller Neutronen ($8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ für $E > 0.1 \text{ MeV}$) und maximaler Brennstofftemperatur (1300° C) zu belasten.

Erreicht wurden an der dem Flußmaximum nachgefahrenen Kapselposition (4/5) 1200° C Brennstofftemperatur, ein Abbrand von 11% fima und $11 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ Fluenz schneller Neutronen. Die Minimalwerte sind 700° C , 8.1% fima und $6.4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$) an einer anderen Kapselposition (12/13). Das Experiment lief 375 Volllasttage bei einer Reaktorleistung von 73.5 MW. Die gemessenen R/B-Werte liegen bis zu 150 Volllasttagen unter 10^{-7} ; danach steigen sie steil auf das zwanzigfache an und sinken wieder langsam auf 10^{-6} ab bis zu 250 Volllasttagen. In der folgenden Zeit bis zum Bestrahlungsende steigen die R/B-Werte bis auf $4 \cdot 10^{-2}$ an und werden erst durch drastisches Senken der maximalen Bestrahlungstemperatur auf 750° C wieder kleiner. Nach 250 Volllasttagen betragen die Fluenz schneller Neutronen $7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ und der Abbrand 8.3%. Weitere Angaben können dem Report von Jünemann (Jünemann 1974) und der darin zitierten Literatur entnommen werden.

Die keramographische Nachuntersuchung zeigt bei hochbestrahlten Partikeln, die in den Randzonen der gepreßten Compacts in der oberen Kapsel bestrahlt wurden, starke Amöben-Effekte (chemische Reaktion des Kernmaterials mit der Beschichtung) bis zu $65 \mu\text{m}$ Tiefe (Thiele 1974). Partikel, die näher am Zentrum der Compacts lagen, weisen keine nennenswerten Reaktionen auf. Untersucht wurden die Compacts 2, 6, 7 und 14. Abbildung 2.2 gibt den Überblick über die Experimentanordnung von BR2-P15. In dem Bericht von Thiele wird außerdem eindeutig nachgewiesen, daß eine Reaktion des Thermoelementmaterials mit dem umgebenden gepreßten Graphit und den Pyrokohlenstoff- und Siliziumkarbid-schichten naheliegender Partikel stattgefunden hat und für die weitere beobachtete Schädigung verantwortlich ist. Der Graphit ist grobkörniger, Reste des Thermoelementmetalls sind nachweisbar und auch in den Beschichtungen sind größere Graphitkristalle

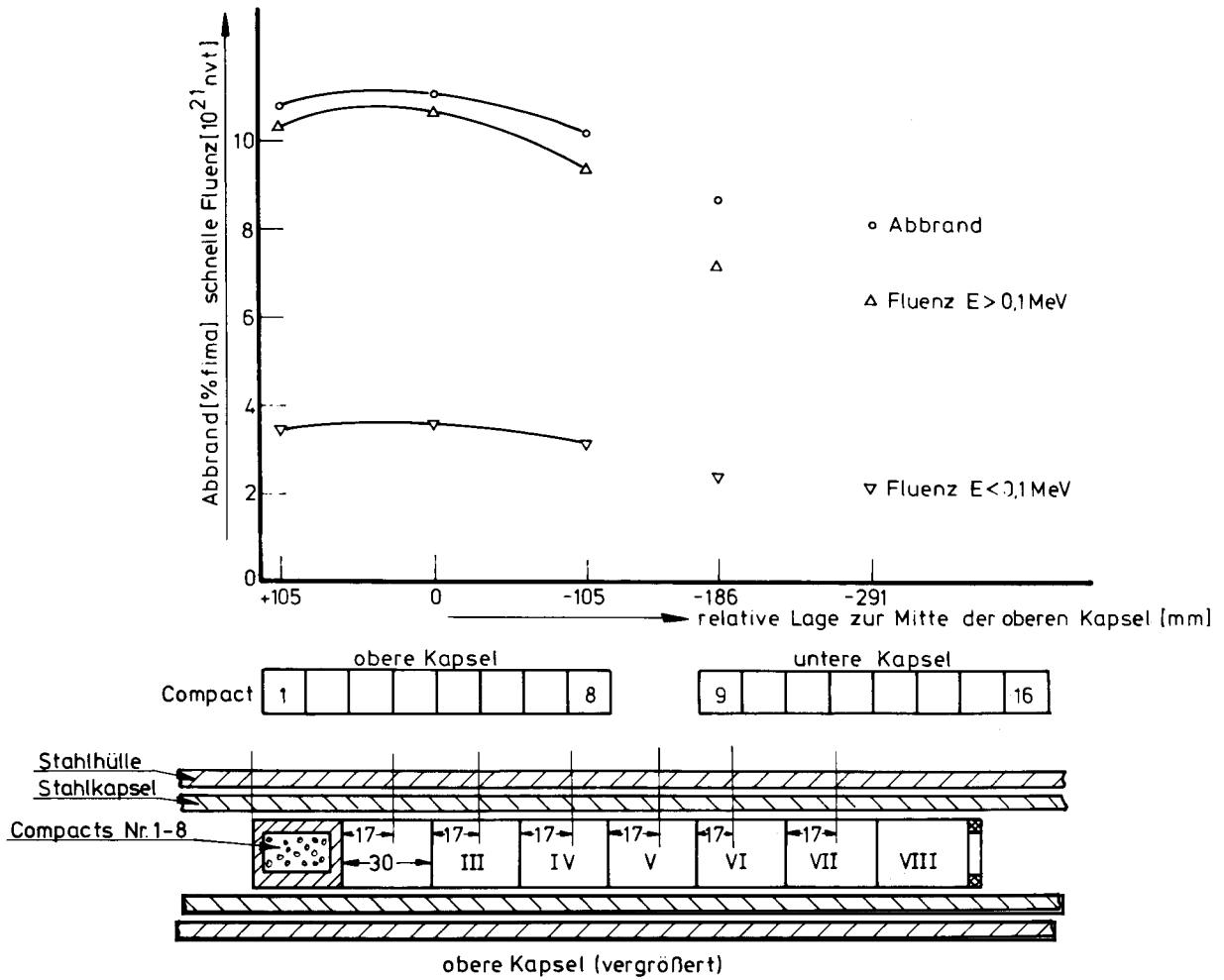


Abb. 2.2: Experimentanordnung und Verlauf des thermischen und schnellen Flusses in BR2-P15 (nach(Jünemann 1974))

vorhanden. Auch die Struktur des Kerns hat sich geändert, meßbar durch die stark veränderte Mikrohärtete.

Neben diesen beiden Schädigungen der Partikel werden keine weiteren aufgewiesen, speziell keine anders bedingten Risse oder Korrosionen des Siliziumkarbid. Die in fast allen Abbildungen der zitierten Arbeit sichtbaren Brüche im Siliziumkarbid scheinen präparationsbedingt zu sein. Eine dieser Abbildungen ist hier wiedergegeben (Abbildung 2.3).

Die geschilderten Schädigungen lassen die hohen R/B-Werte verständlich erscheinen. Quantitativ ergibt sich, daß 50 bis 60% der Partikel in Compact 2 und etwa 12% in Compact 7 korrodiert

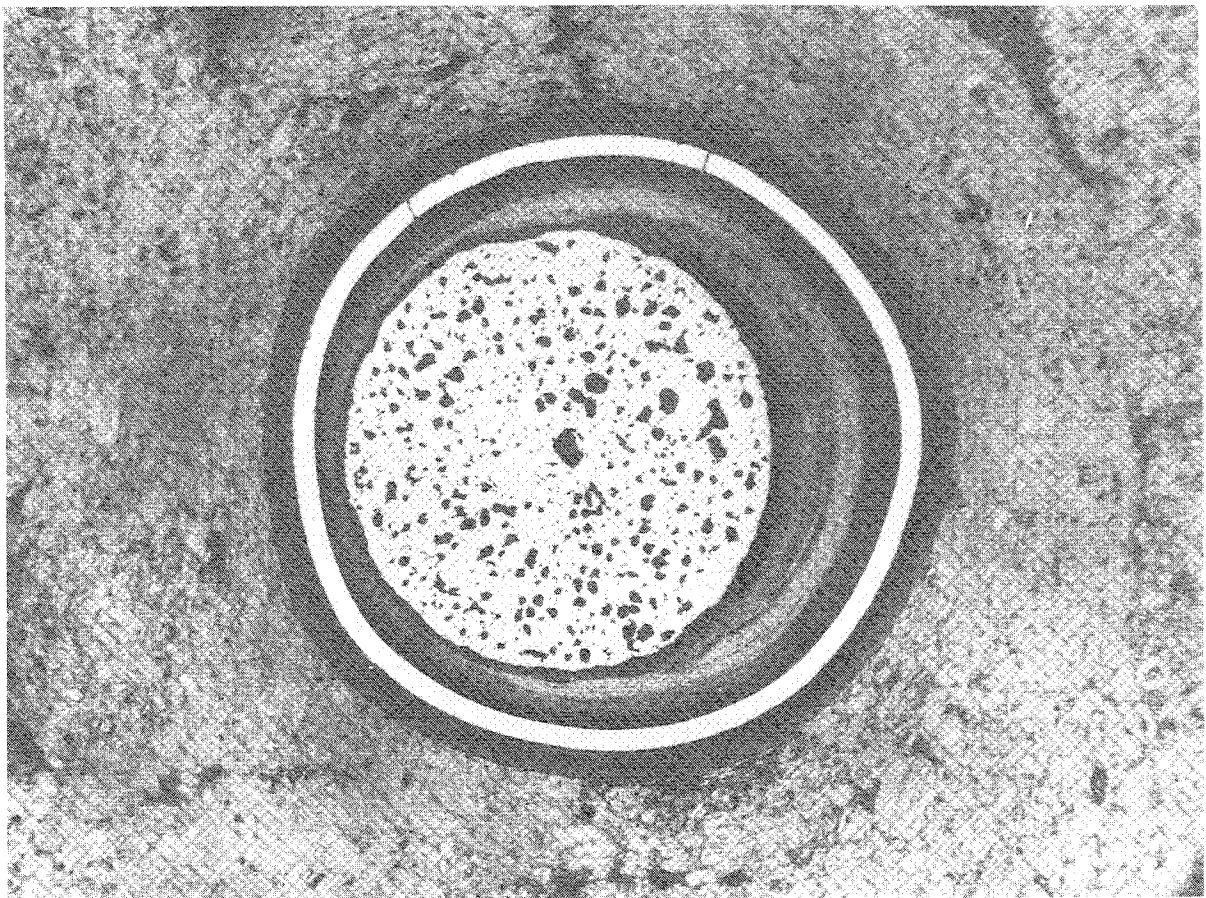


Abb. 2.3: Äquatorialer Querschliff eines Partikels aus BR2-P15. Die deutlich erkennbaren Risse in der Siliziumkarbidschicht sind nach (Thiele 1974) nicht experimentbedingt (aus (Thiele 1974)).

sind. Durch Compact 2 gehen alle 12 Thermoelemente hindurch, durch Compact 7 nur noch zwei. Compact 8, das zur Desintegration der Partikel zur Verfügung stand, war nicht instrumentiert, sollte demnach außer Amöben keine weiteren Schädigungen aufweisen. Das zweite verfügbare Compact 13 wurde in der unteren Kapsel bestrahlt und sollte einwandfrei sein (Thiele 1974).

Bereits die Messung der Spaltproduktaktivitäten der einzelnen Partikel lieferte jedoch deutlich Aufschlüsse über defekte Partikel. Tabelle 2.6 zeigt den Vergleich zwischen den mit ORIGIN berechneten und den gemessenen Inventaren. Bis auf die gute Übereinstimmung bei Cs¹³⁴ sind die anderen Aktivitäten nur innerhalb eines Faktors zwei konsistent. Der Grund hierfür liegt einerseits in der Unsicherheit der Eingabedaten für ORIGIN, andererseits in der breiten Streuung der Kernmassen von etwa 50%, resultierend aus der spezifizierten Variationsbreite der Kerndurchmesser zwischen 500 µm und 630 µm. Bei den Eingabedaten für ORIGIN sind es vor allem die nur ungenau bekannten Spektralparameter des BR2 an den verschiedenen Corepositionen, in denen die Bestrahlungen durchgeführt wurden. Diese wirken sich unmittelbar auf die Bestimmung der Parameter THERM,

Tabelle 2.6: Gemessene und mit ORIGIN berechnete Inventare der Partikel aus BR2-P15 (bezogen auf den 1.1.1979). Die Spektralparameter für ORIGIN haben die Werte THERM = 0.8, RES = 0.17, FAST = 2.0

	Compact 8		Compact 13	
	theoretisch Ci/mg	experimentell Ci/mg	theoretisch Ci/mg	experimentell Ci/mg
Cs ¹³⁴	3.9 · 10 ⁻⁴	(3.8 ± 0.2) · 10 ⁻⁴	1.5 · 10 ⁻⁴	(1.4 ± 0.2) · 10 ⁻⁴
Cs ¹³⁷	3.7 · 10 ⁻⁴	(3.3 ± 0.2) · 10 ⁻⁴	2.6 · 10 ⁻⁴	(2.5 ± 0.2) · 10 ⁻⁴
Ce/Pr ¹⁴⁴	5.1 · 10 ⁻⁴	(3.0 ± 0.2) · 10 ⁻⁴	3.8 · 10 ⁻⁴	(2.8 ± 0.2) · 10 ⁻⁴
Ru/Rh ¹⁰⁶	4.5 · 10 ⁻⁴	(3.1 ± 0.2) · 10 ⁻⁴	2.7 · 10 ⁻⁴	(1.5 ± 0.2) · 10 ⁻⁴
Ag ^{110m}	9.3 · 10 ⁻⁷	(6.6 ± 0.3) · 10 ⁻⁷	3.9 · 10 ⁻⁷	(2.4 ± 0.8) · 10 ⁻⁷

RES und FAST aus und führen zu Unsicherheiten bei der Bestimmung des stark vom Neutronenspektrum abhängigen effektiven Einfangwirkungsquerschnittes von U^{238} . Hinzu kommen die experimentellen Unsicherheiten bei der Bestimmung des thermischen Flusses. Änderungen dieser Größen innerhalb der vorgegebenen Grenzen liefern rasch gute Übereinstimmung der numerischen Ergebnisse mit den experimentellen. Entscheidend für die hier zu machende Aussage ist jedoch, daß es Partikel gibt, die in Tabelle 2.6 hineinpassen, andere jedoch nur bedingt: ihr Inventar an Ag^{110m} liegt unterhalb der Meßgrenze, auch das der übrigen Spaltprodukte ist zum Teil um einen Faktor 2 bis 3 niedriger. Insgesamt 36% der untersuchten Partikel zeigten diese Besonderheit. Dennoch waren keine äußeren Schäden und keine Auffälligkeiten in den Leachwerten festzustellen. Die Vermutung, daß sich in der Siliziumkarbidschicht Risse gebildet haben, liegt nahe. Ein hoher Anteil defekter Siliziumkarbidschichten wurde ebenfalls in Kapsel 5 des Experimentes FRJ2-P18 gefunden. Er wird auf einige Prozent geschätzt (Förthmann 1979). Auch hier wurde nach Standardverfahren (Ausheiztests) nur ein Bruchanteil von 1/1819 gemessen und die weit überwiegende Zahl der Partikel als äußerlich intakt angesehen. Ähnliche Resultate, jedoch mit deutlich geringerem Defektanteil, wurden auch im Experiment FRJ2-P19 (Förthmann 1979) gefunden. Die weiteren Untersuchungen wurden an den inventarmäßig intakten Partikeln durchgeführt.

Sorte F: Partikelsorte F wurde wie Partikelsorte A "kalt" aktiviert. Die Inventarberechnungen und experimentellen Werte sind in Tabelle 2.3 enthalten.

Sorte G: Die Partikelsorte G wurde im Experiment HFR-M5 bestrahlt (Conrad 1977). HFR-M5 lief über 239 Vollasttage. Maximal wurden ein Abbrand von 8% fima erreicht und eine Fluenz schneller Neutronen von $3.9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$). Die Bestrahlungstemperatur lag bei 1050° C an der Probenoberfläche. Die R/B-Werte waren kleiner als 10^{-5} . Das Experiment bestand aus 4 Compacts in drei Kapseln. Die mittlere enthielt zwei Compacts mit TRISO-Partikeln, die beiden anderen Kapseln enthielten BISO-Partikel. Während der Bestrahlung wurde die Posi-

tion der Bestrahlungseinrichtung dreimal geändert, und die gesamte Core-Konfiguration des HFR wurde dreimal umgebaut. Es gab unvorhergesehene Pausen und Leistungseinbrüche des Reaktors. Deshalb konnten die corespezifischen Spektralgrößen zur Bestimmung des effektiven Neutronenflusses nicht genügend genau bestimmt werden (Conrad 1977, S.31). Die Nachrechnung der Spaltproduktinventare erscheint deshalb nicht sinnvoll, zumal auch der Autor selbst das Experiment eher als Test der Bestrahlungseinrichtung im HFR ansieht und nicht als Brennstoffprobe. Tabelle 2.7 zeigt deshalb nur die gemessenen Inventare. Besonderheiten wie auffällige Inventarunterschiede oder hohe Leachaktivitäten wurden nicht beobachtet.

Tabelle 2.7: Gemessene Spaltproduktinventare der Partikelsorte G (Aktivitäten auf den 1.1.78 bezogen).
Die angegebenen Fehler sind wesentlich durch die Unsicherheit des Normierungsfaktors Kernmasse bedingt.

Isotop	Aktivität Ci/mg
Cs ¹³⁷	$(1.4 \pm 0.5) 10^{-4}$
Cs ¹³⁴	$(6.6 \pm 0.6) 10^{-5}$
Rh ¹⁰⁶	$(1.3 \pm 0.2) 10^{-4}$
Ce ¹⁴⁴	$(1.0 \pm 0.7) 10^{-4}$
Ag ^{110m}	$(1.7 \pm 0.5) 10^{-7}$
Sb ¹²⁵	$(4.9 \pm 0.9) 10^{-6}$
Eu ¹⁵⁴	$(4.0 \pm 0.6) 10^{-6}$

2.3 Überblick über den Versuchsablauf

Nach den Bestrahlungen im Reaktor wird eine Zeit (s.u.) gewartet bis zum Beginn der Diffusionsmessungen, um die kurzlebigen (Stör-) Aktivitäten abklingen zu lassen. Zum einen wird dadurch der Nachweis der Gammalinien des $\text{Ag}^{110\text{m}}$ erst möglich, zum anderen ist die Handhabung der Partikel sonst nur mit verstärktem strahlenschutztechnischen Aufwand möglich. Die Kriterien hierzu sind die γ -Dosisleistung in einem bestimmten Abstand

$$\dot{D} = 8.72 \cdot 10^5 \frac{\dot{\gamma}}{d^2} \quad \left| \frac{\text{r}}{\text{h}} \right|$$

mit

$\dot{\gamma}$: γ -Leistung |Watt|
(die mittlere γ -Energie pro Zerfall multipliziert mit der Anzahl der Zerfälle pro Sekunde)

d : Abstand |cm|

und das Verhältnis aus der Anzahl der Zerfälle des $\text{Ag}^{110\text{m}}$ pro Sekunde zur Gesamtzahl der aus dem Schwermetallkern emittierten γ -Quanten pro Sekunde (γ -Rate)

$$q = \frac{A_{\text{Ag}^{110\text{m}}}}{R_{\gamma}}$$

mit

$A_{\text{Ag}^{110\text{m}}}$: $\text{Ag}^{110\text{m}}$ -Zerfälle pro Sekunde | sec^{-1} |

R_{γ} : γ -Rate | sec^{-1} |

γ -Leistung, Zerfallsrate des $\text{Ag}^{110\text{m}}$ und γ -Rate werden durch ORIGEN-Rechnungen ermittelt. Für eine Bestrahlung über 60 Tage bei einem thermischen Neutronenfluß von $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$, einer Abklingzeit von 90 Tagen und einer eingesetzten Menge von 1 mg Schwermetalloxid ist beispielsweise (in einem Meter Abstand)

$$q \approx 4.1 \cdot 10^{-4}$$

$$\dot{D} \approx 3.5 \frac{\text{mr}}{\text{h}}$$

für einen Kern mit niedrig angereichertem Uranoxid und

$$q \approx 4.3 \cdot 10^{-5}$$

$$\dot{D} \approx 6.1 \frac{\text{mr}}{\text{h}}$$

für einen Kern mit hoch angereichertem Mischoxid.

Erfahrungsgemäß sind q-Werte von mindestens $1 \cdot 10^{-4}$ und maximal die genannten Dosisleistungen in einem Meter Abstand erforderlich, um die γ -Linien des $\text{Ag}^{110\text{m}}$ in einem Anticompton-System messen zu können.

Die bei den Experimenten zur Untersuchung des Transports anderer Spaltprodukte, speziell des Cäsiums, erprobten Diffusionsmeßmethoden bilden die Grundlage und den Ausgangspunkt der weiteren Untersuchungen. Hier haben sich zwei unterschiedliche Methoden etabliert, die "Profilmethode" und die "Freisetzungsmethode" (Baurmann 1970, Röhrig 1976). Es sind die auf die spezielle Partikelgeometrie übertragenen klassischen Diffusions-Experimente.

Im ersten Fall wird die radiale Konzentrationsverteilung in den einzelnen Beschichtungen gemessen und aus ihrer Änderung mit der Zeit (bei konstanter Temperatur) der Diffusionskoeffizient bestimmt. Dies geschieht durch schrittweises chemisches Abtragen der Partikelbeschichtungen, radiochemische Separierung des Silbers aus den Probenlösungen und γ -spektrometrischen Nachweis des Silberisotops $\text{Ag}^{110\text{m}}$. Dies ist Gegenstand der Ausführungen in Abschnitt 3.1. Die Glühungen erfolgen unter Vakuum (10^{-5} Torr) in einem widerstandsbeheizten Ofen. Die Meßgrößen der Profilmethode sind Massen und Radien der geätzten Partikel, aus denen sich die Volumina der schrittweise abgetragenen Kugelschalen ermitteln lassen, die Aktivitäten in den Kugelschalen sowie Temperatur T und Glühzeit t . Die Konzentration C ist also als Funktion des Radius, der Temperatur und der Zeit bekannt: $C = C(r; T; t)$.

Die Messung der aus den Partikeln freigesetzten Spaltproduktmenge als Funktion der Zeit wird als "Freisetzungsmethode" bezeichnet. Die Partikel werden hierbei einzeln in einem Widerstandsofen unter Vakuum geglüht. Sie befinden sich in der kegelförmigen Spitze eines zylindrischen Graphittiegels, über dem eine gekühlte Kupferscheibe im Abstand von 5 cm angebracht ist. Ein Teil der freigesetzten Spaltprodukte erreicht die Kupferscheibe und wird adsorbiert. Der Rest wird auf den gekühlten Wänden des Ofens adsorbiert. In bestimmten Zeitintervallen werden die Kupferscheiben gewechselt, um die innerhalb des verstrichenen Zeitraums angelagerte Spaltproduktmenge γ -spektrometrisch zu messen. Gleichzeitig wird das noch verbliebene Partikelinventar bestimmt. Die Heizleistung wird dazu langsam innerhalb von 10 Minuten gesenkt und das Partikel bei Raumtemperatur dem Tiegel entnommen. Das erneute Aufheizen erfolgt mit etwa 50° C pro Minute. Die Temperatur wird mit einem optischen Pyrometer mit etwa 1% Genauigkeit gemessen.

Bei geringen Freisetzungen ist die Differenz der Inventare ausagelos. In solchen Fällen wird der Umrechnungsfaktor zwischen der aufgefangenen und der tatsächlich freigesetzten Menge mindestens einem gleichartigen Experiment entnommen, bei dem die Differenz genügend genau bestimmt werden konnte. Der auf der Kupferscheibe aufgefangene Anteil ist in allen Fällen größer als es dem Raumwinkel entsprechen würde, unter dem das Partikel die Kupferscheibe sieht. Dies ist auf eine fokussierende Wirkung des Tiegels zurückzuführen.

Die Meßgrößen der Freisetzungsmethode sind die Aktivitäten der Scheiben (S_i) und des Partikels (P_i) als Funktion der Zeit sowie Temperatur T und Glühzeiten t_i . Relativ zur ursprünglich vorhandenen Menge ist also die freigesetzte Menge als Funktion der Temperatur und der Zeit bekannt: $FR = FR(T; t)$.

3. BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTELLEN METHODEN UND DER EXPERIMENTAUSWERTUNG

3.1 Messung der Konzentrationsverteilungen; Ionenaustauscher

Die Verteilung der Spaltprodukte innerhalb der Beschichtung von bestrahlten Brennstoffpartikeln wird nach dem naßchemischen Ätzverfahren bestimmt. Die mit Pyrokohlenstoff umschichteten Brennstoffpartikel werden in einer Lösung aus 11-molarer Salpetersäure und Chrom(VI)-Oxid (4-molar) aufgeschlossen. Der Pyrokohlenstoff wird dabei schichtweise abgelöst und zu CO_2 oxydiert, wobei die (runde) Form der Partikel erhalten bleibt. Dieser Prozeß wird schrittweise über jeweils feste Zeitintervalle von etwa 20 Minuten durchgeführt. Zwischen den einzelnen Schritten sowie am Anfang und Ende werden Masse und Durchmesser des noch verbleibenden Partikels bestimmt. Die anfallenden Lösungen werden quantitativ in ein Meßgefäß von 20 ml Volumen gefüllt, und die darin gelösten Spaltprodukte werden gammaspektrometrisch gemessen und identifiziert. Die Kerne werden in einer Lösung aus Salpetersäure und Flußsäure gelöst.

Einzelheiten zu diesem Verfahren sind bei Baurmann (Baurmann 1970) und Röhrig (Röhrig 1976) beschrieben.

Der direkte gammaspektrometrische Nachweis des Silbers gelingt im allgemeinen nicht wegen der zu hohen Aktivitäten der übrigen Spaltprodukte. Der obere Teil der Abb. 3.1 zeigt ein solches Spektrum.

^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{144}Ce , ^{95}Zr , ^{95}Nb dominieren. Ihre großen Aktivitäten zwingen dazu, die Probe in einem größeren Abstand auf einem kleinen Detektor zu messen, um die Energieauflösung des Detektors zu erhalten und Zählratenverluste zu vermeiden. Die Position, an der die zum Nachweis benutzte Linie des $^{110\text{m}}\text{Ag}$ erwartet wird, ist in der Abbildung angedeutet. In dieser Anordnung ist das Produkt aus Meßzeit und Detektorausbeute an der Stelle der Silberlinie sehr klein, obwohl die wahre Meßzeit größer als eine Stunde ist. Dieses Produkt bestimmt die Nach-

weisgrenze. In dem gezeigten Beispiel wäre eine Mindestmeßzeit von mehreren Monaten erforderlich. Das Silber muß deshalb radiochemisch von den restlichen γ -Strahlern getrennt werden. Zur Bewältigung der hohen Chromkonzentration mußte dazu das im folgenden beschriebene Verfahren entwickelt werden.

Ionenaustausch

Organische Ionenaustauscher bestehen aus einer in Säuren und Basen unlöslichen Harz-Matrix, an die Ionen oder Ionengruppen gebunden sind. Diese Ionen können aufgrund ihrer geringeren Bindung von anderen Ionen verdrängt werden. Die verdrängenden Ionen scheiden aus der Lösung aus und stören damit das thermodynamische Gleichgewicht, so daß die Reaktion vollständig in eine Richtung abläuft, wenn die Lösung an den Austauscherkörnern vorbeiströmt.

Zum Verhalten von Silber bezüglich Ionenaustausch sind bei Sundermann und Townley (Sundermann 1961) einige Studien zusammengestellt. Die beschriebenen Reaktionen sind jedoch weniger selektiv als herkömmliche Methoden wie Fällung, Elektrodeposition oder Isotopenaustausch. Samsahl (Samsahl 1968 und 1972) dagegen gibt ein außerordentlich selektives Verfahren an. Es beruht darauf, daß Silber im schwefelsauren Medium bei Hinzugabe von Bromid einen anionischen Bromid-Komplex bildet, der in einem stark basischen Ionenaustauscher quantitativ aufgenommen wird. Als geeignet hat sich der von den Bio-Rad-Laboratories of Berkeley entwickelte Typ AG 2x8 in der Ionenform HSO_4^- (200 bis 400 mesh) erwiesen. Damit gelangt Samsahl zu hundertprozentiger quantitativer Sorption und Trennung des Silbers von Zirkon, Cäsium, Strontium und anderen in biologischem Material enthaltenen Aktivierungsprodukten.

Vor der Anwendung dieses Verfahrens auf ein Spaltproduktgemisch ist zunächst die Frage zu beantworten, inwieweit eine Trennung der Silber-Isotope von den restlichen Spaltprodukten hier möglich ist. Der untere Teil der Abb. 3.1 zeigt das γ -Spektrum der selben Probe nach dem Ionenaustausch (gemessen wird der Ionenaustauscher).

Die vorher dominierenden Linien haben sich in die Reihe der übrigen, vorher nicht sichtbaren Linien eingereiht. Die Linien

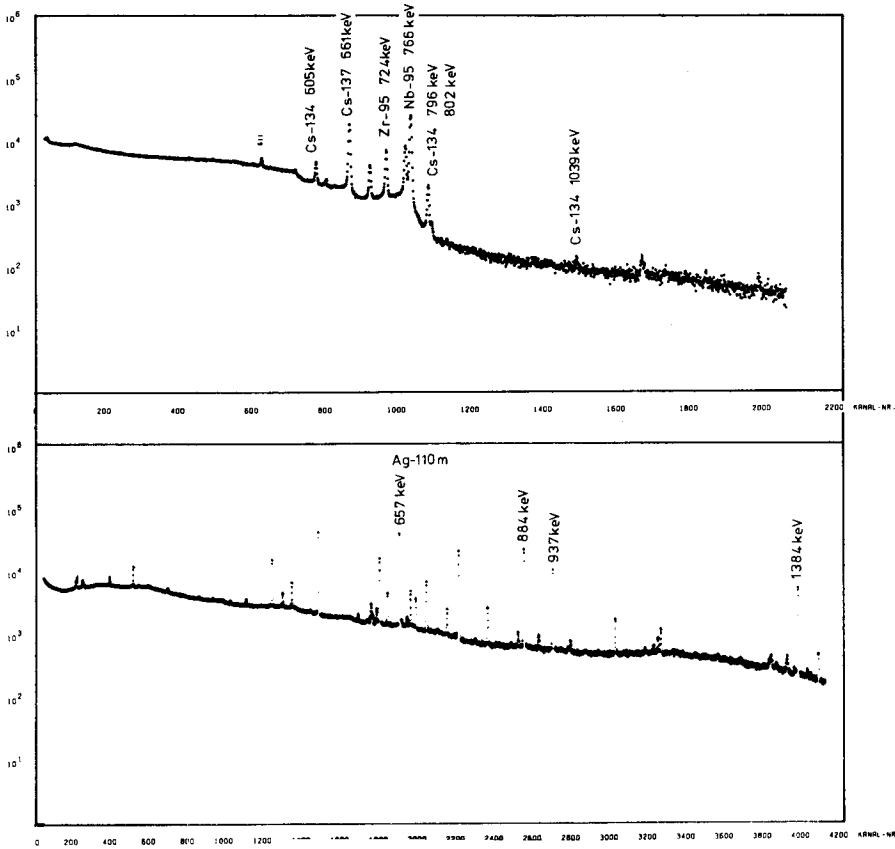


Abb. 3.1:

Einfluß des Trennverfahrens mittels Ionenaustausch auf das γ -Spektrum der Probe.

Der obere Teil der Abb. zeigt das Spektrum der ursprünglichen Ätzlösung, der untere Teil das des Ionenaustauschers

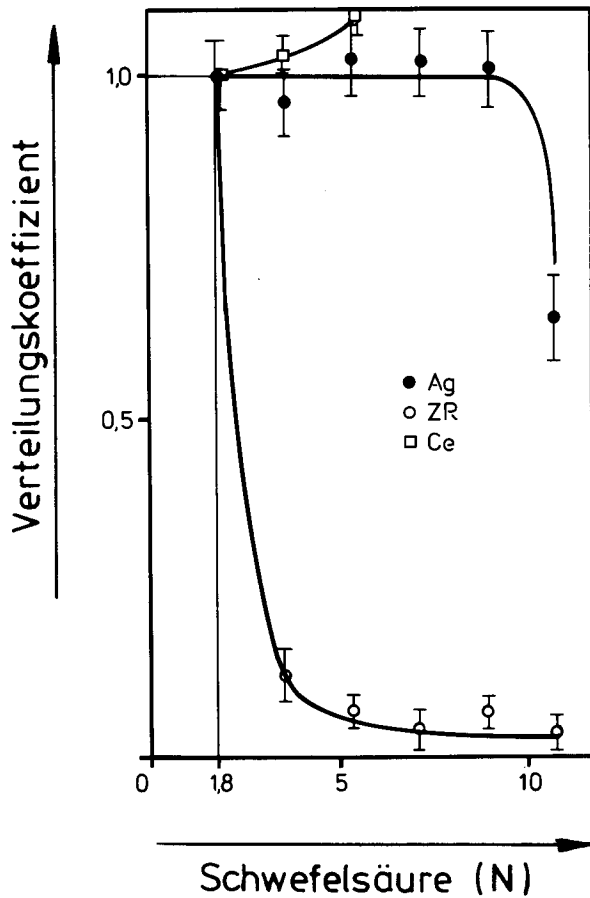


Abb. 3.2:

Verteilungskoeffizienten (normiert auf 1 für 1.8 n H_2SO_4) für verschiedene Isotope, aufgetragen gegen die Normalität der Schwefelsäure.

(●) Ag; (○) Zr; (□) Ce

des Ag-110m sind deutlich zu erkennen. Daneben sind dominierende Linien des Ru-Rh-106 (511, 622, 873 keV) und des Sb-125 vorhanden. Auch sie waren im oberen Spektrum nicht sichtbar. Dieses Spektrum wurde auf einem großvolumigen Ge(Li)-Detektor mit einer Ausbeute von 26% relativ zu einem 3x3" NaJ-Detektor aufgenommen. Die Meßzeit betrug ebenfalls etwa eine Stunde.

Durch Variation der Schwefelsäure-Konzentration lassen sich die Verteilungskoeffizienten der einzelnen Elemente ändern. Der Verteilungskoeffizient ist definiert als das Verhältnis aus der am Ionenaustauscher sorbierten Menge zu der in der Lösung befindlichen. Abb. 3.2 zeigt die Verteilungskoeffizienten der Isotope ^{110m}Ag , ^{95}Zr und ^{144}Ce . Die Verteilungskoeffizienten sind auf 1 normiert für 1.8 n Schwefelsäure (1/10 verdünnte konzentrierte Schwefelsäure). Die eingezeichneten Kurven sollen als Orientierungshilfen dienen. Auf alle anderen Spaltprodukte übt die Änderung der Normalität keinen Einfluß aus. Der Verteilungskoeffizient für Silber ist konstant über einen weiten Bereich. Die Schwefelsäure-Konzentration ist also nicht kritisch bezüglich des Silber-Austauschs. Der Verteilungskoeffizient für Zr nimmt um mehr als eine Größenordnung ab, der für Ce steigt mit wachsender Normalität. ^{144}Ce hat seine intensivste γ -Linie bei 133 keV, ^{95}Zr bei 756 keV. Da die γ -Ausbeute des Detektors mit sinkender Energie von 756 keV nach 133 keV stark zunimmt, also die ^{144}Ce -Linie stärker zu Zählrate und Zählratenverlusten beiträgt, ist die Reduktion des sorbierten ^{144}Ce -Anteils wichtiger als die des ^{95}Zr -Anteils. Aus Abb. 3.2 folgt also eine optimale Normalität der Schwefelsäure von 5 bis 6.

Starke Variation der Bromid-Konzentration stört andererseits das Komplexbildungsverhalten und führt deshalb zum unvollständigen Silber-Austausch. Damit ist eine optimale Bedingung für die Träger-Lösung vorgegeben: etwa 0.04 bis 0.05 normal in der HBr-Konzentration und etwa 5 bis 6 normal in der H_2SO_4 -Konzentration.

Unter diesen Bedingungen erhält man folgende Dekontaminationsfaktoren:

Spaltprodukt	^{137}Cs	^{134}Cs	$^{144}\text{Ce}/^{144}\text{Pr}$	$^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$	$^{106}\text{Ru}/^{106}\text{Rh}$
Dekontaminationsfaktor:	10^{-6}	10^{-6}	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-1}$

Sie reichen für den quantitativen Nachweis des $^{110\text{m}}\text{Ag}$ aus, wie aus den γ -Spektren in Abb. 3.1 ersichtlich ist.

Zur Bestimmung der quantitativen Ausbeute der Reaktion wurden Proben mit bekanntem Silbergehalt hergestellt und gammaspektrometrisch gemessen. Anschließend wurden Lösungen, die die dominanten anderen Spaltprodukte enthielten, hinzugefügt. Nach dem Ionenaustausch wurden Ionenaustauscher und Restlösungen gemessen. Das Ergebnis ist in Abb. 3.3 dargestellt. Aufgetragen ist die am Ionenaustauscher sorbierte Menge über die angebotene Menge. In dieser doppel-logarithmischen Darstellung erhält man eine Gerade mit 45° Steigung, also einen linearen Zusammenhang im untersuchten Bereich von etwa 5 pCi bis 100 nCi. Die Ausbeute ist in allen Fällen besser als 98%.

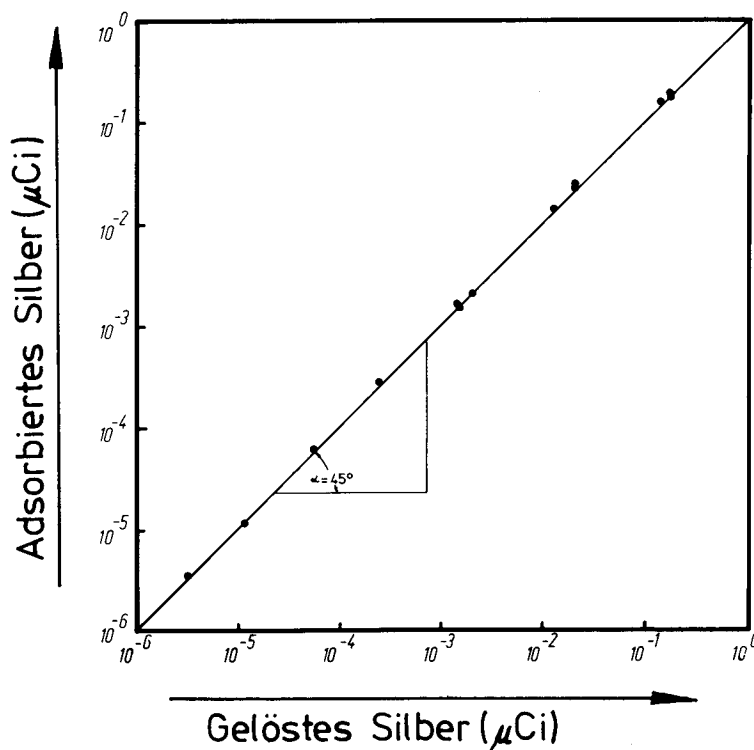


Abb. 3.3: Effektivität des Ionenaustauschers für $^{110\text{m}}\text{Ag}$

Probenpräparation

Die bei der Erstellung des Konzentrationsprofils anfallenden Lösungen bedürfen einer speziellen Behandlung vor der Aufnahme in den Austauschere. Zu unterscheiden sind hierbei die Kernlösungen und die Ätzlösungen. Die Kernlösungen bestehen aus HNO_3 (13m), $\text{Al}(\text{NO}_3) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1m) und NaF (0.05m) sowie dem aufgelösten Kern aus Uran-Thorium-Oxid oder -Carbid.

Das Überführen in die gewünschte Lösungsform ist unproblematisch. Die Lösung wird bei etwa 180°C im Spitzkolben eingedampft. Hierbei entweichen die Nitrate. Der Rückstand wird in 3 ml konzentrierter Schwefelsäure (98%ig) und 20 ml Wasser aufgelöst. Anschließend wird die Lösung mit 100 μl Bromwasserstoffsäure (48%ig) versetzt. In dieser Form ist sie fertig zur Aufnahme in den Ionenaustauscher.

Die Behandlung der Ätzlösungen, bestehend aus 11molarer HNO_3 und CrO_3 (4molar), ist diffiziler, da das sechswertige Chrom in Lösung als doppelt negativ geladenes Polychromat ($\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$, $n = 1, 2, \dots$) vorliegt und somit wegen der enorm großen Menge das Austauscherverhalten des Silber-Komplexes empfindlich stört. Das Atomverhältnis zwischen den sechswertigen Chromionen in der Lösung und den Silberionen beträgt etwa 10^{13} bis 10^{17} . Das Chrom muß daher in eine andere Oxydationsstufe überführt werden. Stabil und leicht zu erreichen ist die dreiwertige Stufe. Als für die weitere Arbeit unproblematisch hat sich die Reduktion mit Hydrazin erwiesen. Gemäß der stark vereinfachten Reaktionsgleichung $4\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Cr}^{3+} + 20(\text{OH})^-$ sind zur vollständigen Reduktion etwa 2.5 ml 80%iger Hydrazin-Hydrat-Lösung ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) erforderlich. Die Reaktion ist stark exotherm und erfolgt bei großer Chromationen-Konzentration explosionsartig. Deshalb ist vorherige Verdünnung auf etwa das dreifache Volumen erforderlich. Während der Reduktion fällt Chrom(III)-Hydroxid als bläulich-graugrüner, wasserreicher Niederschlag aus. Dieser Niederschlag muß sofort wieder in Säure (Schwefelsäure) aufgelöst werden. Chrom geht dabei als Cr^{3+} in Lösung. Anschließend wird die Lösung langsam unter ständigem Rühren so lange eingedampft, bis nur noch ein kleiner

Flüssigkeitsrest vorhanden ist und kein Rauch mehr über der Lösung sichtbar wird. Wird weiter, oder zu kräftig eingedampft, dann bildet sich als graugrüner, in Wasser, Säuren und Laugen unlöslicher Rückstand Chrom(III)-Oxid (CrO_3). Würde man das bei der Reduktion anfallende Chrom(III)Hydroxid nicht wieder auflösen, sondern sofort die Lösung eindampfen, dann würde sich ebenfalls Chrom(III)-Oxid durch thermische Zersetzung des Chrom(III)-Hydroxids bilden. In beiden Fällen müßte das dreiwertige Chrom wieder mit Ammoniumperoxodisulfat zum sechswertigen oxydiert werden und der Reduktionsprozeß erneut beginnen. Während des Eindampfens entweichen in der Lösung noch vorhandene Nitrate. Ebenso geht ein großer Teil des vorhandenen Schwefels als SO_3 aus der Lösung. Wenn der oben beschriebene Zustand des Eindampfens erreicht ist, wird die Lösung sofort mit kaltem Wasser verdünnt und nach dem restlosen Abkühlen mit Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure versetzt.

In dieser Lösung liegt Chrom als Aquoion $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$ vor und wird von einem anionischen Austauscher nicht mehr aufgenommen. Dies ist deutlich an der Farbe des Austauschers zu erkennen.

Austauschvorgang

Die Proben-Lösungen werden mit Hilfe einer Schlauchpumpe bei gleichbleibendem Fluß (0.4 ml/min) über die Austauscher geschickt. Die Kolonnen bestehen aus Polyäthylen-Röhrchen (10 mm Durchmesser, 64 mm Höhe), die an beiden Enden durch Filter aus aufgeschäumtem Polyäthylen abgeschlossen sind. Der Transport erfolgt durch Schläuche aus Tygon. Bis zu 25 Proben können gleichzeitig bearbeitet werden. Vor und nach dem Austauschvorgang werden die Austauscher mit 25 ml 3m Schwefelsäure behandelt: am Anfang, um sie in die HSO_4^- -Form zu überführen, am Ende zum Reinigen der Kolonnen. Nach dem Prozeß werden die Austauscher äußerlich gewaschen, getrocknet und von Hand in den Polyäthylen-Röhren auf eine Höhe von 30 mm zusammengepreßt. Dies sind dann die Präparate, die gammaspektrometrisch ausgewertet werden. Das obere Ende, durch das die Lösung eingetreten ist, wird an die obere Kante der Röhre geschoben und liegt

während der Gammamessung unten. Das Aufschließen eines solchen Präparates zeigte, daß nahezu 100% der Silberaktivität in einem engen Bereich von etwa 2 mm an der Eintrittsöffnung liegt.

Auswertung der Meßdaten

Aus den gewonnenen Meßdaten Masse, Durchmesser und Aktivität wird das Konzentrationsprofil folgendermaßen bestimmt:

Sind m_i ($i = 0, 1, \dots, n$) die in den n Schritten gemessenen Massen und f_m^i die relativen Fehler der einzelnen Messungen, dann ist die im Schritt k abgetragene Masse Δm_k ($k = 0, \dots, n-1$) ($\Delta m_n \equiv m_n$) mit relativem Fehler $f_{\Delta m}^k$:

$$\Delta m_k = m_k - m_{k+1} \quad (3.1)$$

$$f_{\Delta m}^k = \frac{1}{m_k - m_{k+1}} \sqrt{(m_k f_m^k)^2 + (m_{k+1} f_m^{k+1})^2} \quad (3.2)$$

m_k : Masse im k -ten Schritt

f_m^k : relativer Fehler der Masse im k -ten Schritt

Die mittlere Konzentration in der k -ten Schale ist

$$C_k = \frac{A_k}{v_k} = \frac{A_k \cdot \rho_k}{m_k - m_{k+1}} \quad (3.3)$$

$$f_C^k = \sqrt{(f_A^k)^2 + (f_{\Delta m}^k)^2 + (f_{\rho}^k)^2} \quad (3.4)$$

A_k : Aktivität der Probenlösung aus Schritt k

v_k : abgetragenes Volumen im Schritt k

ρ_k : Dichte in Schritt k

f_A^k : relativer Fehler der Aktivität A_k

$f_{\Delta m}^k$: relativer Fehler der Massendifferenz nach Gleichung (3.2)

f_{ρ}^k : relativer Fehler der Dichte in Schritt k

Der Fehler der Konzentration ist im wesentlichen durch den Fehler der Massendifferenz $f_{\Delta m}^k$ bestimmt. Er ist um so größer,

je kleiner die Massendifferenz ist und ist 100%, wenn die relative Massenabnahme $\Delta m_k/m_k$ etwa das $\sqrt{2}$ fache des Gerät bedingten Fehlers ist. Dieser wird mit 3% veranschlagt, da dies der mittlere Fehler war, um den sich Messungen verschiedener Experimentatoren zu verschiedenen Zeitpunkten voneinander unterschieden. Der Fehler der Dichte wird mit 10% angenommen.

Dies ist die typische Dichteschwankung innerhalb einer Beschichtung (Gyarmati 1974). Auf den Fehler der Aktivitätsbestimmung wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

Da die Partikel im allgemeinen keine exakte Kugelgestalt haben, werden auch die den Konzentrationswerten zugeordneten Radien der Kugelschale aus den Massen bestimmt. Diese Werte müssen in Einklang mit den direkt gemessenen stehen. Die Berechnung geht aus von der zuletzt gemessenen Masse des Kerns und dessen Dichte. Dann gilt für den Radius am Ende des k -ten Schritts:

$$r_k^3 = \frac{3}{4\pi} \sum_{l=n}^k \frac{\Delta m_l}{\rho_l} \quad (3.5)$$

$$f_r^k = \frac{1}{4\pi} r_k^{-3} \left\{ \sum_{l=n}^k \left(\frac{\Delta m_l}{\rho_l} \right)^2 \left[(f_{\Delta m}^l)^2 + (f_{\rho}^l)^2 \right] \right\}^{1/2} \quad (3.6)$$

mit

$$\Delta m_k = m_k - m_{k+1} \quad \text{für } k = 0, 1, \dots, n-1 \quad (3.7)$$

$$\Delta m_n = m_n$$

Die Bedeutung der Indizes ist aus Abb. 3.4 ersichtlich.

Ätzschrift-Nr.:		n	n-1	n-2	2	1	
Massendifferenz:	Δm_n	Δm_{n-1}	Δm_{n-2}	Δm_{n-3}	Δm_1	Δm_0	
Radius des Partikels: 0	r_n	r_{n-1}	r_{n-2}		r_2	r_1	r_0
Masse des Partikels : 0	m_n	m_{n-1}	m_{n-2}		m_2	m_1	m_0

Abb. 3.4: Notation bei der Messung und Berechnung der Konzentrationsprofile

3.2 Messung und Auswertung der γ -Spektren; das Program AGAMEMNON

Die Messung der emittierten γ -Quanten erfolgt mit hochauflösenden Ge(Li)-Detektoren und einem Anticompton-Spektrometer. Auf letzteres wird im nächsten Abschnitt eingegangen. Die gewonnenen Pulshöhen-Spektren werden auf Magnetband gespeichert und die Spektren der von einem Partikel erstellten Proben zusammenhängend ausgewertet.

Kalibrierung des Detektors

γ -Spektrometrie ist eine relative Meßmethode, die nur dann absolute Aktivitätswerte liefert, wenn die Ausbeute des Detektors als Funktion der Energie, des Abstandes, der Präparatgeometrie etc. genügend genau bestimmt wird.

Die Berechnung der Ausbeute, wie sie bei NaJ(Tl)-Detektoren üblich war, ist bei Ge(Li)-Detektoren ein nur mit großem Aufwand im Einzelfall lösbares Problem (Wainio 1966, de Castro Faria 1966, Grosswendt 1975). Statt dessen wird die Ausbeute experimentell mit Standards bekannter Aktivität gemessen.

Die Genauigkeit der experimentell bestimmten Detektor-Ausbeute hängt von folgenden Faktoren ab: von der Geometrie, der Qualität der verwendeten Standards, den angewandten Korrekturen bezüglich Zerfallsschema und γ - γ -Koinzidenzen, den Eigenschaften der verwendeten elektronischen Geräte und der Methode zur Bestimmung der Peakfläche.

Bei genügend guter Qualität der Standards und der Elektronik ist die Geometrie und ihre Reproduzierbarkeit von entscheidender Bedeutung, da sie den Umfang der anzubringenden Korrekturen stark mitbestimmt. Ebenso muß die Methode zur Bestimmung der Peakfläche genau und reproduzierbar sein. Es kommt jedoch nicht darauf an, die "wahre" Peakfläche zu bestimmen.

Die Koinzidenz-Korrekturen werden bei Anwendern häufig nicht berücksichtigt. Sie sind jedoch sehr wichtig, speziell bei großvolumigen Detektoren und geringen Abständen zwischen Quelle und Detektor, wie es zur Messung der Silber-Aktivitäten stets

der Fall ist. Die Korrekturen können bis zu 100% betragen. Da es sich um wahre Koinzidenzen handelt, sind sie unabhängig von der Zählrate. Sie sind bei allen Kaskadenstrahlern zu berücksichtigen. Die Berechnung dieser Korrekturen ist bei McCallum (McCallum 1979) und Debertain (Debertain 1979) angegeben. Die Berechnung setzt jedoch die Messung der Photopeak-Ausbeute und der totalen Ausbeute für Einlinien-Strahler voraus und ist nur bei Punktquellen brauchbar. Es ist deshalb einfacher, die Korrekturfaktoren der Messung der Peakausbeute zu entnehmen: Mißt man die Peakausbeuten im gewünschten Abstand und in einem großen Abstand, für den die Summationskorrektur vernachlässigbar ist, und trägt das Verhältnis der Resultate (nah/fern) als Funktion der Energie im linearen Maßstab auf, dann kann aus dem Vergleich der Resultate für die Mehrlinien-Nuklide mit den Einlinien-Nukliden der Korrekturfaktor unmittelbar bestimmt werden. Da die Auswahl der 'Einlinienstrahler' beschränkt ist (^{241}Am , ^{57}Co , ^{203}Hg , ^{137}Cs , ^{65}Zn , ^{139}Ce , ^{85}Sr , ^{54}Mn), ist diese Vorgehensweise bei der Bestimmung der Ausbeute-Energiekurve stets nötig für Nuklide wie ^{152}Eu , ^{133}Ba , ^{88}Y , ^{226}Ra und seine Folgeprodukte ^{214}Pb und ^{214}Bi .

Zur Interpolation zwischen den gemessenen Peakausbeuten wird das von Hajnal und Clusek (Hajnal 1974) vorgeschlagene semiempirische Modell in abgewandelter Form verwendet. Es berücksichtigt Photoeffekt, Comptonstreuung, vielfache Comptonstreuung und Paarbildung im Germanium sowie die Schwächung im Material des Eintrittsfensters und im Totmaterial des Detektors. Dies geschieht in der Form von Aussagen über die Wechselwirkungswahrscheinlichkeiten. Ist σ^{tot} der totale Wirkungsquerschnitt, der sich aus den Anteilen für Photoeffekt (σ^{Ph}), Comptonstreuung (σ^{C}) und Paarbildung (σ^{P}) zusammensetzt, dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein einfallendes γ -Quant wechselwirkt

$$P = 1 - e^{-\sigma^{\text{tot}} \cdot Nd} \quad , \quad (3.8)$$

wobei N die Atomdichte von Germanium ist und d die "aktive" Dicke des Detektors.

Zur Berücksichtigung der Mehrfachstreuung wird der Compton-Querschnitt in die Anteile für Streuung $\sigma^{C,s}$ und Absorption $\sigma^{C,a}$ aufgeteilt, so daß die mittlere Energie des gestreuten γ -Quants

$$\langle E' \rangle = E \frac{\sigma^{C,s}}{\sigma^C} \quad (3.9)$$

ist. Diesen Bruchteil der ursprünglichen Energie E wird einem neuen γ -Quant übertragen, das erneut im Detektor wechselwirkt, usf. Die beiden Anteile $\sigma^{C,s}$ und $\sigma^{C,a}$ erhält man durch Mittelung von E'/E über den differentiellen Wirkungsquerschnitt im Laborsystem (Bjorken 1966)

$$\langle E' \rangle / E = \int \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{LS} \frac{E'}{E} d\Omega \quad (3.10)$$

Die Wirkungsquerschnitte werden (Plechaty 1968) entnommen. Durch die logische Verknüpfung der Wechselwirkungsprozesse erhält man eine Relation für die Ausbeute, die elf Parameter enthält. Diese werden nach einem ähnlichen Verfahren, wie es im nächsten Kapitel beschrieben wird, bestimmt durch Anpassen der Relation an die Meßwerte. Ein Beispiel gibt Abbildung 3.5. Neben der Ausbeute selbst wird auch ihr Fehler bestimmt. Aus der gemessenen Fläche F unter dem Peak, der Meßzeit t_m und der Abklingzeit t_a erhält man für die Ausbeute ϵ bei der Energie der Linie und für den relativen Fehler f_ϵ

$$\epsilon = \frac{F e^{\lambda t_a}}{A(t_0) \Gamma} \frac{\lambda}{1 - e^{-\lambda t_m}} \quad (3.11)$$

$$f_\epsilon^2 = \epsilon^2 \left(f_F^2 - f_{A(t_0)}^2 + f_r^2 + \frac{\lambda^2 t_m}{(\lambda t_m - 1)^2} f_{t_m}^2 + \lambda^2 \left(t_a + \frac{1}{\lambda} - \frac{t_m}{\lambda t_{m-1}} \right)^2 f_{T_{1/2}}^2 \right) + \dots, \quad (3.12)$$

wobei $A(t_0)$ die Aktivität des Nuklids zur Zeit t_0 ist, λ die Zerfallswahrscheinlichkeit und Γ die Emissionswahrscheinlichkeit für die γ -Linie pro Zerfall. Unter Berücksichtigung dieser Fehler wird die Parameterschätzung durchgeführt. Sie liefert

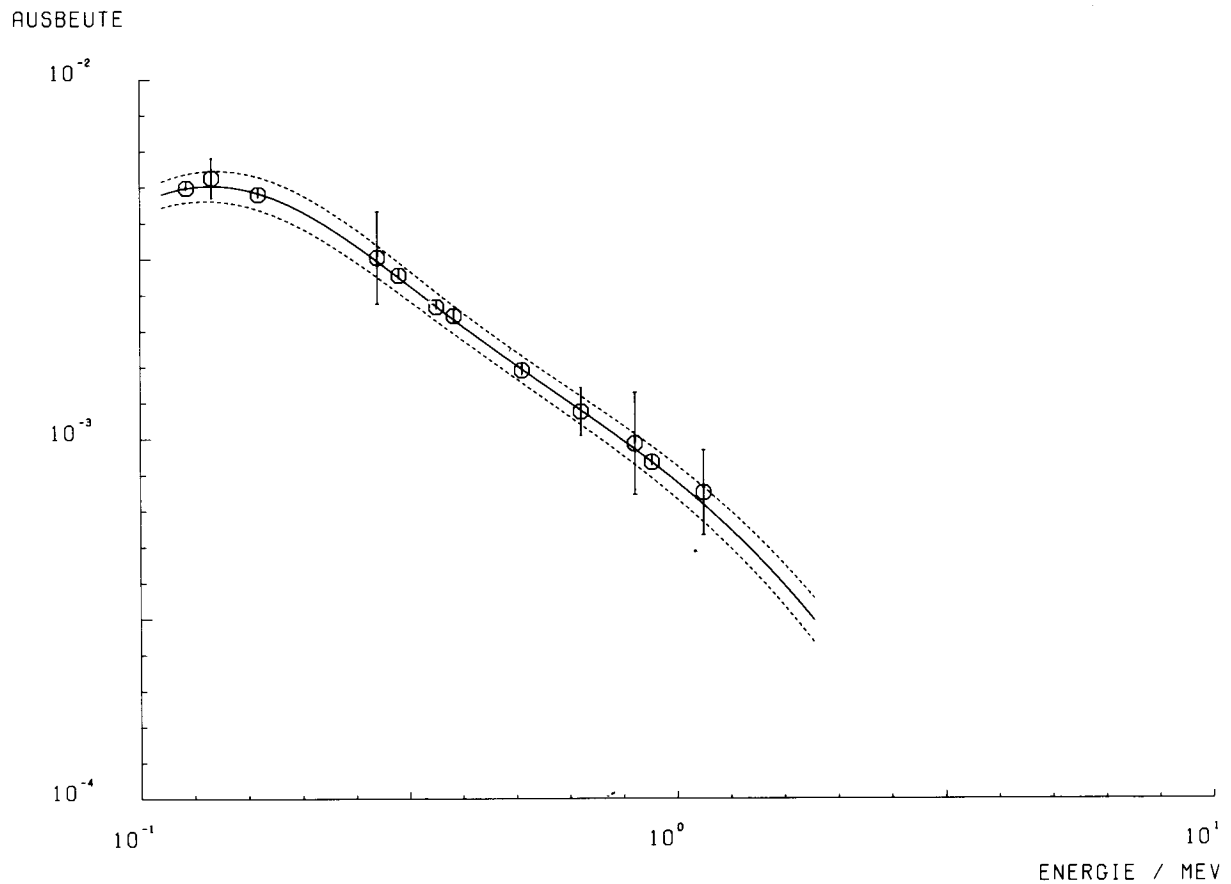


Abb. 3.5: Ausbeute-Kurve eines Ge(Li)-Detektors. Eingezeichnet sind die experimentell ermittelten Werte mit Fehlerbalken und die nach dem im Text beschriebenen Modell bestimmte theoretische Kurve zusammen mit dem approximativen 95%-Vertrauensbereich

die optimalen Schätzwerte der Parameter und deren Fehler, aus denen sich der Fehler der berechneten Ausbeute und der in Abbildung 3.5 gezeigte approximative 95%-Vertrauensbereich berechnen lassen. Diese Berechnungen werden für jeden Detektor und jede Eichung durchgeführt. Je nach Abstand und Probenform betragen die Fehler zwischen 3% (dem Fehler des Standards) und 50%, wenn die Koinzidenz-Korrekturen erheblichen Einfluß besitzen, wie es bei fast allen Messungen zur Bestimmung von ^{110m}Ag der Fall war.

Der Einfluß von Probenpositionierung und Selbstabsorption

Die relativen Fehler, die durch die Probenform, das Probenmaterial und die geometrische Anordnung hervorgerufen werden, wurden durch Berechnung des Raumwinkels, der Selbstabsorption in der Probe und der totalen Wechselwirkungswahrscheinlichkeit im Germanium-Kristall abgeschätzt. Diese Rechnungen wurden mit einem einfachen MONTE-CARLO-Programm durchgeführt (vgl. z.B. (Wielopolski 1977), (Carchon 1975), (Williams 1966)).

Der geometrische Raumwinkel läßt sich auch bei ausgedehnten Quellen als Raumwinkel einer im Strahlungsschwerpunkt der Quelle liegenden Punktquelle berechnen, sofern die Quelle oberhalb der Stirnfläche des Detektors liegt und sich kein Punkt außerhalb des Zylindermantels befindet. Bei Flächenquellen (Scheiben) in wenigen Millimeter Abstand von der Stirnfläche ergeben sich jedoch Abweichungen, so daß systematische Fehler aus Inhomogenität und dezentrischer Anordnung resultieren im Vergleich zur Messung des Standards. Aufgrund der Rechnungen wurde der maximale Fehler durch inhomogene Aktivitätsbelegung und dezentrische Anordnung zu 9% bestimmt und zu 8% durch Änderung des Abstandes um ± 2 mm bei 6 mm Abstand vom Kristall. Bei den verwendeten Glaskolben zur Messung von Flüssigpräparaten ergeben sich relativ große Unsicherheiten durch die nicht exakt gleichen Formen der Kolben. Die daraus resultierende Änderung der Schwerpunktslage ergibt einen maximalen relativen Fehler von 8%. Die Abstandänderung um ± 2 mm ergibt maximal 16%. Die gemessenen Dicken der Glaswand unterscheiden sich um bis zu 1 mm, so daß hieraus wiederum maximal 8% Fehler folgen. Die dezentrale

Anordnung der Ionenaustauscher führt maximal zu 7% Fehler, die Abstandsänderung zu 19% und die Unbestimmtheit der effektiven Dicke zwischen 1 mm und 6 mm zu maximal 17% Fehler. Die Selbstabsorption in der Probe für γ -Quanten, die in den geometrischen Raumwinkel hinein emittiert werden, ist insbesondere bei der Messung der Partikel zu beachten. Bei niedrigen Energien machen sich die Absorptionskanten des Urans (115.6 keV) und des Thoriums (109.7 keV) bemerkbar (vgl. Abb. 3.6) und führen zu einer Absenkung der gemessenen Zählrate um bis zu 50%. Erst oberhalb von 600 keV ist die Korrektur kleiner als 3% gegenüber dem Standard. Durch die unterschiedlichen Durchmesser der Partikel und die nicht homogene Verteilung der Aktivität wird eine Unsicherheit von weiteren 3% oberhalb von 600 keV bedingt. Die Selbstabsorption in den Lösungen ist im betrachteten Energiebereich größer als 10% (vgl. Abb. 3.6).

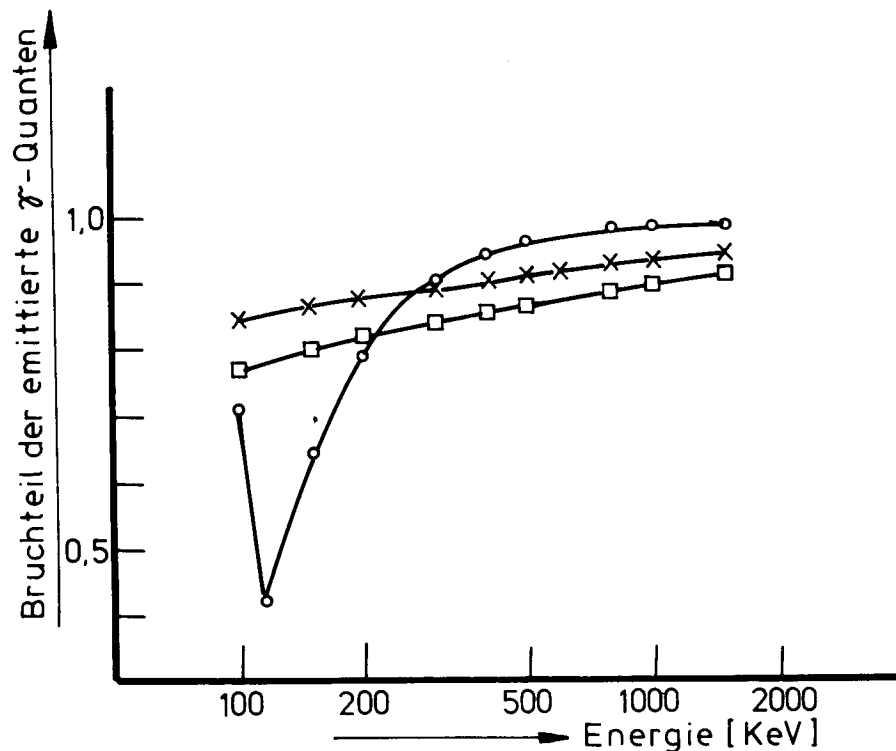


Abb. 3.6: Selbstabsorption in den Proben als Funktion der Energie; (○) Partikel in 50 cm Abstand; (◻) Ätzlösungen in 6 mm Abstand; (×) Ionenaustauscher in 6 mm Abstand

Sie wird aber durch die Messung des Standards mitberücksichtigt. Die Unsicherheit der Selbstabsorptionskorrekturen, die von den unterschiedlichen Formen der Glaskolben herrühren, beträgt maximal 4%. Die Selbstabsorption in den Ionenaustauschern wird ebenfalls durch den Standard berücksichtigt (> 5%). Die Unsicherheit der effektiven Dicke bedingt 5% oberhalb von 600 keV.

Bei geringer Änderung der relativen Lage von Detektor und Probe zueinander ändert sich nicht nur der geometrische Raumwinkel, sondern auch die Ausbeute, da die mittlere Länge der Sekanten von der Quelle durch den Detektor eine stark positionsabhängige Größe ist. Um einen Eindruck von der Größenordnung zu erhalten, ist in Abb. 3.7 das Verhältnis der Ausbeuten in 1 cm bzw. 50 cm Abstand aufgetragen als Funktion der Energie. Bedingt durch die seitlichen Austrittsverluste in kleinem Abstand sinkt das Verhältnis mit wachsender Energie. Die Werte wurden mit Hilfe von MONTE-CARLO-Rechnungen gewonnen und beziehen sich auf die totale Ausbeute, nicht auf die Peak-Ausbeute. Das Modell reicht jedoch aus, um den Einfluß von Abstand^s- und Formänderung auf die Ausbeute abzuschätzen. Für Flächenpräparate von 3 cm Durchmesser beträgt bei Änderung der Lage um ± 2 mm in 6 mm Abstand die Korrektur maximal 17%, für die Ätzflaschen ist die Korrektur kleiner als 3% und für die Ionenaustauscher maximal 15%.

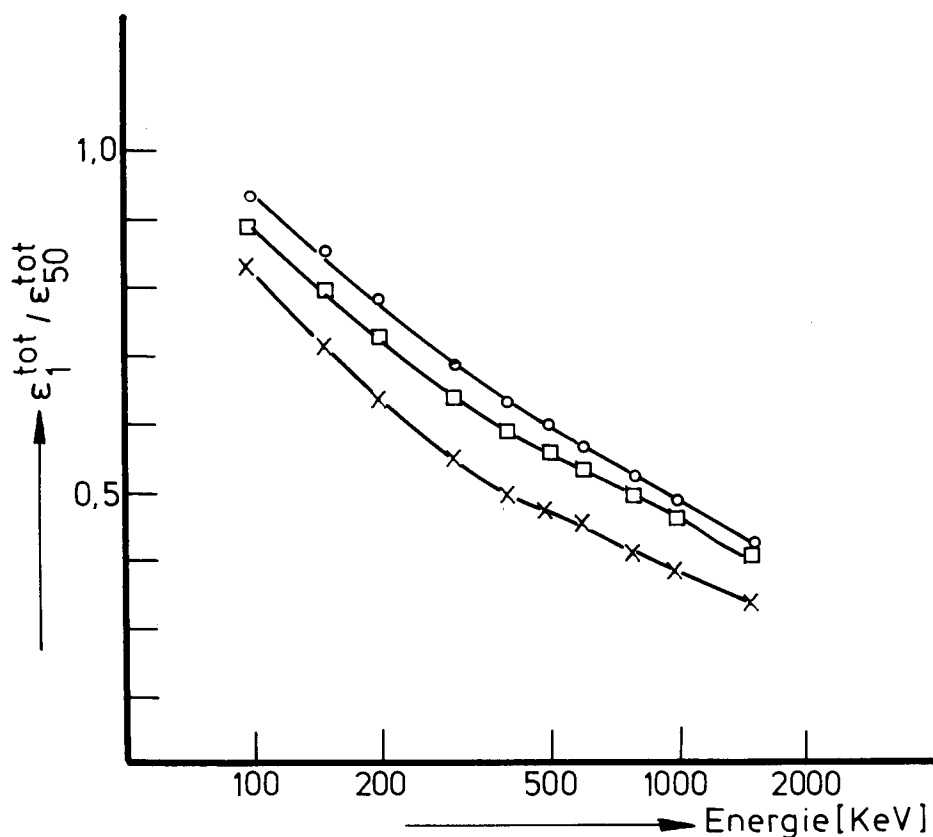


Abb. 3.7: Verhältnis der totalen Ausbeute in 1 cm Abstand ϵ_1^{tot} zur totalen Ausbeute in 50 cm Abstand $\epsilon_{50}^{\text{tot}}$ als Funktion der Energie für zylindrische Detektoren; (●) Scheiben; (■) Ionenaustauscher, (x) Ätzlösungen

Totzeitkorrektur; zufällige Koinzidenzen

Bei hohen Zählraten, wie sie bei der Messung der Partikel auf dem Anticompton-Spektrometer vorliegen, ist die vom ADC gelieferte korrigierte Zeit t_k nicht mehr adäquat. Statt dessen wird eine von Wytttenbach (Wytttenbach 1971) angegebene Methode verwendet. Ist τ die Auflösungszeit des Systems und N die Zählrate, dann ist das Verhältnis von gemessener zu "wahrer" Zählrate

$$\frac{I}{I_0} = e^{-2N\tau} \quad (3.13)$$

Die Korrektur des ADC erfolgt gemäß

$$t_m - t_k = t_k NC \quad , \quad (3.14)$$

wobei t_m die Meßzeit und C die Konversionszeit ist.
 C ist für gleichartige Spektren langlebiger Nuklide konstant.
 Durch Entwickeln von $e^{-2N\tau}$ erhält man in erster Näherung

$$\frac{I}{I_0} = 1 - \frac{2\tau}{C} \left\{ \frac{t_k}{t_m} - 1 \right\} \quad (3.15)$$

Den Faktor $2\tau/C$ erhält man für ein bestimmtes Detektor-System durch Messen von I/I_0 als Funktion von t_k/t_m .
 Dies geschieht mit einem gleichartigen Spektrum (Partikel), wie es später gemessen werden soll, durch Änderung des Abstandes und Bestimmung der Intensität I einer Pulserlinie. Anschließend kann das jeweils gemessene t_k/t_m zur Bestimmung der Korrektur benutzt werden. Typische Werte von $2\tau/C$ liegen zwischen 0.2 und 0.3. Die Korrektur ist brauchbar bis zu Zählraten von $40\,000 \text{ sec}^{-1}$.

Peaksuche

Die extrem niedrigen Aktivitäten des ^{110m}Ag in den Proben erfordern einen guten Such-Algorithmus, der in der Lage ist, auch bei schlechter Statistik die schwachen Linien zu finden und möglichst sicher zwischen wahren und falschen Peaks (Fluktuationen des Untergrundes) zu unterscheiden. Dieses Auffinden eines Signals im Rauschen ist ein klassisches Problem der Physik und der Kommunikationstheorie. Der allgemeine Ansatz zur Lösung geht aus von der Korrelationsfunktion

$$C_H(i) = \sum_{j=i-H}^{i+H} f(j)g(j) \quad (3.16)$$

$f(j)$ ist von der funktionalen Form des Signals (Suchspektrum)
 $g(j)$ ist das gemessene Signal (Datenspektrum).

Durch Vergleich mit einer Schwelle C_{\min} gelangt man zu der Aussage

$$C_H(i) \geq C_{\min} \quad : \text{Signal vorhanden,} \quad (3.17)$$

$$C_H(i) < C_{\min} \quad : \text{nur Rauschen}$$

(vgl. (Lee 1960), (Bendat 1966), (Jenkins 1968)). Die Voraussetzung für die Anwendung ist, daß $g(j)$ von der Form

$$g(j) = a f(j) + \text{Rauschen} \quad (3.18)$$

ist (a ist eine Konstante). Dies ist bei γ -Spektren nicht der Fall, da die Meßdaten $n(i)$ Poisson-verteilt sind. Erst die transformierte Variable

$$g(i) = \sqrt{n(i) + 3/8} \quad (3.19)$$

hat eine bis zu zweiter Ordnung konstante Varianz (Inoye 1971)

$$\sigma_g^2(i) \approx 0.25 + \frac{1}{16} \frac{1}{\langle n(i) \rangle^2} + \dots \quad (3.20)$$

$g(i)$ ist damit die Summe aus dem erwarteten Signal $\langle g(i) \rangle$ und dem stationären Rauschen $m(i)$:

$$g(i) = \langle g(i) \rangle + m(i) \quad (3.21)$$

mit

$$\langle m(i) \rangle = 0 \quad (3.22)$$

$$\sigma_m^2(i) = \sigma^2(i) \approx 0.25 \quad (3.23)$$

Die gesuchte Struktur ist eine Gaußfunktion auf linearem Untergrund

$$\langle n(i) \rangle = A + B(i - i_0) + k e^{-(i-i_0)^2/2\sigma^2} \quad (3.24a)$$

$$= \langle u(i) \rangle + \langle k \cdot p(i) \rangle \quad (3.24b)$$

und damit

$$\begin{aligned} \langle g(i) \rangle &\approx \sqrt{\langle n(i) \rangle} & (3.25) \\ &\approx \sqrt{\langle u(i) \rangle} + \frac{1}{2} \frac{\langle k \cdot p(i) \rangle}{\sqrt{\langle u(i) \rangle}} \end{aligned}$$

Die optimale Gestalt des Suchspektrums erhält man durch Maximierung des Signal- zu Rauschverhältnisses

$$\eta_H(i) = \frac{\langle C_H(i) \rangle^2}{\sigma_{C_H}^2(i)} \quad (3.26)$$

Dies liefert in der gegebenen Näherung für $g(j)$ aus Gl. (3.16)

$$f(j) = \langle p(j) \rangle - \frac{1}{2H+1} \sum_{l=i-H}^{i+H} \langle p(l) \rangle \quad (3.27)$$

Das Problem der minimal nachweisbaren "wahren" Peakfläche läßt sich folgendermaßen angeben: Es sei F definiert als die Wahrscheinlichkeit, einen Peak zu finden, wenn nur Rauschen existiert (Fehler 1. Art) und $1-D$ als die Wahrscheinlichkeit, keinen Peak zu finden, wenn einer existiert (Fehler 2. Art). Dann ist gewünscht, daß D - die Wahrscheinlichkeit, einen wahren Peak wirklich zu finden - maximal wird bei kleinem F . F ist aber gerade die Wahrscheinlichkeit, daß ein Wert größer C_{\min} gefunden wird, wenn $\langle C_H(i) \rangle = 0$ ist:

$$F = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}(t_{\min}/\sqrt{2})$$

mit

$$t_{\min} = C_{\min}/\sigma_{C_H(i)}$$

$$t = C_H(i)/\sigma_{C_H(i)}$$

D ist die Wahrscheinlichkeit, einen Wert größer C_{\min} zu finden, wenn bei $t = \sqrt{\eta_H}$ ein Peak existiert:

$$D = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{t_{\min} - \sqrt{\eta_H}}{\sqrt{2}} \right)$$

η_H beinhaltet Peakfläche F_p , Untergrundsfläche F_u und das Signal- zu Rausch-Verhältnis ρ für einen Peak der Amplitude eins:

$$\eta_H = \frac{F_p^2}{F_u} \rho.$$

Man gibt nun bestimmte Wahrscheinlichkeiten F und $1-D$ vor ($F = 10^{-3}$, $1-D = 3 \cdot 10^{-2}$) und kann aus dem daraus bestimmten $\eta_H (\sqrt{\eta_H} \approx 5)$ das Verhältnis F_p^2/F_u ermitteln und damit die Nachweisgrenze abschätzen. Sind Z_p bzw. Z_u die Zählraten im Peak bzw. Untergrund, dann ist die minimale Meßzeit zum Auffinden des Peaks mit den Wahrscheinlichkeiten F und D

$$t_{\min} = \frac{\eta_H}{\rho} \cdot \frac{Z_u}{Z_p^2}$$

Die Senkung der Untergrundszählrate durch ein Anticompton-Spektrometer geht demnach linear ein. Sie liefert in günstigen Fällen maximal einen Faktor 10. Die Steigerung der Ausbeute und damit die Peakzählrate beeinflusst t_{\min} zwar quadratisch, extrem große Ge(Li)-Detektoren sind aber nicht herstellbar, so daß die zu erwartende Verbesserung höchstens einen Faktor 4 ausmacht, wenn man von (Standard-)Detektoren mit 15% relativer Ausbeute zu (seltenen) Detektoren mit 30% relativer Ausbeute übergeht.

Peakfit

Die gefundenen Peaks werden durch Gaußfunktionen $G(i)$ mit exponentiellem Ausläufer zur niederenergetischen Seite $T(i)$ angepaßt:

$$G(i) = p e^{-\frac{(i-i_0)^2}{\delta^2}}$$

$$T(i) = p a e^{\frac{(i-i_0)}{b\delta}} \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{i-i_0}{\delta} + \frac{1}{2b} \right\}$$

Der Untergrund wird durch ein Polynom $P(i)$ angepaßt, das bei stark dominierenden Peaks um eine Sprungfunktion $H(i)$ erweitert wird:

$$P(i) = a_0 + a_1(i-i_0) + a_2(i-i_0)^2 + a_3(i-i_0)^3$$

$$H(i) = \frac{1}{2} p h \operatorname{erfc} \left\{ \frac{i-i_0}{c_1} - c_0 \right\}$$

Bis auf die Untergrundparameter und die gesuchte Höhe p der Gaußfunktion werden alle übrigen Parameter als Funktion der Energie an intensiven Linien bestimmt und beim Fit der schwachen Peaks vorgegeben. Das Fit-Verfahren ist ähnlich dem im nächsten Kapitel beschriebenen. Die gesuchte Fläche unter dem Peak ist

$$F_p = p\delta(\sqrt{\pi} + ab e^{-1/4b^2})$$

Die Analyse bei schwachen Peaks auf starkem Compton-Untergrund macht eine Modifikation der Fitprozedur erforderlich. Zwar läßt sich jeder Peak durch genügend lange Meßzeit im statistischen Sinne verbessern, praktische Einschränkungen lassen dies jedoch nicht immer zu. Beim least-squares fit wird deshalb das absolute Minimum der von den Fitparametern abhängigen Funktion

$$\chi^2 = \sum_i w_i (y_i - f_i)^2$$

gesucht. y_i sind die Datenpunkte, f_i die Werte der Fitfunktion im Punkt i . Summiert wird über alle Kanäle des Fit-Bereichs. w_i sind die Wichtungen, die als Reziprokwerte der Varianzen im Punkt i definiert sind:

$$w_i = 1/\sigma_i^2 = 1/\langle y_i \rangle \approx 1/y_i$$

$\langle y_i \rangle$ ist der (unbekannte) Mittelwert von y_i . Die stets gemachte Näherung $\langle y_i \rangle \approx y_i$ führt zu einer Über- bzw. Unterbewertung einzelner Punkte. Wählt man statt y_i die über mehrere Punkte gemittelte Größe

$$\bar{y}_i = \frac{1}{9}(y_{i-2} + 2y_{i-1} + 3y_i + 2y_{i+1} + y_{i+2})$$

dann wird eine dem Spektrum an dieser Stelle Rechnung tragende Interpolation verwendet, die innerhalb der vorgegebenen Fehler unabhängig von der Zählstatistik und reproduzierbar ist (Phillips 1978).

Die Beurteilung der Güte des Fits erfolgt durch drei Kriterien: die Größe des reduzierten χ^2 , des RMS-Wertes (Sakine 1976)

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{\chi^2 - n}{\sum_i f_i}}$$

n : Anzahl der Freiheitsgrade

und des FOM-Wertes (Balian 1977)

$$\text{FOM} = \frac{\sum^{\text{Peak}} |y_i - f_i|}{F_p} + \frac{\sum^{\text{Ugr}} |y_i - f_i|}{F_u}$$

F_p : Peakfläche

F_u : Untergrundfläche

Die RMS- und FOM-Kriterien sind heuristisch, legen aber teilweise bessere Mittel in die Hand als das χ_r^2 -Kriterium, in dem Sinne, daß schlechte χ_r^2 trotzdem akzeptable Fits widerspiegeln und umgekehrt. Während $\chi_r^2 \leq 3$ sein sollte, sollten RMS und FOM kleiner als 10% sein für einen akzeptablen Fit.

Das Programm AGAMEMNON

Das in diesem Abschnitt diskutierte - die Kalibrierung des Detektors, die Berücksichtigung von systematischen Fehlern durch Probenpositionierung, Selbstabsorption und Totzeit, die dem Problem des Aufsuchens schwacher Linien angepaßte Peaksuche und der Peakfit - ist in dem Programmpaket AGAMEMNON zusammengefaßt. Für jede gefundene Linie wird die Peakfläche mit Fehler zusammen mit den beschriebenen Kriterien für Fit und Aufsuchen berechnet. Unter Zuhilfenahme der Nuklid-Bibliothek GAMDAT 78 (Erdtmann 1979) werden die Nuklide identifiziert und ihre Aktivitäten unter Berücksichtigung der Meßgeometrie berechnet, ebenso der Fehler der Aktivitäten. Auf eine weitere Darlegung des Programms soll an dieser Stelle verzichtet werden. Eine ausführliche Darstellung wird bei (Amian 1981) gegeben.

3.3 Anticompton-Spektrometer

Beim Nachweis der Linien des $\text{Ag}^{110\text{m}}$ stellen sich zwei diametral entgegengesetzte Probleme: einmal die hohe Zählrate der Probe, spezielle des Partikels, zum anderen die extrem niedrige Zählrate der zu messenden Silber-Linien. Die Zählraten unterscheiden sich im allgemeinen um einen Faktor 10^5 bis 10^6 .

Dieses Problem kann nur gelöst werden durch Herabsetzen der Untergrundzählrate des Detektors, die bei hohen Aktivitäten ausschließlich auf den Compton-Untergrund höherenergetischer Linien zurückzuführen ist, bei niedrigen Aktivitäten von natürlicher Umweltstrahlung, Strahlung anderer Präparate aus der Umgebung und Höhenstrahlung herrührt. Wie im letzten Abschnitt dargelegt, führt dies zu einer linearen Verkürzung der Meßzeit. Ferner kann gezeigt werden (Lindblad 1978), daß die Zählstatistik mit der Wurzel des Unterdrückungsfaktors ansteigt.

Die Unterdrückung des Compton-Untergrundes geschieht durch Umgeben des $\text{Ge}(\text{Li})$ -Detektors mit einem Ringdetektor aus $\text{NaJ}(\text{Tl})$ und Antikoinzidenzschaltung der $\text{NaJ}(\text{Tl})$ -Signale zu den $\text{Ge}(\text{Li})$ -Signalen.

Anordnung und Größe von $\text{Ge}(\text{Li})$ -Detektor und $\text{NaJ}(\text{Tl})$ -Ringdetektor sind so gewählt, daß 99% aller Primär- γ -Quanten von 1 MeV nach Compton-Streuung im NaJ absorbiert werden. Dementsprechend sind $\text{Ge}(\text{Li})$ und $\text{NaJ}(\text{Tl})$ senkrecht zur Strahlrichtung asymmetrisch angeordnet.

Die Schaltlogik muß wegen der hohen Gesamtzählrate von über 20 000 Impulsen pro Sekunde mit zeitlich kurzen logischen Signalen im Nanosekundenbereich arbeiten. Verwendet wird konventionelle Elektronik. Die Zeitsignale zur Bestimmung des Zeitpunkts, zu dem ein Signal in den Detektoren ausgelöst wird, werden durch constant-fraction-timing erzeugt. Den Aufbau zeigt schematisch Abb. 3.8. Die Einstellung der Elektronik erfolgt durch Messen des Koinzidenzspektrums über den time-to-amplitude-converter. Die Antikoinzidenzzeit wird weit in die Schwänze des TAC-Spektrums ausgedehnt, da Verluste von Zeitsignalen sich deutlich im Unterdrückungsfaktor auswirken.

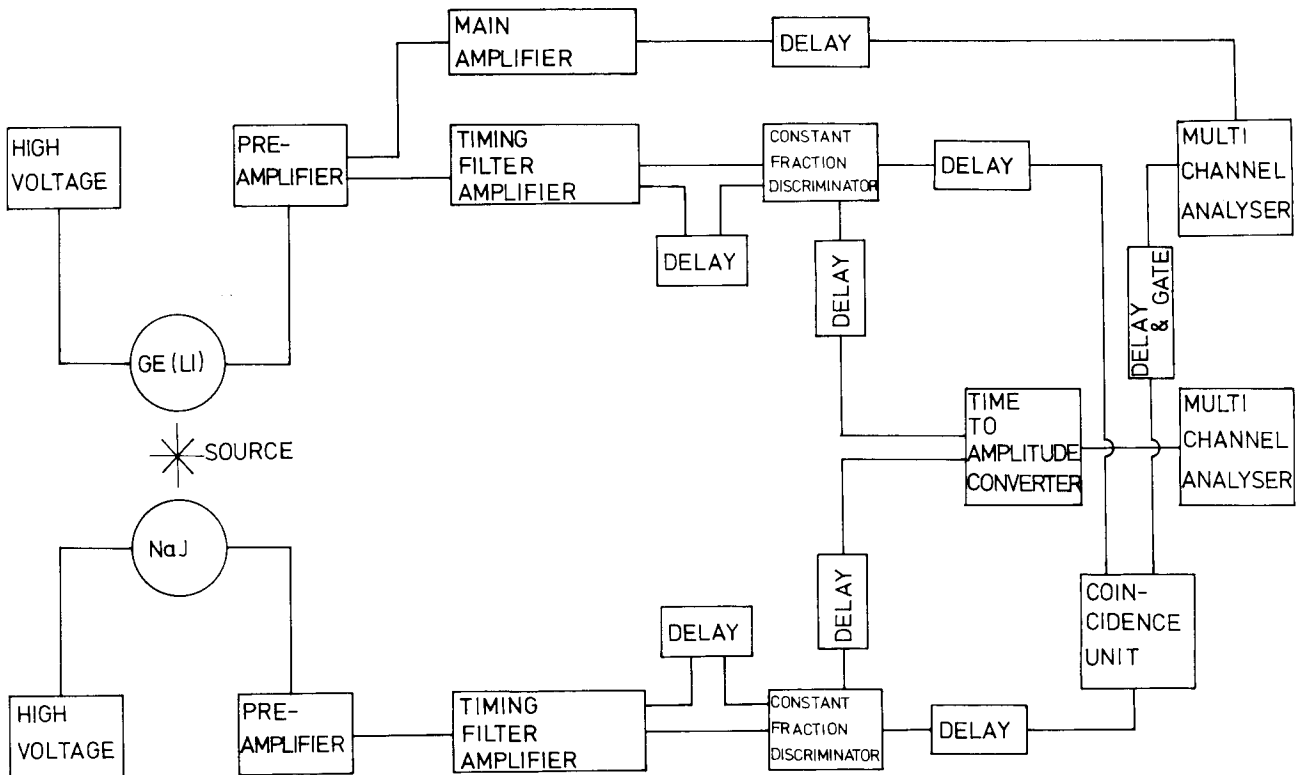


Abb. 3.8: Schematischer Aufbau des Anticompton-Spektrometers

Auch mit einem solchen System wird die 658-keV-Linie des $\text{Ag}^{110\text{m}}$ mit 94,2% Häufigkeit in keinem Falle neben Cs^{137} im normalen Spaltproduktgemisch nachgewiesen werden können, da sie um mindestens drei Zehnerpotenzen schwächer ist als die Cs^{137} -Linie und zudem in einem enorm hohen Compton-Untergrund von $\text{Zr}^{95}/\text{Nb}^{95}$ verschwindet. Auch bei längerer Meßzeit wird dies nicht möglich sein, weil in jedem Falle die Kapazität des Analysators überschritten werden wird. Die 884-keV-Linie ist dagegen nachweisbar, weil sie auf einem relativ schwachen Compton-Untergrund der hochenergetischen Linien von $\text{Ce}^{144}/\text{Pr}^{144}$ liegt. Abb. 3.9 zeigt ein typisches γ -Spektrum eines Brennstoffpartikels. In dieser Arbeitsweise liefert die Verarbeitung des niederenergetischen Bereichs bis zur Nb^{95} -Linie eine unnötig hohe System-

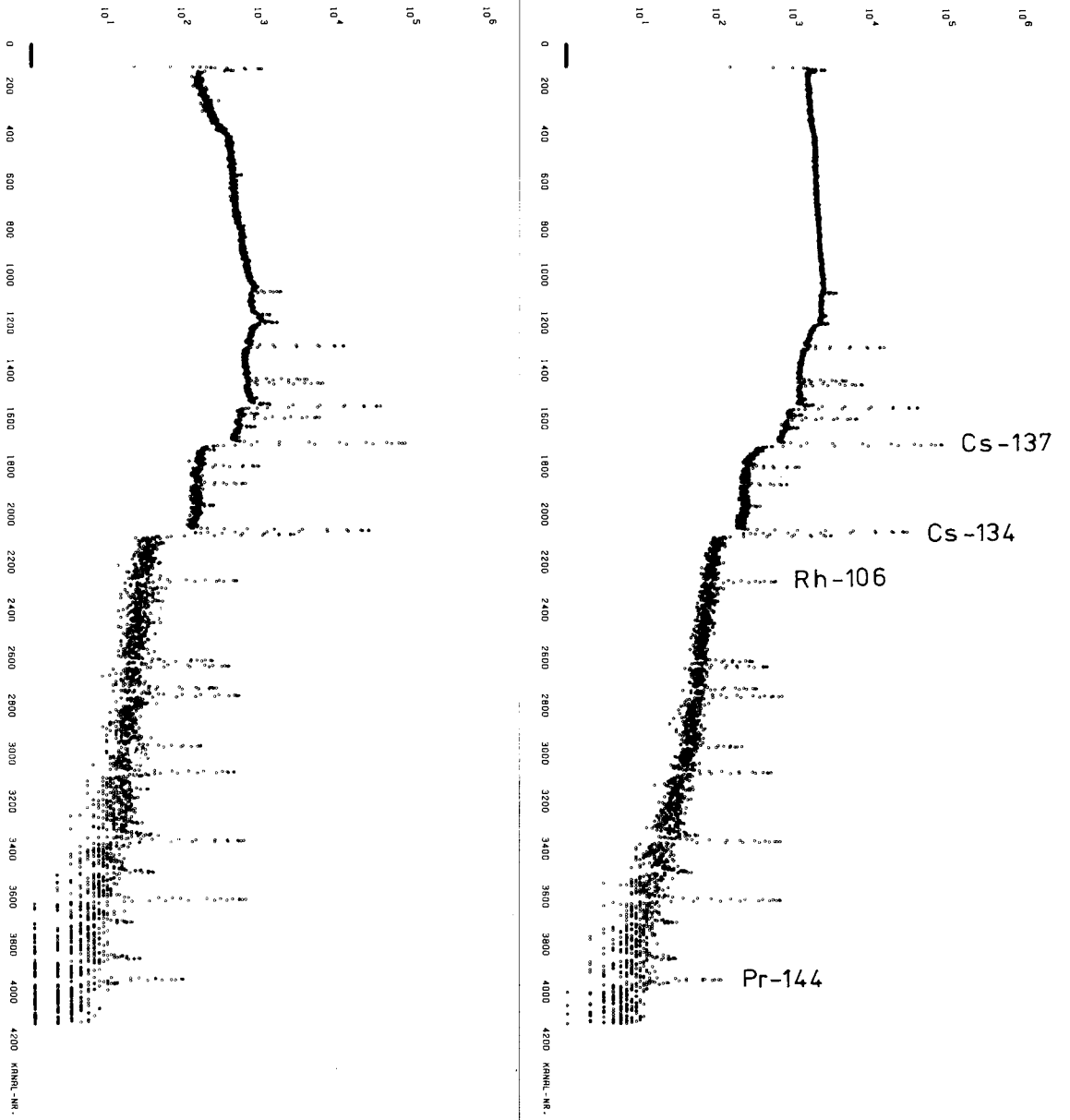


Abb. 3.9: γ -Spektrum eines Brennstoffpartikels. Oberer Teil der Abbildung ohne Ringkristall, unterer Teil mit zugeschaltetem Ringkristall in Antikoinzidenz

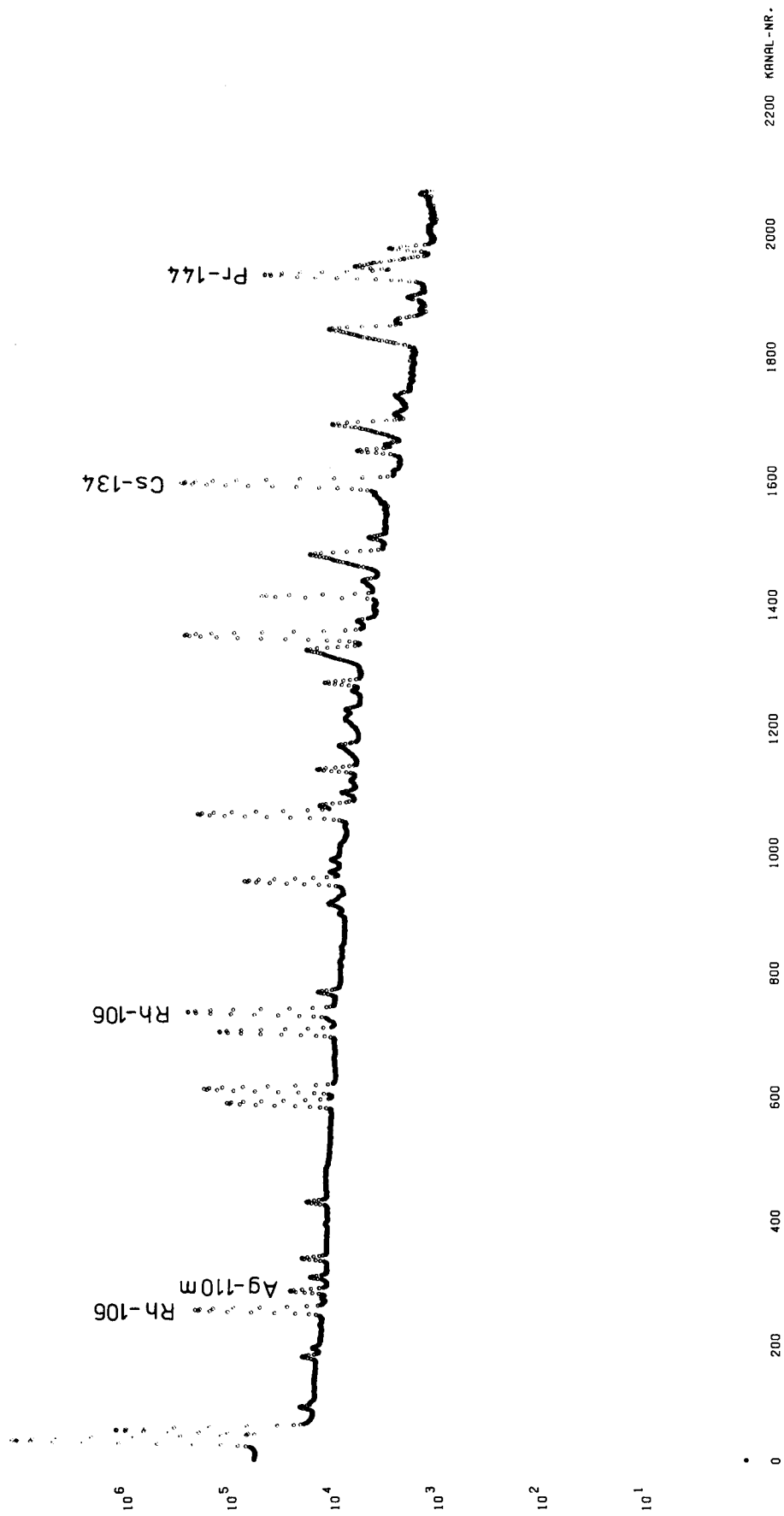


Abb. 3.10: Comptonunterdrücktes γ -Spektrum oberhalb von 800 keV γ -Energie.
 $\text{Ag}^{110\text{m}}$ ist deutlich zu erkennen.

auflösungszeit der Nuklearelektronik. Bei Diskriminierung dieses Teils kann die Diode mit höheren Zählraten belastet werden, und die Messung der 884-keV-Linie des $\text{Ag}^{110\text{m}}$ gelingt in der für diese Problematik relativ kurzen Meßzeit von etwa einem Tag. Abb. 3.10 zeigt das in dieser Weise aufgenommene γ -Spektrum eines Coated Particles, dessen Bestrahlungsdaten so gewählt wurden, daß die kurzlebigen Isotope, speziell Nb^{95} und Zr^{95} , ihre Sättigungsaktivität zumindest nahezu erreicht haben, der Untergrund der restlichen Spaltprodukte also möglichst groß ist im Vergleich zur Aktivität des $\text{Ag}^{110\text{m}}$ und damit die Ausgangsbasis zur Bestimmung des Silber-Inventars extrem schlecht ist. Mit diesem Spektrometer werden die Inventarmessungen des Silbers in Brennstoffpartikeln durchgeführt.

Das eigentliche und bisher ausschließliche Anwendungsgebiet des Anticompton-Spektrometers ist seit den Arbeiten von Cooper (Cooper 1968) der Low Level Bereich. Bei der Messung niedrigster Aktivitäten mit dem oben beschriebenen System liegt die Nachweisgrenze bei etwa 0,1 pCi im Bereich von 800 keV bis 1000 keV. Die dazu erforderliche Meßzeit beträgt ca. eine Woche. Diese Grenze ist als absolut anzusehen. Eine weitere Reduktion um eine Zehnerpotenz würde Meßzeiten von mindestens zwei Jahren erforderlich machen.

4. MATHEMATISCHES MODELL DES SPALTPRODUKTTRANSPORTES UND STATISTISCHES VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN

4.1 Vorstellungen zum Verständnis des Transportvorganges

Für ein Verständnis des Transportvorganges der Spaltprodukte in beschichteten Brennstoffpartikeln ist der Prozeß der Kernspaltung ebenso entscheidend wie die Struktur des Mediums. Die Spaltprodukte werden durch Recoil in die Festkörper-Matrix hineingebracht. Sie starten als freie Atome und reagieren während oder nach dem Abbremsvorgang physikalisch/chemisch mit ihrer Umgebung (Harbottle 1958 und 1959). Dabei können sie entweder ein Atom in einem Molekül- bzw. Gitterverband vollständig ersetzen oder eine chemische Reaktion einleiten, die wegen der hohen lokalen Temperaturen zumeist drastisch abläuft.

Den Prozeß kann man in groben Zügen folgendermaßen verfolgen: Die Rückstoßenergie beider Spaltprodukte beträgt im Mittel 162 MeV. Diese wird an die Umgebung durch Ionisation oder Anregung abgegeben. Die kinematisch relevante Größe ist

$$\epsilon = \frac{m_e}{M} E \quad (4.1)$$

m_e ist die Masse des Elektrons, M die Masse des Spaltprodukts und E dessen kinetische Energie. ϵ kann man verstehen als Energie eines Elektrons gleicher Geschwindigkeit wie das Spaltprodukt. Ist ϵ größer als die Bindungsenergie eines Elektrons, dann wird das Spaltprodukt selbst oder ein Atom der Umgebung ionisiert. Für ϵ gleich der Bindungsenergie eines Elektrons durchläuft der Energieverlust durch Ionisation ein Maximum. Bei niedrigerem ϵ überwiegen Energieverluste durch Anregungen. Bei der Spaltung findet in jedem Falle Ionisation statt. Hier ist

$$\epsilon = \frac{43,5 \text{ keV}}{\text{Massenzahl}} = \begin{cases} 317 \text{ eV für Cs}^{137} \\ 395 \text{ eV für Ag}^{110m} \end{cases} \quad (4.2)$$

Typische Ionisationspotentiale liegen unter 10 eV (Cs: 4 eV; Ag: 7.5 eV). Haben die Spaltprodukte genügend niedrige Energie (einige hundert eV) erreicht, dann erfolgt der weitere Abbrems-

vorgang durch elastische Stöße im Festkörper.
Der maximale Energieübertrag ist

$$\epsilon = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} E_1 \quad (4.3)$$

E_1 ist die Energie des stoßenden Atoms, M_1 und M_2 sind die Massen der beteiligten Atome. Spaltprodukte in Kohlenstoff (Pyrokohlenstoff) machen also eine Vielzahl von Stößen, bevor sie thermalisiert sind (E/E_1 ist hier etwa 30 bis 35%), weit- aus mehr in Uranoxid. Bei diesen Stößen können Atome der Umge- bung auf Zwischengitterplätze verschoben werden (die hierzu nötige Energie beträgt etwa 25 eV) und der freie Platz von dem Spaltprodukt eingenommen werden ("Austausch-Reaktion"). Die mittlere freie Weglänge für die elastischen Stöße von einigen hundert eV bis zur Thermalisierung beträgt etwa drei bis sechs Atomradien (r_a) bei 300 eV

$$L \cong 3 r_a \text{ bis } 6 r_a.$$

Die Zeit, innerhalb der dieser Bremsvorgang geschieht, beträgt etwa 10^{-13} sec. Innerhalb von 10^{-12} sec überlagern sich die Effekte der in der Kugel vom Radius L gestoßenen Atome. Dieser schnelle Energieverlust in einem sehr kleinen Volumen bewirkt eine enorm hohe lokale "Temperatur", d.h. die Atome werden in Schwingungszustände versetzt, deren Energie als $3kT$ interpretiert wird. In dieser Zone können chemische Reaktionen stattfinden, und es werden eine Reihe von Schäden im Kristall produziert, an denen die Recoil-Atome schließlich eingefangen werden.

Der weitere Transport des Spaltprodukts erfolgt durch Diffusion. Zunächst aus dem Kern heraus durch "Volumendiffusion", dann entweder entlang von Grenzflächen (Korngrenzen) oder wiederum durch Körner.

Volumendiffusion

Im Kristallgitter sind zur Aufrechterhaltung des Fremdatom-Transports Leerstellen erforderlich. In diesem Falle sind der Diffusionskoeffizient des Fremdatoms und der Selbstdiffusionskoeffizient der Wirtssubstanz (am Schmelzpunkt) innerhalb einer Größenordnung nahezu gleich, und man spricht von "normaler Fremdatom-Diffusion". Die random-walk-Beschreibung der Diffusion führt den Diffusionskoeffizienten auf die elementare Sprunglänge a (die Gitterkonstante z.B.) und die Anzahl der Sprünge pro Zeiteinheit (Γ) zurück (Shewmon 1963, Peterson 1978)

$$D = \frac{1}{6} a^2 f \Gamma . \quad (4.4)$$

f ist der Korrelationsfaktor, durch den berücksichtigt wird, daß die Richtung eines Sprungs von den Richtungen vorangehender Sprünge abhängig sein kann. Die theoretische Beschreibung der normalen Diffusion läßt sich dann auf die Konzentration und die Sprungfrequenzen der Leerstellen, die Wechselwirkungsenergie des Fremdatoms mit der nächstgelegenen Leerstelle und die Frequenz des Fremdatom-Leerstellen-Austauschs zurückführen. Durch Berechnung der Wechselwirkungsenergie aus einfachen Potentialansätzen (Thomas-Fermi-Potential, Born-Mayer-Potential, Morse-Potential), können Beziehungen zwischen atomaren Eigenschaften der Fremdatome und dem Diffusionskoeffizienten oder der Aktivierungsenergie hergeleitet werden (Le Claire 1978). Hierzu gehören die Korrelation zwischen der Aktivierungsenergie und der Differenz der Valenzen von Fremdatom und Wirtssubstanz und die Korrelation des Diffusionskoeffizienten mit dem Atom- oder Ionenradius r in der Form

$$\ln D \sim \frac{1}{r} , \quad (4.5)$$

was mit einer angenommenen Arrhenius-Beziehung

$$Q \sim \frac{1}{r} \quad (4.6)$$

impliziert.

Ein Großteil der bekannten Systeme zeigt anormal große Diffusionskoeffizienten, die deutlich um mehrere Größenordnungen über den Selbstdiffusionskoeffizienten liegen und deren Aktivierungsenergien vergleichsweise klein sind. Silber in Blei oder Silber in Uran sind z.B. solche Systeme (vgl. (Le Claire 1978) und die dort angegebenen Referenzen).

Für dieses Phänomen ist die Diffusion über Zwischengitterplätze verantwortlich, die möglich ist, wenn das Fremdatom genügend klein ist und seine Valenz klein ist gegenüber der Valenz der Wirtssubstanz. In solchen Systemen ist in erster Näherung

$$D_{\text{eff}} = \frac{C_Z}{C_Z + C_L} D_Z + \frac{C_L}{C_Z + C_L} D_L \quad (4.7)$$

wobei C_Z und C_L die Konzentration des Fremdatoms auf Zwischengitterplätzen bzw. Leerstellen beschreiben und D_Z bzw. D_L die entsprechenden Diffusionskoeffizienten. Da D_Z sehr viel größer als D_L ist, überwiegt dieser Mechanismus auch dann, wenn die Konzentration auf Zwischengitterplätzen klein ist. Es können auch höhere Mechanismen zum Transport beitragen, bei denen etwa Leerstellen-Zwischengitter-Paare oder Zwischengitter-Doublets wandern.

Grenzflächendiffusion

Grenzflächendiffusion kann in den meisten polykristallinen Substanzen der transportbestimmende Prozeß sein. Die existierenden Modelle gehen von Fischers Modell aus (Fischer 1951). Die Vorstellung ist die, daß sich zwischen zwei halbusendlich ausgedehnten Körpern (den Körnern) eine Platte (die Korngrenze) befindet, in der eine Substanz hohes Diffusionsvermögen besitzt, während überall sonst das Diffusionsvermögen gering ist.

Eine auf die freie Oberfläche aufgebrachte Substanz diffundiert rasch in die Platte hinein und weniger schnell in die Körner. Neben der relativen Größe der Diffusionskoeffizienten ist auch die Dicke der Korngrenze maßgebend für den Nettotransport in beiden Medien. Je dünner die Platte ist, desto geringer ist der Anteil, der in sie hineingeht.

Der Vergleich von Korngrenzendiffusion und Volumendiffusion bei

Metallen zeigt, daß der Korngrenzendiffusionskoeffizient um mehrere Größenordnungen größer ist als der Volumendiffusionskoeffizient, und daß der Wert der Aktivierungsenergie nahezu die Hälfte beträgt.

Für das einfache Modell der Abbildung 4.1 werden Lösungen in der Literatur angegeben (Fischer 1951, Whipple 1954, Suzuoka 1964). An ihnen werden einige grundsätzliche Eigenschaften der Grenzflächendiffusion deutlich.

Mit der Randbedingung konstanter Quelle C_0 an der Oberfläche ist Fischers Näherungslösung in großer Tiefe (so daß kein Beitrag der reinen Volumendiffusion vorhanden ist):

$$\frac{C}{C_0} = e^{-(\pi^{1/4} \eta \beta^{-1/2})} \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2} \xi\right) \quad \text{für } \eta \gg 1 \quad (4.8)$$

und $x \geq 0$

mit

$$\eta = \frac{y}{\sqrt{DT}},$$

$$\xi = \frac{x - \frac{1}{2} \delta}{\sqrt{Dt}},$$

$$\beta = \frac{D'}{D} \frac{\frac{1}{2} \delta}{\sqrt{Dt}}.$$

Für den Halbraum $x \leq 0$ gilt die gleiche Lösung mit $\xi \rightarrow |\xi|$. Die Bedeutung der Parameter δ , D und D' ist aus Abbildung 4.1 ersichtlich.

Whipples (Whipple 1954) exakte Lösung

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2}\eta\right) + \frac{\eta}{2\sqrt{\pi}} \int_1^{\infty} \frac{d\sigma}{\sigma^{3/2}} e^{-\eta^2/4\sigma} \operatorname{erfc} \frac{1}{2}\left(\frac{\sigma-1}{\beta} + \xi\right) \quad (4.9)$$

enthält als ersten Term den Beitrag der "normalen" Volumendiffusion (für konstante Quelle), als zweiten Term den Anteil der Grenzflächendiffusion. Für das Integral gibt Whipple Näherungslösungen an.

Durch Integration über x und y erhält man die für das Experiment interessante Aussage über die in einer Anzahl dünner Scheiben parallel zur Oberfläche befindliche Substanzmenge.

$$Q_i = \int_{V_i} C \, dv$$

$$= \int_{y_i}^{y_i+dy} dy \int_{-\infty}^{\infty} dx C(x,y) + \theta(\delta)$$

Der relativ kleine Anteil in der Korngrenze selbst (C') wird vernachlässigt.

Für die einfache Näherungslösung (4.8) erhält man

$$Q_i^G = C_0 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt} e^{-\pi^{1/4} \eta_i \beta^{-1/2}} d y_i \quad (4.10)$$

Vergleicht man dies mit dem Anteil der Volumendiffusion

$$Q_i^V = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2} \eta_i\right) d y_i \quad (4.11)$$

dann wird deutlich, daß der Beitrag der Korngrenzendiffusion um den Faktor \sqrt{Dt} unterdrückt ist, also nur in bestimmten Fällen den Volumenanteil überwiegt. Für realistische Größen

$$\begin{aligned} \delta &= 10^{-8} \text{ cm} \\ D'/D &= 10^6 \\ D &= 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \\ t &= 86\,400 \text{ sec} \end{aligned}$$

ist

$$\begin{aligned} \sqrt{Dt} &= 2.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \\ \beta &= 17.2 \end{aligned}$$

Dann überwiegt für $\eta = 4$ ($y = 1.2 \cdot 10^{-3}$ cm) noch der Volumenanteil ($Q^V(\eta = 4) = 4.7 \cdot 10^{-3}$, $Q^G(\eta = 4) = 1.8 \cdot 10^{-4}$), während für $\eta = 6$ ($y = 1.7 \cdot 10^{-3}$ cm) der Korngrenzanteil überwiegt ($2.2 \cdot 10^{-5} / 9.6 \cdot 10^{-5}$). Bei größeren Werten von δ und D'/D steigt

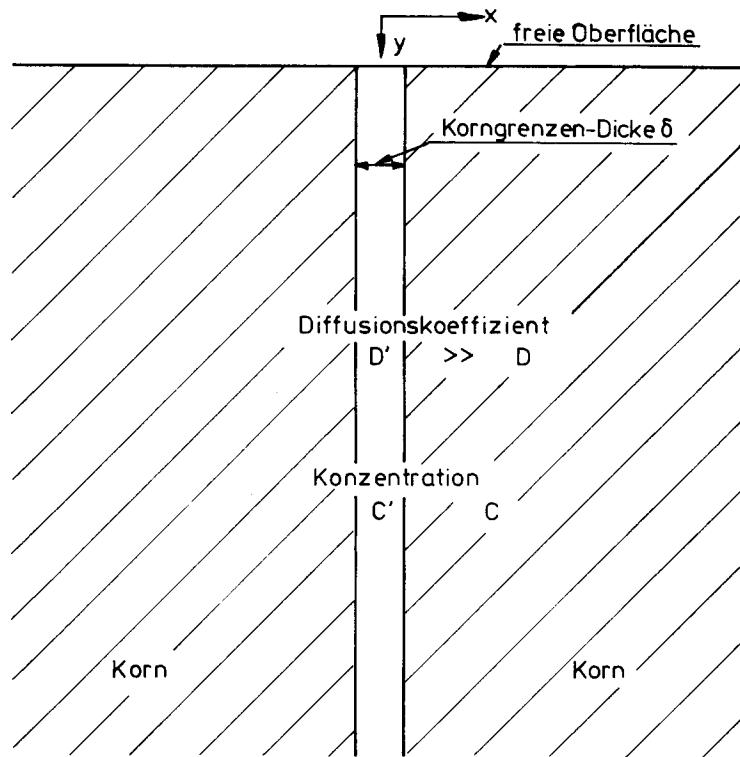


Abb. 4.1: Modell zur Korngrenzendiffusion
(nach (Fischer 1951))

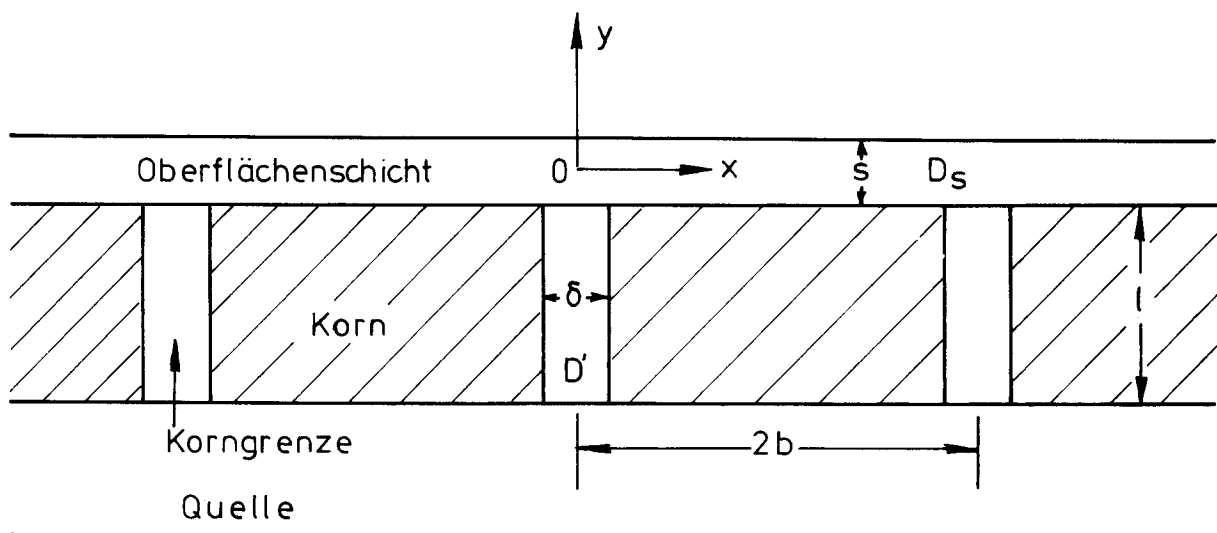


Abb. 4.2: Modell zur Korngrenzendiffusion durch eine dünne Schicht. Die Schicht ist periodisch in $2b$
(nach Hwang 1979))

der Anteil der Korngrenze. Es ist dabei stets vorausgesetzt, daß die Dicke der Korngrenze so klein bleibt, daß die in ihr befindliche Substanzmenge vernachlässigt werden kann.

Diese pauschalen Überlegungen zeigen, daß der Anteil aus der Grenzflächendiffusion, der zur Gesamtmenge in einer bestimmten Tiefe beiträgt, relativ klein ist und nur in bestimmten Bereichen von \sqrt{Dt} und D'/D meßbar ist. Experimentell würde man in großen Tiefen beim Auftragen von $\ln Q_i$ über y gemäß Gleichung (4.10) eine Gerade erwarten, aus deren Steigung β berechnet werden kann. Dies gilt jedoch nicht für die exakte Lösung. Wie Le Claire (Le Claire 1963) zeigt, ist das nach diesem Verfahren berechnete $D'\delta$ stets kleiner als der wahre Wert, wobei der Fehler mit wachsendem $\eta\beta^{-1/2}$ steigt. (Einem Vorschlag von Levine (Levine 1960) zufolge liefert $\ln Q_i$ als Funktion von $y^{6/5}$ eine bessere Linearität.)

Diese Methoden zur Auswertung des Experimentes sind jedoch auf Partikel-Hüllschichten nicht anwendbar, da die verfügbaren Tiefen relativ zur Auflösung der Messung zu klein sind. Leider liefert aber auch die Messung der Freisetzung keinen Anhaltspunkt über den Diffusionsmechanismus - wie im folgenden gezeigt wird -, so daß die Frage hiernach aufgrund der experimentellen Ergebnisse - zunächst - nicht geklärt werden kann. Beim Vergleich mit Literaturdaten werden sich in Kapitel 6 jedoch Anhaltspunkte ergeben. Da zur Untersuchung der Grenzflächendiffusion neben der Profilmessung eine Methode verwendet wird, bei der die an der Oberfläche einer dünnen Schicht nach der Diffusion angesammelte Substanzmenge bestimmt wird, und analytische Lösungen hierzu in der Literatur (Hwang 1979) vorhanden sind, wird die Argumentation an diesem Beispiel geführt. Es wird dabei angenommen, daß für nicht allzu große Zeiten die in die Oberflächenschicht diffundierende Substanz als "freigesetzt" betrachtet werden kann. Abbildung 4.2 zeigt schematisch den Aufbau einer idealisierten Schicht. Der Diffusionskoeffizient der Körner ist zu null gesetzt. Für den Fall schneller Diffusion in der Oberflächenschicht und bei quasi-stationärer Diffusion in der Grenzschicht ist die mittlere Konzentration in der Oberflächenschicht gegeben durch (für konstante Quelle C_0)

$$\frac{c}{c_0} = 1 - e^{-\alpha t} \quad (4.12)$$

mit

$$\alpha = \frac{D' \delta}{2b \tau_s}$$

Die Bedeutung der Parameter ist aus Abbildung 4.2 ersichtlich. Für einen polykristallinen Film mit Körnern vom mittleren Durchmesser d ist

$$\frac{1}{2b} = \frac{2}{d}$$

$$\alpha = \frac{2D' \delta}{d \tau_s} \quad (4.13)$$

Die für die Diffusion charakteristische Größe ist also $2D'\delta/d$ im Falle der Grenzflächendiffusion und D im Falle der reinen Volumendiffusion (bis auf einen Faktor der Größe 1, wie man beim Vertauschen der Rollen von Kern und Korngrenze unmittelbar einsieht.) Für die Zahlenwerte

$$\begin{aligned} D'/D &= 10^6 \\ \delta &= 10^{-8} \text{ cm} \end{aligned}$$

überwiegt also die Korngrenzendiffusion deutlich bis hinauf zu Korndicken von etwa 100 μm . Die Freisetzungskarakteristik ist aber die gleiche.

Korngrenzendiffusion erfolgt durch verschiedenartige Elementarprozesse, die unterschiedliche Aktivierungsenergien zeigen. Die genaue Struktur der Korngrenze spielt dabei die entscheidende Rolle bei der Auswahl des dominierenden Mechanismus. Die Struktur kann aber innerhalb eines Körpers von Korngrenze zu Korngrenze stark schwanken. Gemessene Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien stellen deshalb eine temperaturabhängige Wichtung der verschiedenen Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien dar. Deshalb ist a priori keine lineare Beziehung in der Arrhenius-Darstellung zu erwarten, und ebenso ist eine breite Streuung der Diffusionskoeffizienten verständlich. Die einfachen makroskopischen Modelle verdeutlichen dies.

Neben den Korngrenzendiffusionskoeffizienten sind die Dicke von Korngrenze und Korn (und damit die Anzahl) wesentlich für den effektiven Transport. Anzahl, Dicke und Struktur der Korngrenzen können aber von Probe zu Probe verschieden sein und zu unterschiedlichen effektiven Diffusionskoeffizienten führen. Die breite Streuung der Diffusionskoeffizienten, wie sie aus der Literatur bekannt ist, und die auch nach der individuellen Wichtung aller Meßpunkte und bei Berücksichtigung der experimentellen Fehler verbleibt, ist deshalb verständlich, wenn der transportbestimmende Prozeß tatsächlich Korngrenz-Diffusion ist.

4.2 Fick'sche Diffusion als mathematisches Modell zur Beschreibung des Transportvorganges

Die im vorigen Abschnitt dargestellten Überlegungen zeigen, daß unabhängig vom Zusammenwirken der verschiedenen Mechanismen stets ein effektiver Diffusionskoeffizient zur Beschreibung des Transportvorganges in beschichteten Brennstoffteilchen herangezogen werden darf, sofern der Konzentrationsgradient die treibende Kraft ist. Diese Beschreibung hat sich bisher bei den Diffusionsmessungen von Brennstoffteilchen bewährt. Ausgangspunkt der Beschreibung ist die Diffusionsgleichung

$$\partial_t C(\underline{x}, t) = D_{\text{eff}} \partial_{\underline{x}}^2 C(\underline{x}, t) - \lambda C(\underline{x}, t) + Q(\underline{x}, t) \quad (4.14)$$

mit

$$\begin{aligned} C(\underline{x}, t) &: \text{Konzentration} && | \text{cm}^{-3} | \\ D_{\text{eff}} &: \text{effektiver Diffusionskoeffizient} && | \text{cm}^2 \text{sec}^{-1} | \\ \lambda &: \text{Zerfallswahrscheinlichkeit} && | \text{sec}^{-1} | \\ Q(\underline{x}, t) &: \text{Quellrate} && | \text{cm}^{-3} \text{sec}^{-1} | \end{aligned}$$

Sie wird für ein kugelsymmetrisches System, das aus konzentrischen Kugelschalen verschiedener effektiver Diffusionskoeffizienten aufgebaut ist, numerisch nach der Methode der endlichen Differenzen (Uhlenbusch 1976) gelöst. Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist eine beliebige Konzentrationsverteilung vorgegeben. Es wird angenommen, daß in der einzelnen Kugelschale der effektive Diffusionskoeffizient unabhängig von Ort und Zeit ist,

also die mikroskopisch inhomogene Struktur als makroskopisch homogen angesehen. Im folgenden wird deshalb zur Vereinfachung statt D_{eff} stets nur D geschrieben, ohne jedoch den Charakter des Effektiven zu vergessen.

Als Randbedingungen zwischen den einzelnen Kugelschalen werden gleiche Konzentration und gleiche Stromdichte an der Grenze angenommen. An der Oberfläche des Systems soll die Konzentration null sein. Da die Freisetzung ins Vakuum erfolgt, ist diese Oberflächenrandbedingung sinnvoll. Sie entspricht physikalisch einer genügend großen Verdampfung von der Oberfläche in dem Sinne, daß die resultierende Abdampftrate pro Flächeneinheit größer als der Diffusionsstrom an dieser Stelle ist. Daß die gewählte Vereinfachung tatsächlich erlaubt ist, soll im folgenden anhand eines experimentellen Beispiels gezeigt werden.

Randbedingung an der Oberfläche

Die Abbildung 4.3a zeigt die Konzentrationsverteilung von Silber in einem Brennstoffteilchen nach 200 Stunden Glühzeit bei 1100°C .

Durch strich-punktierte Linien sind die Grenzen zwischen den Schichten angedeutet (Kern, Puffer, Pyrokohlenstoff).

Die eingezeichneten Punkte stellen die Meßwerte mit Fehlerbalken dar. Die durchgezogene Linie ist die berechnete.

Die in die Rechnung eingegangenen Werte der Diffusionskoeffizienten sind

$$\begin{aligned} D_{\text{Kern}} &= 9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \\ D_{\text{Puffer}} &= 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \\ D_{\text{PyC}} &= 8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \end{aligned}$$

Als Randbedingung wurde verschwindende Konzentration an der Oberfläche angenommen. Das gleiche Resultat erhält man, wenn man statt dessen die Verdampfungsbedingung

$$-D \left. \frac{\partial C(\underline{x}, t)}{\partial \underline{x}} \right|_{\text{Oberfläche}} = V C(\underline{x}, t) \Big|_{\text{Oberfläche}} \quad (4.15)$$

wählt und der Verdampfungskoeffizient V größer als $\sim 10^{-5} \text{ cm sec}^{-1}$ ist. Für die Freisetzung aus einer homogen beladenen Kugel vom Radius r schätzt man leicht ab (Crank 1975), daß für

$$\frac{rV}{D} \gtrsim 20 \quad (4.16)$$

der Einfluß maximal etwa 20% beträgt. Im gewählten Beispiel sollte $V \gtrsim 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm sec}^{-1}$ sein. Diesen Fall zeigt Abb. 4.3b. Die Nachrechnung liefert den erwarteten flacheren Verlauf in der Außenschicht. Die Werte der Diffusionskoeffizienten bleiben nahezu unverändert mit gleich guten χ_r^2 -Werten wie für Abb. 4.3a. Bei noch kleineren Verdampfungskoeffizienten behindert die Oberflächenabdampfung deutlich die Freisetzung, und eine gleichzeitige gute Berechnung des Konzentrationsprofils im Kern und im Pyrokohlenstoff ist nicht mehr möglich (Abb. 4.3c). Solche Konzentrationsverteilungen wurden in keinem der in Abschnitt 5 dargestellten Experimente gefunden. Andererseits ist die Ortsauflösung der Messungen in den oberflächennahen Schichten nicht genügend hoch, um den genauen Verlauf der Konzentration studieren zu können, so daß in dem relativ kleinen intermediären Einflußbereich von V zwischen etwa $20 D/r$ und etwa $0.5 D/r$ ein signifikanter Unterschied zu idealer Abdampfung nicht bestimmt werden kann. Es kann deshalb bei der Anpassung der Meßdaten von der Randbedingung verschwindender Konzentration ausgegangen werden, sofern kein Widerspruch zu dieser Hypothese auftritt. Dies ist, wie aus den Ausführungen des Abschnitts 5 ersichtlich, nicht der Fall. Es bedeutet jedoch nicht, daß eine Verdampfungsbedingung der Form (4.15) als Randbedingung nicht in Frage kommt.

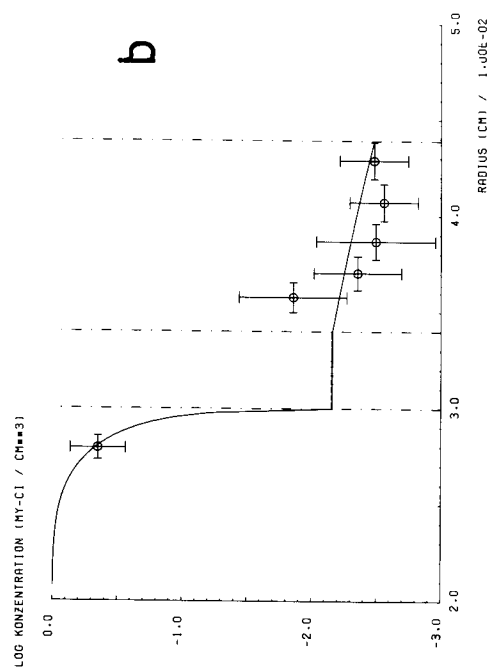
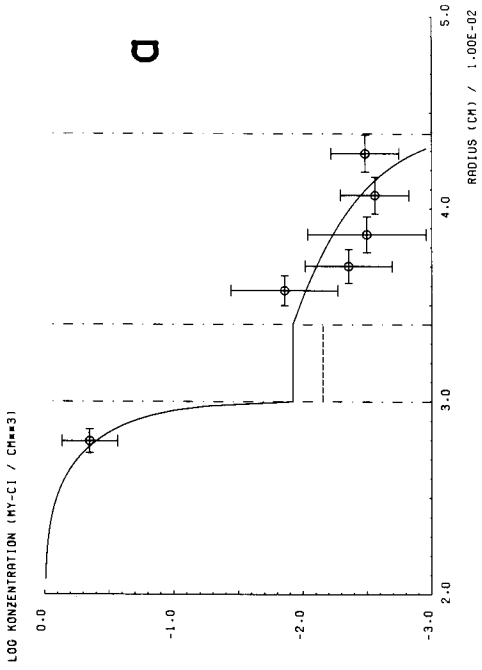
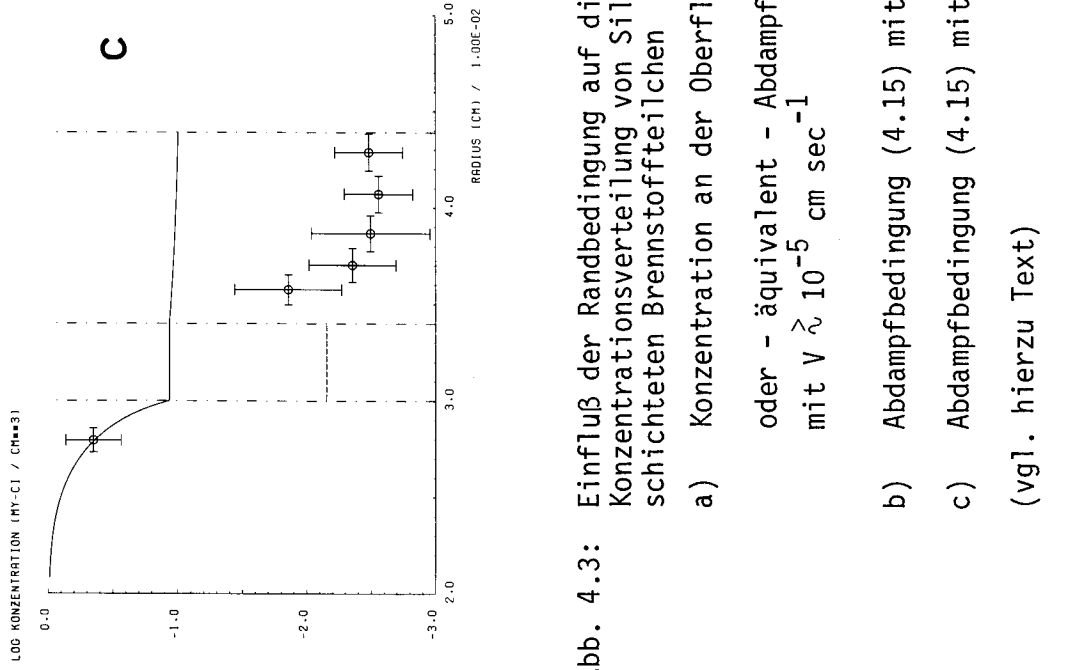


Abb. 4.3: Einfluß der Randbedingung auf die Berechnung der Konzentrationsverteilung von Silber in einem beschichteten Brennstoffteilchen

a) Konzentration an der Oberfläche $C(x,t)|_{\theta} = 0$

oder - äquivalent - Abdampfbedingung (4.15) mit $V \hat{=} 10^{-5} \text{ cm sec}^{-1}$

b) Abdampfbedingung (4.15) mit $V = 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm sec}^{-1}$

c) Abdampfbedingung (4.15) mit $V = 10^{-8} \text{ cm sec}^{-1}$

(vgl. hierzu Text)

4.3 Statistisches Verfahren zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten

Das Probabilistische Modell

Die Lösungen der Diffusionsgleichung (4.14) zusammen mit den gegebenen Anfangs- und Randwerten stellen eine idealisierte deterministische Beschreibung des Experimentes dar. Zum einen ist nicht sicher, ob die mathematische Beschreibung richtig ist, zum anderen ist jedes Experiment nichtdeterministisch, da bei Vorgabe exakt der gleichen Einflußgrößen die gemessenen Werte innerhalb bestimmter "Fehlergrenzen" schwanken. Diese Zufallsphänomene gilt es bei der Modellbeschreibung mit zu berücksichtigen. Für die Unbestimmtheit des Modells läßt sich a priori kein Kriterium angeben, es sei denn, daß alternative Modelle verglichen werden sollen. Die Berücksichtigung des statistischen Charakters der Messung führt dazu, Aussagen nicht mehr über den einzelnen Meßwert zu machen, sondern über den zu erwartenden Mittelwert und erst mittels einer Verteilungsfunktion der experimentellen Fehler das Ergebnis einer Reihe identischer Messungen mit bestimmter Irrtumswahrscheinlichkeit voraussagen zu können. Der experimentelle Fehler ist in diesem Falle die Abweichung des individuellen Meßwertes vom Mittelwert (dem im allgemeinen unbekanntem "wahren" Wert). Die Verteilungsfunktion ist demnach von der Differenz aus Meßwert und Mittelwert und anderen Parametern (im Falle der Normalverteilung der Varianz) abhängig.

Diese Darstellung in Form des probabilistischen Modells hilft beim Verständnis der Analyse experimenteller Daten. Das Modell liefert den Zusammenhang zwischen den eingestellten unabhängigen Variablen (z.B. der Zeit) und den gemessenen abhängigen Variablen (z.B. der Freisetzung) bei vorgegebenen Parametern (z.B. den Diffusionskoeffizienten). Bei vorgegebenem Satz experimenteller Werte stellen diejenigen Parameterwerte die "optimalen" Schätzwerte für die "wahren" Werte dar, für die die "geschätzte" Verteilungsfunktion der Fehler als Funktion der Differenz aus Meßwert und Modellwert und damit als Funktion der Parameter ihr Maximum besitzt. Die "geschätzte" Verteilungsfunktion als Funktion der Parameter ist die Likelihood-Funktion, das Schätzverfahren das Maximum-Likelihood-Verfahren.

Bezeichnet man die Parameter des Modells mit $\theta_\lambda (\lambda=1, \dots, l)$ und zusätzliche Parameter der Verteilungsfunktion mit ψ , dann ist die Likelihood-Funktion L eine Funktion dieser Parameter, und die notwendige Bedingung zum Auffinden der optimalen Schätzwerte θ_λ^* kann geschrieben werden als

$$\frac{\partial}{\partial \theta_\mu} L(\theta_\lambda / \psi) = 0 \quad \lambda, \mu = 1, \dots, l \quad (4.17)$$

Die so gefundenen Schätzwerte θ_λ^* sind diejenigen, für die die Wahrscheinlichkeit, gerade die gemessenen Werte zu erhalten, maximal ist.

Annahmen über die Verteilungsfunktion der Fehler

Es wird im weiteren angenommen, daß die zugrunde liegende Verteilungsfunktion der Fehler die logarithmisch normale Verteilung ist, d.h. daß der Logarithmus der Fehler normal verteilt ist. Hierzu lassen sich einige Argumente anführen. Ein Beweis läßt sich jedoch ebenso wenig führen wie in anderen Fällen, bei denen die Normalverteilung zugrunde liegen soll. Dies ist in solchen Fällen nur deshalb plausibler, weil die Normalverteilung die gewohnte ist.

Die logarithmisch normale Verteilung wird in solchen Fällen beobachtet, in denen die Änderung einer Größe proportional zum bereits erreichten Wert ist.

$$x_j - x_{j-1} = \epsilon_j x_{j-1} \quad (4.18)$$

Speziell gehören Prozesse, bei denen eine effektive Lebensdauer bestimmt wird, hierzu, also solche, die Exponentialfunktionen beinhalten. Die logarithmisch normale Verteilung ist in Ökonomie, Soziologie und Biologie verbreitet. Speziell beschreibt sie z.B. die Größenverteilung kleiner Partikel, die in industriellen Prozessen hergestellt werden oder durch Sedimentation entstehen (Aitchison 1963).

Ein weiteres Argument liefert der Vergleich zwischen der Gleichung (4.18) und der numerischen Lösung der Diffusionsgleichung nach der Methode der endlichen Differenzen. Es gilt - ohne nähere Erläuterung (vgl. Crank 1975) - in der ein-

fachsten Form bei Aufteilung in diskrete Werte x_i und t_j

$$\begin{aligned} & c(x_i, t_{j+1}) - c(x_i, t_j) = \\ & = \frac{\delta t}{(\delta x)^2} (c(x_{i-1}, t_j) - 2c(x_i, t_j) + c(x_{i+1}, t_j)) \quad (4.19) \end{aligned}$$

In diesem Falle ist also die zeitliche Änderung der Konzentration proportional zu einem Ausdruck, in dem der erreichte Wert am gleichen Ort und an benachbarten Orten steht. Die Konzentration und damit auch die Freisetzung sind also zumindest ähnlich einer logarithmisch normalen Verteilung verteilt.

Schließlich liefert die Erfahrung bei der Auswertung der Experimente einen weiteren Hinweis auf die angenommene Verteilung. Bei Annahme der Normalverteilung erhalten die großen Werte ein deutliches Übergewicht gegenüber den meist um mindestens zwei Größenordnungen kleineren Werten. Dadurch wird die theoretische Kurve nicht immer gezwungen, auch durch die kleineren Meßwerte zu laufen, weil deren Einfluß im Vergleich zum Gesamtwert verschwindend klein ist. Dies ist nicht der Fall, wenn die logarithmisch normale Verteilung zugrunde gelegt wird.

Durch die gemachte Annahme über die Verteilungsfunktion vereinfacht sich das Maximum Likelihood-Problem. In solchen Fällen genügt es, den Exponenten der Verteilung zu minimieren. Unter der weiteren Voraussetzung, daß die Fehler der einzelnen Meßwerte statistisch unabhängig voneinander sind, reduziert sich das Problem schließlich auf die Minimierung der Summe von Quadraten der Residuen, wobei Meßwerte und Funktion durch ihren Logarithmus ersetzt werden. Dies soll als nicht-linearer "least-squares fit" bezeichnet werden.

Nichtlinearer least-squares fit

Die optimalen Schätzwerte θ_λ^* der Parameter erhält man durch Minimierung der Größe (m Modellgleichungen, n Messungen)

$$\chi^2(\theta_\lambda) = \sum_i^m \sum_v^n \frac{1}{(\sigma_i^v)^2} (\ln y_i^v - \ln f_i(x_k^v, \theta_\lambda))^2 \quad (4.20)$$

nach den Parametern θ_λ ($\lambda = 1, \dots, l$), wobei $(\sigma_i^v)^2$ die Varianzen der Datenpunkte $\ln y_i^v$ sind. Der Wert von χ^2 ist von drei prinzipiell unterschiedlichen Größen beeinflusst:

- χ^2 ist eine Funktion der aufzufindenden Parameter θ_λ
- die $\ln y_i^v$ sind Zufallsvariable, der zugrunde liegenden Verteilung mit Mittelwert $\ln \hat{y}_i^v$ und Varianz $(\sigma_i^v)^2$ entnommen;
- das funktionale Verhalten der Fitfunktion $\ln f_i$ stellt eine Approximation der "wahren" Funktion $\ln \hat{f}_i$ dar, die im allgemeinen unbekannt ist bzw. vermutet wird.

Der Einfluß der Zufallsvariablen $\ln y_i^v$ kann dabei nur durch Wiederholung des Experimentes ermittelt werden. Verschiedenartige Wahl der Fitfunktion $\ln f_i$ und Vergleich der resultierenden χ^2 -Werte gibt Aufschluß über die wahrscheinlichste Gestalt der Fitfunktion.

Das Problem der Minimalisierung von χ^2 bezüglich der Parameter θ_λ

$$\frac{\delta}{\delta \theta_\lambda} \chi^2 = 0, \quad \lambda = 1, 2, \dots, l \quad (4.21)$$

ist im allgemeinen nicht mehr analytisch lösbar. Statt dessen wird jeder Wert von χ^2 bei bestimmter Wahl der θ_λ als Punkt auf einer Hyperfläche in einem $(l+1)$ -dimensionalen Raum betrachtet. Das Problem ist dann äquivalent dem Auffinden des absoluten Minimums dieser Hyperfläche und kann in bestimmten Fällen numerisch gelöst werden.

Zur Lösung sind verschiedene Methoden bekannt. Die verwendete ist eine Kombination aus dem Gradientenverfahren und dem analytischen Verfahren der parabolischen Extrapolation von χ^2

und wird als Marquardt-Algorithmus bezeichnet (Marquardt 1963, Arndt 1966, Bard 1974).

Diese drei Verfahren sollen im folgenden kurz erläutert werden. Dazu wird zur Vereinfachung der Schreibweise Gleichung (4.20) umgeschrieben zu

$$\chi^2(\theta_\lambda) = \sum \frac{1}{\sigma_i^2} (y_i - f(x_i))^2 \quad (4.22)$$

Es wird angenommen, daß nur eine Modellgleichung existiert und die verschiedenen Messungen durch den Index i gekennzeichnet sind. Die Summation versteht sich, wenn nicht anders angegeben, über i von 1 bis n .

Gradienten-Verfahren: Das Aufsuchen der optimalen Schätzwerte θ_λ^* erfolgt in Richtung des negativen Gradienten

$$-\frac{\partial \chi^2}{\partial \theta_\lambda} = - \sum_{\lambda=1}^1 \frac{\partial \chi^2}{\partial \theta_\lambda} e_\lambda \quad (4.23)$$

e_λ ist der Einheitsvektor in Richtung der Koordinate θ_λ im betrachteten Raum mit

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \theta_\lambda} \approx \frac{1}{f \Delta \theta_\lambda} \{ \chi^2(\theta_\lambda + f \cdot \Delta \theta_\lambda) - \chi^2(\theta_\lambda) \} \quad (4.24)$$

$\Delta \theta_\lambda$ ist die Iterationsbreite. Der Gradient wird bei einem Bruchteil f dieser Breite bestimmt ($f \approx 0.1$). Fortwährend diese Prozedur zu wiederholen führt im allgemeinen nicht zum Ziel. Das Minimum wird asymptotisch nicht erreicht (der Fit pendelt um das "wahre" Minimum höchstens herum). Dies liegt daran, daß die Näherung für $\partial \chi^2 / \partial \theta_\lambda$ dann nicht mehr sinnvoll ist, da $\chi^2(\theta_\lambda + f \Delta \theta_\lambda) \approx \chi^2(\theta_\lambda)$.

Parabolische Extrapolation von χ^2 : χ^2 wird in diesem Fall angenähert durch eine analytische Funktion, deren Minimum leicht bestimmt werden kann. Durch Wiederholung wird die Approximation immer besser und dadurch die Unsicherheiten der Parameter immer kleiner. Diese Methode hat den entscheidenden Vorteil, daß weniger Punkte auf der χ^2 -Hyperfläche bestimmt werden müssen und daß die Iterationsweite intern bestimmt wird. χ^2 wird entwickelt als Funktion der Parameter θ_λ :

$$\chi^2 \Big|_{\theta_\lambda + \Delta\theta_\lambda} = \chi_0^2 + \sum_{\mu=1}^l \frac{\partial \chi_0^2}{\partial \theta_\mu} \Big|_{\theta_\lambda} \Delta\theta_\mu \quad (4.25)$$

$$\chi_0^2 \equiv \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} (y_i - f(x_i) \Big|_{\theta_\lambda})^2 \quad (4.26)$$

Die optimalen Werte der $\Delta\theta_\lambda$ erhält man im Minimum von χ^2 , d.h.

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \theta_\mu} = \frac{\partial \chi_0^2}{\partial \theta_\mu} + \sum_{\nu=1}^l \frac{\partial^2 \chi_0^2}{\partial \theta_\mu \partial \theta_\nu} \Delta\theta_\nu = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, l \quad (4.27)$$

Dies läßt sich schreiben als

$$\beta_k = \sum_{j=1}^l \Delta\theta_j \alpha_{jk} \quad k = 1, 2, \dots, l \quad (4.28)$$

mit

$$\beta_k = - \frac{1}{2} \frac{\partial \chi_0^2}{\partial \theta_k} = \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} \{y_i - f(x_i)\} \frac{\partial f(x_i)}{\partial \theta_k} \quad (4.29)$$

$$\alpha_{jk} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi_0^2}{\partial \theta_j \partial \theta_k} = \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} \left\{ - \frac{\partial f}{\partial \theta_j} \frac{\partial f}{\partial \theta_k} + (y_i - f(x_i)) \frac{\partial^2 f(x_i)}{\partial \theta_j \partial \theta_k} \right\} \quad (4.30)$$

Diese Lösung läßt sich anschaulich verstehen als lokale Approximation der χ^2 -Hyperfläche durch eine parabolische Fläche.

Die Lösung des Gleichungssystems findet man durch Matrixinversion

$$\Delta\theta_j = \sum_{k=1} (\beta_k \varepsilon_{jk}) \quad \text{mit } \varepsilon_{jk} = (\alpha^{-1})_{jk} \quad (4.31)$$

Sie liefert sofort die Werte $\theta_\lambda + \Delta\theta_\lambda$, an denen χ^2 minimal ist. Dies ist allerdings nur dann der Fall, wenn der Startpunkt θ_λ nahe genug am Minimum liegt. Andernfalls gilt das Abschneiden der Entwicklung von χ^2 nicht, und die Werte $\Delta\theta_\lambda$ sind im allgemeinen zu groß oder haben das falsche Vorzeichen.

Marquardt-Algorithmus: Dieser Algorithmus vereinigt den Vorteil des Gradienten-Verfahrens (auch weit vom Minimum entfernt schwach konvergent) und der analytischen Näherung (starke Konvergenz in der Nähe des Minimums). Hierbei genügt speziell auch die lineare Näherung, da sie nur in unmittelbarer Nähe des Minimums gültig zu sein braucht.

Eine solche Kombination ist deshalb sinnvoll, weil die Parameteränderungen nach dem Gradienten-Verfahren und bei der parabolischen Extrapolation nahezu linear unabhängig voneinander sind (Marquardt 1963).

Die Matrixgleichung für die Parameteränderungen $\Delta\theta_j$ lautet in diesem Fall ebenso wie bei den analytischen Lösungen

$$\beta_k = \sum_j \Delta\theta_j \alpha'_{jk} \quad (4.32)$$

wobei α'_{jk} aus α_{jk} hervorgeht durch Multiplikation der Diagonalelemente mit dem Parameter $(1 + \lambda)$

$$\alpha'_{jk} = \begin{cases} \alpha_{jk}(1+\lambda) & \text{für } j = k \\ \alpha_{jk} & \text{für } j \neq k \end{cases} \quad (4.33)$$

Für sehr kleine λ entspricht die Lösung der durch lineare Näherung gewonnenen, für große überwiegen die Diagonalelemente, und man erhält n -entkoppelte Gleichungen

$$\beta_k \approx \lambda \alpha_{kk} \Delta\theta_k \quad (4.34)$$

Die resultierenden Änderungen der Parameter $\Delta\theta_k$ zeigen in die Richtung des Gradienten β_k , die Länge ist $\beta_k/\lambda\alpha_{kk}$. Die α_{jk} werden der linearen Approximation entnommen

$$\alpha_{jk} \approx - \sum \frac{1}{\sigma_i^2} \frac{\partial f}{\partial \theta_j} \frac{\partial f}{\partial \theta_k} \quad (4.35)$$

$$\beta_k \approx \sum \left\{ \frac{1}{\sigma_i^2} (y_i - f(x_i)) \frac{\partial f}{\partial \theta_k} \right. \quad (4.36)$$

Auch hier findet man die Lösung durch Matrixinversion von (4.32).

Die Fehler der Parameter θ_j sind durch die Diagonalelemente von $(\alpha^{-1})_{jk}$ gegeben

$$\sigma_{\theta_j}^2 = (\alpha^{-1})_{jj} \quad (4.37)$$

Diese Relation gilt nur dann, wenn die Lösung konvergiert. Sie entspricht einer Änderung von χ^2 um eins, wenn ein Parameter um $(\alpha^{-1})_{jj}$ geändert wird und die übrigen ihren Wert behalten.

Das Programm FLIPPER

Das Programm FLIPPER berechnet die optimalen Werte $(\ln D_j)^*$ für die Diffusionskoeffizienten des in Abschnitt 4.2 formulierten Transportproblems nach dem Marquardt-Algorithmus bei Vorgabe der Konzentrationsverteilung oder der Freisetzungskarakteristik.

Die Datenpunkte y_i sind die Logarithmen der Meßwerte, die Varianzen σ_i^2 werden berechnet als Quotient aus den experimentellen Varianzen und den Meßwerten, da $d \ln y = dy/y$ ist.

Auch die Varianzen der Schätzwerte $\sigma_{\ln D_j}^2$ werden in gleicher Weise rücktransformiert, obwohl dies nur bei sehr kleinen Varianzen richtig ist. Da diese Form nur zu Darstellungszwecken in Kapitel 5 verwendet wird und nicht in die weiteren Berechnungen eingeht, erübrigt sich eine Diskussion.

Die Suche startet mit vorgegebenen Werten $\ln D_j$ mit $\lambda = 10^{-3}$. Die Änderungen der Diffusionskoeffizienten $\Delta(\ln D_j)$ werden berechnet, indem die Modellgleichung $\hat{y}_i = f(x_i)$ als Lösung der Diffusionsgleichung (4.14) numerisch bestimmt wird, und α_{jk} und β_k nach den Gleichungen (4.35) und (4.36) berechnet werden. Die partiellen Ableitungen werden durch Differenzenquotienten ersetzt. Ferner werden $\chi^2(\ln D_j)$ und $\chi^2(\ln D_j + \Delta(\ln D_j))$ bestimmt. Ist das neue χ^2 größer als das vorige, dann wird λ solange jeweils um einen Faktor 10 erhöht, bis die Inversion von Gleichung (4.32) ein neues χ^2 liefert, das kleiner als das alte ist. Dabei werden α_{jk} und β_k nicht neu berechnet, sondern nur α'_{jk} . Die berechneten Werte $\ln D_j + \Delta(\ln D_j)$ werden als neue Ausgangspunkte betrachtet, und die Prozedur beginnt von neuem, bis bestimmte Kriterien erreicht sind. Abbruch-Kriterien sind das Unterschreiten eines vorgegebenen χ^2 -Wertes oder das Erreichen einer maximalen Zahl von Iterationen. Ändern sich die Werte von $\ln D_j$ bei großem χ^2 nicht mehr, dann wird angenommen, daß ein lokales Minimum erreicht ist, und es wird λ jeweils um drei Größenordnungen erhöht, um die Suche aus dem Bereich des lokalen Minimums herauszutragen. Die Schätzung ist ideal, wenn die χ^2 -Werte gleich der Anzahl der Freiheitsgrade f sind, bzw. wenn das reduzierte

$$\chi_r^2 = \chi^2 / f$$

gleich eins ist. Dann sind nämlich die Fehler $y_i - f(x_i)$ und die Varianzen in Gleichung (4.22) nahezu gleich. Werte von $\chi_r^2 \lesssim 5$ sind zugelassen. Sind in einer Meßreihe alle χ_r^2 deutlich größer als 5, dann ist dies ein Hinweis darauf, daß die Modellannahme nicht richtig ist. Dies ist bei den in Kapitel 5 beschriebenen Messungen nicht der Fall.

Die Umkehrung der Aussage gilt jedoch nicht: gute χ_r^2 -Werte schließen eine Beurteilung des Modells aus. Sie erlauben nur die Feststellung, daß kein Widerspruch zwischen Experiment und Modell besteht.

5. DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE

Bei der graphischen Darstellung der Konzentrationsverteilungen wird auf die Angabe einer Konzentration als volumen- oder gewichtsbezogene Größe verzichtet. Vielmehr wird stets der Logarithmus einer relativen Konzentration wiedergegeben. Die Normierung erfolgt - entsprechend der für die Nachrechnung zweckmäßigen - auf die anfangs im Hauptquellgebiet (Kern) vorhandene Konzentration.

Auch die aus den Partikeln freigesetzten Mengen werden relativ dargestellt. Die Normierungsgröße ist hier die Gesamtaktivität des Partikels vor dem Beginn der Glühung.

Die Zerfallskorrekturen werden bei der Experimentauswertung vorgenommen, so daß die Nachrechnungen für ein stabiles Isotop durchgeführt werden.

Anders als bei den Konzentrationen und Freisetzungen werden die Radien und Zeiten nicht normiert, sondern mit ihren physikalischen Dimensionen angegeben. Die Begründung folgt aus dem Diffusionsmodell: der Wert des Diffusionskoeffizienten hängt nicht von der Dimension der Konzentration oder der Dimension der Freisetzung ab, wohl aber von der gewählten räumlichen und zeitlichen Dimension (sofern der Diffusionskoeffizient nicht explizit von der Konzentration abhängt). Der Herstellungsprozeß der Partikel gewährleistet keine gleichen Durchmesser der Kerne oder Dicken der Schichten bei verschiedenen Partikeln. Die Schwankungen sind mitunter beträchtlich. Sie wurden verringert durch Auswahl ähnlicher Partikel, soweit die beschränkte Anzahl dies erlaubte. Alle Radienangaben wurden dann so normiert, daß bei der Rechnung die Partikel die Dimensionen eines "Standard-Partikels" erhielten. Die dadurch entstehenden Unsicherheiten wurden den Ortsunsicherheiten der Meßpunkte zugeordnet.

Zur Orientierung gibt Tabelle 5.1 die wichtigsten Eigenschaften der untersuchten BISO-Partikel wieder, Tabelle 5.10 enthält die der TRISO-Partikel.

Tabelle 5.1: Übersicht über die untersuchten BISO-Partikel

	Sorte A D0767t	Sorte B E0142t	Sorte C PAU101826t	Sorte D D0760t
Kernmaterial	UO ₂	(U,Th)O ₂	(U,Th)O ₂	UO ₂
U ²³⁵ -Anreicherung (%)	9,5	83,2	89,9	9,5
Th/U-Verhältnis	-	6,0	5,0	-
Kerndurchmesser (µm)	602	415	494 ± 12,5	602
Geometrische Dichte (g/cm ³)	10,6	9,8	10,2	10,6
Beschichtungs-Nr.	1 2	1 2	1 2	1 2
- Temperatur (°C)	1500 1300	1450 1350	1500 1360	1500 1300
- Aufwachs-geschw. (µm/h)	2130 522	236 171	1080 270	2820 440
- Gas	C ₂ H ₂ C ₃ H ₆	C ₂ H ₂ C ₃ H ₆	C ₂ H ₂ C ₃ H ₆	C ₂ H ₂ C ₃ H ₆
- BAF	- 1,02	- 1,05	- 1,02	- 1,02
- Dicke (µm)	39 ± 6 100 ± 5	59 ± 7 77 ± 11	86 ± 7,7 75 ± 2,5	80 ± 13 100 ± 5
- Dichte (g/cm ³)	≈ 1,2 1,95	≈ 1,2 2,0	- 1,85	< 0,7 1,94
Bestrahlung	MERLIN	MERLIN	FRJ 2-P19	BR 2-P12
Abbrand (% fima)	2,1	2,6	6,9	18
Bestrahlungszeit (fpa)	50	50	78	541
Mittl. Bestrahlungs-temperatur (°C)	(<400)	(<400)	1200	1150 → 1000
Schnelle Dosis (E 0,1 MeV) (10 ²¹ cm ⁻²)	(<0,5)	(<0,5)	?	15

5.1 DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN IN LTI-PYROKOHLENSTOFF, URAN-OXID- UND URAN-THORIUM-OXID-KERNEN

Grundprofile der Partikelsorten A, B, C und D

Während des Beschichtungsprozesses gelangt Uran aus dem Kern in die Beschichtung. Aus dieser Kontamination wird durch Neutronenaktivierung eine gleichermaßen verteilte Konzentration des $\text{Ag}^{110\text{m}}$ gebildet, sofern die Bestrahlungstemperatur genügend klein ist, um ein Diffundieren des Silbers oder des Urans zu verhindern. Dies ist in den "Kaltbestrahlungen" der untersuchten Partikelsorten A und B gewährleistet.

Die maximal mögliche, errechnete Temperatur beträgt etwa 400°C .

Die Abbildungen 5.1 und 5.2 zeigen zwei unabhängig voneinander gemessene Konzentrationsverteilungen des $\text{Ag}^{110\text{m}}$, wie sie nach der Bestrahlung von Sorte A (vgl. Tab. 5.1) vorlagen (Grundprofile). Die eingezeichneten konstanten Konzentrationen der drei Zonen (Kern bis $300\ \mu\text{m}$, Pufferschicht bis $340\ \mu\text{m}$ und LTI-Schicht bis $439\ \mu\text{m}$) wurden für die weitere Nachrechnung als Ausgangskonzentrationen zugrunde gelegt. Sie wurden als gewichtete Mittelwerte der beiden gemessenen Verteilungen (jeweils pro Zone) berechnet. Dies bedarf einer näheren Erläuterung: In beiden Verteilungen liegt der Meßpunkt bei $400\ \mu\text{m}$ deutlich tiefer. Dies ist auch aus der Zr^{95} -Verteilung der Abbildung 5.3 ersichtlich. Zr wird als Indikator der Urankontamination allgemein anerkannt wegen des genügend kleinen Diffusionskoeffizienten. Die zum Teil sehr großen Fehlerbalken einzelner Punkte in Abb. 5.3 sind hauptsächlich durch die geringe Massenabtragung bedingt. Diese Fehlerquelle wird durch das Zusammenfassen der Probenlösungen beim Silbernachweis nivelliert. Der etwa $20\ \mu\text{m}$ breite Anstieg der Urankontamination zum Rand hin, wie er durch die Vorstellungen von Wallura zur Urankontamination als Folge des Uran-Partialdrucks im Wirbelbettöfen vorausgesagt wird (Wallura 1973), wird ebenfalls unterdrückt und ist nur noch als geringfügige Erhöhung des Randpunktes sichtbar.

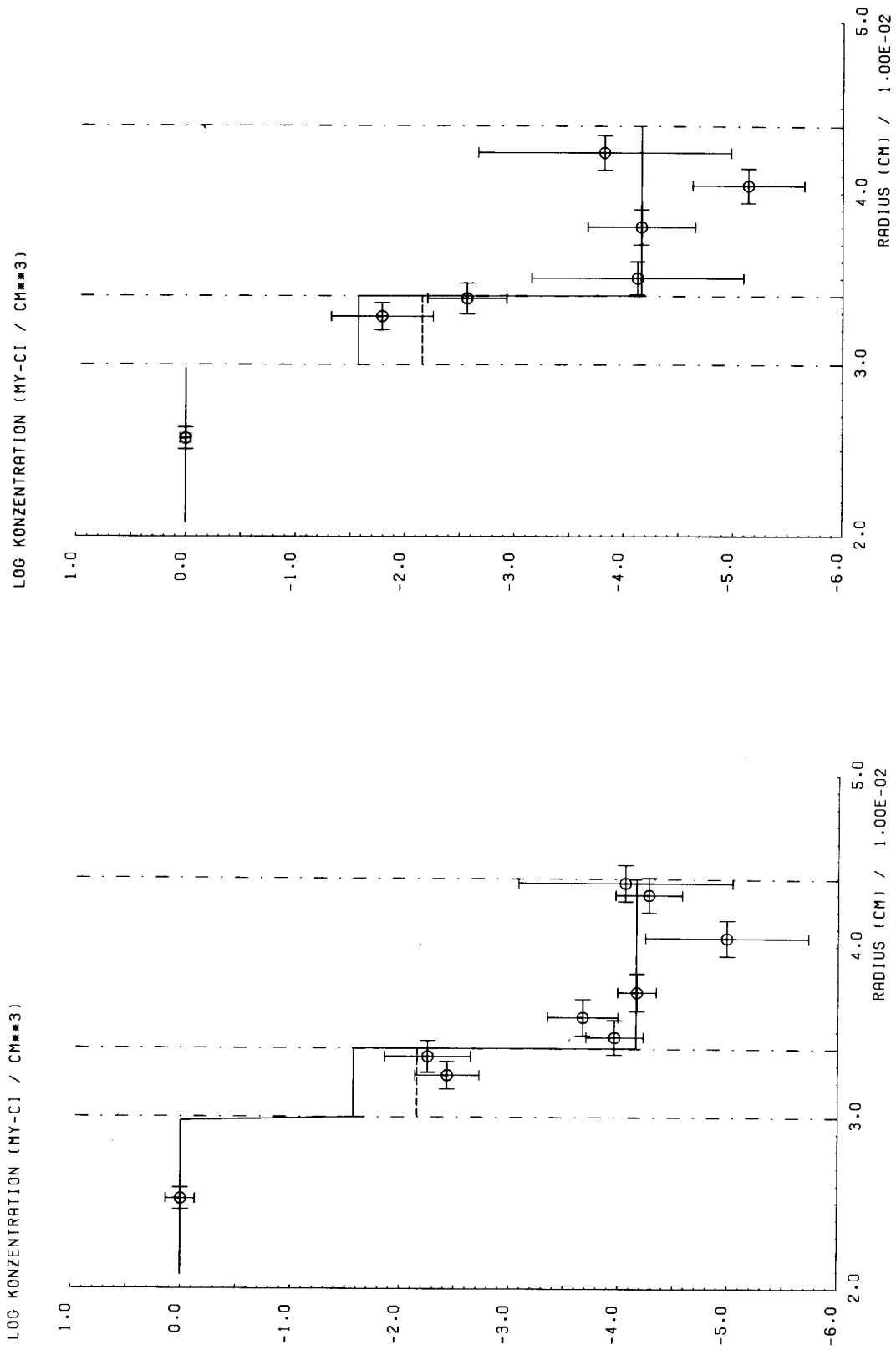


Abb. 5.1: Konzentrationsprofil von Silber nach der Bestrahlung in Partikelsorte A; Grundprofil

Abb. 5.2: wie Abbildung 1, jedoch ein anderes Partikel

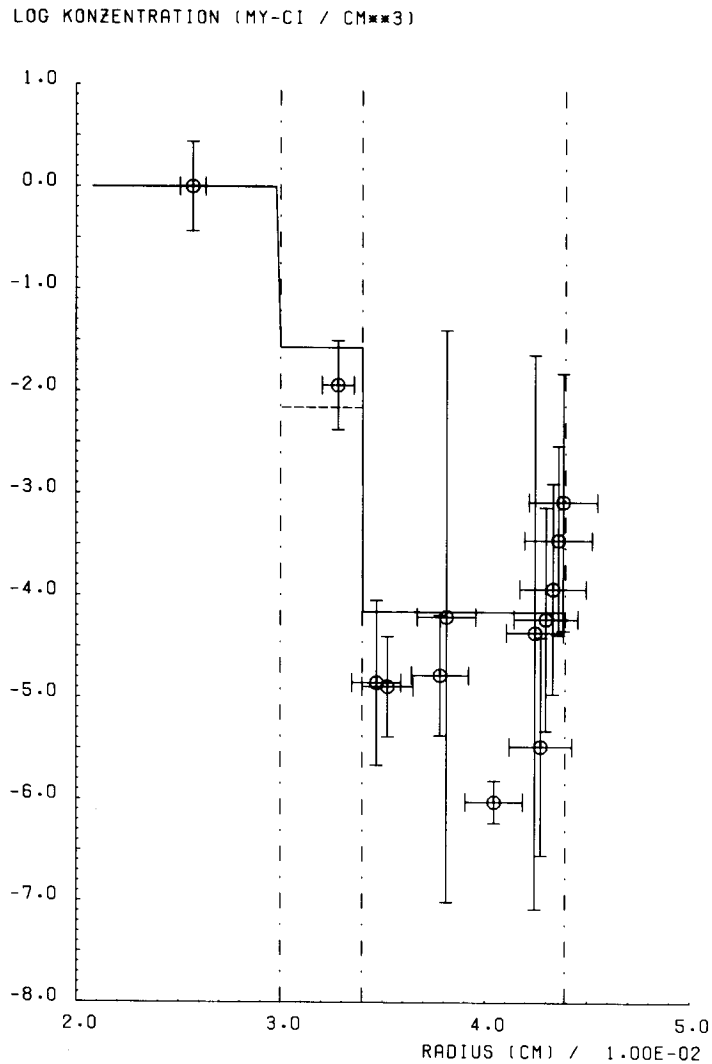


Abb. 5.3: Konzentrationsverteilung von Zirkon nach der Bestrahlung in Partikelsorte A; Grundprofil

Vom physikalischen Modell her und von den mit größerer Ortsauflösung geführten Zr^{95} -Messungen her läßt sich eine konstante Kontamination also nicht rechtfertigen - jedenfalls nicht in der äußeren Schicht. Betrachtet man jedoch den zu erwartenden Diffusionsprozeß, dann sollten mindestens drei Punkte eine fortschreitende Diffusionsfront darstellen. Entsprechend der geringen Ortsauflösung bei den Silbermessungen sind dies etwa 40 bis 50 μm , so daß sich Unebenheiten in einer 100 μm breiten Schicht längst ausgeglichen haben.

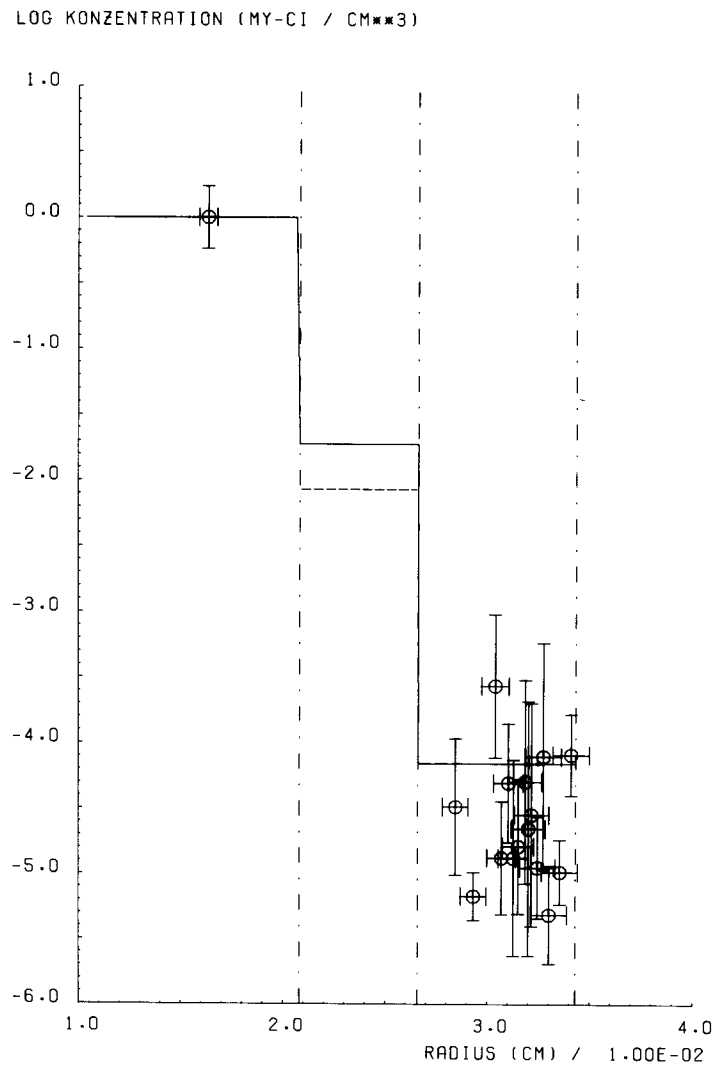


Abb. 5.4: Konzentrationsverteilung von Zirkon nach der Bestrahlung in Partikelsorte B; Grundprofil

Die Abbildungen 5.4 bis 5.6 zeigen das Grundprofil der Sorte B für $\text{Ag}^{110\text{m}}$ bzw. Zr^{95} . Auch hier sind konstante Konzentrationen in jeder Schicht angenommen. Der extrem unsichere Außenwert in Abb. 5.4 rührt wieder von der zu geringen Massenabtragung beim Ätzen her. Die Meßpunkte des Zr^{95} in der Außenschicht streuen stark, sind aber mit der gewählten konstanten Konzentration nicht gänzlich unverträglich. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Konzentrationsverteilungen der Abbildungen 5.4 und 5.5 ist gut.

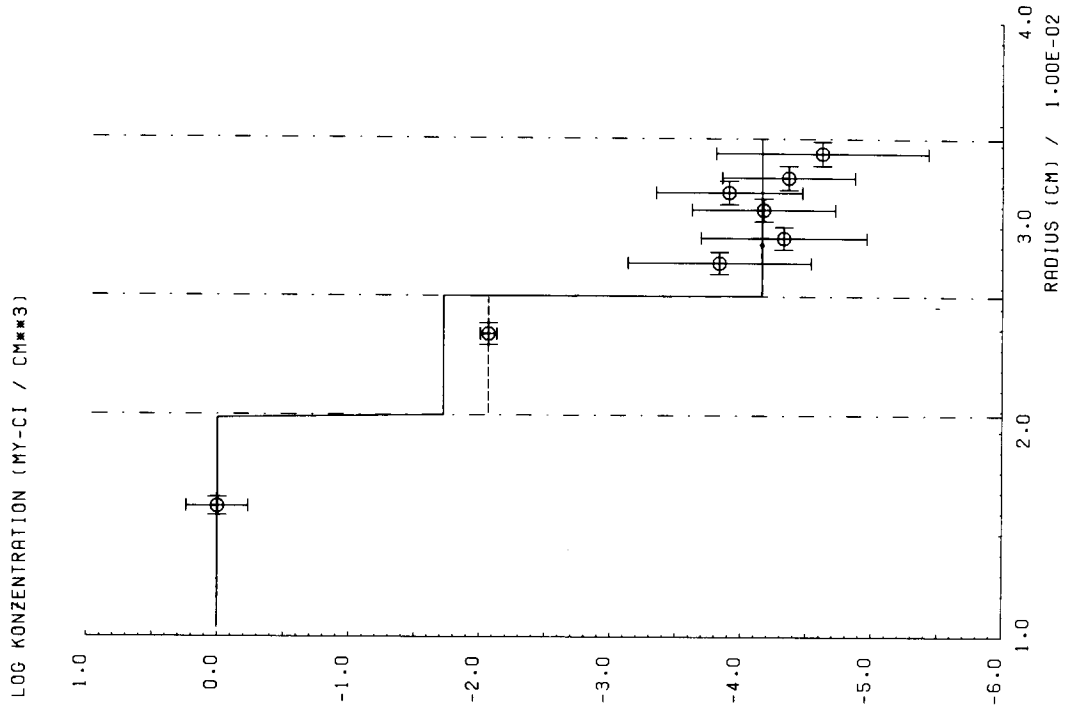


Abb. 5.5: Konzentrationsverteilung von Silber nach der Bestrahlung in Partikelsorte B; Grundprofil

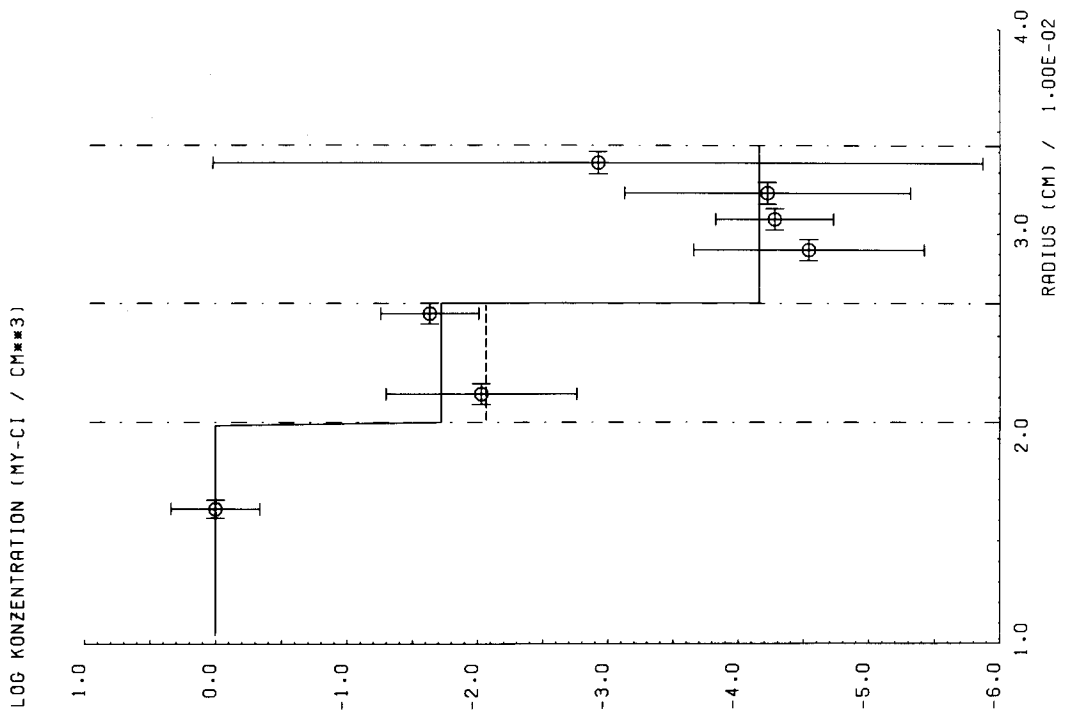


Abb. 5.6: wie Abbildung 5.5, jedoch ein anderes Partikel

Im Gegensatz zu den Partikelsorten A und B sind die Sorten C und D in Bestrahlungsexperimenten oberhalb von 1000°C bestrahlt worden. Ein Kontaminationsniveau wird man deshalb nicht mehr als Konzentrationsverteilung nach der Bestrahlung erwarten. Abb. 5.7 zeigt das zu erwartende Bestrahlungsprofil für $\text{Ag}^{110\text{m}}$ der Sorte C. Die Diffusionsfront aus Kern und Pufferschicht ist durch die äußere LTI-Schicht durchgebrochen. Während der Bestrahlung hat sich eine stationäre Verteilung eingestellt. Die eingezeichnete Kurve stellt die berechnete, angepaßte Konzentrationsverteilung dar. Sie wurde gewonnen durch Variation der Diffusionskoeffizienten von Kern und LTI-Beschichtung (ohne Bezug zur Bestrahlungsgeschichte), ausgehend von konstanten Konzentrationsverteilungen, deren relative Höhen keinen Einfluß auf das Resultat haben. In gleicher Weise läßt sich die Konzentrationsverteilung aus den Bestrahlungsdaten und den (hier noch zu gewinnenden) Silber-Diffusionskoeffizienten herleiten. Das Profil ist aber stationär, so daß sich der Verlauf sehr leicht anpassen läßt und nur noch das Problem der absoluten Höhe der Konzentration übrigbleibt. Ein Problem, das sich leicht lösen läßt durch geeignete Wahl der Spektralgrößen der Neutronenflußverteilung und der Zentraltemperaturen der Partikel. Beides Größen, die nur ungenau bekannt sind. Es wird deshalb an dieser Stelle auf eine weitere Darlegung verzichtet.

Die vierte BISO-Partikelsorte D fiel aus dem Rahmen. Es erwies sich als unmöglich, durch chemisches Abtragen ein sinnvolles Konzentrationsprofil zu erstellen. Alle Spaltprodukte - $\text{Ag}^{110\text{m}}$, Cs^{137} , Zr^{95} , Ce^{144} , ... - zeigten fast identische Verteilungen mit einem steil vom Außenrand nach innen abfallenden Profil. Fast die gesamte Partikelaktivität schien in einer $50\ \mu\text{m}$ dicken Schale an der Oberfläche zu sitzen. Durch Abknacken der Beschichtungen und Ausmessen des Kerns konnte dies sofort widerlegt werden. Diese Befunde wurden als eindeutige Indizien für eine Beschädigung des Coatings gewertet. Sichtbare Schäden konnten jedoch nicht gefunden werden. Dies ist in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Bradley und Thiele (Bradley 1977), die keine Schäden bei visuellen, keramographischen und radiographischen Untersuchungstechniken feststellen konnten, aber

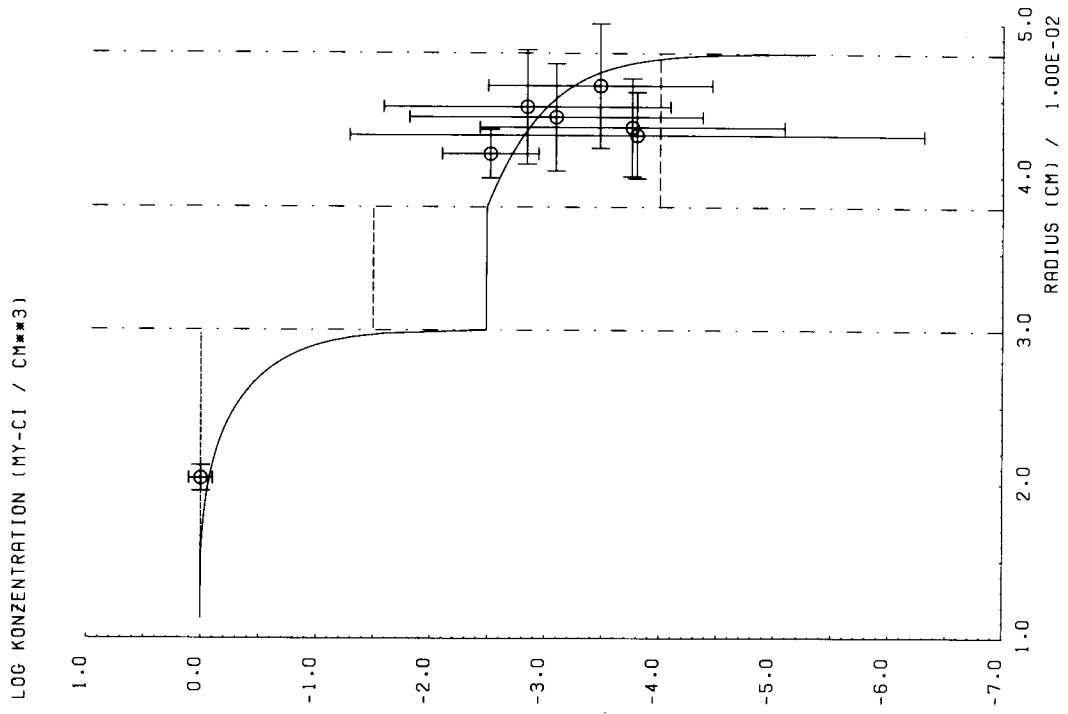


Abb. 5.7: Konzentrationsverteilung von Silber nach der Bestrahlung in Partikelart C; Grundprofil

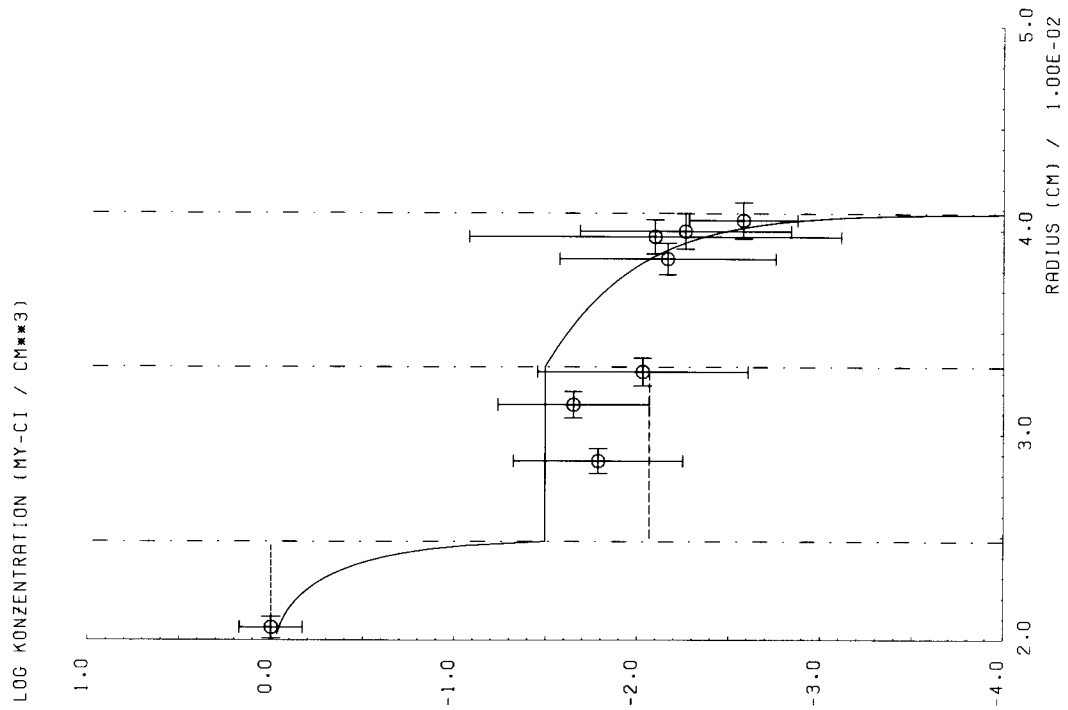


Abb. 5.8: Konzentrationsverteilung von Silber nach der Bestrahlung in Partikelart D; Grundprofil

deutlich zu geringe Krypton- und Xenon-Inventare fanden. Sie führen die daraus gefolgerte Permeabilität auf Strukturänderungen des Pyrokohlenstoffs durch schnelle Neutronen zurück. In transmissions-elektronenmikroskopischen Aufnahmen werden Mikro-Risse zwischen einzelnen Körnern des Pyrokohlenstoffs deutlich sichtbar gemacht.

Diese Tatsachen ließen uns auf die Messung von Konzentrationsverteilungen in geglühten Partikeln verzichten. Statt dessen wurden die Freisetzungen gemessen. Zur Auswertung ist es jedoch interessant, auch die Ausgangsverteilung zu kennen. Deshalb wurde das Coating eines Partikels auf Aluminiumoxid-Paste schrittweise abgerieben. Die Partikel tendieren bei dieser Technik dazu, oval zu werden, wodurch die Berechnung einer Konzentration stark fehlerbehaftet ist. Dennoch konnte die akzeptable Konzentrationsverteilung der Abb. 5.8 gemessen werden. Sie ist vergleichbar mit Abb. 5.7. Die eingezeichnete Kurve wurde auf die gleiche Art wie dort beschrieben ermittelt.

Ausgehend von den beschriebenen Konzentrationsverteilungen als Anfangsverteilungen wurden die nach den Glühungen gewonnenen Profile angepaßt im Rahmen des Diffusionsmodells, so wie in Kapitel 4 beschrieben.

Partikelsorte A

Die Tabellen 5.2 und 5.3 sowie die Abbildungen 5.9 bis 5.17 zeigen die Resultate für Sorte A. Die durchgezogenen Linien stellen die durch optimale Anpassung der Modellparameter an die experimentellen Punkte gewonnenen theoretischen Konzentrationsverläufe dar. Die grob gestrichelten horizontalen Linien sind die Ausgangsverteilungen. Die strichpunktierten senkrechten Linien stellen die Grenzen der Schichten dar.

Trotz der vielfach recht großen Streuungen und Fehlerbalken lassen sich Aussagen über die Diffusionskoeffizienten und ihre experimentellen Fehler machen.

Tabelle 5.2: Gemessene Diffusionskoeffizienten im Pyrokohlenstoff der Partikelsorte A

Lfd. Nr.	Glüh-temperatur °C	Glühzeit Std	D cm ² /sec	x_r^2	Abb.
1	1100	1	$(8.6 \pm 10) 10^{-10}$	1.1	5.9
2	1100	10	$(6.0 \pm 2.4) 10^{-11}$	1.5	5.10
3	1100	100	$(1.2 \pm 6.0) 10^{-9}$	0.8	5.11
4	1200	10	$(3.5 \pm 1.1) 10^{-10}$	1.4	5.12
5	1200	100	$(4.3 \pm 5.5) 10^{-10}$	2.4	5.13
6	1300	1	$(1.2 \pm 6.3) 10^{-9}$	3.2	5.14
7	1300	10	$(9.3 \pm 5.3) 10^{-10}$	2.7	5.15
8	1300	200	$(8.2 \pm 3.9) 10^{-10}$	1.4	5.17
9	1500	100	$(3.1 \pm 1.4) 10^{-9}$	3.0	5.16

Tabelle 5.3: Gemessene Diffusionskoeffizienten im Uran-Oxid-Kern der Partikelsorte A

Lfd. Nr.	Glüh-temperatur °C	Glühzeit Std	D cm ² /sec	x_r^2	Abb.
1	1100	1	$(5.0 \pm 7.6) 10^{-13}$	1.1	5.9
2	1100	10	$(1.3 \pm 2.3) 10^{-13}$	1.5	5.10
3	1100	100	$(1.2 \pm 1.6) 10^{-13}$	0.8	5.11
4	1200	10	$(2.6 \pm 5.2) 10^{-13}$	1.4	5.12
5	1200	100	$(4.7 \pm 4.7) 10^{-13}$	2.4	5.13
6	1300	1	$(9.3 \pm 3.3) 10^{-12}$	3.2	5.14
7	1300	10	$(2.3 \pm 3.3) 10^{-11}$	2.7	5.15
8	1300	200	$(9.0 \pm 8.6) 10^{-12}$	1.4	5.17
9	1500	100	$(1.2 \pm 1.0) 10^{-11}$	3.0	5.16

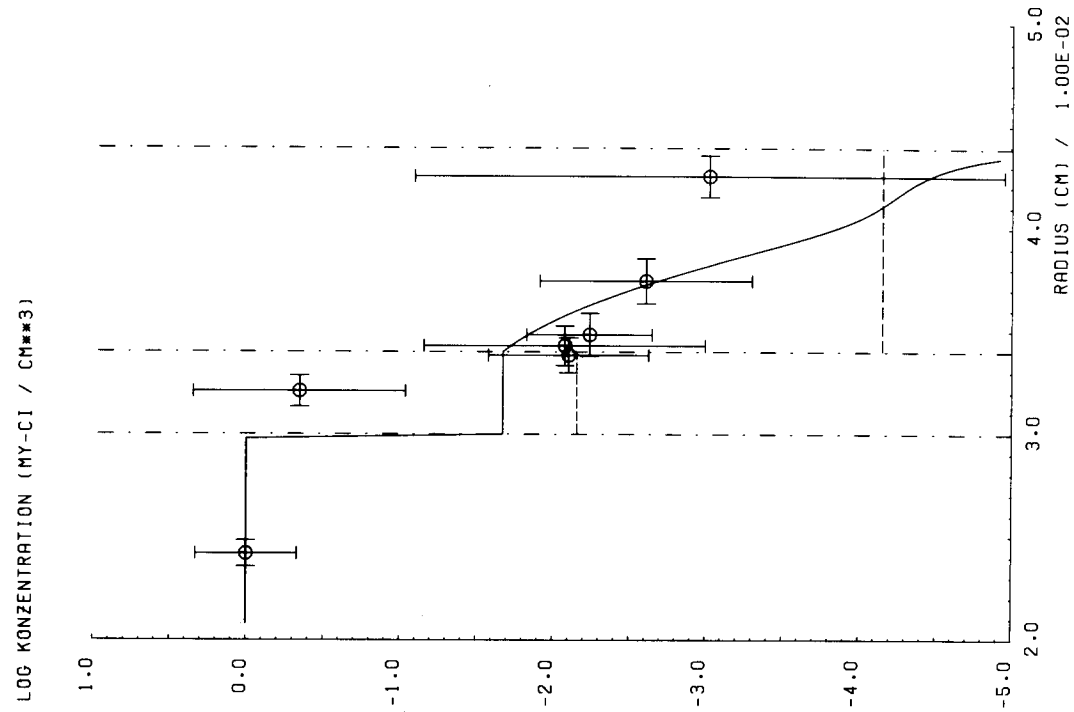


Abb. 5.10: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte A nach der Glühung bei 1100° C über 10 Stunden

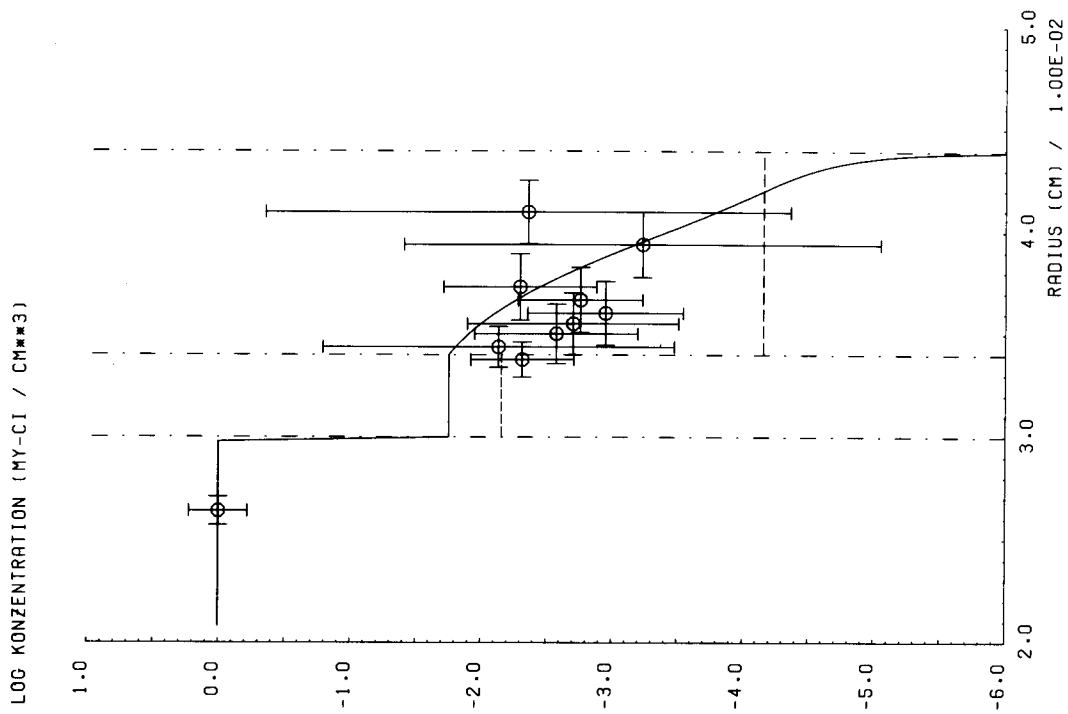


Abb. 5.9: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte A nach der Glühung bei 1100° C über 1 Stunde

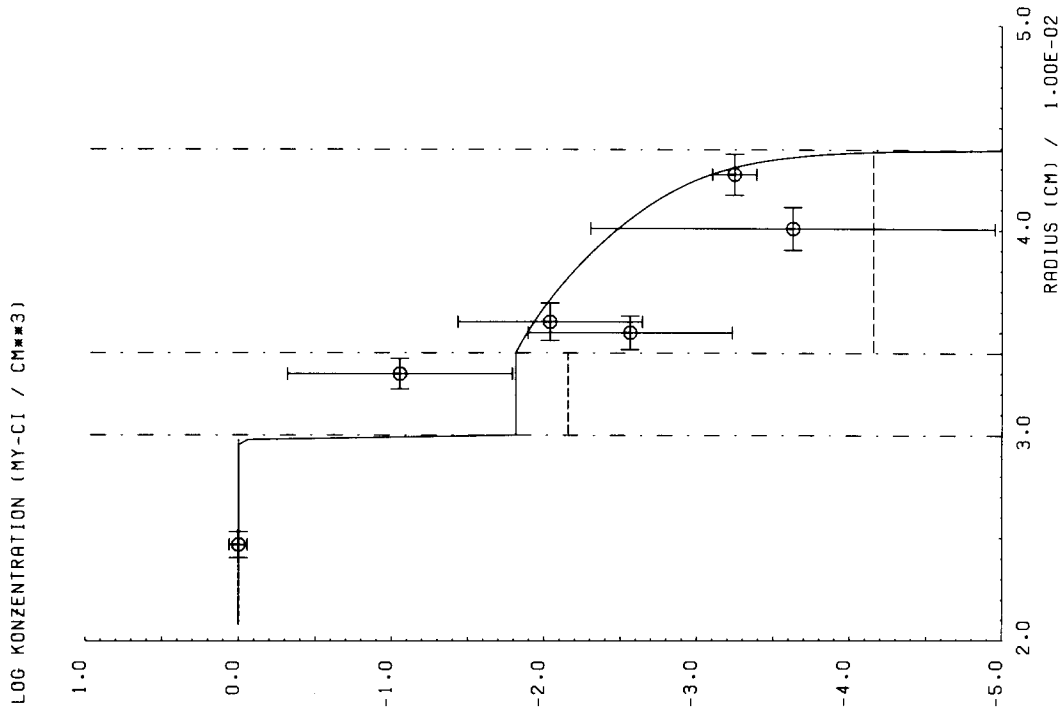


Abb. 5.12: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte A nach der Glühung bei 1200° C über 10 Stunden

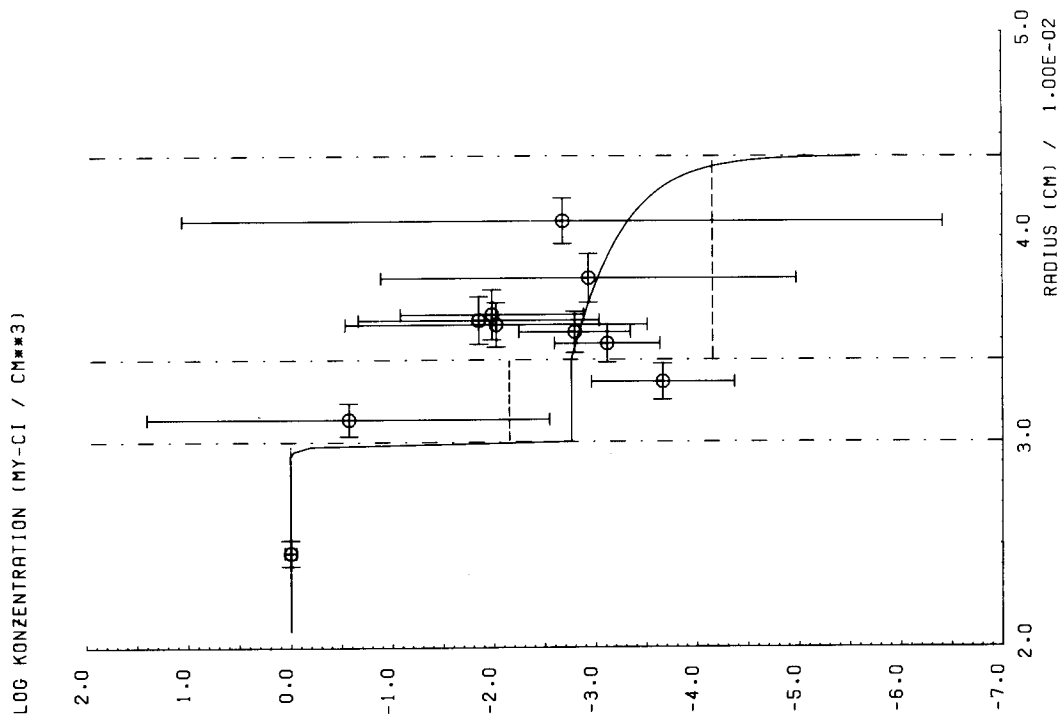


Abb. 5.11: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte A nach der Glühung bei 1100° C über 100 Stunden

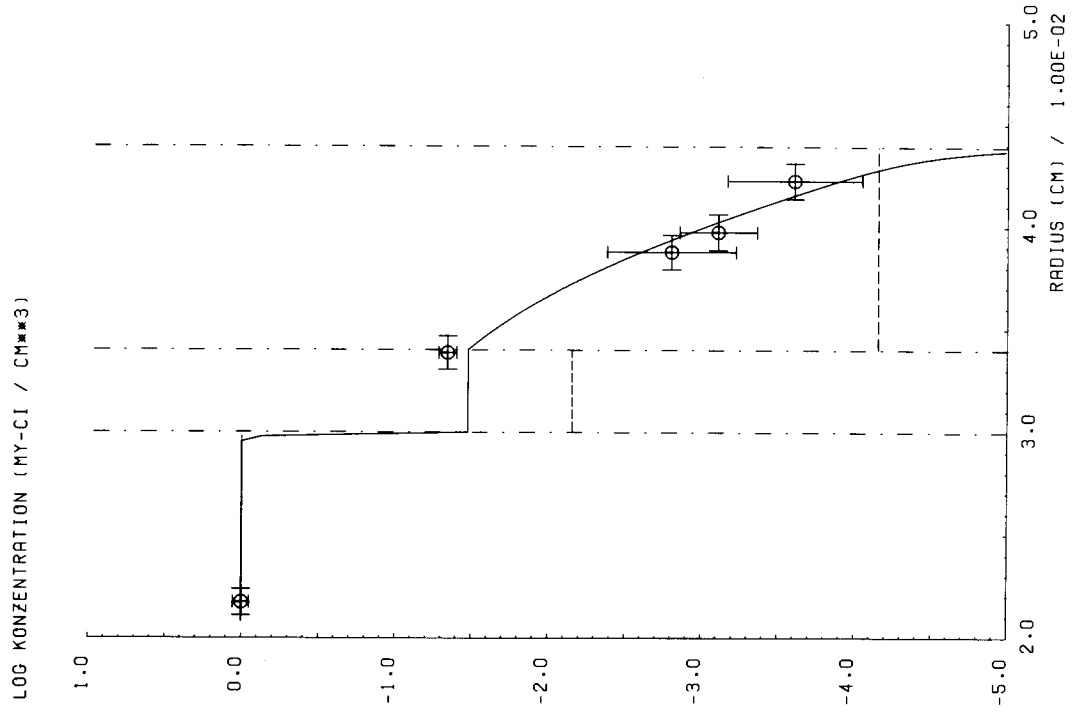


Abb. 5.14: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelserie A nach der Glühung bei 1300 C über 1 Stunde

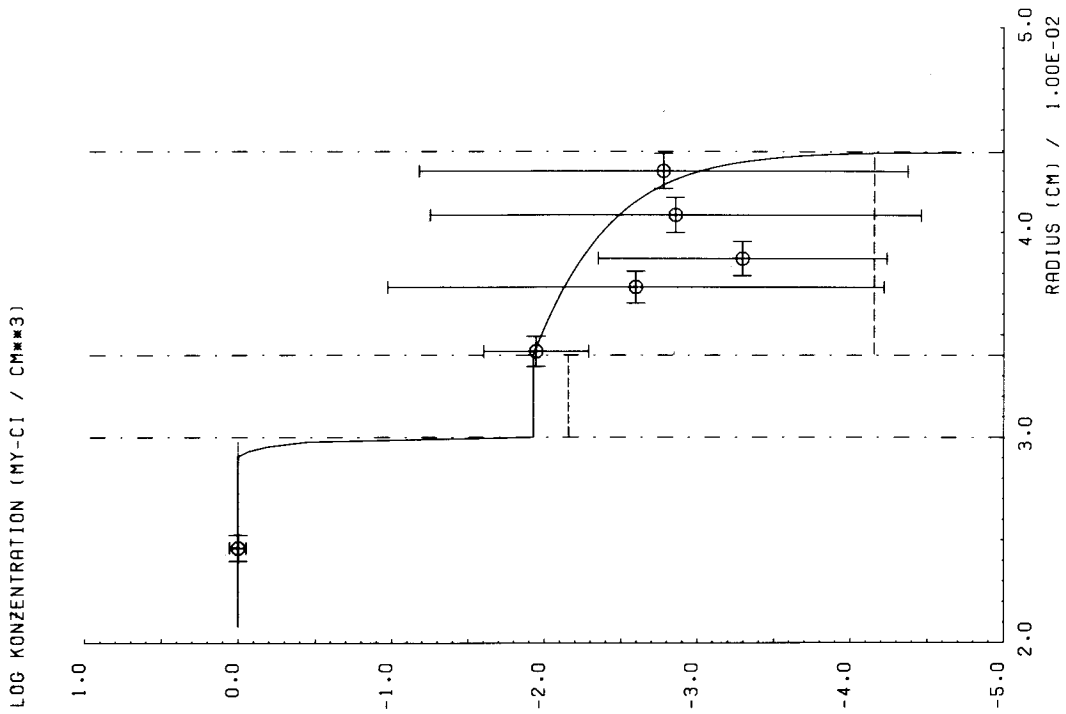


Abb. 5.13: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelserie A nach der Glühung bei 1200 C über 100 Stunden

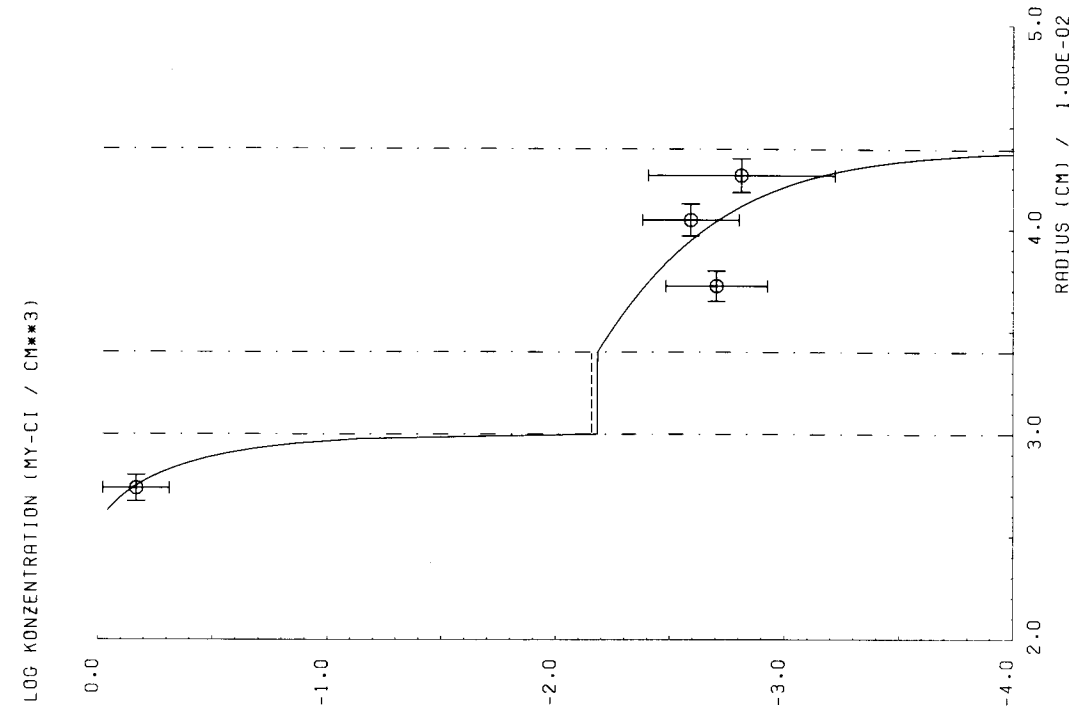


Abb. 5.16: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte A nach der Glühung bei 1500°C über 100 Stunden

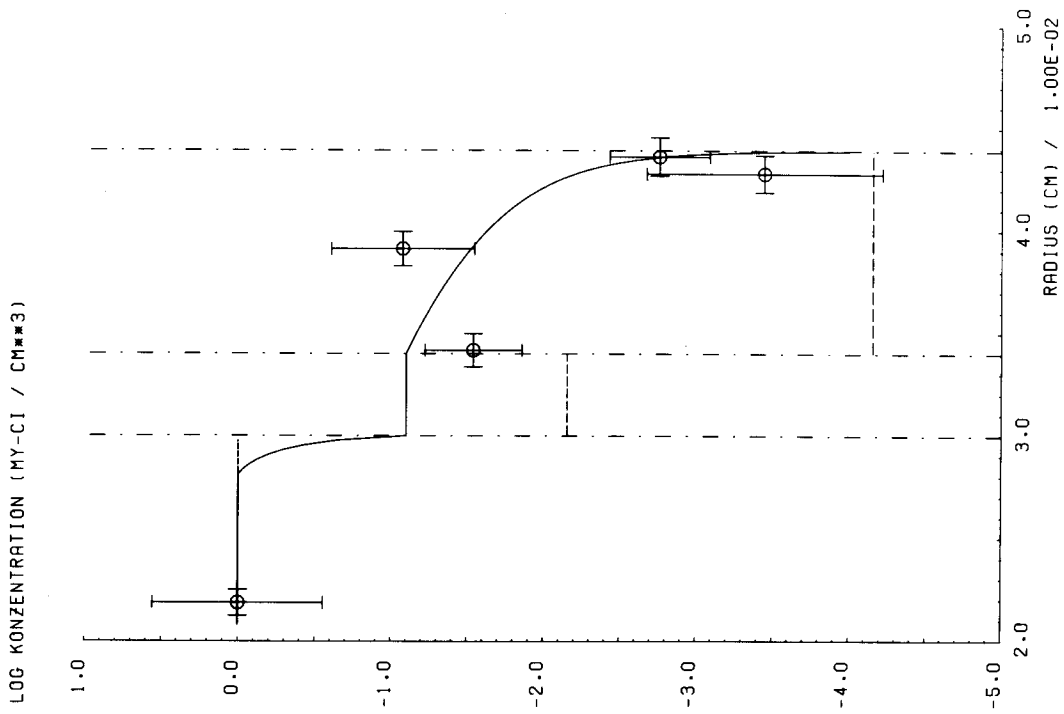


Abb. 5.15: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte A nach der Glühung bei 1300°C über 10 Stunden

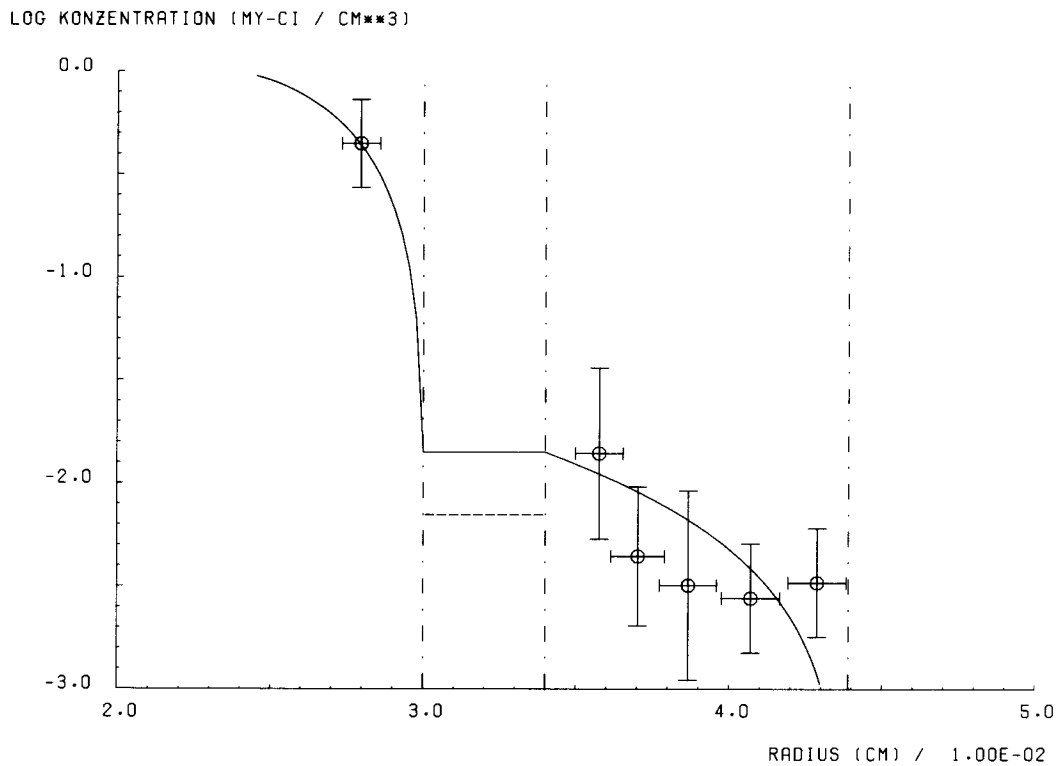


Abb. 5.17: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte A nach der Glühung bei 1300° C über 200 Stunden

Die Glühungen bei 1100° C (Abbildungen 5.9 bis 5.11) lassen den Konzentrationsgradienten in der Pyrokohlenstoffschicht erkennen. Nach weniger als 100 Stunden hat die Diffusionsfront die Oberfläche erreicht. (Nach dem einfachen Durchbruchmodell ist der Diffusionskoeffizient dann $> 5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec.}$) Die einzelnen berechneten Werte spiegeln zusammen mit den Vertrauensgrenzen den experimentellen Fehler wider. Zwar könnte man sich mit den Auge auch andere Kurven denken, aber nur, wenn man einzelne Punkte unberücksichtigt läßt. Es ist aber gerade der Sinn einer statistisch fundierten Parameterschätzung, alle Punkte - unter Berücksichtigung ihrer statistischen Gewichte - in die Analyse einzubeziehen. Für die Größe des Diffusionskoeffizienten im Kern ist die relative Konzentration an der Grenzfläche maßgebend.

Die gemessenen Konzentrationsverteilungen nach den Glühungen bei 1200° C (Abbildungen 5.12 und 5.13) zeigen durchgebrochene Diffusionsfronten. Das gleiche gilt für die Glühungen bei

1300⁰ C (Abbildungen 5.14, 5.15, 5.17) bis auf die über eine Stunde und für die Glühung bei 1500⁰ C (Abb. 5.16). Die abgeleiteten Diffusionskoeffizienten für 1300⁰ C stimmen sehr gut überein. Die experimentellen Punkte sind hier relativ gut gemessen, und die theoretischen Kurven wären auch bei manueller Berechnung so mit dem Auge bestimmt worden. Dieses Beispiel zeigt, daß die Philosophie, Kern- und Pyrokohlenstoff-Daten zu gewinnen, richtig ist und daß die Form der Anpassung die Parameter richtig, d.h. optimal, bestimmt.

Partikelsorte B

Die Tabellen 5.4 und 5.5 und die Abbildungen 5.18 bis 5.25 zeigen die Resultate für Sorte B. In diesem Fall war die Experimentführung auf die Messung von Kerndiffusionskoeffizienten ausgelegt, da die Resultate für Sorte A eindeutig eine "Barrièrenwirkung" des Pyrokohlenstoffs für Silber ausschließen. Die gemessenen Konzentrationsverteilungen an Sorte B lassen eine grundsätzlich andere Interpretation nicht zu, Einzelne Kurvenverläufe könnten zwar auch anders sein als eingezeichnet, die Angabe der Fehler schließt aber eine solche Interpretation mit ein. Die Resultate sind konsistent mit denen an Sorte A. Einzelne Diffusionskoeffizienten im Pyrokohlenstoff liegen zwar relativ niedrig, sind aber innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen verträglich.

Partikelsorte C

Die Tabellen 5.6 und 5.7 und die Abbildungen 5.26 bis 5.41 zeigen die Resultate für Sorte C. Die Ausgangsverteilung läßt a priori keine Beobachtung einer fortschreitenden Diffusionsfront im Pyrokohlenstoff zu. Deshalb sind auch hier die Glühzeiten so, daß eine Aussage über die (relevanteren) Kern-Diffusionskoeffizienten möglich ist. Insbesondere wurden bei den höheren Temperaturen Freisetzung und Konzentrationsprofil gemessen, um beide Aussagen miteinander vergleichen zu können. Die zusammengehörenden Messungen sind in den Tabellen 5.6 und 5.7 kenntlich gemacht.

Tabelle 5.4: Gemessene Diffusionskoeffizienten im Pyrokohlenstoff der Partikelsorte B

Lfd. Nr.	Glüh-temperatur °C	Glühzeit Std	D cm ² /sec	χ_r^2	Abb.
1	1050	600	$(4.0 \pm 4.4) 10^{-11}$	2.4	5.18
2	1100	500	$(7.0 \pm 7.6) 10^{-10}$	1.2	5.19
3	1200	400	$(1.4 \pm 1.0) 10^{-11}$	0.9	5.20
4	1200	500	$(1.4 \pm 5.0) 10^{-11}$	1.3	5.21
5	1350	200	$(4.8 \pm 8.5) 10^{-11}$	0.6	5.22
6	1350	300	$(4.5 \pm 8.0) 10^{-11}$	2.0	5.23
7	1500	100	$(4.9 \pm 6.9) 10^{-10}$	1.3	5.24
8	1500	50	$(2.1 \pm 4.9) 10^{-9}$	0.8	5.25

Tabelle 5.5: Gemessene Diffusionskoeffizienten im Uran-Thorium-Oxid-Kern der Partikelsorte B

Lfd. Nr.	Glüh-temperatur °C	Glühzeit Std.	D cm ² /sec	χ_r^2	Abb.
1	1050	600	$(2.0 \pm 1.9) 10^{-12}$	2.4	5.18
2	1100	500	$(5.5 \pm 7.6) 10^{-12}$	1.2	5.19
3	1200	400	$(3.4 \pm 3.5) 10^{-12}$	0.9	5.20
4	1200	500	$(2.0 \pm 2.3) 10^{-12}$	1.3	5.21
5	1350	200	$(4.2 \pm 6.0) 10^{-12}$	0.6	5.22
6	1350	300	$(8.6 \pm 8.2) 10^{-12}$	2.0	5.23
7	1500	100	$(3.0 \pm 2.0) 10^{-11}$	1.3	5.24
8	1500	50	$(2.8 \pm 4.5) 10^{-10}$	0.8	5.25

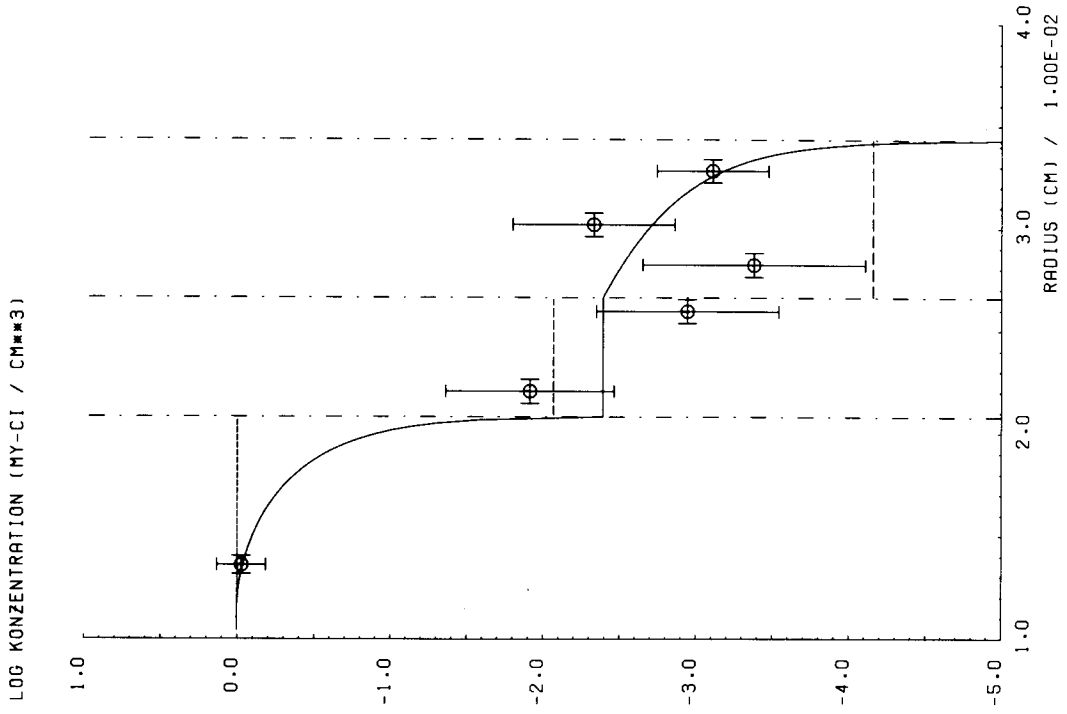


Abb. 5.19: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte B nach der Glühung bei 1100° C über 500 Stunden

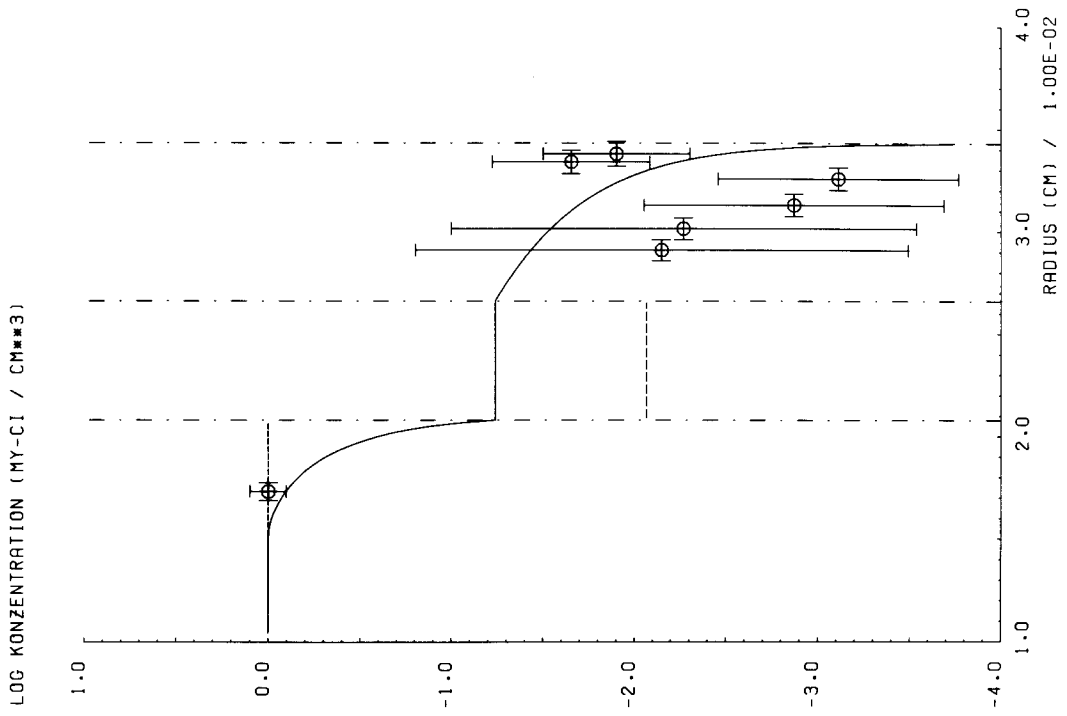


Abb. 5.18: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte B nach der Glühung bei 1050° C über 600 Stunden

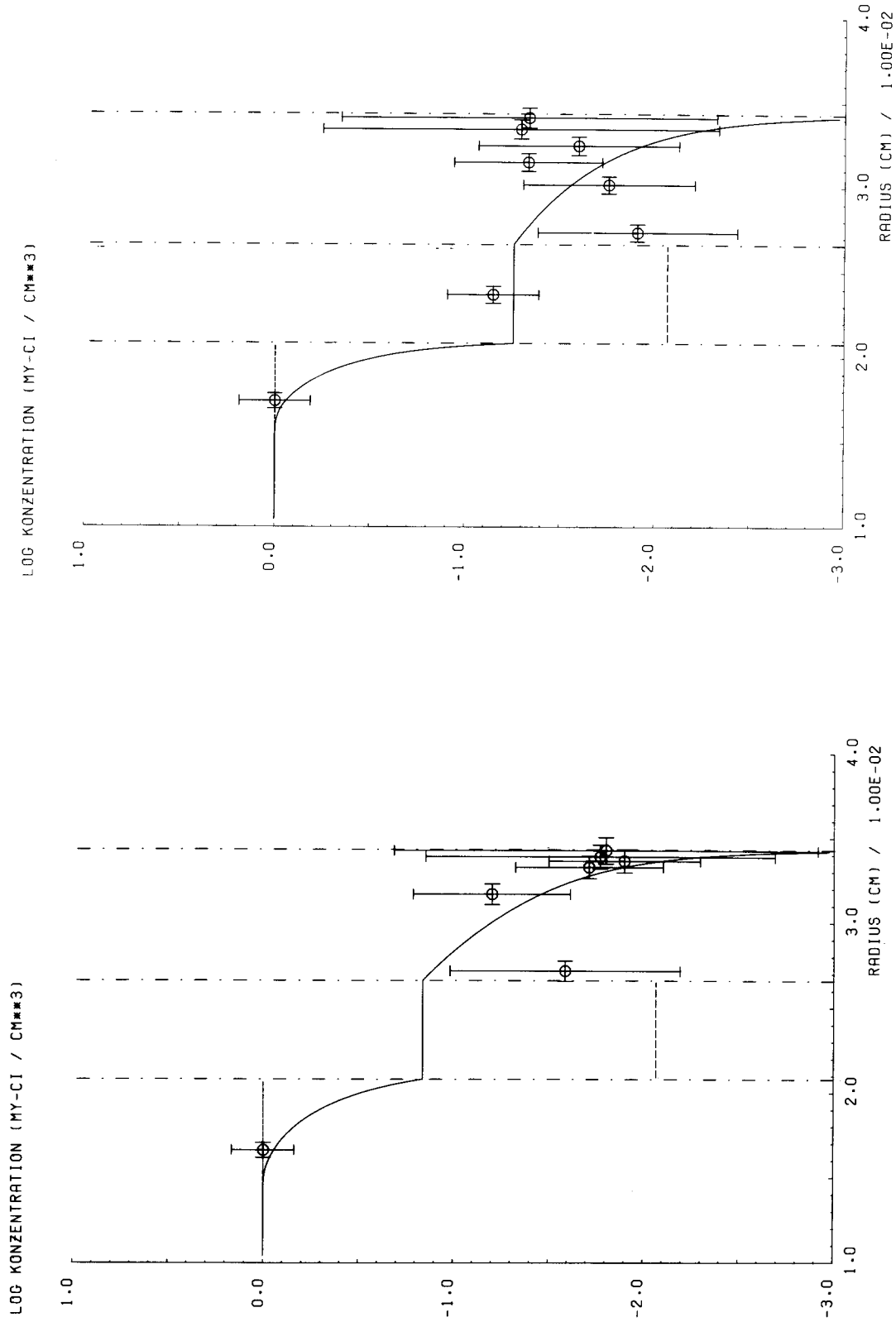


Abb. 5.20: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte B nach der Glühung bei 1200° C über 400 Stunden

Abb. 5.21: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte B nach der Glühung bei 1200° C über 500 Stunden

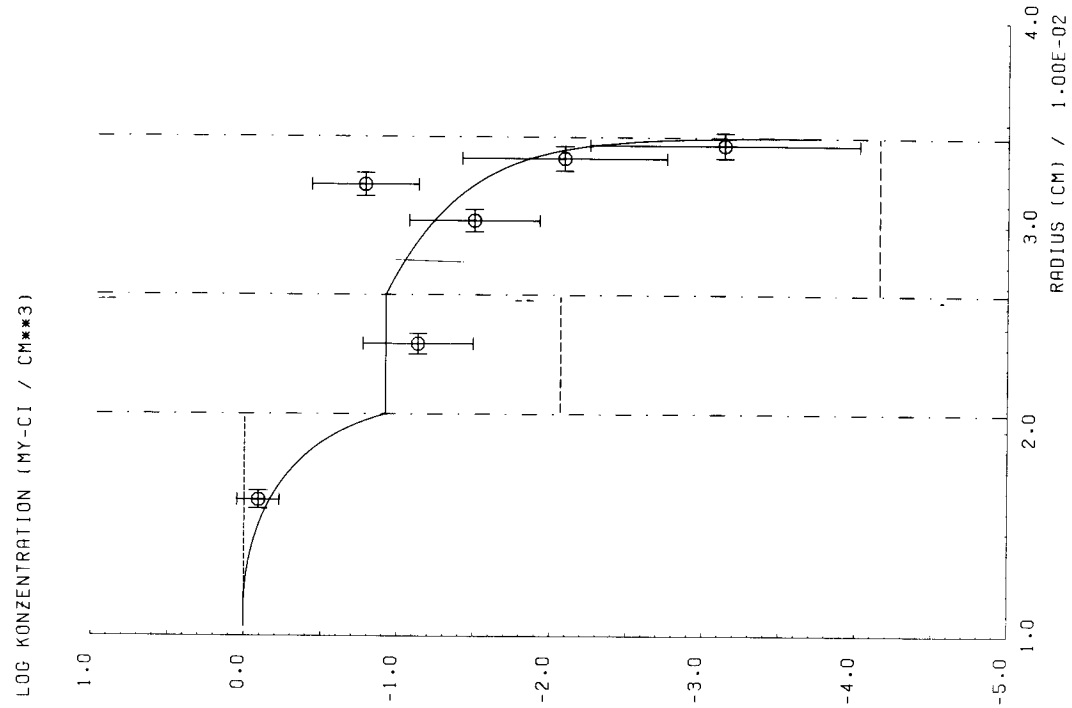


Abb. 5.23: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte B nach der Glühung bei 1350° C über 300 Stunden

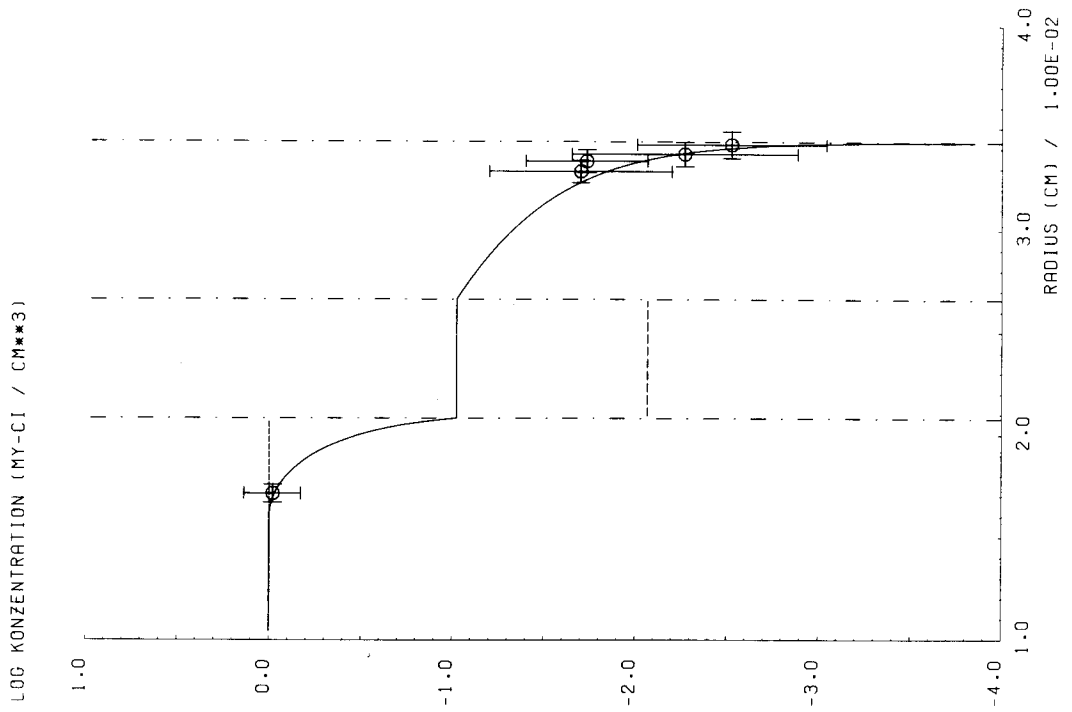


Abb. 5.22: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte B nach der Glühung bei 1350° C über 200 Stunden

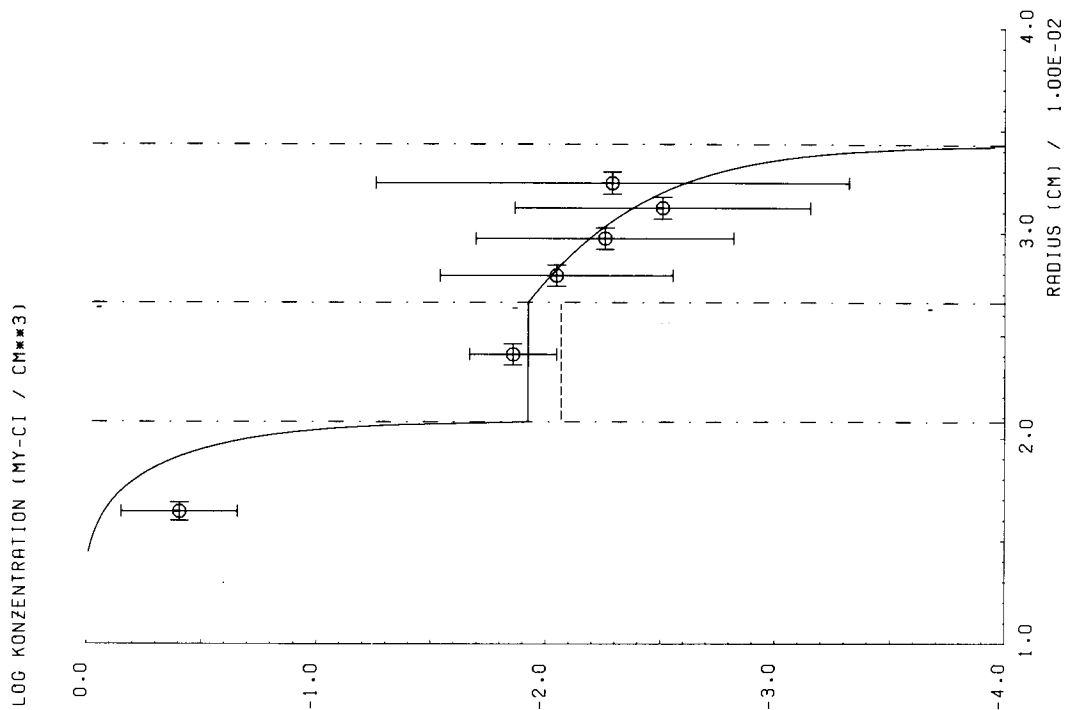


Abb. 5.25: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte B nach der Glühung bei 1500° C über 50 Stunden

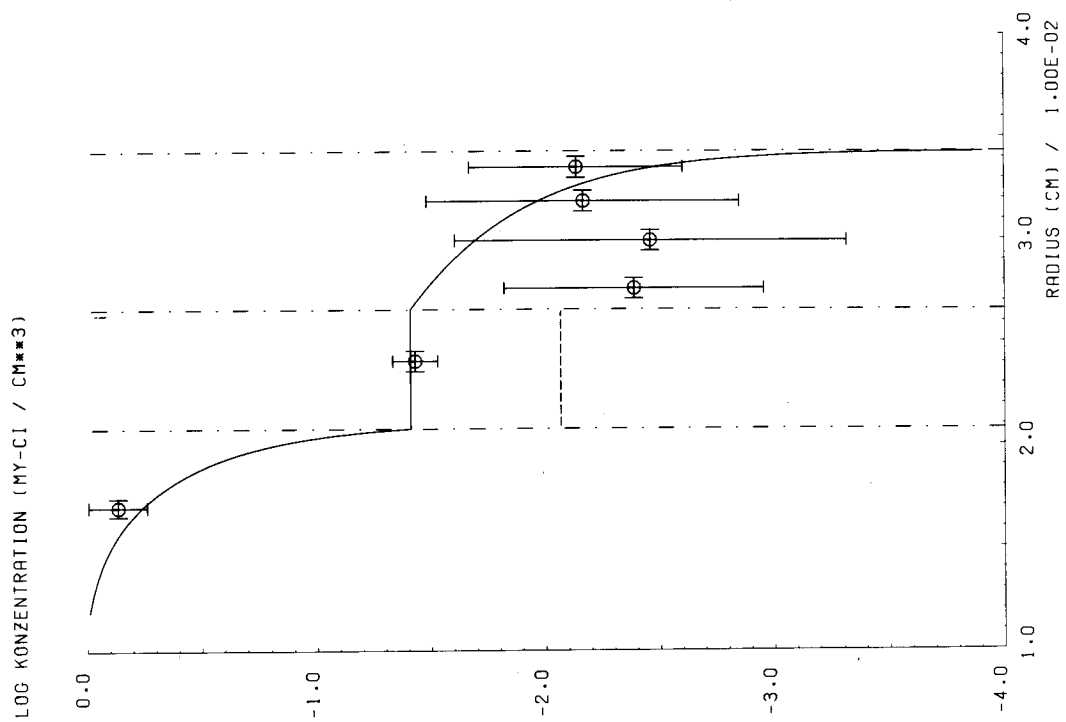


Abb. 5.24: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte B nach der Glühung bei 1500° C über 100 Stunden

Tabelle 5.6: Gemessene Diffusionskoeffizienten im Pyrokohlenstoff der Partikelsorte C

Lfd. Nr.	Glüh-temperatur °C	Glüh-zeit Std.	D cm ² /sec	χ_r^2	Methode ⁺	Abb.
1	1100	500	[(2.3 ± 2.7) 10 ⁻¹¹]	3.9	P	5.26
2	1100	1000	[(2.2 ± 4.3) 10 ⁻¹¹]	2.8	P	5.27
3	1300	349	(1.4 ± 2.4) 10 ⁻¹⁰	1.8	P]	5.28
4	1300	349	(7.6 ± 7.7) 10 ⁻¹⁰	2.5	F]	5.29
5	1300	348	(4.3 ± 0.9) 10 ⁻¹⁰	3.7	P]	5.30
6	1300	348	(3.2 ± 0.8) 10 ⁻⁹	0.9	F]	5.31
7	1300	240	(2.6 ± 0.9) 10 ⁻¹⁰	2.1	P]	5.32
8	1300	240	(2.9 ± 2.3) 10 ⁻⁹	0.2	F]	5.33
9	1400	513	(8.6 ± 2.6) 10 ⁻¹⁰	3.3	P]	5.34
10	1400	513	(2.3 ± 0.8) 10 ⁻¹⁰	0.4	F]	5.35
11	1400	421	(3.3 ± 1.1) 10 ⁻¹⁰	1.3	P]	5.36
12	1400	421	(1.2 ± 0.5) 10 ⁻⁹	0.2	F]	5.37
13	1500	196	(6.0 ± 3.9) 10 ⁻⁹	2.5	P]	5.38
14	1500	196	(6.2 ± 6.3) 10 ⁻¹⁰	0.02	F]	5.39
15	1500	192	(3.1 ± 1.0) 10 ⁻⁹	0.6	P]	5.40
16	1500	192	(1.3 ± 0.4) 10 ⁻⁹	0.4	F]	5.41

⁺ P: Profil-Methode, F: Freisetzungsmethode

Die in den Abbildungen 5.26 und 5.27 gemachten Aussagen sind nicht eindeutig. Denn auch sehr viel kleinere Diffusionskoeffizienten als angegeben ergeben einen äquivalenten Verlauf. Innerhalb eines Bereiches von 10⁻⁸ cm²/sec bis 10⁻¹⁴ cm²/sec sind sie jedoch die besten Schätzwerte für die Parameter bei der Fit-Prozedur. Es bleibt allerdings die Frage offen, warum sich die Konzentrationsverteilungen so wenig von den Anfangsverteilungen unterscheiden. Deshalb sind die Werte für die Diffusionskoeffizienten in den Tabellen eingeklammert. Die weiteren Abbildungen zeigen (zumindest im Kern) deutliche Abweichungen von den Anfangsverteilungen. Zufriedenstellend

Tabelle 5.7: Gemessene Diffusionskoeffizienten im Uran-Thorium-Oxid-Kern der Sorte C, gewonnen durch Nachrechnungen des Provils (P) oder der Freisetzung (F)

Lfd. Nr.	Glüh-temperatur °C	Glüh-zeit Std.	D cm ² /sec	χ_r^2	Methode	Abb.
1	1100	500	$((9.5 \pm 8.0) 10^{-13})$	3.9	P	5.26
2	1100	1000	$((7.9 \pm 5.5) 10^{-13})$	2.8	P	5.27
3	1300	349	$(2.7 \pm 0.4) 10^{-11}$	1.8	P]	5.28
4	1300	349	$(2.6 \pm 4.9) 10^{-11}$	2.5	F]	5.29
5	1300	348	$(6.3 \pm 2.7) 10^{-11}$	3.7	P]	5.30
6	1300	348	$(6.7 \pm 4.9) 10^{-12}$	0.9	F]	5.31
7	1300	240	$(2.2 \pm 2.0) 10^{-11}$	2.1	P]	5.32
8	1300	240	$(7.6 \pm 6.5) 10^{-11}$	0.2	F]	5.33
9	1400	513	$(1.0 \pm 0.8) 10^{-11}$	3.3	P]	5.34
10	1400	513	$(2.8 \pm 3.8) 10^{-12}$	0.4	F]	5.35
11	1400	421	$(9.9 \pm 7.3) 10^{-12}$	1.3	P]	5.36
12	1400	421	$(4.9 \pm 7.0) 10^{-12}$	0.2	F]	5.37
13	1500	196	$(9.6 \pm 13.5) 10^{-11}$	2.5	P]	5.38
14	1500	196	$(2.5 \pm 2.3) 10^{-11}$	0.02	F]	5.39
15	1500	192	$(8.7 \pm 4.6) 10^{-11}$	0.6	P]	5.40
16	1500	192	$(7.7 \pm 9.4) 10^{-12}$	0.4	F]	5.41

sind auch die Vergleiche zwischen den Konzentrationsverteilungen und den Freisetzungskurven: die aus ihnen abgeleiteten Diffusionskoeffizienten für Kern und Pyrokohlenstoff stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Dies wird als Hinweis darauf angesehen, daß die letztlich interessierende Partikel-freisetzung diffusionsbestimmt ist und andere Einflußparameter (Oberflächeneffekte) erst in zweiter oder höherer Ordnung bedeutsam sind.

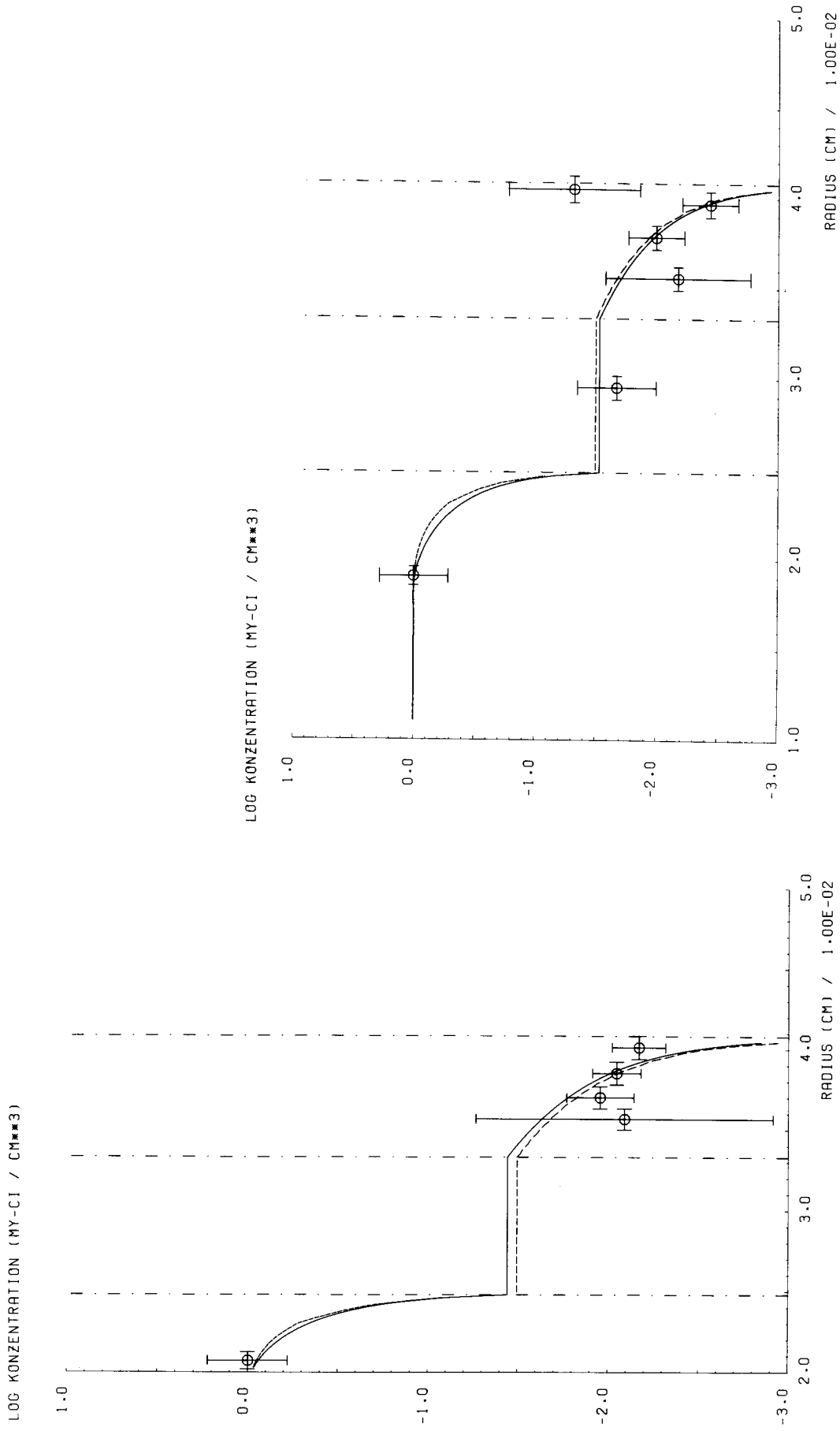


Abb. 5.26: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte C nach der Glühung bei 1100° C über 500 Stunden

Abb. 5.27: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte C nach der Glühung bei 1100° C über 1000 Stunden

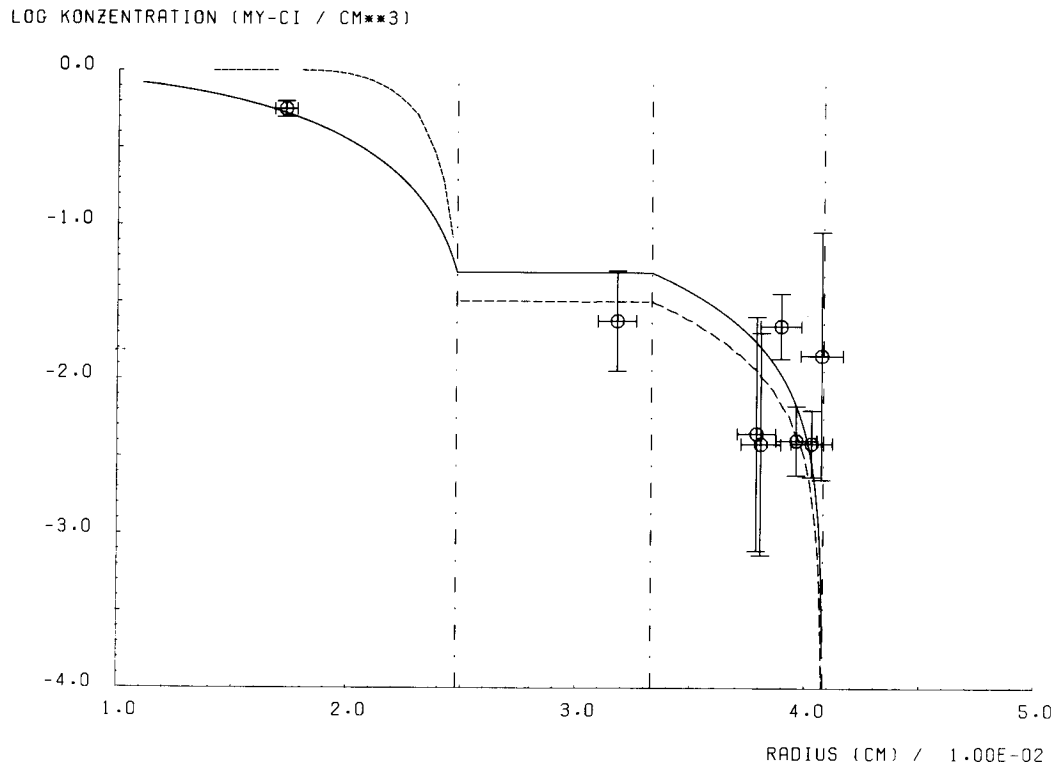


Abb. 5.28: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte C nach der Glühung bei 1300° C über 349 Stunden.
Vgl. die zugehörige Freisetzungskurve in Abb. 5.29

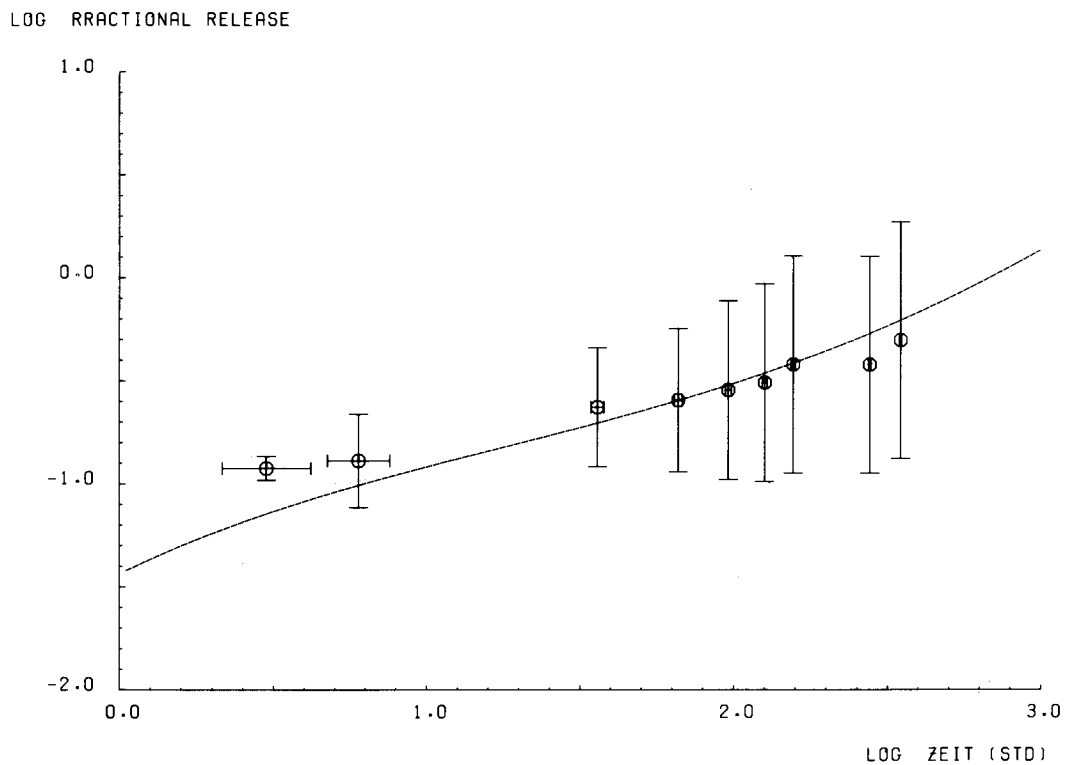


Abb. 5.29: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte C bei 1300° C.
Vgl. die zugehörige Konzentrationsverteilung in Abb. 5.28

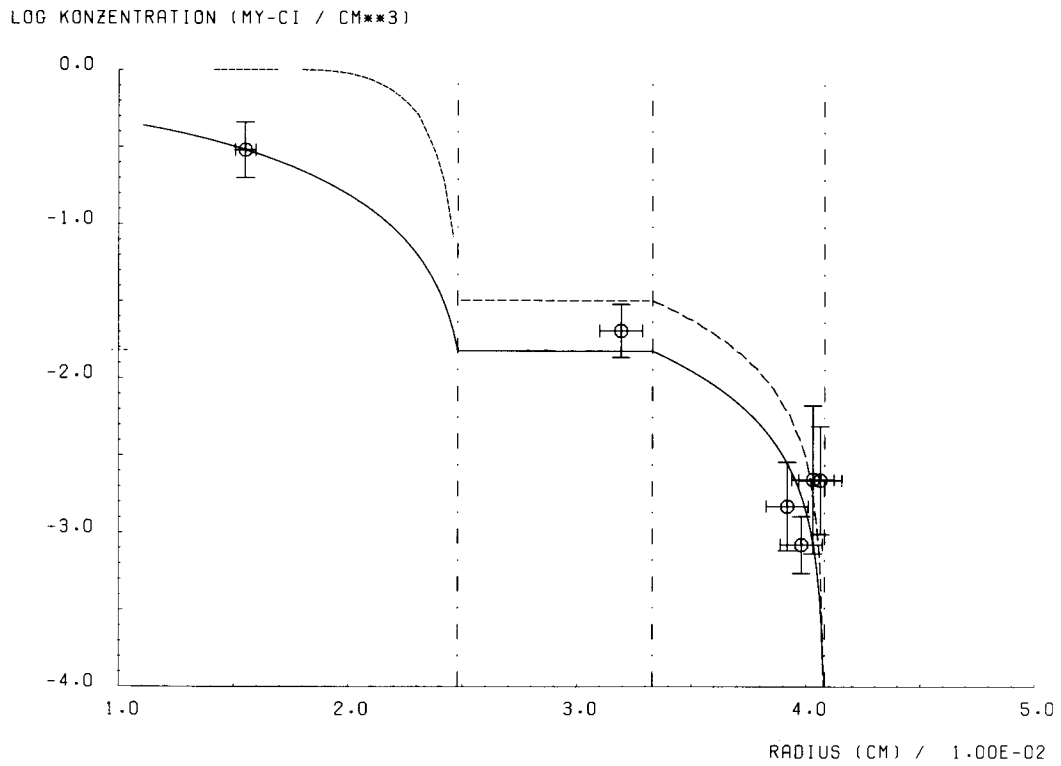


Abb. 5.30: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte C nach der Glühung bei 1300° C über 348 Stunden.
Vgl. die zugehörige Freisetzungskurve in Abb. 5.31

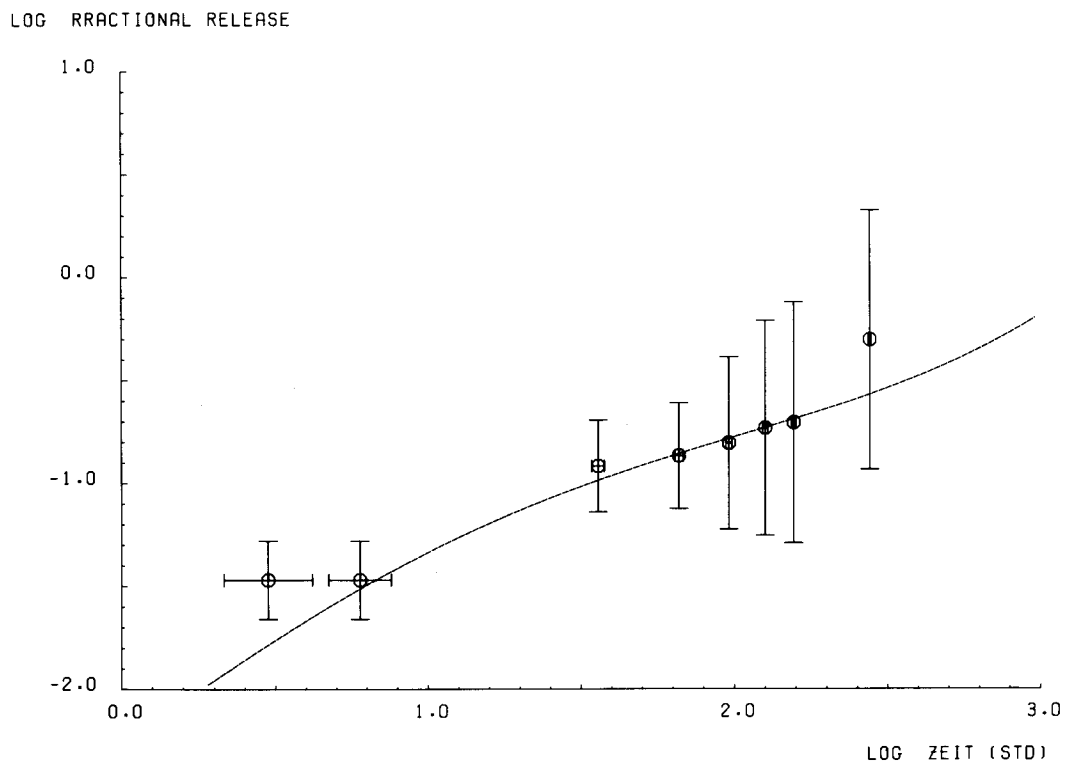


Abb. 5.31: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte C bei 1300° C.
Vgl. die zugehörige Konzentrationsverteilung in Abb. 5.30

LOG KONZENTRATION (MY-CI / CM**3)

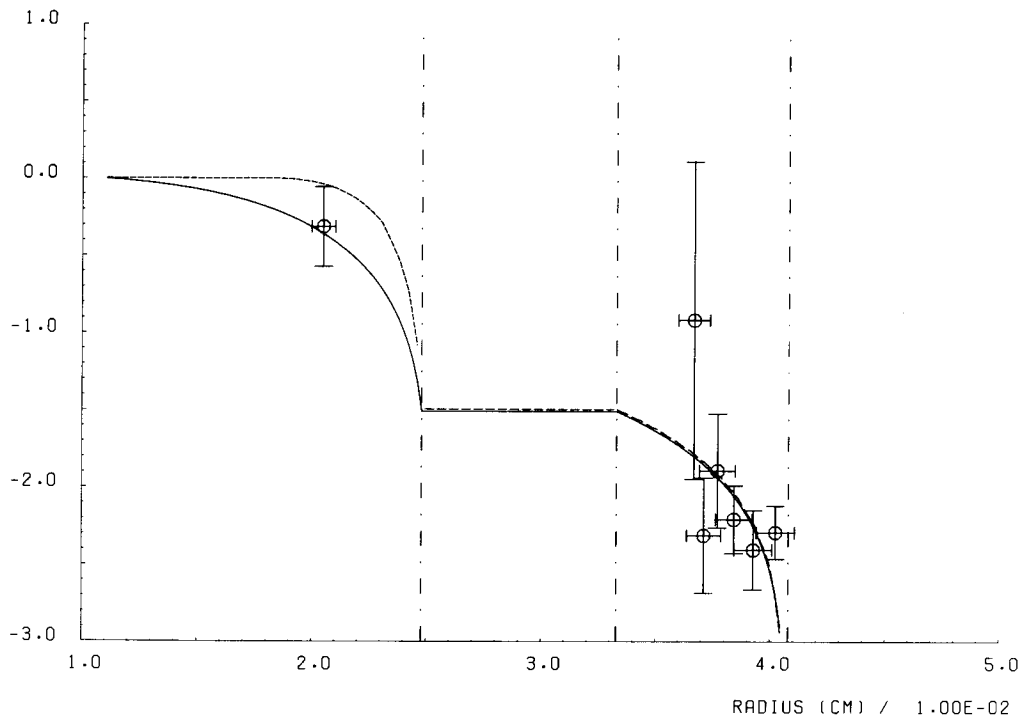


Abb. 5.32: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte C nach der Glühung bei 1300° C über 240 Stunden.
Vgl. die zugehörige Freisetzungskurve in Abb. 5.33

LOG RRATIONAL RELEASE

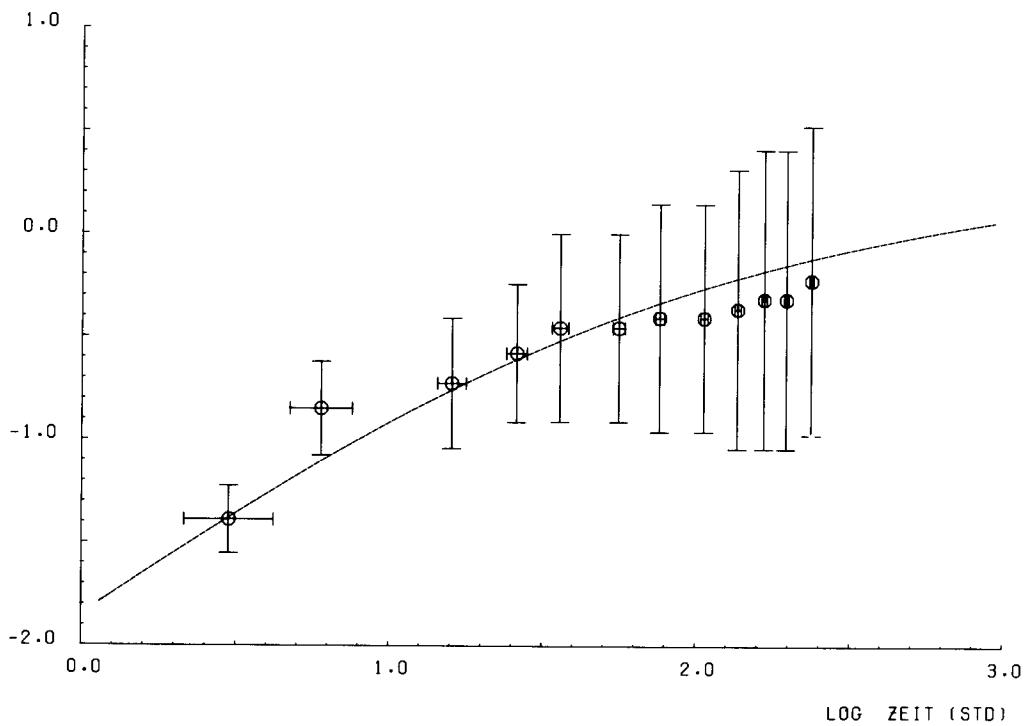


Abb. 5.33: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte C bei 1300° C.
Vgl. die zugehörige Konzentrationsverteilung in Abb. 5.32

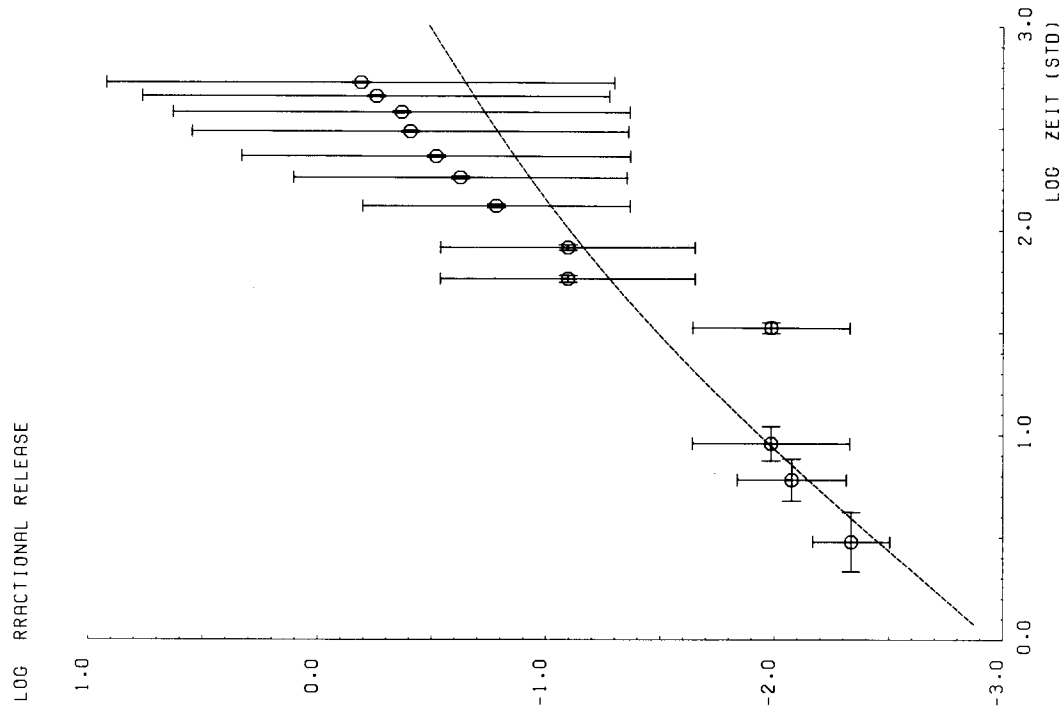


Abb. 5.35: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte C bei 1400° C. Vgl. die zugehörige Konzentrationsverteilung in Abb. 5.34

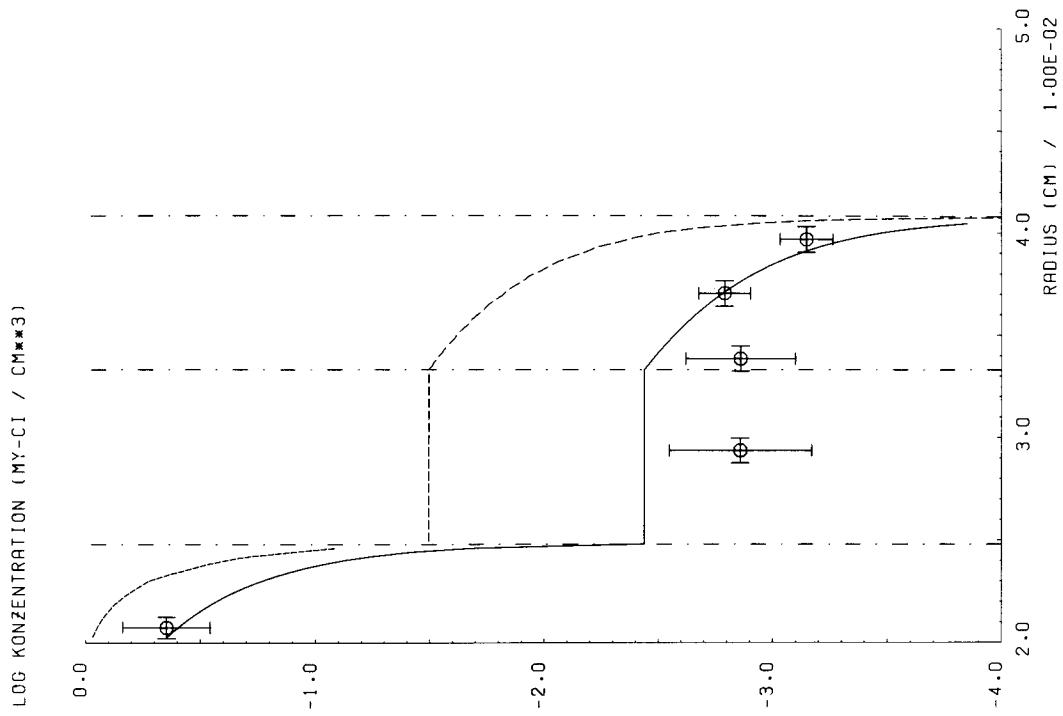


Abb. 5.34 Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte C nach der Glühung bei 1400° C über 513 Stunden. Vgl. die zugehörige Freisetzungskurve in Abb. 5.35

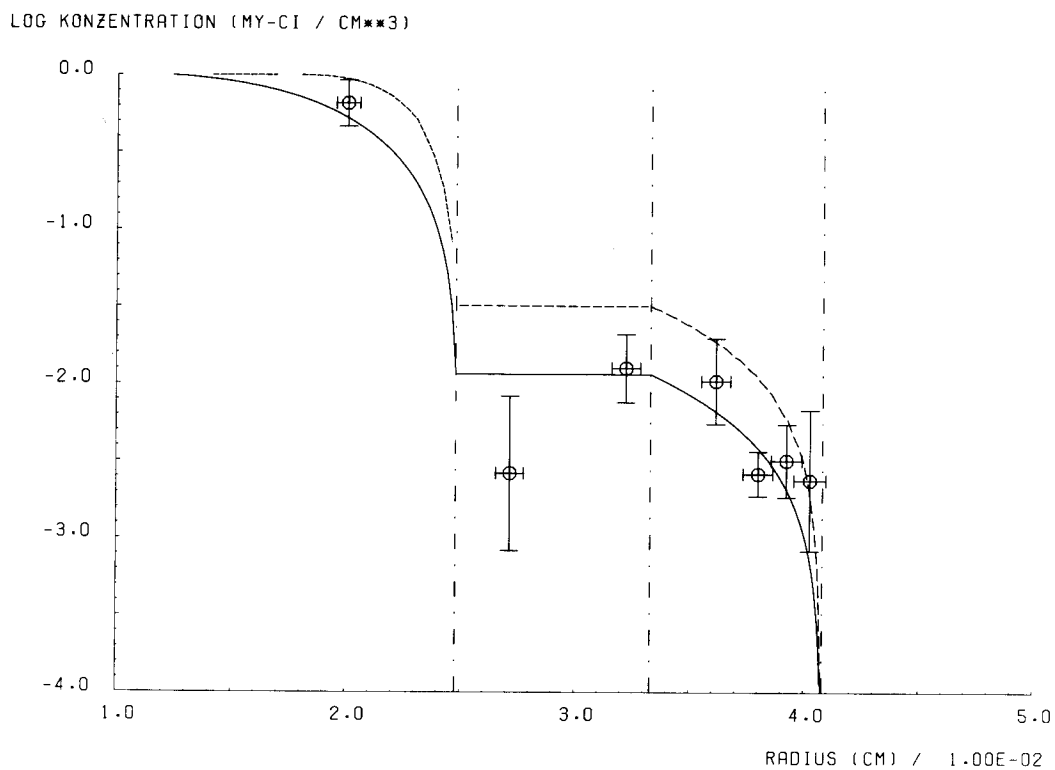


Abb. 5.36: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte C nach der Glühung bei 1400° C über 421 Stunden.
Vgl. die zugehörige Freisetzungskurve in Abb. 5.37

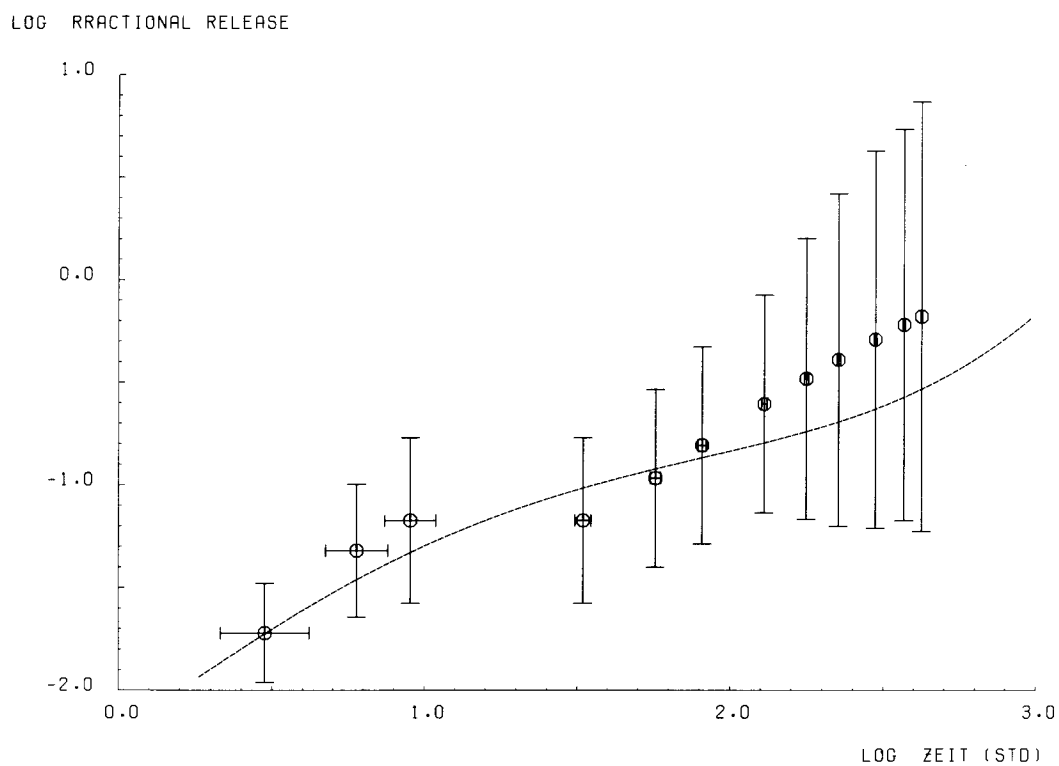


Abb. 5.37: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte C bei 1400° C.
Vgl. die zugehörige Konzentrationsverteilung in Abb. 5.36

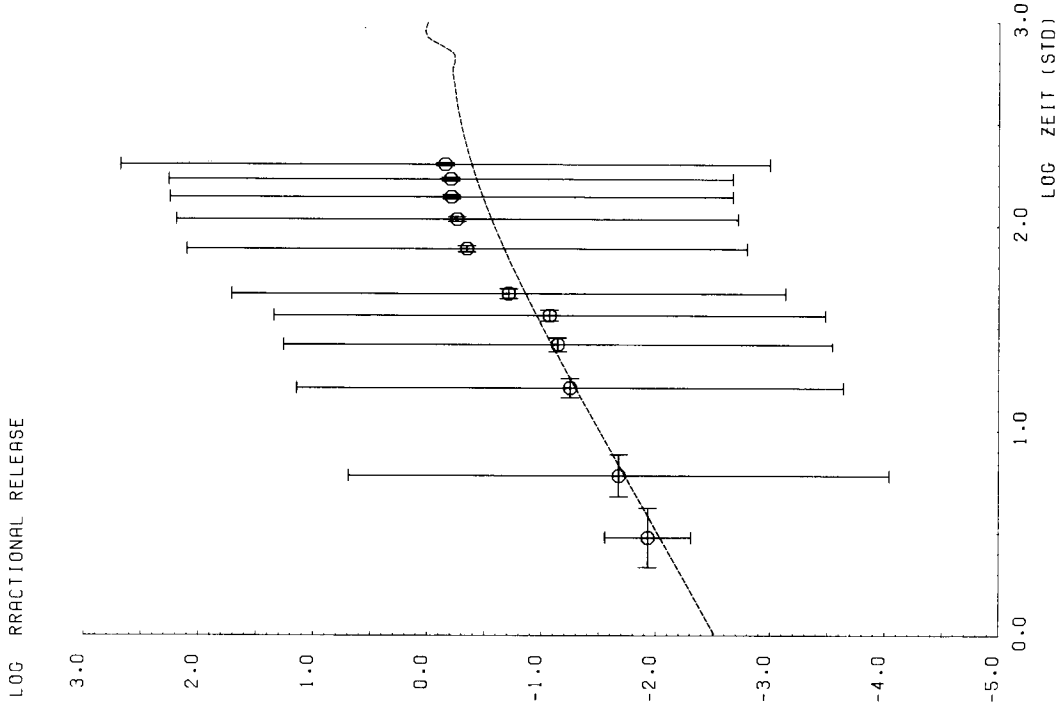


Abb. 5.39: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte C bei 1500° C. Vgl. die zugehörige Konzentrationsverteilung in Abb. 5.38

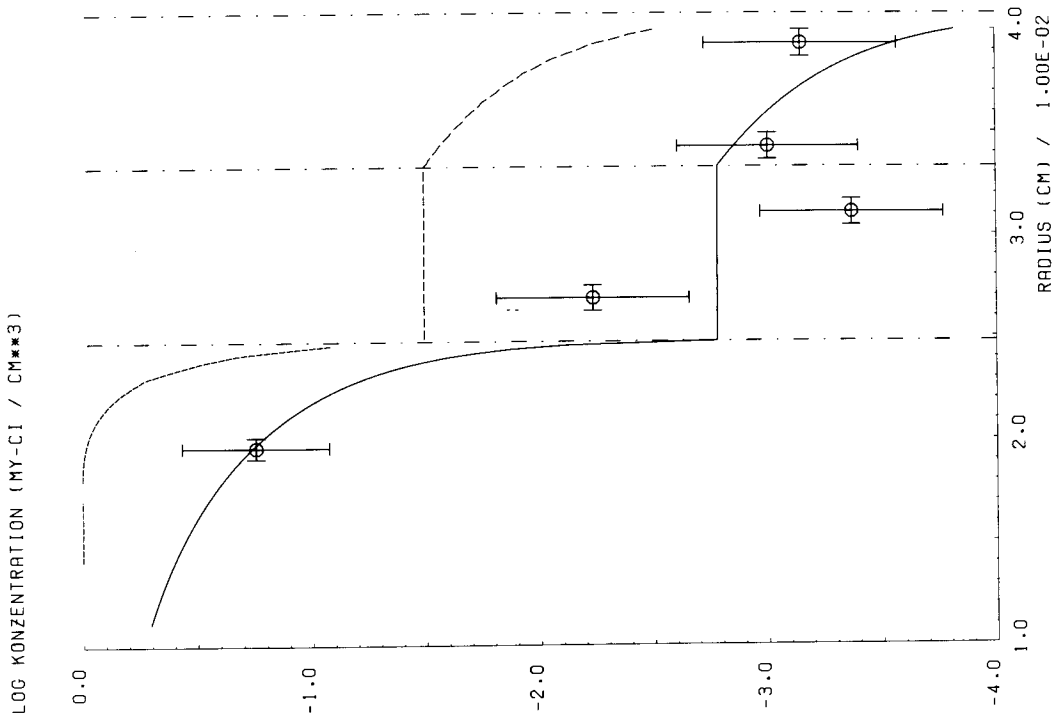


Abb. 5.38: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte C nach der Glühung bei 1500° C über 196 Stunden. Vgl. die zugehörige Freisetzungskurve in Abb. 5.39

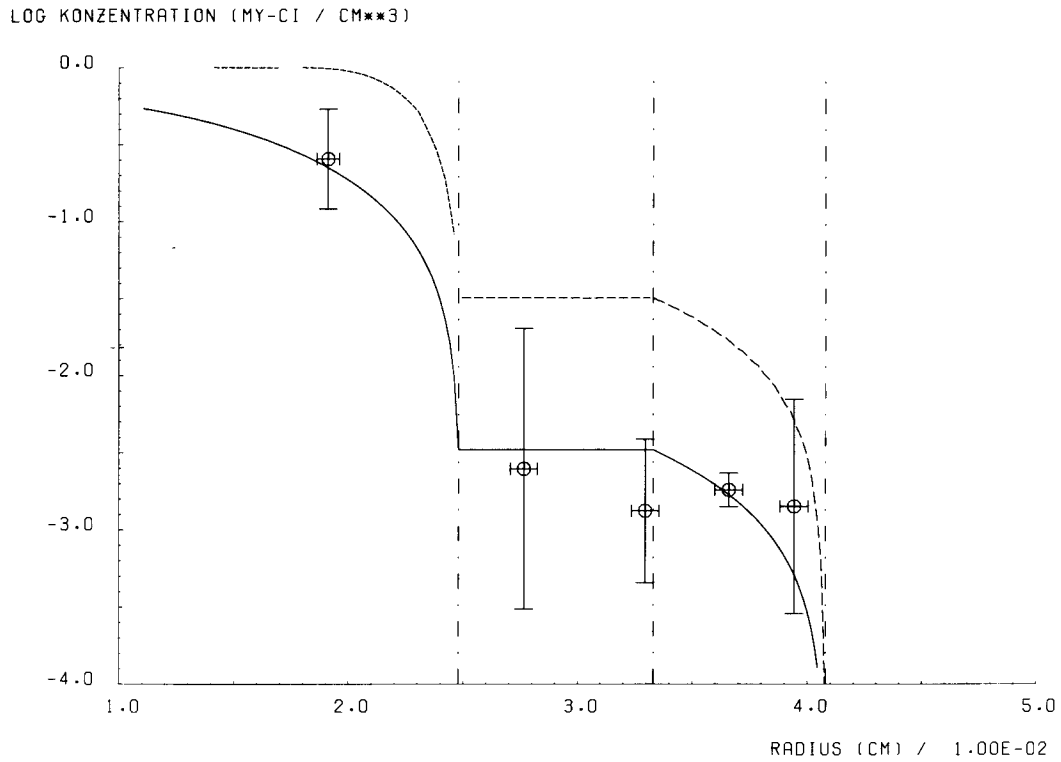


Abb. 5.40: Konzentrationsverteilung von Silber in Partikelsorte C nach der Glühung bei 1500° C über 192 Stunden.
Vgl. die zugehörige Freisetzungskurve in Abb. 5.41

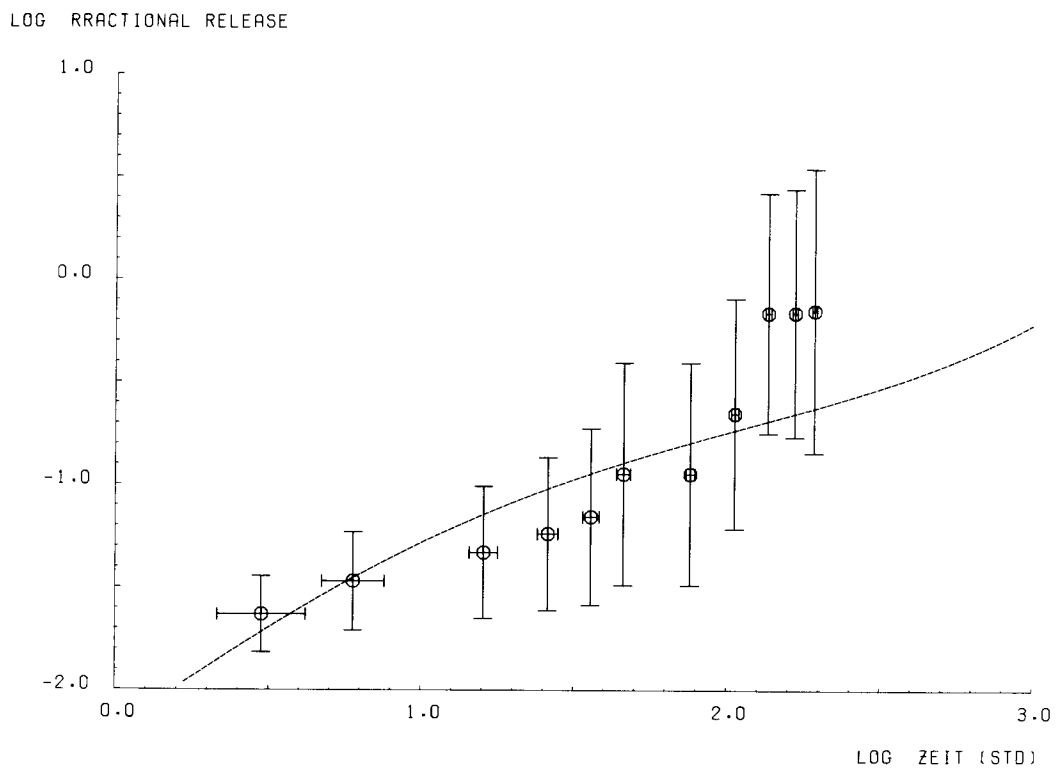


Abb. 5.41: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte C bei 1500° C.
Vgl. die zugehörige Konzentrationsverteilung in Abb. 5.40

Partikelsorte D

Die oben erwähnten Besonderheiten der Sorte D erlauben eine gesonderte Behandlung. Da die Beschichtung als permeabel angesehen wird, wird ihr Einfluß in erster Näherung vernachlässigt und die gemessenen Freisetzungskurven werden interpretiert als Freisetzungskurven aus einer anfangs homogen beladenen Kugel. In diesem Falle läßt sich die Lösung analytisch angeben (Crank):

$$FR \equiv \frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 Dt/a^2} \quad (5.1)$$

$$= 6 \sqrt{\frac{Dt}{a^2}} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc} \frac{na}{\sqrt{Dt}} \right) - 3 \frac{Dt}{a^2} \quad (5.2)$$

M_t ist die bis zum Zeitpunkt t freigesetzte Menge, $M_\infty = M_{t \rightarrow \infty}$ die ursprünglich vorhandene Menge (die für $t \rightarrow \infty$ freigesetzt ist). a ist der Radius der Kugel, D der Diffusionskoeffizient. $\text{ierfc}(x)$ ist das Integral der komplementären Fehlerfunktion von x bis ∞ . Die Lösung ist für die Randbedingung $C(a, \theta, \phi) = 0$ an der Oberfläche abgeleitet. Dies ist äquivalent zur unendlich schnellen Abdampfung von der Oberfläche, wie bei den numerischen Rechnungen mit FLIPPER angenommen.

Die erste Form der Lösung liefert eine gute Approximation für große Dt/a^2 , die zweite für kleine:

$$\frac{M_t}{M_\infty} \approx \begin{cases} 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-\pi^2 Dt/a^2} & \text{für } Dt/a^2 \gg 1 \quad (5.3) \\ \frac{6}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{a^2}} & \text{für } 0 < Dt/a^2 \ll 1 \quad (5.4) \end{cases}$$

Die in der Kugel (Partikel) noch vorhandene Menge $(1 - \frac{M_t}{M_\infty})$ nimmt bei genügend großen Werten von Dt/a^2 exponentiell ab:

$$1 - \frac{M_t}{M_\infty} \approx \frac{6}{\pi^2} e^{-\pi^2 Dt/a^2} \quad (5.5)$$

Trägt man also den Logarithmus der noch nicht freigesetzten Menge über die Zeit auf, dann ergibt sich bei genügend großen Zeiten eine Gerade mit der Steigung $-\pi^2 D/a^2$, die die Ordinate bei $\ln(6/\pi^2)$ schneidet:

$$\ln(1-FR) \equiv \ln\left(1 - \frac{M_t}{M_\infty}\right) = \ln \frac{6}{\pi^2} - \pi^2 \frac{D}{a^2} \cdot t \quad (5.6)$$

Aus der Linearität und dem richtigen Achsenabschnitt kann dann eindeutig gefolgert werden, daß eine diffusionsbedingte Freisetzung erfolgt. Aus der Steigung kann der Diffusionskoeffizient bestimmt werden.

Bei 1300⁰ C, 1350⁰ C und 1500⁰ C wurden Partikelinventare und die Freisetzungen als Funktion der Glühzeit gemessen. Die Ergebnisse zeigen die Abbildungen 5.42 bis 5.45. In allen Fällen lassen sich sehr gut Geraden einzeichnen, die die Abszisse bei $\ln(6/\pi^2)$ schneiden. Der Freisetzungsprozeß ist also diffusionsbestimmt, und das Modell der freisetzenden Kugel kann als sinnvoll angesehen werden. Deshalb wurden auch Messungen mit kleineren Freisetzungen, entsprechend Werten von $Dt/a^2 \approx 0.05$, ausgewertet nach Gleichung (5.1) bzw. (5.2). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.8 zusammengestellt. Die angegebenen relativen Freisetzungen sind aus den Inventaren vor und nach der Glühung bestimmt. Ebenso die angegebenen Fehler. Dt/a^2 ist die unmittelbare Meßgröße. Die angegebenen Fehler sind aus der oberen und unteren Grenze des Freisetzungswertes bestimmt. Wegen der nichtlinearen Beziehung ist das Intervall nicht symmetrisch.

Um den Einfluß der Beschichtung auf die Herleitung des Kern-diffusionskoeffizienten zu prüfen, wurden die gemessenen Freisetzungen mit Hilfe von FLIPPER nachgerechnet. Zugrundegelegt wurde das Grundprofil der Sorte D als Anfangsverteilung. Der Diffusionskoeffizient im Pyrokohlenstoff, wie er sich aus den Messungen an den Sorten A, B und C ergab, wurde vorgegeben und nicht weiter variiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.9 zusammengestellt. Bei großen Freisetzungen - das sind hier die hohen Temperaturen - sind die Unterschiede vernachlässigbar klein. Bei kleineren Freisetzungen dagegen (< 60%) sind jetzt die Diffusionskoeffizienten bis zu dreimal größer. Einschränk-

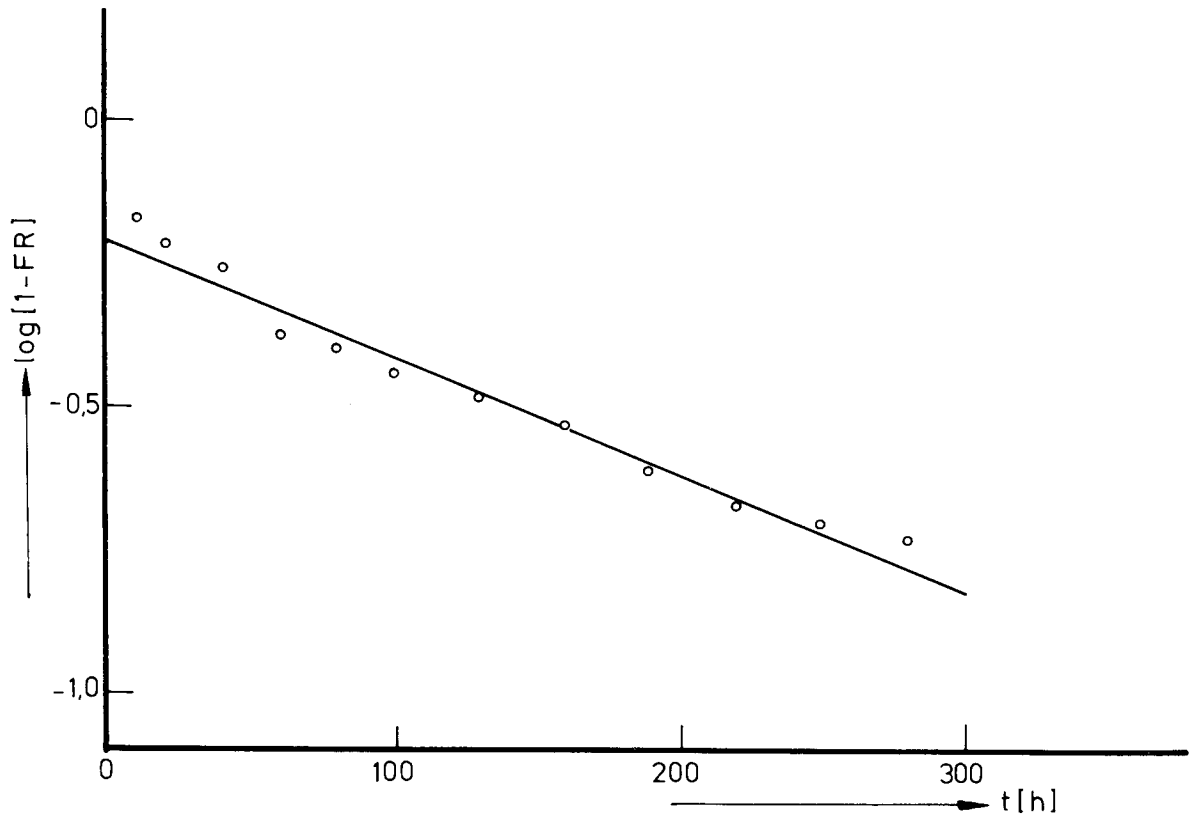


Abb. 5.42: Die im Partikel verbliebene Menge als Funktion der Zeit bei 1300°C (Partikel D8)

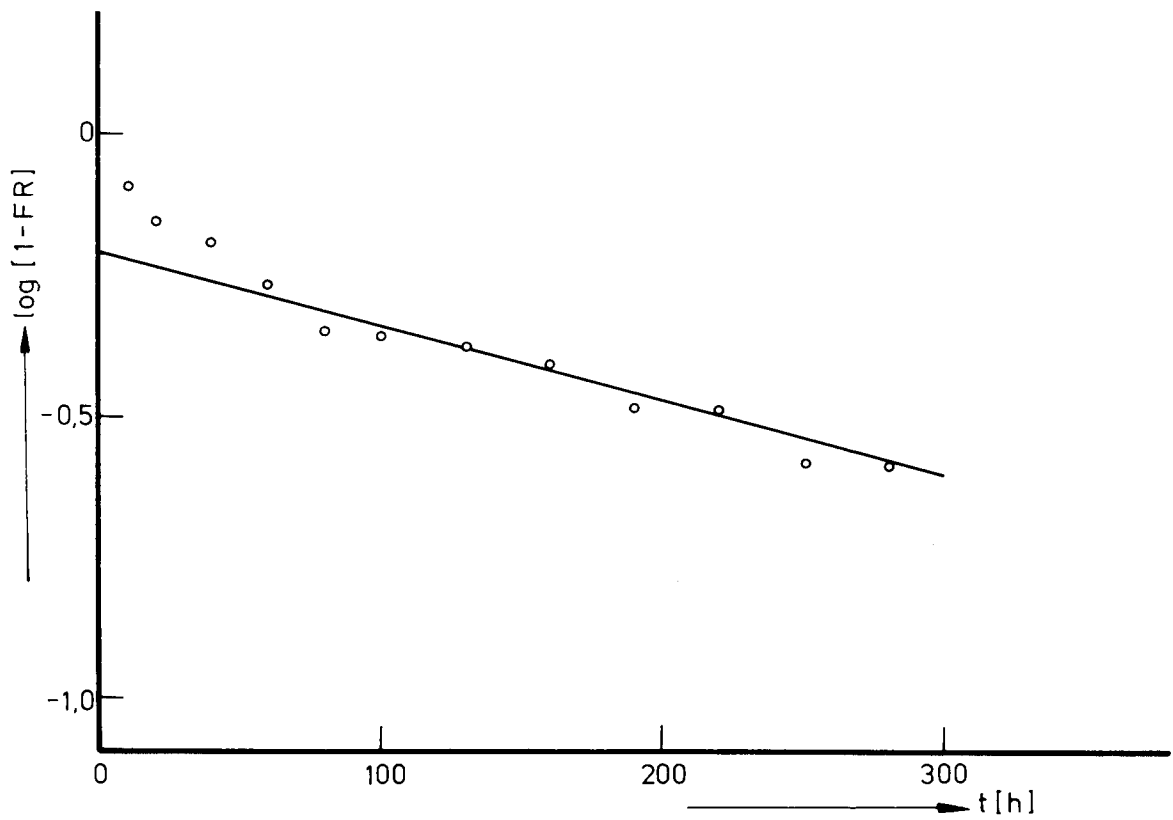


Abb. 5.43: Die im Partikel verbliebene Menge als Funktion der Zeit bei 1300°C (Partikel D9)

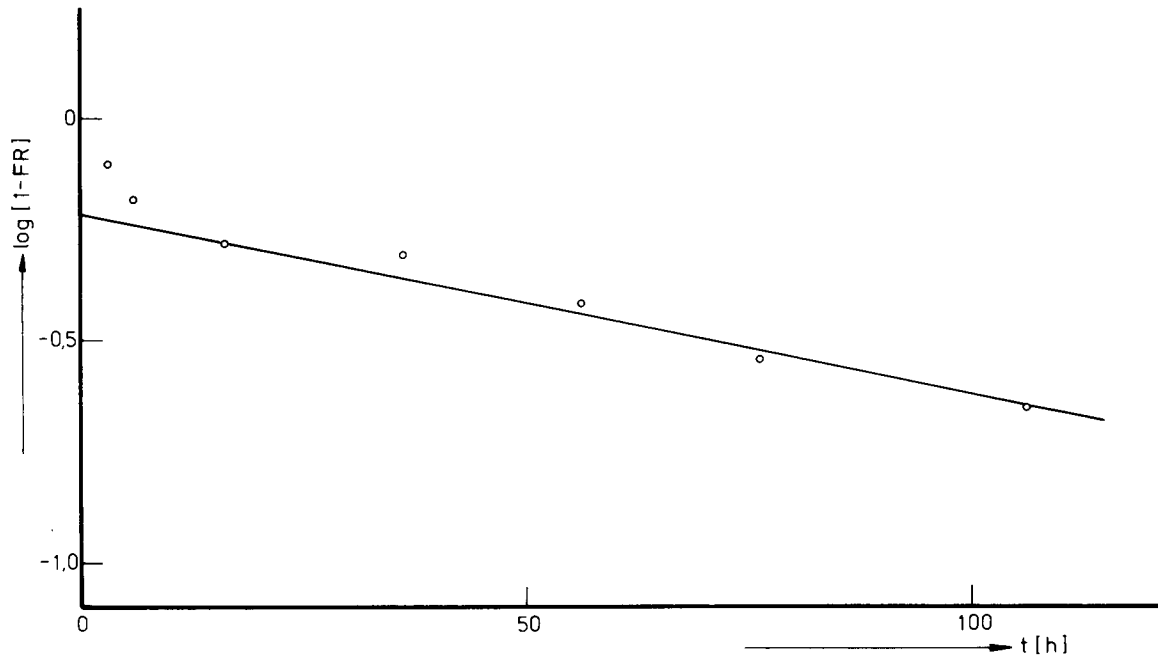


Abb. 5.44: Die im Partikel verbliebene Menge als Funktion der Zeit bei 1350°C (Partikel D10)

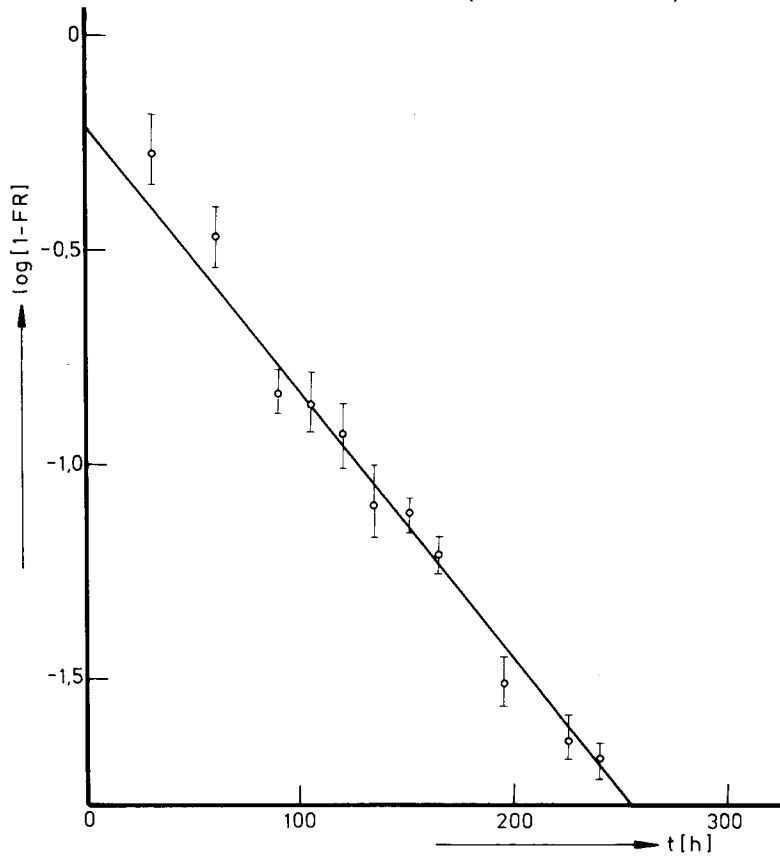


Abb. 5.45: Die im Partikel verbliebene Menge als Funktion der Zeit bei 1500°C (Partikel D13)

Tabelle 5.8: Gemessene relative Freisetzungen und Diffusionskoeffizienten im Uranoxid-Kern der Partikelsorte D

Lfd. Nr.	Glüh-temperatur °C	Glüh-zeit Std.	relative Freisetzung	Dt/a ²	D cm ² /sec
1	1000	1000	0.17 ± 0.03	(2.8 + 1.1) - 1.1) 10 ⁻³	(7.0 + 2.8) - 2.8) 10 ⁻¹³
2	1000	1000	0.36 ± 0.09	(1.4 + 0.9) - 0.7) 10 ⁻²	(3.5 + 2.3) - 1.8) 10 ⁻¹²
3	1100	318	0.43 ± 0.08	(2.1 + 1.1) - 0.9) 10 ⁻²	(1.6 + 0.9) - 0.7) 10 ⁻¹¹
4	1100	597	0.50 ± 0.08	(3.0 + 1.4) - 1.0) 10 ⁻²	(1.3 + 0.5) - 0.5) 10 ⁻¹¹
5	1300	344	0.38 ± 0.12	(1.6 + 1.4) - 1.0) 10 ⁻²	(1.2 + 1.0) - 0.8) 10 ⁻¹¹
6	1300	344	0.45 ± 0.08	(2.3 + 1.2) - 0.8) 10 ⁻²	(1.7 + 0.8) - 0.6) 10 ⁻¹¹
7	1300	280	0.66 ± 0.06	(6.2 + 1.8) - 1.4) 10 ⁻²	(5.5 + 1.6) - 1.2) 10 ⁻¹¹
8	1300	280	0.82 ± 0.05	(1.3 + 0.3) - 0.4) 10 ⁻¹	(1.2 + 0.3) - 0.4) 10 ⁻¹⁰
9	1300	280	0.74 ± 0.05	(8.4 + 2.6) - 1.4) 10 ⁻²	(1.5 + 2.3) - 1.2) 10 ⁻¹¹
10	1350	106	0.80 ± 0.05	(1.1 + 0.4) - 0.2) 10 ⁻¹	(2.7 + 0.8) - 0.6) 10 ⁻¹⁰
11	1350	106	0.60 ± 0.06	(4.7 + 1.6) - 1.1) 10 ⁻²	(1.1 + 0.4) - 0.3) 10 ⁻¹⁰
12	1400	106	0.96 ± 0.21	(2.6 + (2.6) - 1.7) 10 ⁻¹	(6.1 + 6.1) - 4.0) 10 ⁻¹⁰
13	1500	240	0.98 ± 0.04	(3.5 + (1.0) - 1.0) 10 ⁻¹	(3.6 + 1.0) - 1.0) 10 ⁻¹⁰

kend muß allerdings gesagt werden, daß diese Rechnungen unter Annahme einer intakten Schicht gemacht wurden. Dies ist aber offensichtlich nicht mehr der Fall.

Tabelle 5.9: Vergleich der hergeleiteten Diffusionskoeffizienten
 Rechnung A: homogene Kugel, Rechnung B: intaktes Partikel mit Anfangsverteilung
 wie in Abbildung 5.8, D_{pyc} vorgegeben nach Abbildung 6.2

Lfd. Nr.	Glüh-temperatur °C	Glüh-zeit Std.	relative Freisetzung	Rechnung A D_{Kern} cm ² /sec	Rechnung B D_{pyc} + cm ² /sec	Rechnung B D_{Kern} cm ² /sec
1	1000	1000	0.17 ± 0.03	(7.0 ± 2.8) 10 ⁻¹³	9.0 10 ⁻¹¹	(4.5 ± 1.7) 10 ⁻¹²
2	1000	1000	0.36 ± 0.09	(3.5 ± 2.3) 10 ⁻¹²	9.0 10 ⁻¹¹	(1.4 ± 1.0) 10 ⁻¹¹
3	1100	318	0.43 ± 0.08	(1.6 ± 0.9) 10 ⁻¹¹	1.9 10 ⁻¹⁰	(7.9 ± 2.4) 10 ⁻¹¹
4	1100	597	0.50 ± 0.08	(1.3 ± 0.5) 10 ⁻¹¹	1.9 10 ⁻¹⁰	(3.5 ± 0.9) 10 ⁻¹¹
5	1300	344	0.38 ± 0.12	(1.2 ± 1.0) 10 ⁻¹¹	9.6 10 ⁻¹⁰	(2.8 ± 1.3) 10 ⁻¹¹
6	1300	344	0.45 ± 0.08	(1.7 ± 0.8) 10 ⁻¹¹	9.6 10 ⁻¹⁰	(3.6 ± 0.9) 10 ⁻¹¹
7	1300	280	0.66 ± 0.06	(5.5 ± 1.6) 10 ⁻¹¹	9.6 10 ⁻¹⁰	(9.5 ± 1.5) 10 ⁻¹¹
8	1300	280	0.82 ± 0.05	(1.2 ± 0.3) 10 ⁻¹⁰	9.6 10 ⁻¹⁰	(1.5 ± 2.3) 10 ⁻¹⁰
9	1300	280	0.74 ± 0.05	(7.5 ± 2.3) 10 ⁻¹¹	9.6 10 ⁻¹⁰	(1.2 ± 0.2) 10 ⁻¹⁰
10	1350	106	0.80 ± 0.05	(2.7 ± 0.8) 10 ⁻¹⁰	1.3 10 ⁻⁹	(5.4 ± 0.7) 10 ⁻¹⁰
11	1350	106	0.60 ± 0.06	(1.1 ± 0.4) 10 ⁻¹⁰	1.3 10 ⁻⁹	(2.4 ± 0.4) 10 ⁻¹⁰
12	1400	106	0.96 ± 0.21	(6.1 ± 6.1) 10 ⁻¹⁰	1.9 10 ⁻⁹	(6.4 ± 1.0) 10 ⁻¹⁰
13	1500	240	0.98 ± 0.04	(3.6 ± 1.0) 10 ⁻¹⁰	3.3 10 ⁻⁹	(3.6 ± 1.0) 10 ⁻¹⁰

+ vorgegeben

5.2 DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN IN SILIZIUMKARBID

Erst in jüngster Zeit gelang es mit Hilfe der Laser-Bohrtechnik (Max 1977), Konzentrationsverteilungen von Cs^{137} in Siliziumkarbid-Hüllschichten zu messen (Allelein 1979). Da im Gegensatz zur naßchemischen Methode für Pyrokohlenstoff nur noch ein Bruchteil der die Schichtkonzentration repräsentierenden Aktivität gemessen wird, liegen die typischen Aktivitäten des $\text{Ag}^{110\text{m}}$ - sollten sie um drei Größenordnungen niedriger als die des Cs^{137} sein - unterhalb der absoluten Nachweisgrenze. Auch eine prinzipiell denkbare chemische Abtrennung hätte dann keinen Erfolg. Deshalb wurden die in dieser Arbeit gemachten Untersuchungen an TRISO-Partikeln ausschließlich mit Hilfe von Messungen der Freisetzung geführt.

Partikelsorte E

Tabelle 5.10 gibt einen Überblick über die untersuchten TRISO-Partikel. Tabelle 5.11 und die Abbildungen 5.46 bis 5.59 zeigen die Resultate für Sorte E. Da Sorte E bei Temperaturen über 1000°C bestrahlt wurde, mußte eine Aussage über die Konzentrationsverteilung in den einzelnen Schichten wenigstens integral gewonnen werden. Kenntnis der Konzentrationsverteilung ist wesentlich für die Nachrechnung.

Dazu wurde die äußere Pyrokohlenstoffschicht chemisch (oder mechanisch) abgetragen und das restliche Partikel zerdrückt, so daß sich die Beschichtungen vom Kern lösten. Der Pyrokohlenstoff der Schichtbruchstücke wurde dann in Ätzlösung "aufgelöst". Übrig blieben größere Bruchstücke der Siliziumkarbid-Schicht. Als Mittelwert aus drei Messungen ergab sich eine relative mittlere Konzentration von

$$\langle C_{\text{Si}} \rangle = (4 \pm 2) 10^{-2}$$

Normierungsfaktor ist die Kernkonzentration (per Definitionen gleich 1). Berücksichtigt man mögliche Verluste von Schalensplintern bei der oben beschriebenen Prozedur, dann ist die obere Grenze der mittleren Konzentration $8 \cdot 10^{-2}$. Die untere Grenze liegt bei etwa 10^{-2} . Die relative Konzentration der

Tabelle 5.10: Übersicht über die untersuchten TRISO-Partikel

	Sorte E E0249/250/251t				Sorte F E0403-405t				Sorte G E0403-405t			
Kernmaterial	UO ₂				UO ₂				UO ₂			
U ²³⁵ -Anreicherung (%)	9.5				6.7				6.7			
Th/U-Verhältnis	-				-				-			
Kerndurchmesser (µm)	616				615±27				615±27			
Geometrische Dichte (g/cm ³)	10.3				10.5				10.5			
Beschichtungs-Nr.	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
- Temperatur (°C)	1450	1350	1450	1350	1450	1340	1490	1340	1450	1340	1490	1340
- Aufwachs geschw. (µm/h)	550	220	30	240	-	-	-	-	-	-	-	-
- Gas	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	CH ₃ SiCl ₃	C ₃ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	CH ₃ SiCl ₃	C ₃ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	CH ₄ SiCl ₃	C ₃ H ₆
- BAF	-	1.09	-	1.08	-	1.04	-	1.04	-	1.04	-	1.04
- Diche (µm)	← 104±14	→	34±2,4	36±4	86	46±5	29±3	38±5	86	4.6±5	29±3	38±5
- Geometr.Dichte (g/cm ³)	-	-	3.19	<1.95	-	-	3.21	1.94	-	-	3.21	1.94
Bestrahlung	C8/BR2-P15 C13/BR2-P15				MERLIN				HFR-M5			
Abbrand (% fima)	≤ 11.0	≥ 8.2			2.5				≤ 8			
Bestrahlungszeit (fpd)	375	375			65				239			
Mittl.Bestrahlungstemp.(°C)	~ 1200	~700			(<<400)				1050			
Schnelle Dosis (E>0.1 MeV) (10 ²¹ cm ²)	≤ 10.7	≥ 8.2			< 0.5				≤ 5.9			

Tabelle 5.11: Gemessene Diffusionskoeffizienten in der Siliziumkarbid-Beschichtung der Sorte E

Lfd. Nr.	Glüh-temperatur °C	Gesamte Glühzeit Std.	Diffusionskoeffizient cm ² /sec	χ_r^2 +	Abb.
1	1000	2340	$(4.8 \pm 6.9) 10^{-14}$	1.6	5.46
2	1000	700	$(9.6 \pm 12.2) 10^{-14}$	0.6	5.47
3	1000	1000	$(1.0 \pm 2.1) 10^{-14}$	-	5.48
4	1100	543	$(1.4 \pm 2.2) 10^{-12}$	1.6	5.49
5	1100	294	$(1.1 \pm 2.4) 10^{-12}$	0.2	5.50
6	1200	162	$(4.5 \pm 2.6) 10^{-12}$	1.2	5.51
7	1200	240	$(5.6 \pm 0.6) 10^{-13}$	0.7	5.52
8	1400	140	$(7.4 \pm 1.6) 10^{-12}$	-	5.53
9	1400	75	$(6.2 \pm 0.3) 10^{-12}$	3.3	5.54
10	1400	45	$(2.0 \pm 0.8) 10^{-11}$	-	5.55
11	1400	45	$(1.1 \pm 0.6) 10^{-11}$	-	5.56
12	1500	75	$(9.0 \pm 7.8) 10^{-12}$	-	5.57
13	1500	225	$(1.5 \pm 1.2) 10^{-11}$	0.3	5.58
14	1500	183	$(2.8 \pm 0.3) 10^{-11}$	0.4	5.59

+) Anmerkung: Bei nicht angegebenem χ_r^2 liegen zu wenige Meßpunkte vor, um einen sinnvollen Fit vorzunehmen (Anzahl der Freiheitsgrade ≤ 0).

inneren Pyrokohlenstoffschicht und der Pufferschicht ist in allen drei Messungen mit 1 verträglich. Es ergibt sich also folgendes Bild der Anfangsverteilung: im Inneren bis zur inneren Grenze der Siliziumkarbidschicht ist die relative Konzentration konstant und gleich 1. In der Siliziumkarbidschicht ist sie $4 \cdot 10^{-4}$ und außen etwa 10^{-5} . Diese Anfangsverteilung, wie sie in Abbildung 5.60a skizziert ist, kann als grobe Annäherung der in Abbildung 5.60b gegebenen möglichen Verteilung angesehen werden. Letztere wurde gewonnen durch eine überschlägige Nachrechnung des Experimentes BR2-P15 mit den in dieser Arbeit gewonnenen Diffusionsdaten. Da es keine experimentellen Daten gibt, wird Abbildung 5.60b nur als Anschauungsmaterial angesehen und stellt keine aussagefähige Nachrechnung des Experimentes BR2-P15 dar.

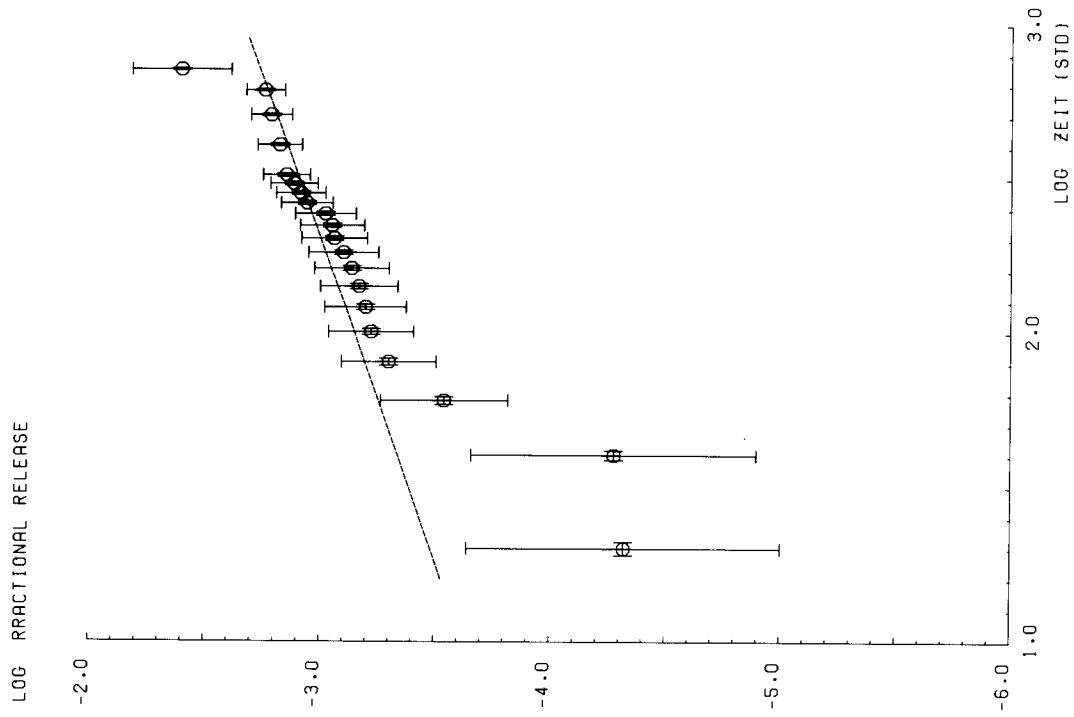


Abb. 5.47: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte E bei 1000° C

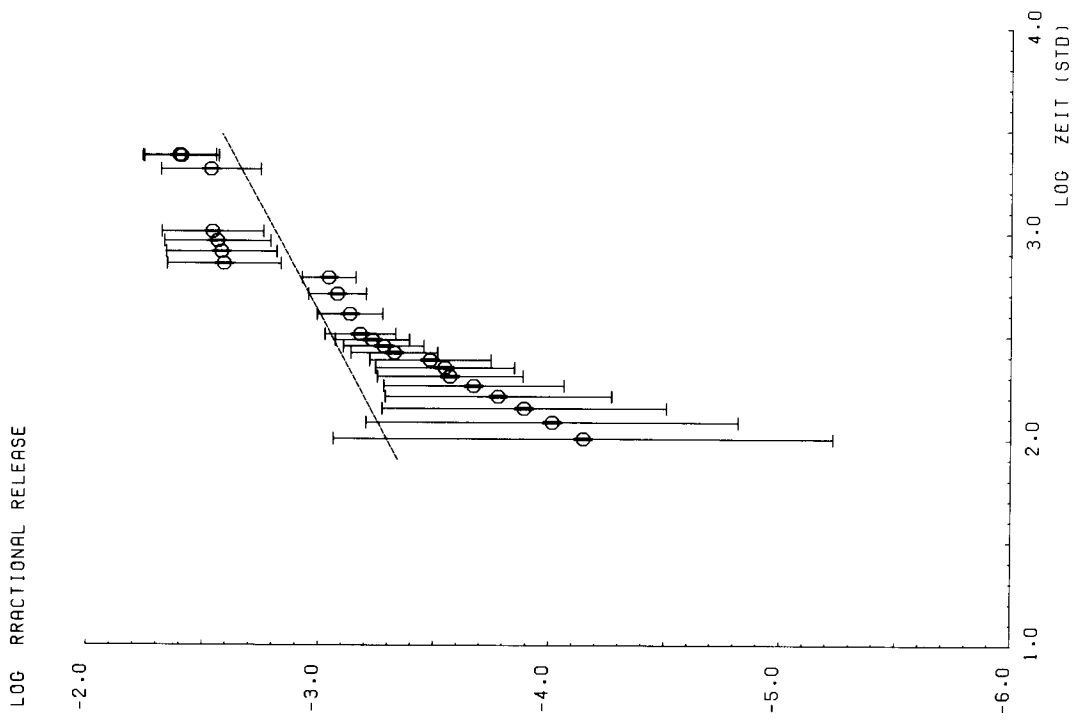


Abb. 5.46: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte E bei 1000° C

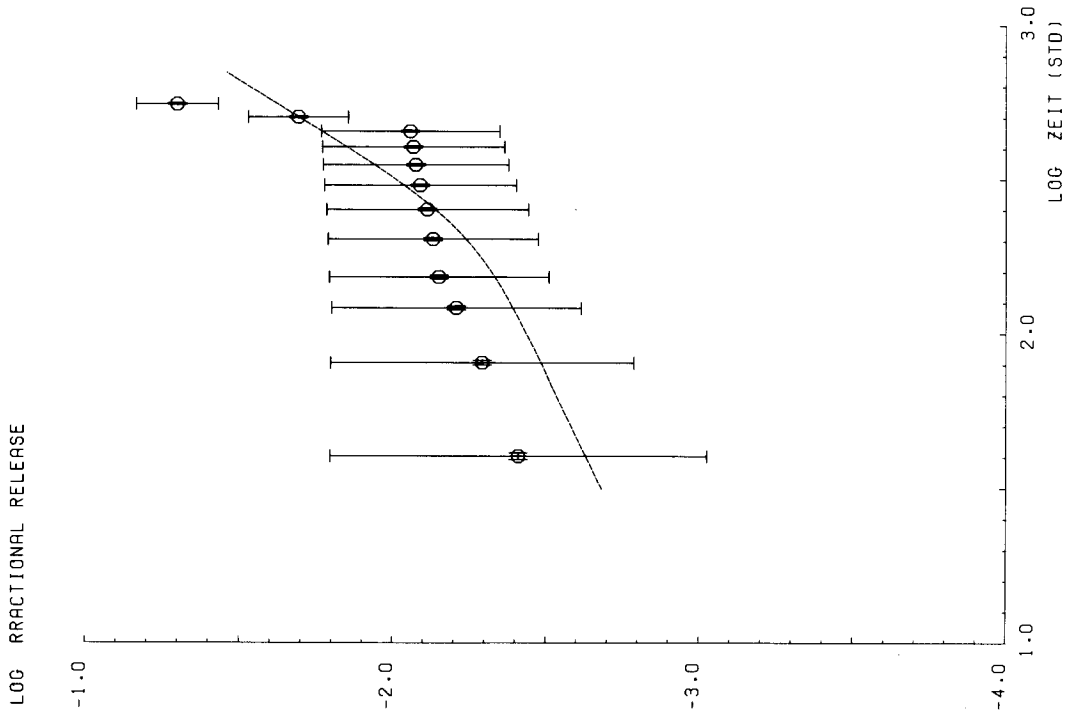


Abb. 5.49: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelstorte E bei 1100° C

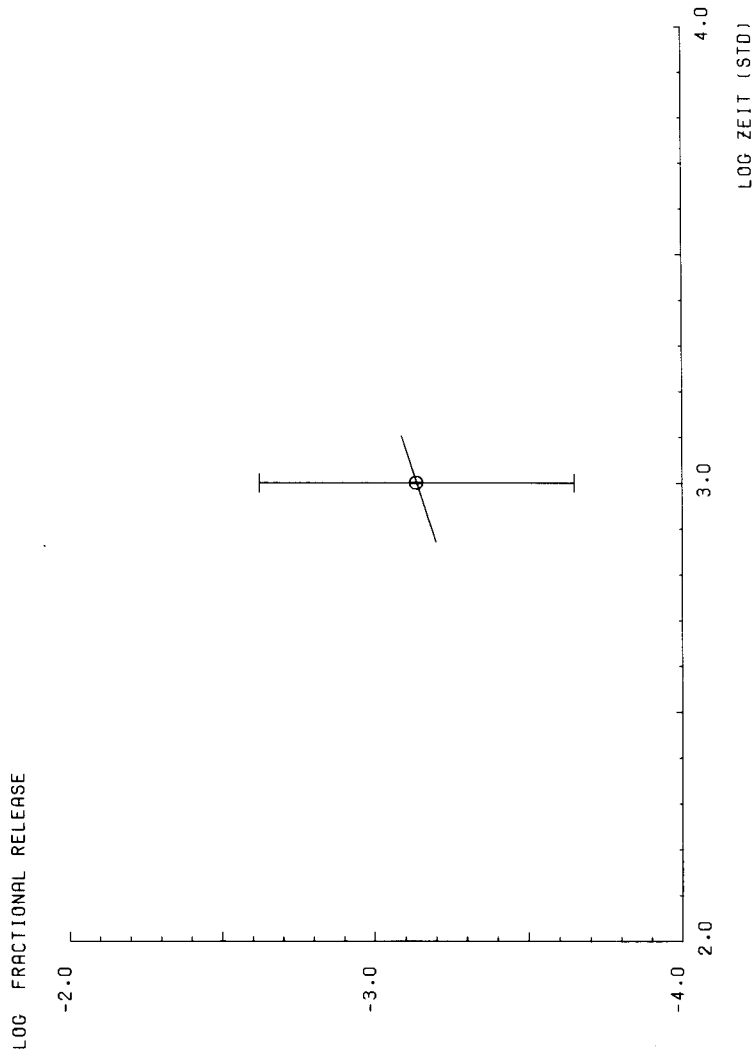


Abb. 5.48: Freisetzung von Silber aus Partikelstorte E bei 1000° C (vgl. Anmerkung zu Tabelle 5.11)

LOG RRACTIONAL RELEASE

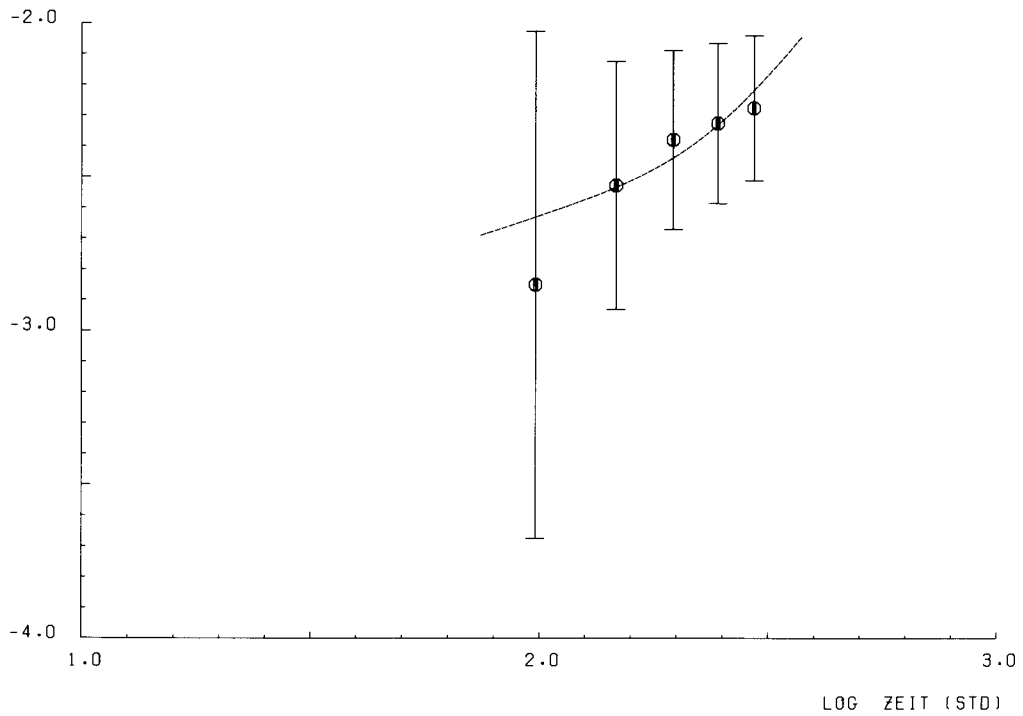


Abb. 5.50: Freisetzungskurve von Silber
aus Partikelsorte E bei 1100⁰ C

LOG RRACTIONAL RELEASE

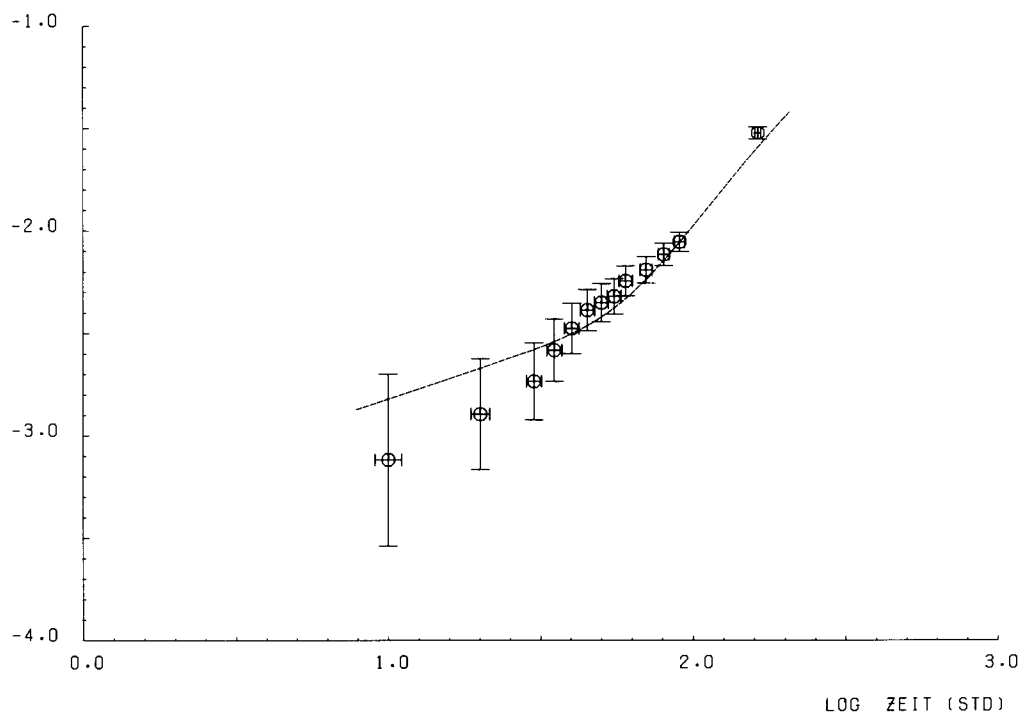


Abb. 5.51: Freisetzungskurve von Silber
aus Partikelsorte E bei 1200⁰ C

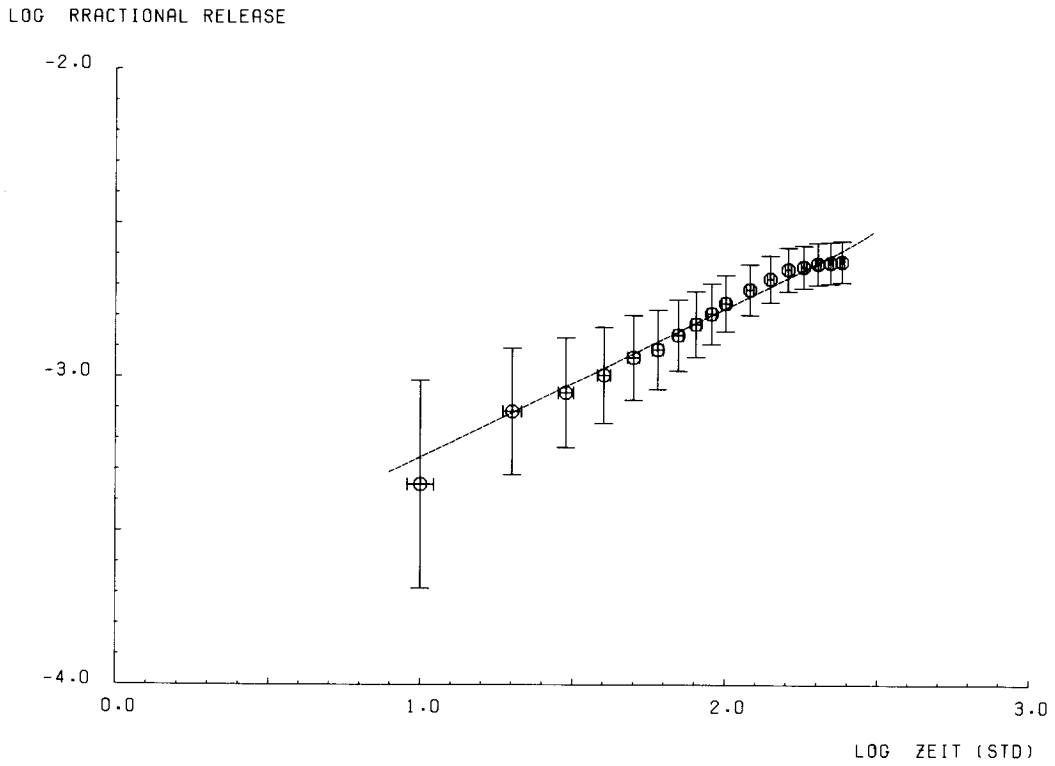


Abb. 5.52: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte E bei 1200⁰ C

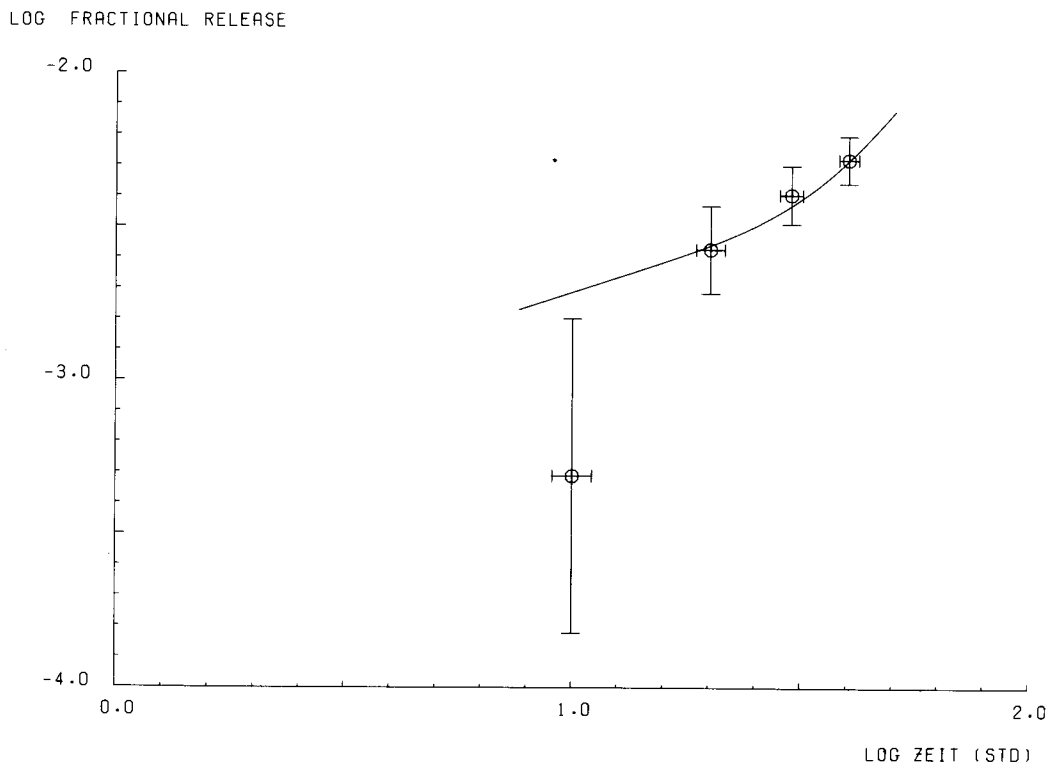


Abb. 5.53: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte E bei 1400⁰ C

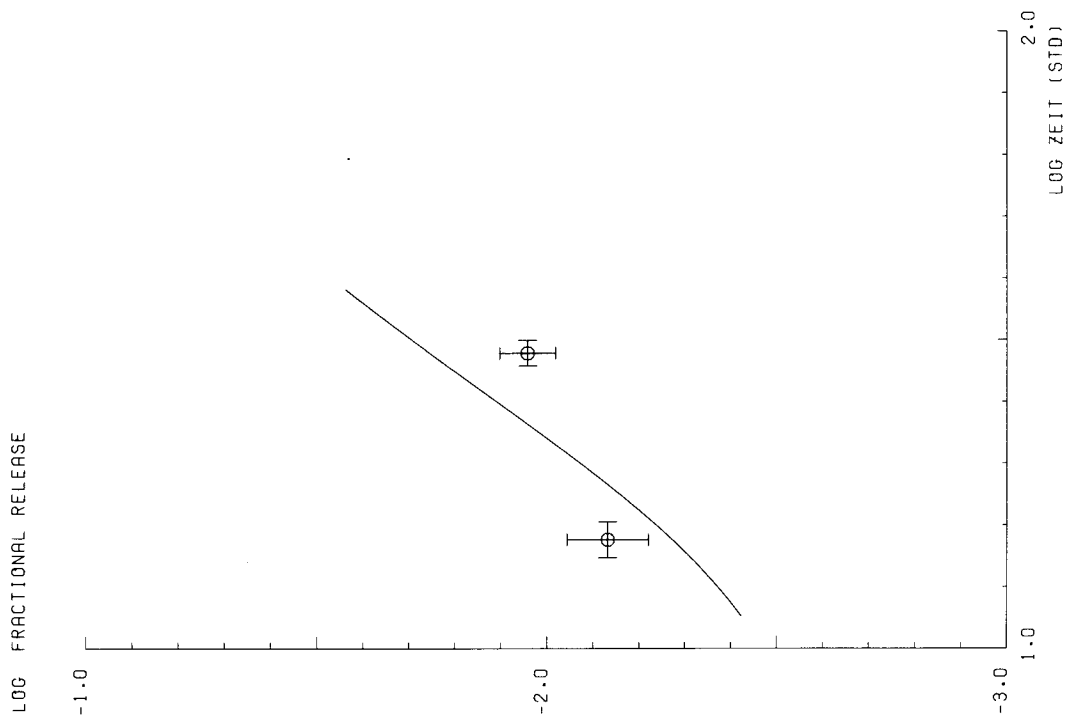


Abb. 5.55: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte E bei 1400° C

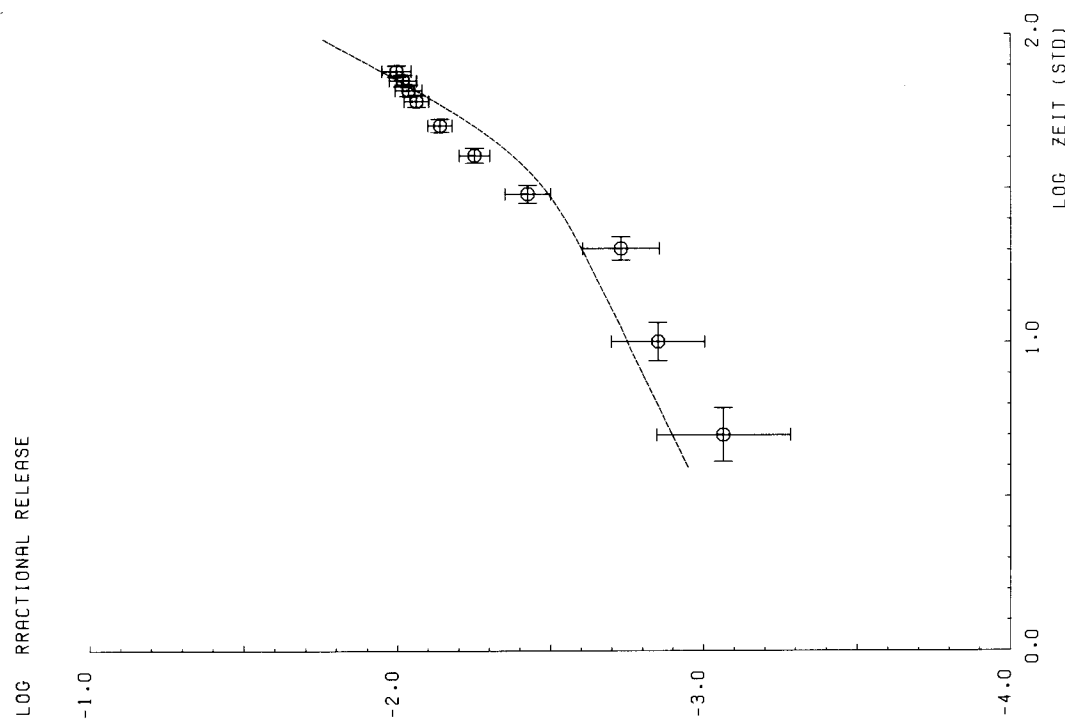


Abb. 5.54: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte E bei 1400° C

LOG FRACTIONAL RELEASE

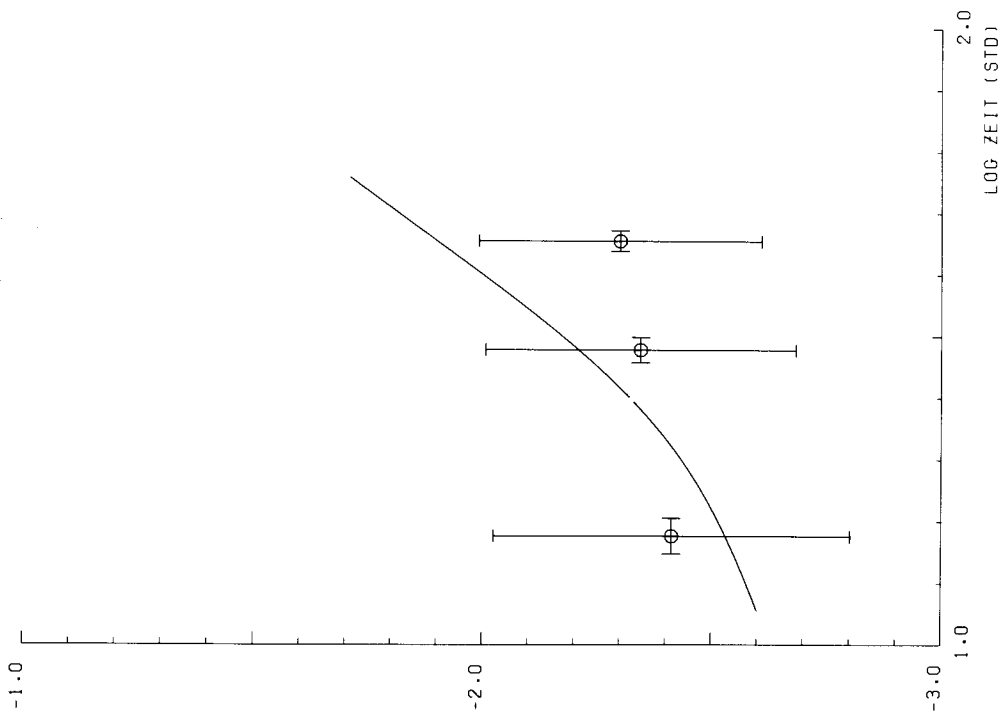


Abb. 5.56: Freisetzungskurve von Silber aus Partikel-sorter E bei 1400° C

LOG FRACTIONAL RELEASE

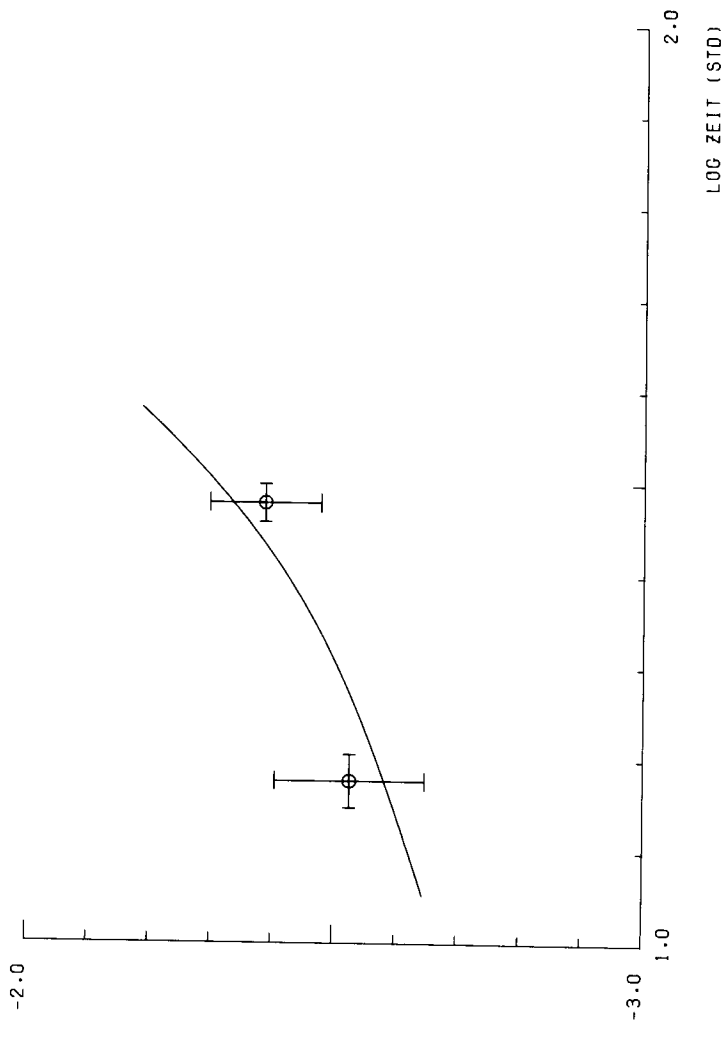


Abb. 5.57: Freisetzungskurve von Silber aus Partikel-sorter E bei 1500° C

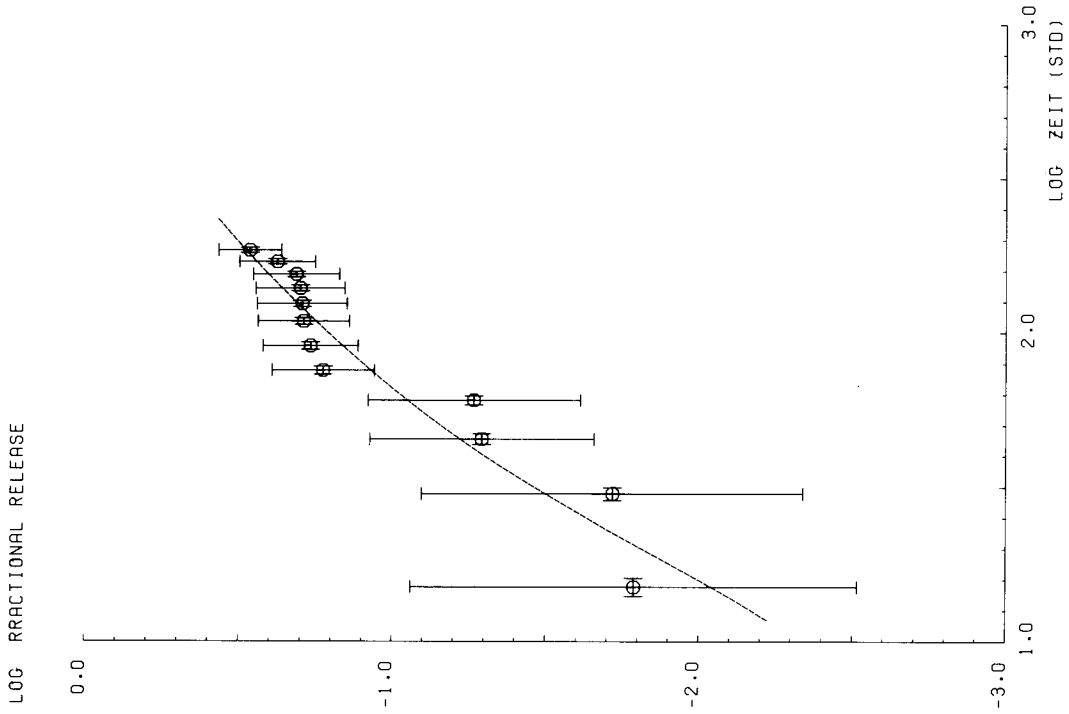


Abb. 5.59: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte E bei 1500° C

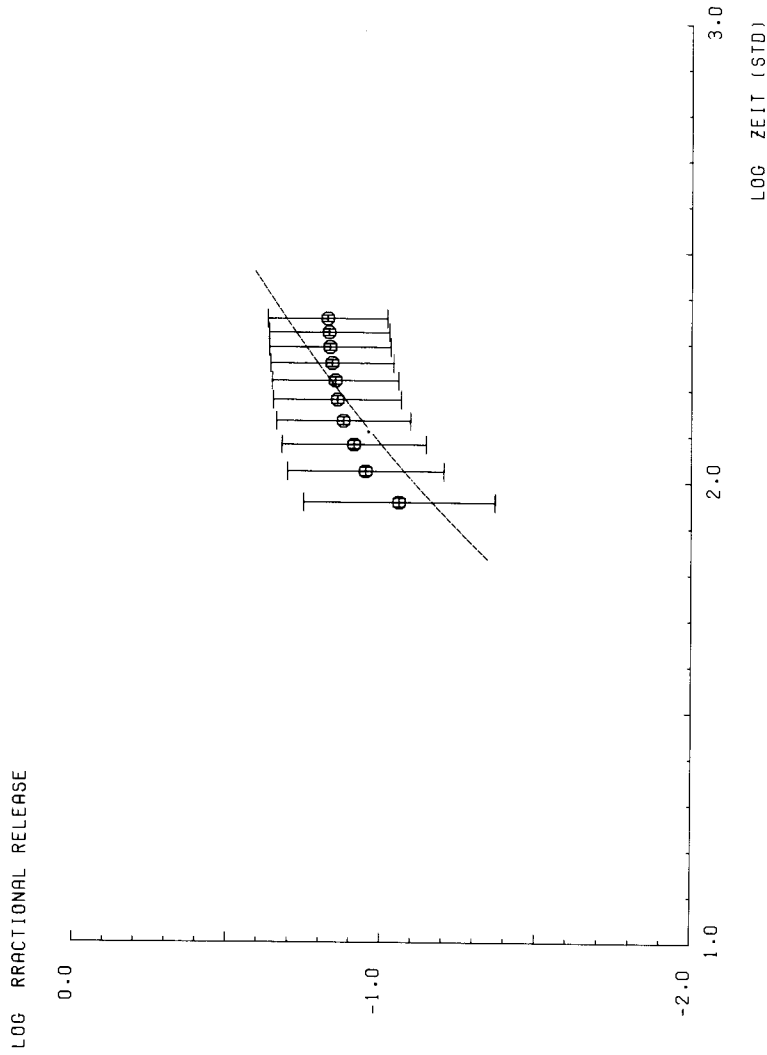


Abb. 5.58: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte E bei 1500° C

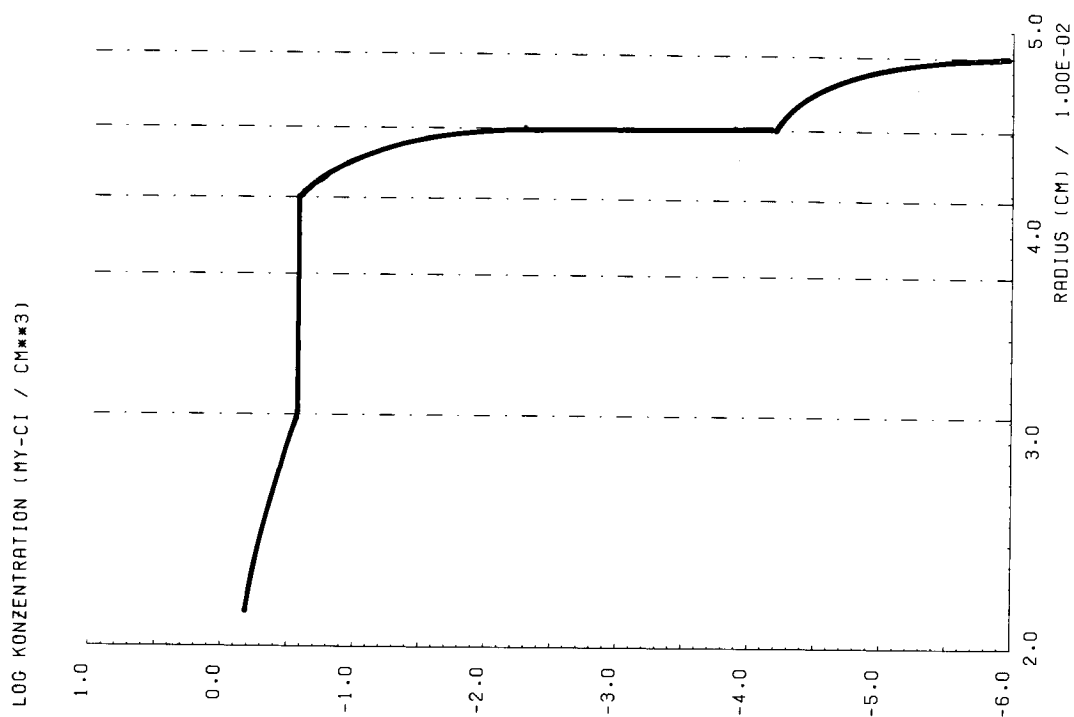


Abb. 5.60b: Mögliches, rechnerisch bestimmtes Ausgangsprofil für Partikelsorte E

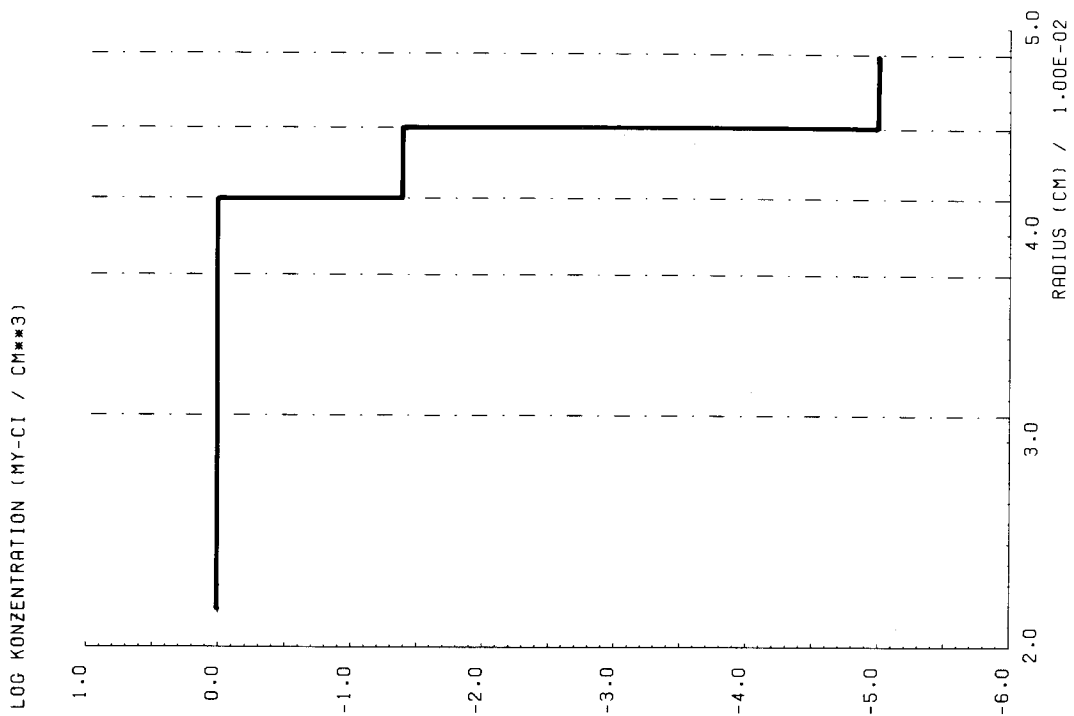


Abb. 5.60a: Stufenprofil als approximative Anfangsverteilung für Partikelsorte E

Partikelsorte E - Einfluß der Anfangsverteilung

Ausgehend von dem Stufenprofil der Abbildung 5.60a wurden die in den Abbildungen 5.46 bis 5.59 gezeigten Resultate gewonnen. Die experimentellen Werte streuen stark und haben zum Teil beträchtliche Fehlerbalken. Dennoch ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung in allen Fällen nicht schlecht, was sich in den hinreichend kleinen χ_r^2 -Werten äußert.

Die angegebenen Fehler in den Abbildungen berücksichtigen nur die Unsicherheiten bei der Aktivitätsbestimmung der einzelnen Scheiben und die Unsicherheit bei der absoluten Normierung. Sie können nicht die Unbestimmtheit des Ausgangsprofils berücksichtigen. Dazu müssen vielmehr Rechnungen mit verschiedenen Ausgangskonzentrationen durchgeführt werden. Diese liefern jeweils den besten Schätzwert für den Logarithmus des Diffusionskoeffizienten ($D_i^!$) und dessen experimentelle Varianz (S_i^2). Die Rechnungen wurden für die drei relativen Konzentrationen $2 \cdot 10^{-2}$, $4 \cdot 10^{-2}$ und $6 \cdot 10^{-2}$ durchgeführt. Hieraus wurde dann der Mittelwert

$$\overline{D^T} = \frac{\sum D_i^! / S_i^2}{\sum 1 / S_i^2} \rightarrow \overline{D} = e^{\overline{D^T}} \quad (5.7)$$

ermittelt und die Versuchsvarianz

$$\overline{S'^2} = \max \{ (\overline{D^T} - D_i^!{}^2) \} + \sum S_i^2 / \sum 1 \rightarrow \overline{S} = e^{\overline{D^T}} \sqrt{\overline{S'^2}} \quad (5.8)$$

mit

$D_i^!$: bester Schätzwert für $\log(D_i)$ aus der i -ten Rechnung

S_i^2 : experimentelle Varianz von $D_i^!$

D_i : Diffusionskoeffizient aus der i -ten Rechnung

$\overline{D^T}$: gewichteter Mittelwert der $D_i^!$ nach Gleichung (5.7)

\overline{D} : gemittelter Diffusionskoeffizient

$\overline{S'^2}$: Versuchsvarianz des gewichteten Mittelwerts $\overline{D^T}$

$\overline{S^2}$: Versuchsvarianz von \overline{D}

Die Versuchsvarianz spiegelt damit den Variationsbereich von \bar{D}^T wider. (Sie ist nicht der mittlere Fehler des Mittelwertes, da dieser nicht aus unabhängigen Messungen bestimmt wurde, obwohl bei der Bildung des Mittelwertes dieser Anschein erweckt wird.) Die transformierten Werte \bar{D} und \bar{S} sind in Tabelle 5.11 eingetragen. Der Einfluß der verschiedenen Ausgangskonzentrationen im Siliziumkarbid ist da groß, wo sich nur die Freisetzung aus dieser Schicht bemerkbar macht. Im wesentlichen sind es die Glühungen bei 1000°C . Die Abbildungen 5.61a bis 5.61c zeigen den Einfluß auf den Fit der Meßergebnisse E1 (in Tabelle 5.11). Bei der relativen Konzentration $6 \cdot 10^{-2}$ (5.61a) ist der Verlauf qualitativ gleich dem für $4 \cdot 10^{-2}$ (5.61b). Die Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich jedoch um einen Faktor 2. Bei der Anfangskonzentration $2 \cdot 10^{-2}$ muß ein beginnender Durchbruch angenommen werden (Abb. 5.61c). Es ergeben sich folgende Werte (in $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$):

$$\begin{array}{ll} \text{a)} & (2.0 \pm 2.3) \cdot 10^{-14} \quad , \quad \chi^2 = 1.2 \\ \text{b)} & (4.3 \pm 4.3) \cdot 10^{-14} \quad , \quad \chi^2 = 1.6 \\ \text{c)} & (1.2 \pm 1.3) \cdot 10^{-13} \quad , \quad \chi^2 = 1.6 \end{array}$$

Zusammen folgt daraus der Wert

$$(4.8 \pm 6.9) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

aus Tabelle 5.11.

Ein Beispiel, bei dem die Änderung der Ausgangskonzentration keinen maßgebenden Einfluß auf das Resultat hat, ist in den Abbildungen 5.62a bis 5.62c wiedergegeben. Es handelt sich um die Meßergebnisse E4. Hier sind es die einzelnen Fits, die die Schwankungsbreite des Diffusionskoeffizienten bewirken. Bedingt ist dies durch die relativ großen Fehlerbalken bei kleinen Zeiten im Vergleich zu denen bei großen Zeiten, so daß der Unterschied zwischen den drei betrachteten Ausgangsniveaus bedeutungslos ist für das Resultat. Die übrigen Daten wurden in gleicher Weise behandelt.

Es muß allerdings klar herausgestellt werden, daß dies Abschätzungen der Schwankungsbreite sind. Das wahre Konzentrations-

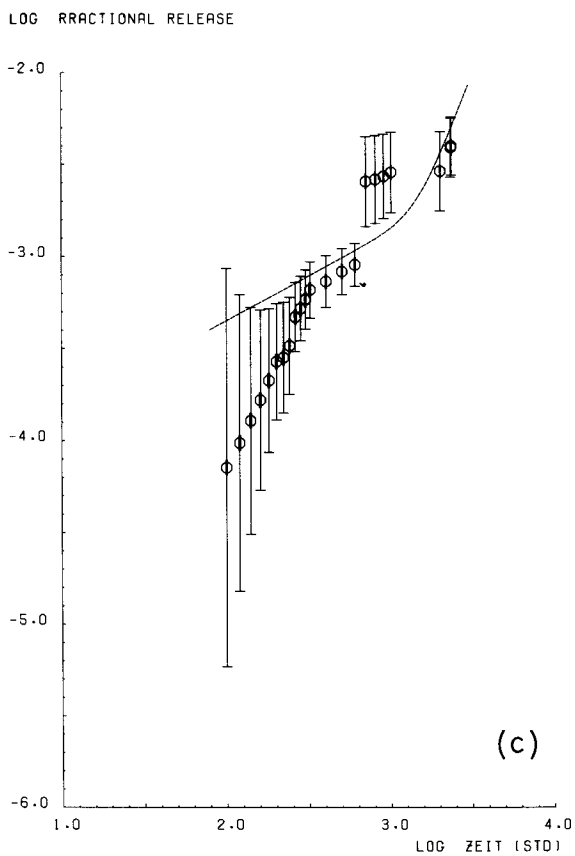
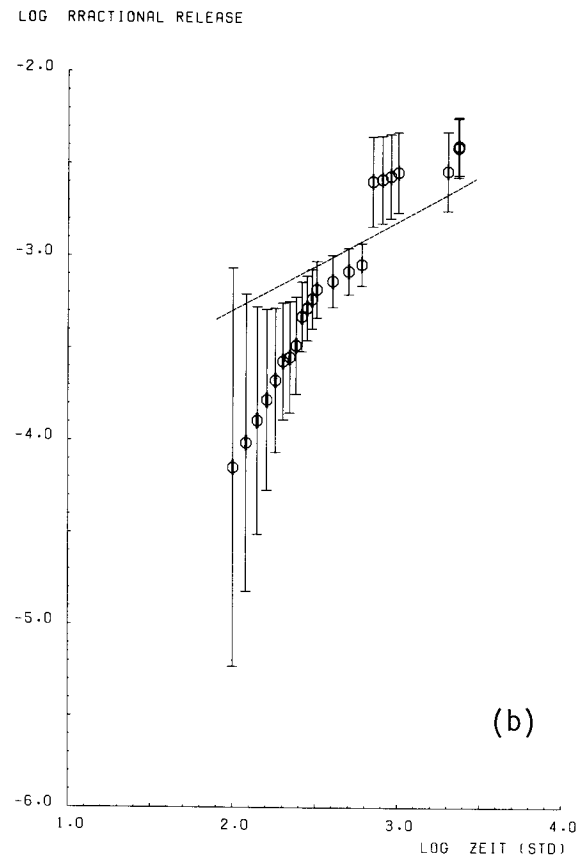
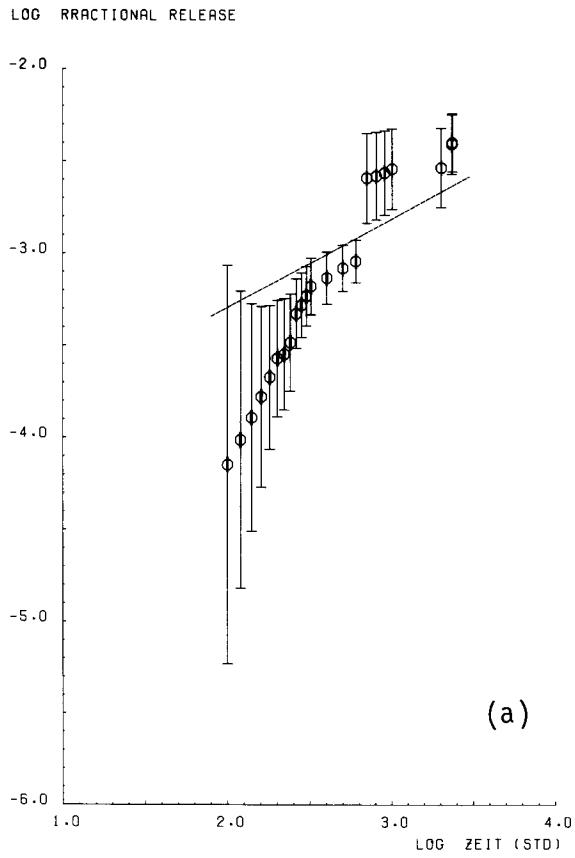


Abb. 5.61 a,b,c:

Einfluß des Ausgangsprofils auf
den Fit der Meßergebnisse
von Partikel E1.

Die relativen Konzentrationen der
Siliziumkarbidschicht sind

- a) $6 \cdot 10^{-2}$
- b) $4 \cdot 10^{-2}$
- c) $2 \cdot 10^{-2}$

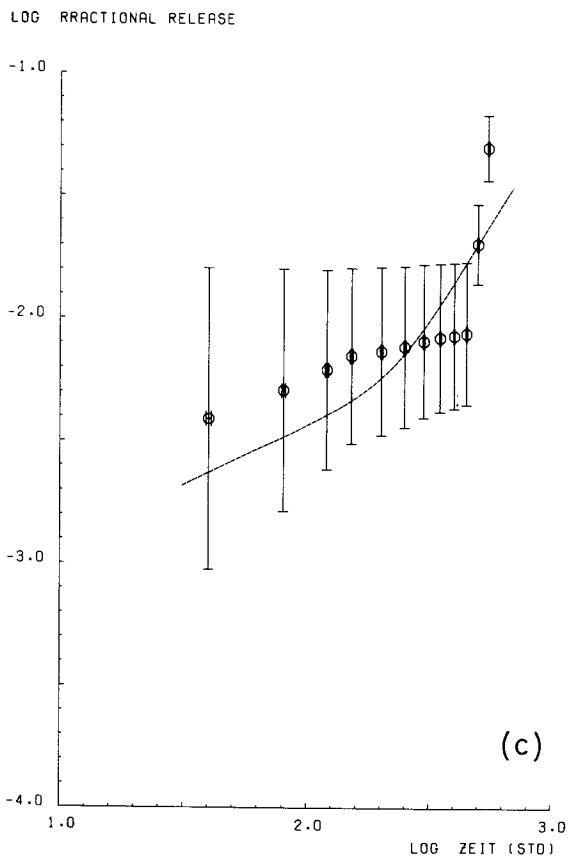
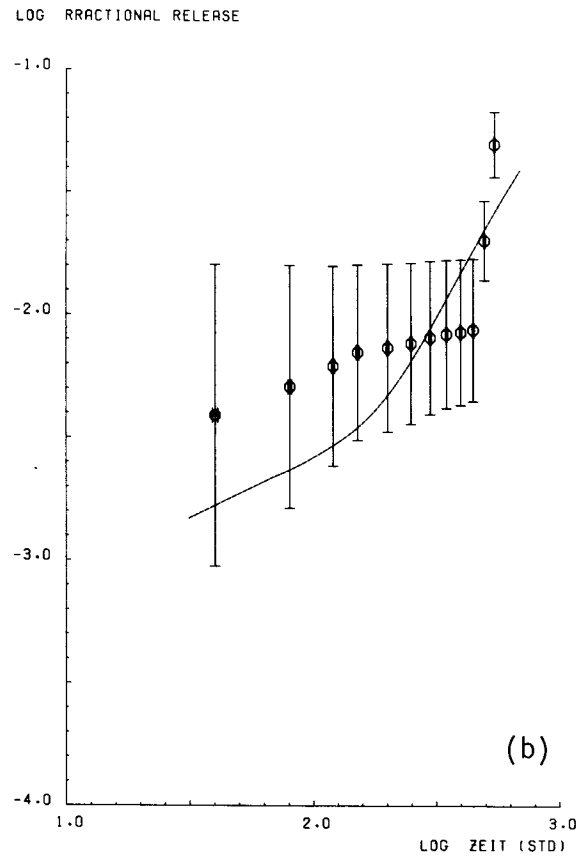
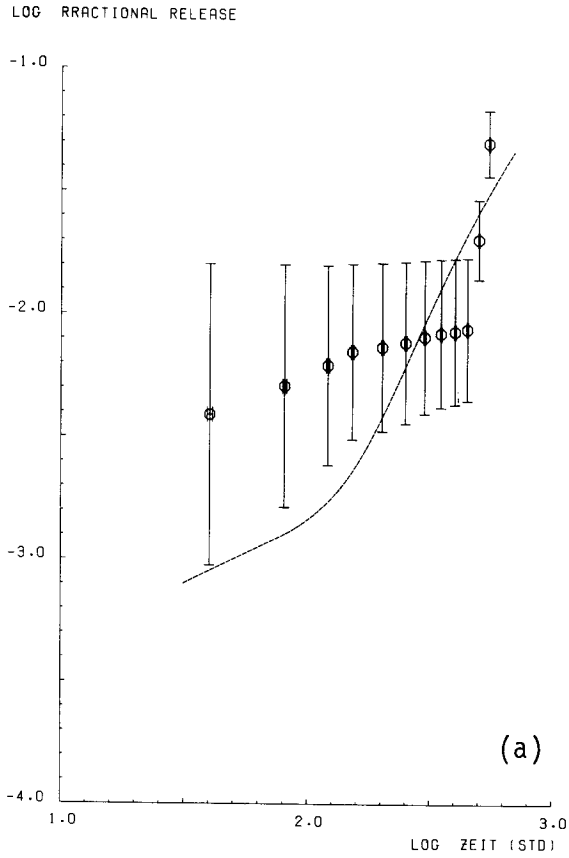


Abb. 5.62 a,b,c:

Einfluß des Ausgangsprofils auf
den Fit der Meßergebnisse
von Partikel E4.

Die relativen Konzentrationen der
Siliziumkarbidschicht sind

a) $6 \cdot 10^{-2}$

b) $4 \cdot 10^{-2}$

c) $2 \cdot 10^{-2}$

profil ist nicht bekannt und wird in allen untersuchten Partikeln nicht das gleiche sein, weil die Herstellungs- und Bestrahlungsparameter nicht die gleichen sind: die Partikel stellen eine Mischung aus drei verschiedenen Chargen dar und stammen aus zwei verschiedenen Bestrahlungs-Compacts. Hinzu kommt, daß das Ausgangsprofil mit Sicherheit nicht die idealisierte Form der Abbildung 5.60a hat. In einzelnen Fällen wurde deshalb mit Ausgangsprofilen wie in Abbildung 5.60b der Einfluß eines in seiner Form veränderten Konzentrationsprofils abgeschätzt. Auch hier ist der Einfluß nur wesentlich, wenn die Freisetzung aus der Schicht die Parameterschätzung maßgeblich bestimmt. Speziell lassen sich Freisetzungsscharakteristiken aus der Schicht mit steilerem Anstieg als proportional zu \sqrt{t} interpretieren. Da jedoch eine nicht konstante Konzentrationsverteilung in der Schicht willkürlich - wenn auch physikalisch sinnvoll - ist, jedenfalls nicht gemessen wurde (werden konnte), wird auf die Darstellung dieser Rechnungen bewußt verzichtet. Die Aussage dieser Rechnungen ist, daß eine Änderung der Form den oben gesteckten Variationsbereich des Diffusionskoeffizienten nicht wesentlich sprengt.

Partikelsorte E - Einfluß der restlichen Schichten

Ein anderes Problem, das jedoch eng mit dem Problem der Unbestimmtheit des Ausgangsprofils verknüpft ist, sind die Diffusionskoeffizienten der übrigen Komponenten des Partikels. Innerhalb der Schwankungsbreite der in dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizienten von Kern und Pyrokohlenstoff kann ein Einfluß je nach Ausgangsprofil bemerkbar sein. Vor allem gilt dies für den Kernkoeffizienten. Der Einfluß des Pyrokohlenstoffs ist vergleichsweise unerheblich. Bei den beschriebenen Rechnungen wurden stets mindestens zwei Größenordnungen Unterschied angenommen, so daß der Einfluß vernachlässigbar ist. Gemessen an den Diffusionskoeffizienten von Kern und Pyrokohlenstoff ist diese Hypothese gerechtfertigt, wenn auch nur noch mit Einschränkungen für die bei hohen Temperaturen gemessenen Werte. Der aus dieser Unsicherheit resultierende Effekt kann aber als durch den oben gegebenen Variationsbereich abgedeckt angesehen werden.

Partikelsorte E - Partikelversagen

Neben den in Tabelle 5.11 aufgeführten Messungen gab es solche, bei denen die Partikel schon beim ersten oder zweiten Glüh-schritt versagten. Dies äußerte sich darin, daß beim Öffnen der Vakuumöfen zum Auswechseln der Aufdampfscheiben starke Aktivitäten an Ofenkomponenten gefunden wurden und statt des Partikels nur noch Bruchstücke vorhanden waren. Eine genauere Analyse dieser Vorfälle erschien unsinnig. Die Beschichtungen hatten offensichtlich versagt, und die Brennstoffkerne waren zumeist zersplittert. Insgesamt endeten elf Glühungen auf diese Art.

Diesem augenscheinlichen Versagen steht eine andere Art des Versagens gegenüber: Über längere Zeit kann eine Freisetzung gemessen werden. Der zeitliche Anstieg ist aber steiler als er gemäß einer reinen Diffusion durch die Siliziumkarbidschicht hindurch zu erwarten ist. Nach dem Erreichen eines Sättigungswertes bricht dann irgendwann die Beschichtung vom Kern ab. Ein Beispiel zeigt Abbildung 5.63. Neben den experimentellen Punkten ist eine theoretische Kurve eingezeichnet, die sich an den unteren Punkten orientiert und die zu erwartende Form des Anstiegs verdeutlicht. Es handelt sich um eine Glühung bei 1400° C.

Man könnte die Meinung vertreten (Nabielek 1976 und 1977), daß aufgrund des Erreichens irgendeines physikalischen Schwellwertes (z.B. einer bestimmten Konzentration) sich die Diffusions-eigenschaft der Schicht ändert (z.B. schlechter zurückhält) und mit den zusätzlichen zwei Parametern die experimentellen Punkte der Abbildung 5.63 anfitten. Dies würde zweifellos gelingen, weil durch die Vorgabe der Schwellkonzentration der Zeitpunkt des Anstiegs und durch die Höhe der sprunghaften Veränderung des Diffusionskoeffizienten die Steilheit des Anstiegs beschrieben werden würde (bei 1500° C von $3.5 \cdot 10^{-14}$ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ auf $3.5 \cdot 10^{-11}$ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ (Nabielek 1976).

Die Erfahrung mit den oben beschriebenen Messungen und die Tatsache, daß ein Versagen der Partikel keine Seltenheit war, legen aber eine andere Deutung näher: Während der Glühung

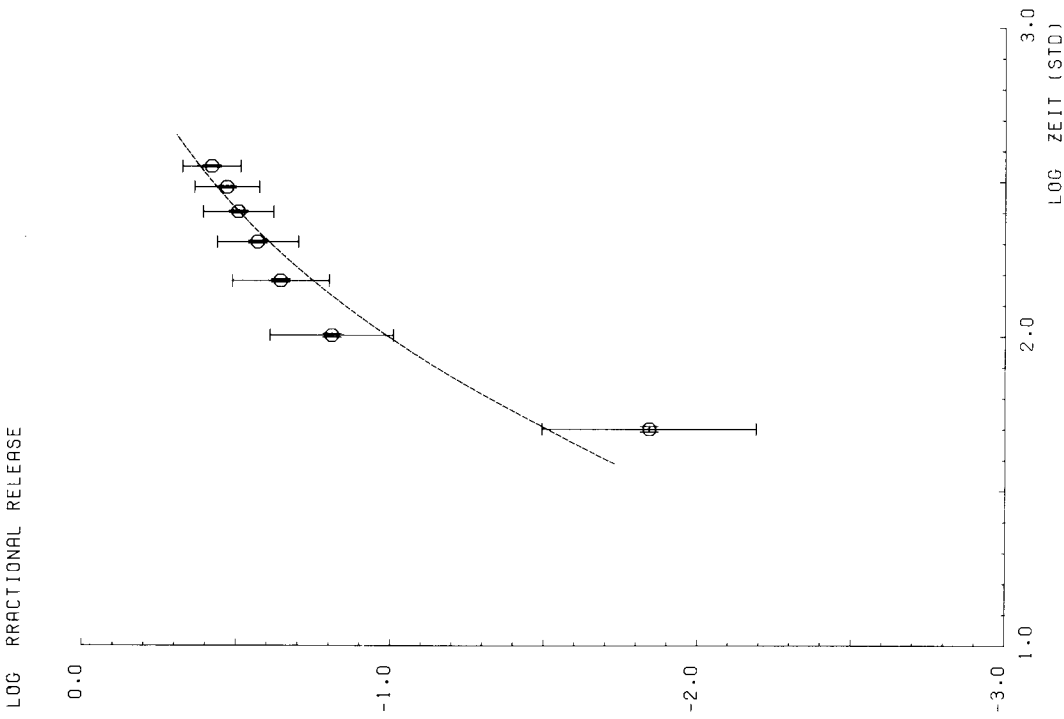


Abb. 5.64: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte E bei 1100° C. Das Partikel ist von Anfang an defekt

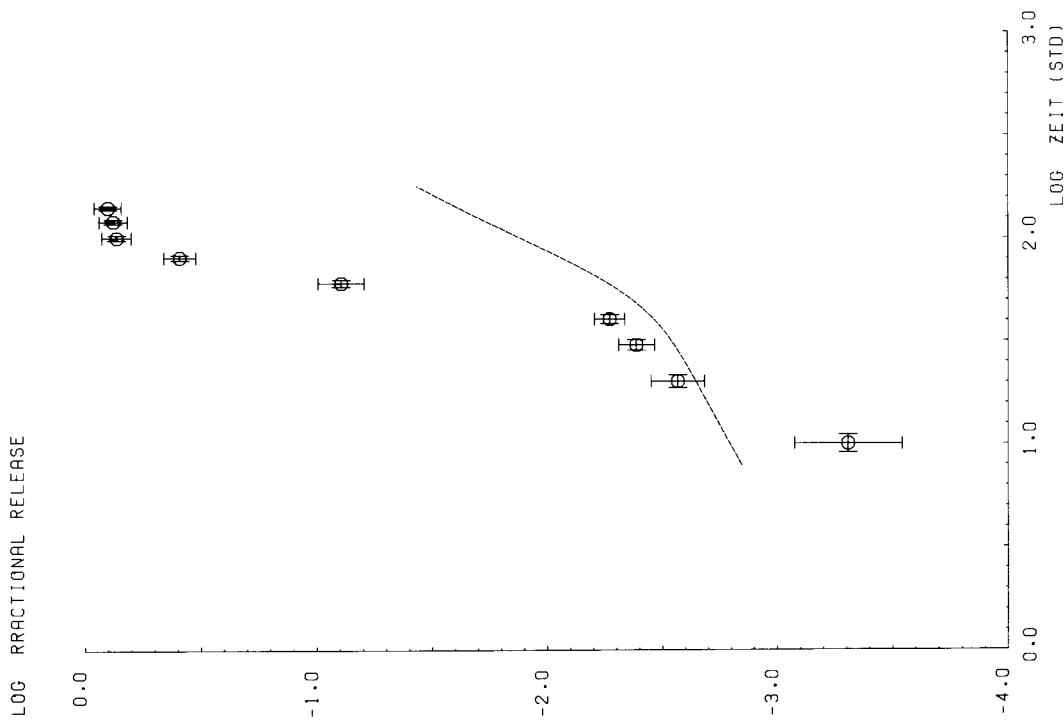


Abb. 5.63: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte E bei 1400° C. Der steile Anstieg ist durch Brechen der Siliziumkarbidschicht bedingt (vgl. Text)

bricht die Siliziumkarbidschicht, ohne daß sich die Beschädigung auf die äußere Pyrokohlenstoffschicht auswirkt, und die sich im Inneren befindende - "aufgestaute" - Silbermenge wird innerhalb relativ kurzer Zeit freigesetzt. Dafür spricht, daß die Beschichtung im weiteren Verlauf der Glühung stets vollständig versagte. Und dafür spricht auch die Messung an einem Partikel, dessen Freisetzung schon zu Beginn der Glühung bei 1100° C größer als 1% ist. Die Abbildung 5.64 gibt als mögliche Interpretation des experimentellen Verlaufs eine Kurve, die aus der Freisetzung von Kern, Pufferschicht und innerer Pyrokohlenstoffschicht folgt. Die Rückhaltung der restlichen Schichten wurde vernachlässigt. Als beste Schätzwerte der Diffusionskoeffizienten ergeben sich

$$\begin{aligned} D_{\text{Kern}} &= (4.8 \pm 4.4) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} && \text{bei } 1100^\circ \text{ C} \\ D_{\text{PyC}} &= (1.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} && \text{bei } 1100^\circ \text{ C} \end{aligned}$$

Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den an BISO-Partikeln gewonnen. Würde man versuchen, das Experiment mit intakter Siliziumkarbidschicht nachzurechnen, dann ergäbe sich ein Diffusionskoeffizient der Größenordnung $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ - beeinflusst von der Wahl der Koeffizienten für Kern und Pyrokohlenstoff. Dieser Wert ist jedoch ein klarer Ausreißer aus dem Band der übrigen Messungen, und diese Interpretation kann zugunsten der ersten verworfen werden.

Die oberen drei Punkte in Abbildung 5.63 sind in der hier gegebenen Betrachtungsweise zu verstehen als überwiegende Freisetzung aus dem Kern, nachdem die Freisetzung des Anteils aus der Pufferschicht und Pyrokohlenstoffschicht "abgeschlossen" ist. Betrachtet man den im vorletzten Punkt erreichten Zustand des Kerns als Anfangszustand eines neuen Experimentes und sei die Konzentrationsverteilung homogen, dann folgt aus der nunmehr 14%igen Freisetzung des letzten Punktes ein Kerndiffusionskoeffizient von $3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Die Größenordnung ist richtig. Anwendung der in Anhang A dargestellten Überlegungen liefert $5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

Die Hypothese, daß in Abbildung 5.63 ein Bruch der Beschichtung erfolgt ist, kann demnach als bestätigt angesehen werden. Resultate der hier beschriebenen Art des Versagens gab es in vier Fällen. Bei zweien davon konnten die Punkte vor dem offensichtlichen Bruch verwertet werden. Sie sind in Tabelle 5.11 mit aufgeführt (E8 und E12). Bei drei weiteren Glühungen konnten mindestens zwei Punkte gemessen werden, danach versagten die Beschichtungen gänzlich (E3, E10, E11).

Die Schadensquote dieser Partikelsorte ist hoch. Von insgesamt 27 Glühungen konnten nur neun wie geplant beendet werden. In 18 Fällen versagte die Beschichtung. Betrachtet man diese Aussage zusammen mit den bei der Auswahl der Partikel beobachteten Erscheinungen, dann muß zwingend gefolgert werden, daß die Siliziumkarbidschicht der untersuchten Partikelsorte nach und schon während der Bestrahlung ihre mechanische Stabilität verloren hat. Vor den Diffusionseigenschaften dieser Partikel sind bei hohen Abbränden und großen schnellen Dosen die mechanischen Eigenschaften relevant für die Freisetzung von Spaltprodukten.

Partikelsorte F

Die Resultate der Diffusionsglühungen an den Partikeln der Sorte F sind in Tabelle 5.12 zusammengestellt. Die Abbildungen 5.65 bis 5.70 zeigen die Einzelergebnisse. Einen Überblick über die wichtigsten Partikel- und Bestrahlungsdaten gibt Tabelle 5.10. Wie die Sorten A und B ist die Partikelsorte F bei Temperaturen unter 400°C bestrahlt worden. Die aus der niedrigen Kontamination resultierende Freisetzung ist experimentell nicht meßbar. Erst wenn die Diffusionsfront der im Kern vorhandenen Silbermenge die Partikeloberfläche erreicht hat, sind die freigesetzten Mengen groß genug, um nachgewiesen werden zu können. Diesen Sachverhalt spiegeln die Abbildungen 5.65 bis 5.70 wider. Im Gegensatz zu Partikelsorte E sind Unsicherheiten in der (unbekannten) Anfangsverteilung ohne Einfluß auf die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten, sofern die mittlere Konzentration in der Siliziumkarbidschicht kleiner als 10^{-4} ist. Die kann als gegeben angesehen werden, da die herstellungsbedingte Kontamination für Beschichtungen mit Silan mit 10^{-6} angegeben wird.

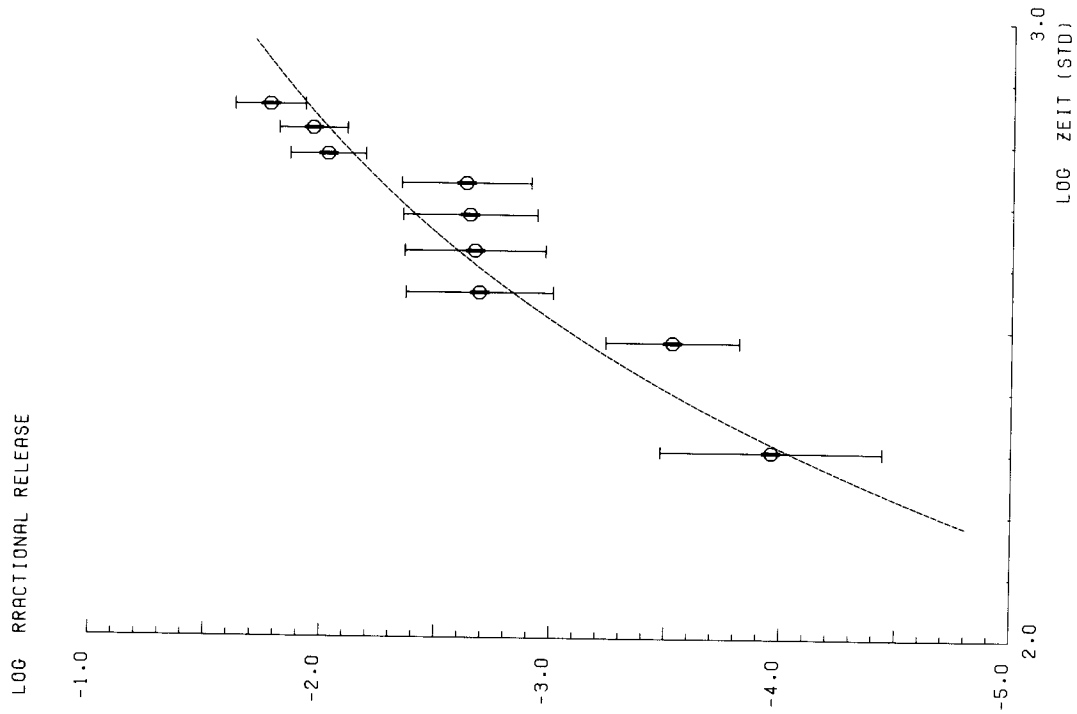


Abb. 5.66: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte F bei 1100° C

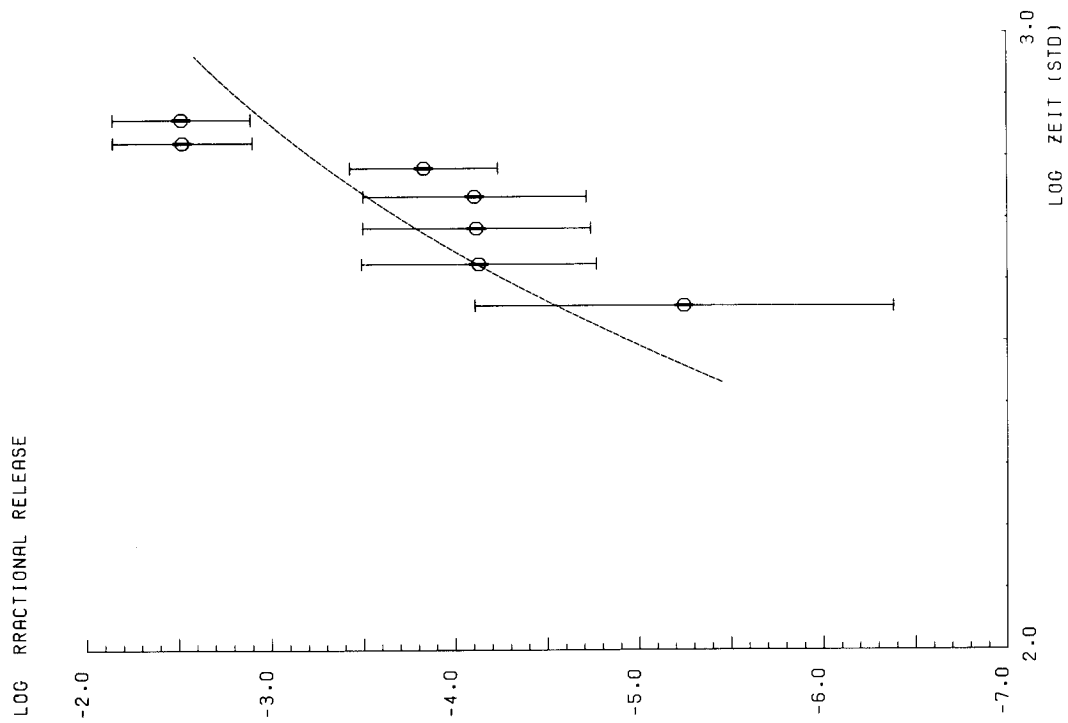


Abb. 5.65: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte F bei 1100° C

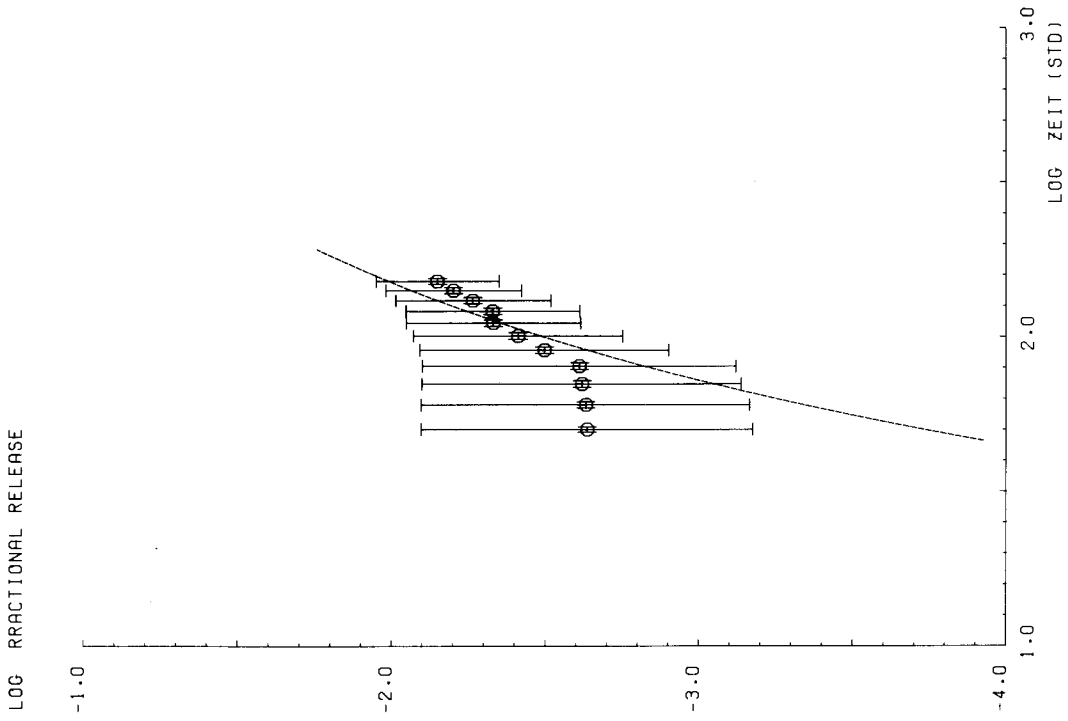


Abb. 5.68: Freisetzungskurve von Silber⁰ aus Partikelsorte F bei 1400° C

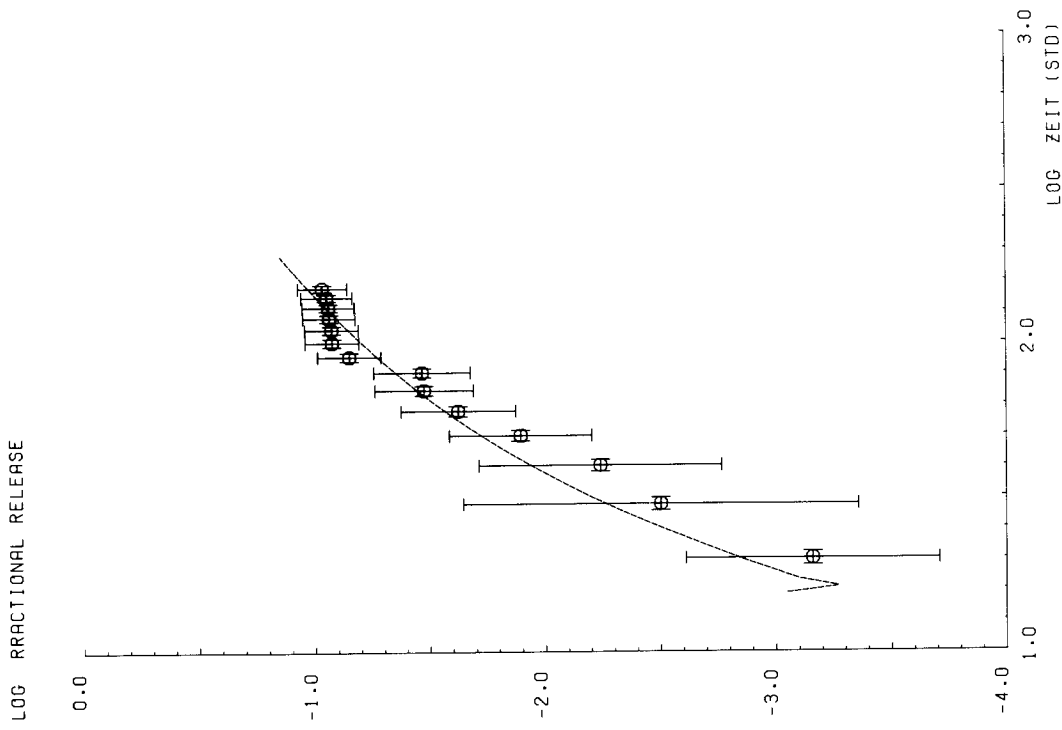


Abb. 5.67: Freisetzungskurve von Silber⁰ aus Partikelsorte F bei 1400° C

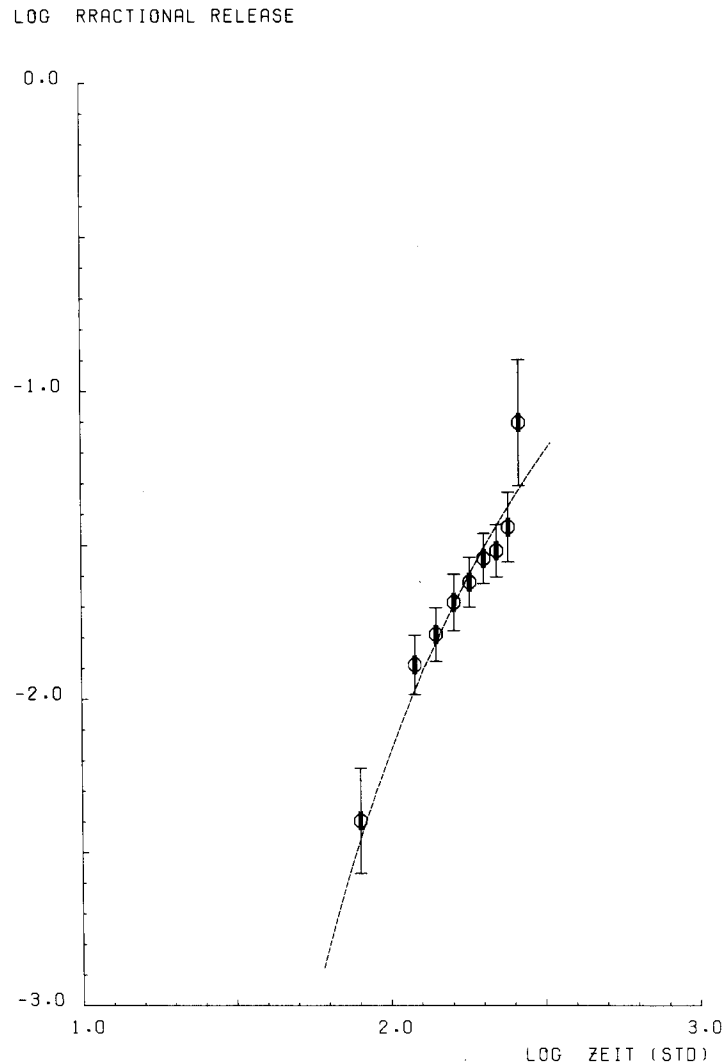


Abb. 5.69: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte F bei 1200° C

Das Problem der Diffusionskoeffizienten der anderen Komponenten des Partikels ist auch hier bei den höheren Temperaturen relevant. Die Diffusionskoeffizienten in Tabelle 5.12 wurden wie bei Sorte E unter Vernachlässigung der übrigen Diffusionskoeffizienten hergeleitet. Auch hier ist dies gerechtfertigt, wenn auch nur noch mit Einschränkungen bei den höheren Werten F3 und F5 in Tabelle 5.12, deren Unsicherheit damit wächst. Die dadurch verursachte Versuchsvarianz wurde abgeschätzt, indem Berechnungen jeweils mit der oberen und unteren Grenze der gemessenen Diffusionskoeffizienten von Kern und Pyrokohlenstoff durchgeführt wurden. Die Versuchsvarianz wurde dann nach Gleichung (5.8) ermittelt. Defekte Beschichtungen wurden nicht beobachtet.

Tabelle 5.12: Gemessene Diffusionskoeffizienten in der Siliziumkarbid-Beschichtung der Sorte F

Lfd. Nr.	Glüh-temperatur °C	Gesamte Glühzeit Std.	Diffusions- koeffizient cm ² /sec	χ_r^2	Abb.
1	1100	720	$(2.9 \pm 0.8) 10^{-13}$	2.4	5.65
2	1100	720	$(6.3 \pm 1.2) 10^{-13}$	1.2	5.66
3	1200	260	$(1.5 \pm 5.3) 10^{-11}$	1.1	5.70
4	1200	260	$(3.7 \pm 2.5) 10^{-12}$	0.7	5.69
5	1400	150	$(1.1 \pm 1.3) 10^{-11}$	0.4	5.67
6	1400	150	$(2.9 \pm 2.6) 10^{-12}$	1.2	5.68

LOG FRACTIONAL RELEASE

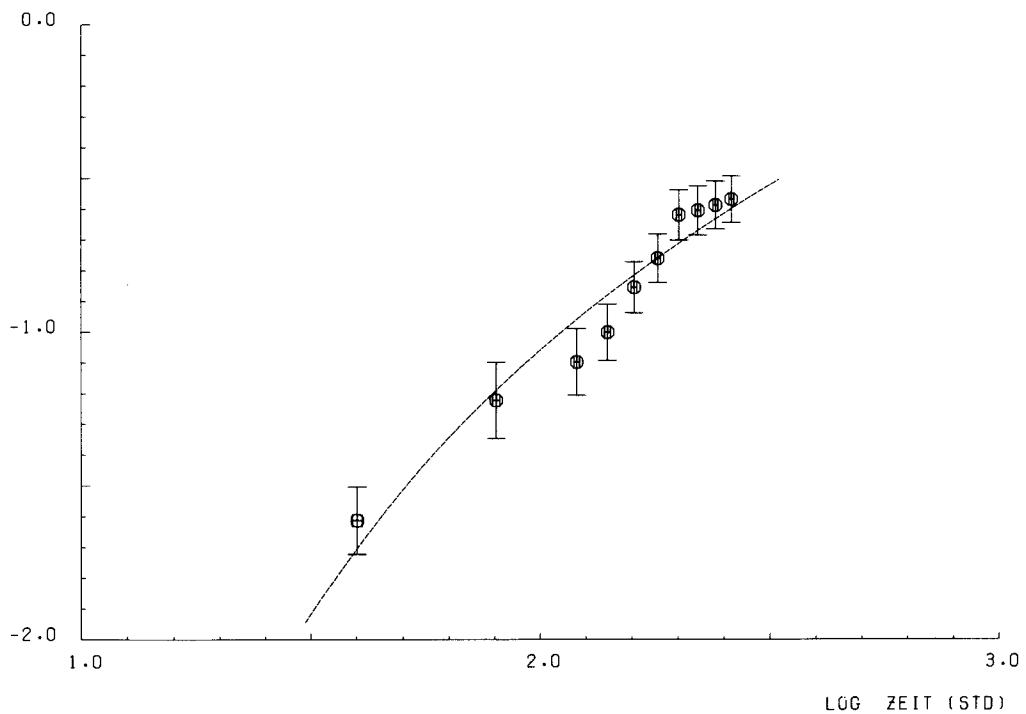


Abb. 5.70: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte F bei 1200° C

Partikelsorte G

Die letzte untersuchte Partikelsorte G wurde wie Sorte E bei hohen Temperaturen bestrahlt. Der Überblick findet sich in Tabelle 5.10. In Tabelle 5.13 sind die in den Glühexperimenten gemessenen Diffusionskoeffizienten zusammengestellt. Die Einzelergebnisse zeigen die Abbildungen 5.71 bis 5.73.

Um die Unsicherheiten bei der Bestimmung des Ausgangsprofils zu vermeiden, wurden die Glühungen so geplant, daß die Diffusionsfront durch die Schicht bereits die Oberfläche erreicht haben sollte. Da die Partikelsorten F und G aus der gleichen Herstellungscharge stammen, sollte die Vorhersage möglich sein. Bei der Nachrechnung der Freisetzungskarakteristiken zeigte sich tatsächlich, daß die Kenntnis der Konzentration in der Siliziumkarbidbeschichtung nicht vonnöten war. Alle Freisetzungskarakteristiken in den Abbildungen 5.71 bis 5.73 sind mit genügend guter statistischer Wahrscheinlichkeit interpretierbar als Freisetzungen nach dem Durchbruch der Diffusionsfront.

Die Diffusionskoeffizienten der restlichen Komponenten des Partikels beeinflussen in allen drei Fällen der Tabelle 5.13 das Resultat. Die daraus resultierende Unsicherheit wurde wie bei Sorte F der Variationsbreite zugeschrieben.

Das Problem des Partikelversagens stellte sich bei dieser Sorte erneut: Partikel G3 versagte vorzeitig und ein Partikel, das bei 1200⁰ C gegläht wurde, schon zu Anfang.

Tabelle 5.13: Gemessene Diffusionskoeffizienten in der Siliziumkarbid-Beschichtung der Sorte G

Lfd. Nr.	Glüh- temperatur °C	Gesamte Glühzeit Std	Diffusions- koeffizient cm ² /sec	χ_r^2	Abb
1	1300	400	$(7.1 \pm 2.6) 10^{-12}$	1.8	5.71
2	1400	490	$(7.2 \pm 1.1) 10^{-12}$	1.2	5.72
3	1500	200	$(4.3 \pm 1.5) 10^{-11}$	0.2	5.73

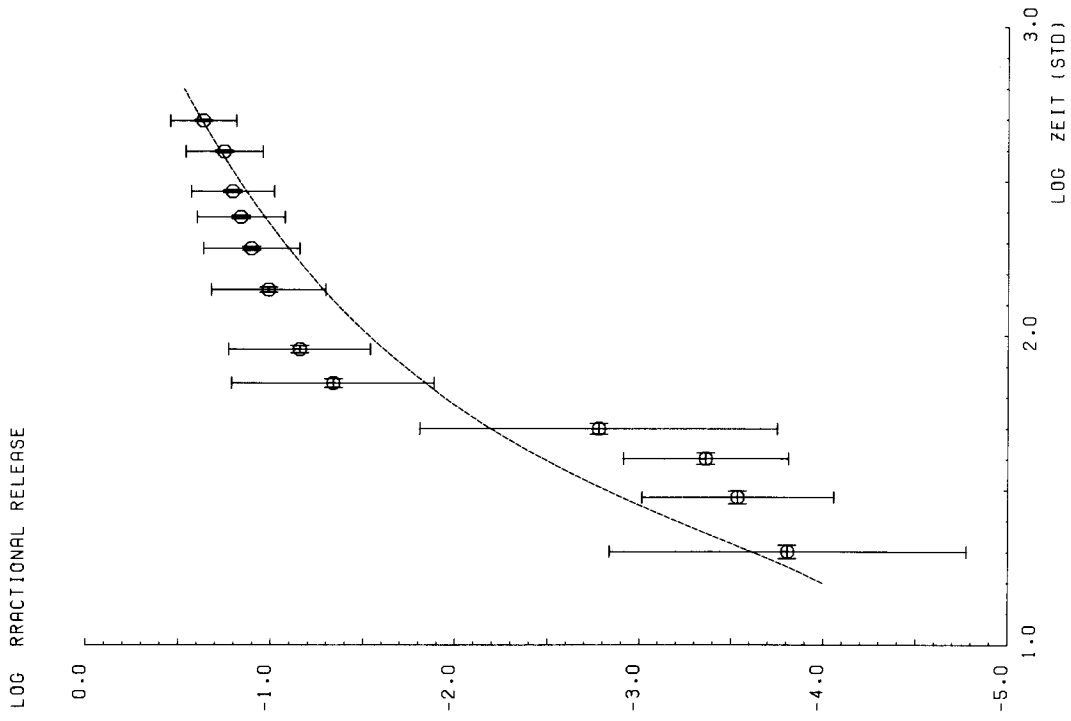


Abb. 5.72: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte G bei 1400° C

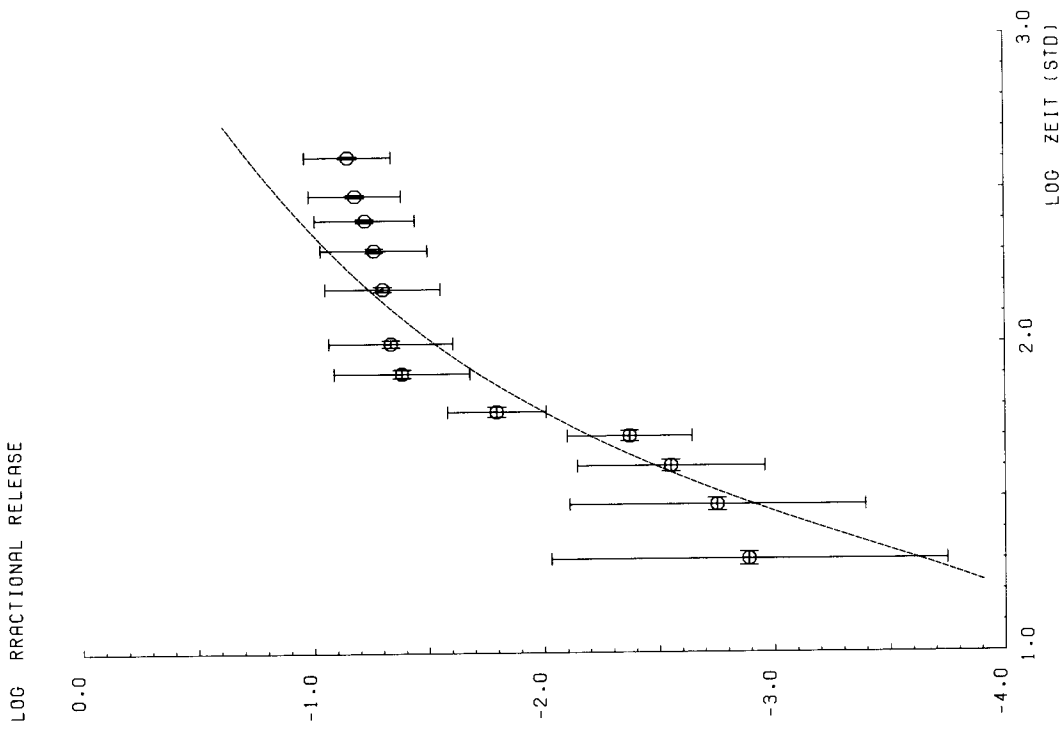


Abb. 5.71: Freisetzungskurve von Silber aus Partikelsorte G bei 1300° C

Die besten Schätzwerte a_0 und a_1 für die Koeffizienten α_0 und α_1 erhält man, indem die Summe der gewichteten quadratischen Abweichungen

$$\sum_{i=1}^n w_i (y_i - y(x_i))^2 \quad (6.5)$$

minimiert wird. y_i und x_i sind die n Meßwerte, und es ist

$$y(x_i) = a_0 + a_1 x_i. \quad (6.6)$$

Der Wichtungsfaktor w_i ist gegeben durch

$$w_i = \frac{1/f_i^2(x)}{\frac{1}{n} \sum_j 1/f_j^2(x)} = \frac{\sigma_0^2}{\sigma_i^2} = \frac{f_0^2}{f_i^2} \quad (6.7)$$

mit

$$\sum_i w_i = n$$

Es ist also zur Bestimmung des Wichtungsfaktors lediglich nötig, die experimentellen Varianzen der einzelnen Meßpunkte relativ zueinander zu kennen.

Mit den Hilfsgrößen

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{1}{n} \sum_i w_i x_i \\ \bar{y} &= \frac{1}{n} \sum_i w_i y_i \\ s_{xy} &= \sum_i w_i x_i y_i - \frac{1}{n} \sum_i w_i x_i \cdot \sum_i w_i y_i \\ s_{xx} &= \sum_i w_i x_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_i w_i x_i \right)^2 \\ s_{yy} &= \sum_i w_i y_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_i w_i y_i \right)^2 \end{aligned} \quad (6.8)$$

erhält man für die Schätzwerte a_0 und a_1 :

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{s_{xy}}{s_{xx}} \\ a_0 &= \bar{y} - a_1 \bar{x} \end{aligned} \quad (6.9)$$

und für ihre Varianzen

$$s_{a_1}^2 = s_y^2 / s_{xx} \quad (6.10)$$

$$s_{a_0}^2 = s_y^2 \left\{ \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{s_{xx}} \right\}$$

mit dem besten Schätzwert für die Versuchsvarianz

$$s_y^2 = \frac{1}{n-2} (s_{yy} - s_{xy}^2 / s_{xx}) \quad (6.11)$$

Der 95%-Vertrauensbereich für das Modell ist durch die beiden Kurven

$$\bar{y} + a_1(x - \bar{x}) \pm \sqrt{2 F_{0.95}(2, n-2)} s_y \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{s_{xx}}} \quad (6.12)$$

gegeben. $F_{0.95}(2, n-2)$ ist Fischer's Funktion mit den Freiheitsgraden 2 bzw. $n-2$. In dem von den beiden Kurven eingeschlossenen Bereich liegen mit 95%iger Wahrscheinlichkeit die Arrhenius-Geraden, die man in allen zukünftigen Experimenten bei gleicher Experimentführung bezüglich der Einflußgrößen erhalten würde. Anders formuliert: würde man die gleiche Anzahl von Messungen bei den gleichen Temperaturen beliebig oft wiederholen, dann läge in 19 von 20 Fällen die gefundene Arrheniusgerade in diesem Gebiet.

Der Bereich, in dem mit der Sicherheit 95% mindestens 95% der Meßpunkte liegen, läßt sich ebenfalls angeben. Mit den Definitionen^{+))}

$$n' = \frac{n s_{xx}}{s_{xx} + n(x - \bar{x})^2} \quad (6.13)$$

$$v(f, 1-\alpha) = \sqrt{f / \chi_{f, \alpha}^2} \quad (6.14)$$

$$r(r, 1-\alpha) \quad \text{als Umkehrfunktion von} \quad (6.15)$$

^{+))} $\chi_{f, \alpha}^2$ ist die χ^2 -Verteilung zur Wahrscheinlichkeit α bei f Freisetzungsgraden

$$\int_{1/\sqrt{F}-r}^{1/\sqrt{F}+r} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} dx = 1-\alpha \quad (6.16)$$

$$k = v(n-2; 0.95) \quad r(n'; 0.95) \quad (6.17)$$

erhält man den durch die beiden Kurven

$$\bar{y} + a_1(x-\bar{x}) \pm K s_y \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x-\bar{x})^2}{s_{xx}}} \quad (6.18)$$

eingegrenzten Bereich. Im Gegensatz zum Faktor $2F_{0.95}(2, n-2)$ in Gleichung (6.12) ist k von x abhängig.

Die Vertrauensbereiche für die Parameter zur Sicherheit 95% sind

$$a_1 - t_{n-2; 0.95} s_{a_1} < \alpha_1 < a_1 + t_{n-2; 0.95} s_{a_1} \quad (6.19)$$

und äquivalent für α_0 , $t_{n-2; 0.95}$ ist Student's Funktion mit $n-2$ Freiheitsgraden.

Die in Kapitel 5 hergeleiteten Diffusionskoeffizienten wurden zusammengefaßt und nach dem beschriebenen Modell die Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor bestimmt. Die Abbildungen 6.1 bis 6.3 zeigen die Arrheniusdarstellungen. Eingezeichnet sind jeweils die experimentellen Punkte mit Fehlerbalken, die Arrheniusgerade nach Gleichung (6.6) und gestrichelt der 95%-Vertrauensbereich nach (6.12). Es muß nochmals darauf hingewiesen werden, daß dieser Vertrauensbereich der für das Modell und nicht der für die experimentellen Punkte ist. Es brauchen also nicht 95% der Meßwerte in diesem Bereich zu liegen.

Im einzelnen ergeben sich für Kernmaterial aus Uran-Oxid und Uran-Thorium-Oxid (Abbildung 6.1) folgende Werte:

$$\begin{aligned} -15.8 < \ln(D_0 \text{ cm}^{-2} \text{ sec}) < -7.9; \\ 27500 \text{ cal/Mol} < Q < 51500 \text{ cal/Mol} \end{aligned}$$

für die 95%-Vertrauensbereiche und für die Mittelwerte

DIFFUSIONSKOEFFIZIENT (CM**2/SEC)

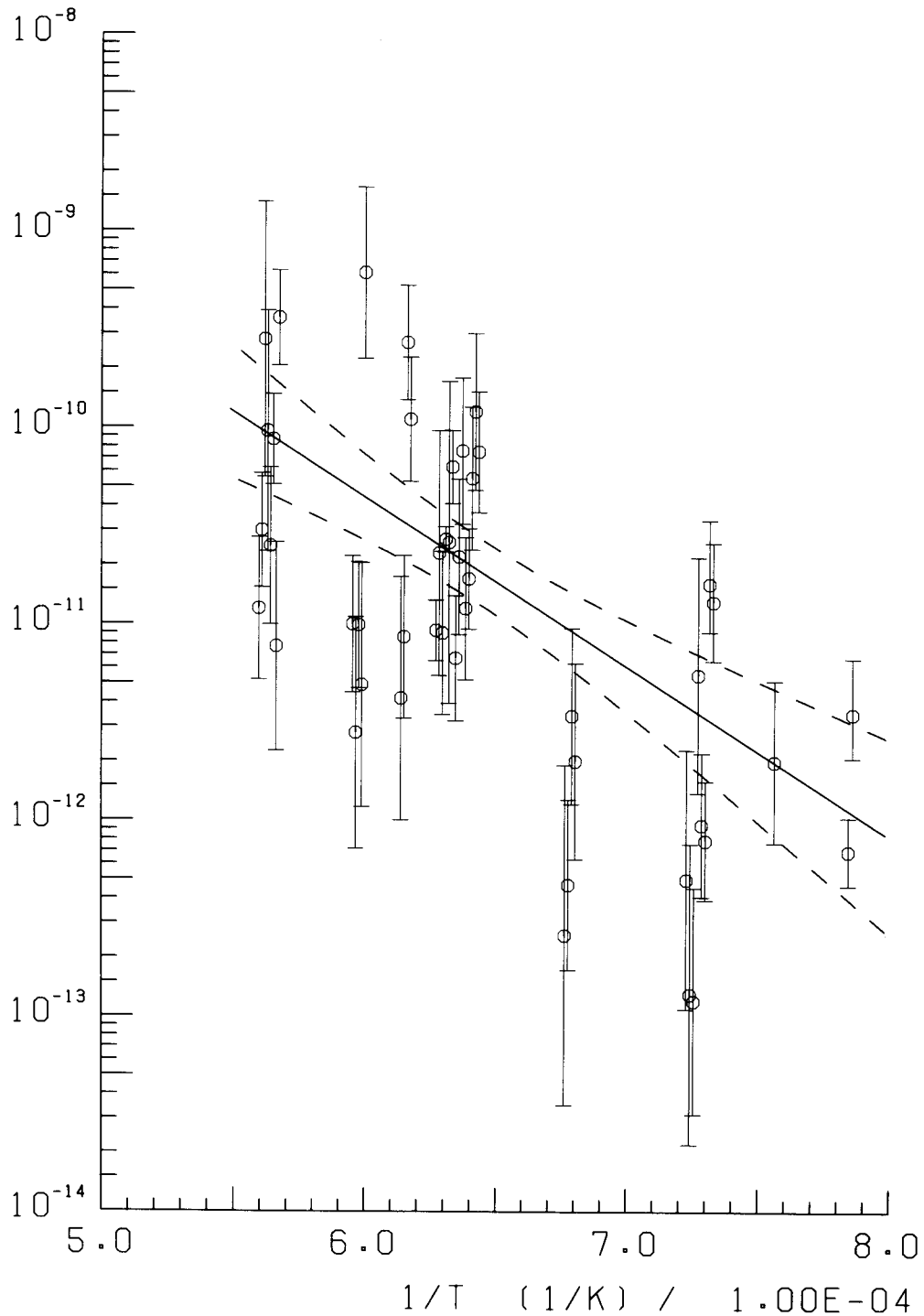


Abb. 6.1: Arrheniusdarstellung der Diffusionskoeffizienten für oxidische Kerne. Die Parameter der eingezeichneten Arrheniusgeraden sind $D_0 = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ und $Q = 39,5 \text{ kcal/Mol}$. Die gestrichelten Kurven begrenzen den 95%-Vertrauensbereich des Modells (vgl. Text)

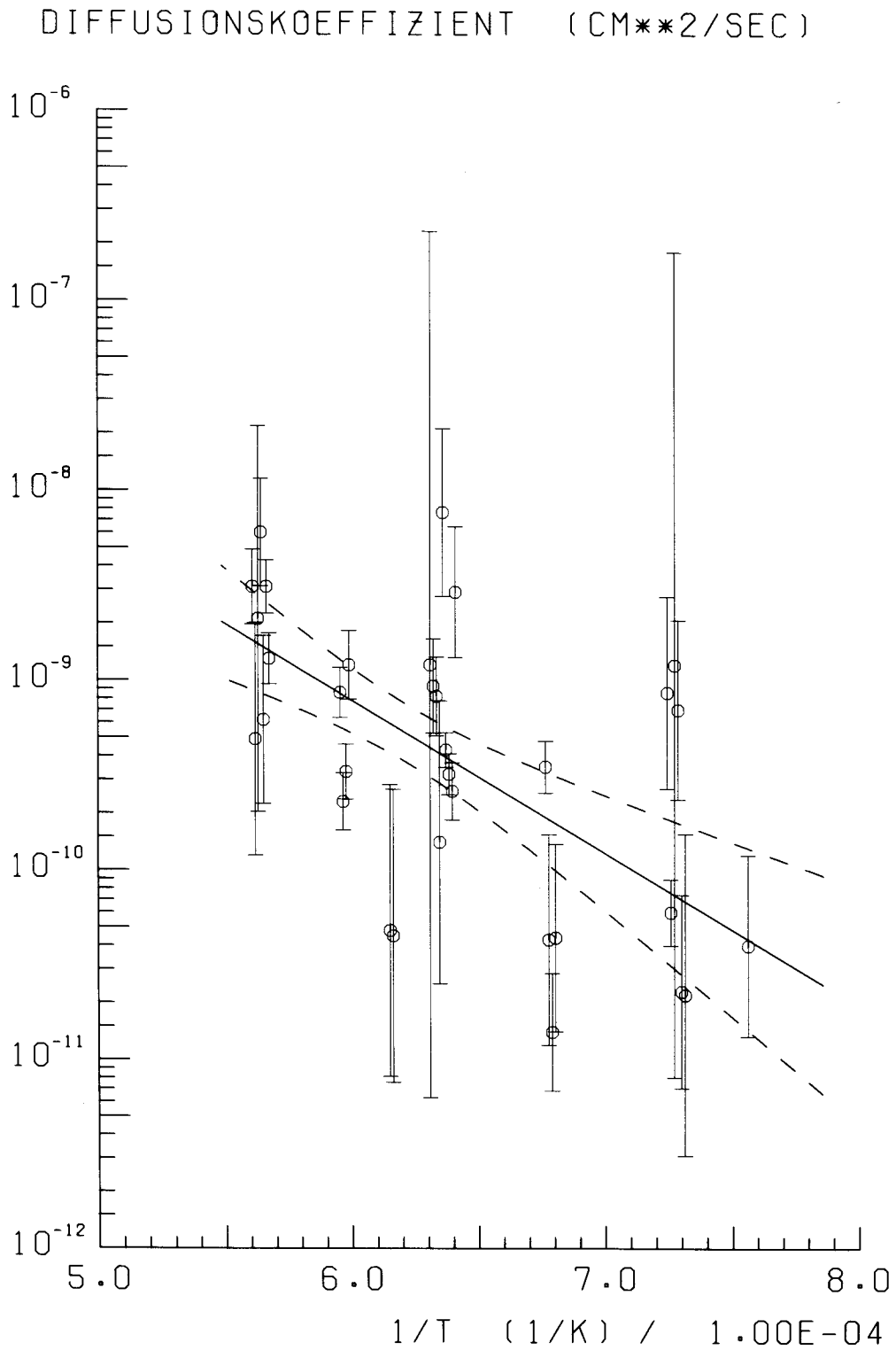


Abb. 6.2: Arrheniusdarstellung der Diffusionskoeffizienten für LTI-Beschichtungen. Die Parameter der eingezeichneten Arrheniusgeraden sind $D_0 = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ und $Q = 36,8 \text{ kcal/Mol}$. Die gestrichelten Kurven begrenzen den 95%-Vertrauensbereich des Modells (vgl. Text)

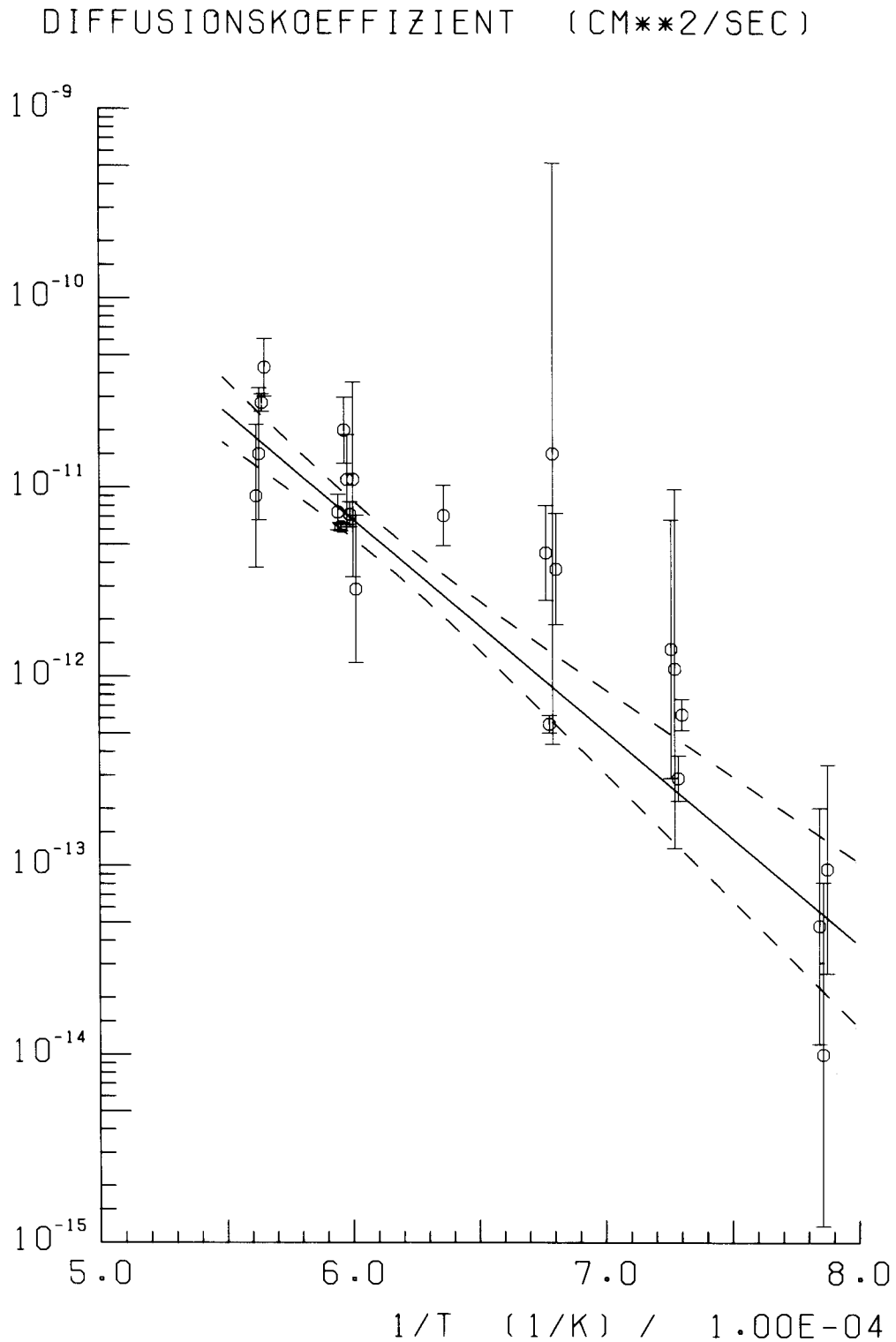


Abb. 6.3: Arrheniusdarstellung der Diffusionskoeffizienten für Siliziumkarbid-Schichten. Die Parameter der eingezeichneten Arrheniusgeraden sind $D_0 = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ und $Q = 51,5 \text{ kcal/Mol}$. Die gestrichelten Kurven begrenzen den 95%-Vertrauensbereich des Modells (vgl. Text)

$$\langle D_0 \rangle = 6.7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

$$\langle Q \rangle = 39500 \text{ cal/Mol} = 165000 \text{ Joule/Mole} = 1.7 \text{ eV}$$

Es wurden die Messungen an 46 verschiedenen Partikeln zugrunde gelegt. Die Abbrände reichen von 2.1% fima bis 18% fima, die Fluenzen schneller Neutronen von weniger als $0.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ bis $15 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$) und die Bestrahlungstemperaturen von weniger als 400° C bis zu 1200° C .

Die Messungen der Diffusionskoeffizienten im Pyrokohlenstoff von drei Partikelchargen an insgesamt 33 einzelnen Partikeln ergeben folgende Werte für die 95%-Vertrauensbereiche und die Mittelwerte (Abbildung 6.2):

$$-13.9 < \ln(D_0 \text{ cm}^{-2} \text{ sec}) < -5.75$$

$$23800 \text{ cal/Mol} < Q < 49800 \text{ cal/Mol}$$

$$\langle D_0 \rangle = 5.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

$$Q = 36800 \text{ cal/Mol} = 154385 \text{ Joule/Mole} = 1.6 \text{ eV.}$$

In diesem Fall liegen die Abbrände zwischen 2.1% fima und 6.9% fima, die schnellen Fluenzen sind kleiner als 10^{21} cm^{-2} ($E > 0.1 \text{ MeV}$), und die Temperaturen liegen zwischen $< 400^\circ \text{ C}$ und 1200° C .

Die Auswertung der Diffusionskoeffizienten in den Siliziumkarbidsschichten ergibt für die 95%-Vertrauensbereiche und die Mittelwerte (Abbildung 6.3):

$$-12.8 < \ln(D_0 \text{ cm}^{-2} \text{ sec}) < -7.5$$

$$43000 \text{ cal/Mol} < Q < 60000 \text{ cal/Mol}$$

$$\langle D_0 \rangle = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

$$\langle Q \rangle = 51500 \text{ cal/Mol}$$

Zugrunde gelegt wurden 22 Meßwerte. Die Abbrände reichen von 2.5% fima bis 11.0% fima, die schnellen Fluenzen von $< 0.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ bis $10.7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$) und die Bestrahlungstemperaturen von $< 400^\circ \text{ C}$ bis 1200° C .

Die Annahme, daß eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus des Diffusionskoeffizienten und dem Reziprokwert der absoluten Temperatur besteht, ist in allen drei Fällen aufgrund der Messungen gerechtfertigt. Es läßt sich belegen, daß kein Widerspruch zu dieser Hypothese besteht. Dazu vergleicht man die Größen

$$P_1 = \sum_{i=1}^k (\bar{n}_i - y(x_i))^2 n_i w_i$$

und

$$P_2 = \sum_i \sum_j (n_{ij} - \bar{n}_i)^2 \bar{w}_i$$

Hierin ist

$$\bar{n}_i = \sum_j \frac{1}{f_j^2(x)} n_{ij} / \sum_j \frac{1}{f_j^2(x)}$$

der gewichtete Mittelwert der Y-Werte bei gleichem x_i . Die ursprünglichen Meßwerte y_i sind in k Klassen ($i = 1, \dots, k$) zu gleichem x_i (gleicher Temperatur) aufgeteilt und in der Matrix n_{ij} zusammengefaßt, statt wie bisher im Vektor y_i . $y(x_i)$ ist der mit Hilfe der Regressionsgeraden (6.6) bestimmte theoretische Wert zu gegebenem x_i . P_2 ist ein Maß für die Abweichung der Meßwerte von den jeweiligen Mittelwerten, P_1 ein Maß für die Abweichung des Mittelwertes von den theoretischen Werten der Geraden. $P_1/(k-2)$ und $P_2/(n-k)$ stellen unabhängige Schätzwerte für die Versuchsvarianz σ_y^2 dar. Ihr Quotient genügt der Fischerschen Verteilung

$$P = \frac{P_1/(k-2)}{P_2/(n-k)} = F(k-2; n-k).$$

Die Hypothese, daß Y linear von x abhängt, wird mit 95%iger Wahrscheinlichkeit verworfen, wenn P größer ist als der Schwellwert $F_{0.95}(k-2; n-k)$.

Die Rechnungen für die Arrheniusbeziehungen von Kern, Pyrokohlenstoff und Siliziumkarbid ergeben

$$\begin{aligned} P_{\text{Kern}} &= 1.26 < F_{0.95}(6; 38) = 2.35 \\ P_{\text{PyC}} &= 1.93 < F_{0.95}(5; 26) = 2.59 \\ P_{\text{SiC}} &= 0.62 < F_{0.95}(4; 14) = 3.11 \end{aligned}$$

Die Angabe der Arrheniusbeziehung ist also trotz der starken Schwankungen der Meßergebnisse gerechtfertigt. Anschaulich kann man dies so verstehen, daß die Schwankungen der Mittelwerte bei den gemessenen Temperaturen um die Arrheniusgerade relativ klein sind. Ausschlaggebend für dieses Resultat ist vor allem die Tatsache, daß die individuellen Fehler der einzelnen Meßpunkte bei allen Berechnungen berücksichtigt werden. Dadurch werden die Einflüsse der schlechter gemessenen Werte reduziert, und die Regressionsgerade wird mehr und mehr durch die besser gemessenen Werte bestimmt. Die große Streubreite spiegelt sich aber dennoch in den 95%-Vertrauensbereichen der Parameter D_0 und Q wider.

Das Verfahren ist damit anderen überlegen, die versuchen, einzelne Meßpunkte zu verwerfen, und so zu scheinbar besseren Vertrauensbereichen der Parameter gelangen. Die Kriterien, nach denen ein Verwerfen von Meßpunkten erfolgen kann (Thomposon 1935, Natrella 1966) sind geradezu geeignet, die Vertrauensbereiche beliebig klein zu machen.

6.2 VERGLEICH MIT ANDEREN MESSUNGEN UND INTERPRETATION DER GEMESSENEN DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN

6.2.1 Uran-(Thorium-) Oxid Kerne

Literaturvergleich

Der Vergleich mit Literaturdaten ist in den meisten Fällen nicht direkt möglich, da vielfach "reduzierte" Diffusionskoeffizienten $D' = D/a^2$ angegeben werden, wobei a ein charakteristischer (Korn-) Radius ist. Diese Form der Aussage ist historisch bedingt und in Anlehnung an die Untersuchungen zur Spaltgasfreisetzung gewählt. Sie assoziiert, daß die Diffusion in den einzelnen Körnern der (gesinterten, semi-proösen) Kerne die Freisetzung bestimmt und die aus den Körnern freigesetzten Spaltprodukte in sehr viel kürzeren Zeiten die Kernoberfläche erreichen und freigesetzt sind. (Im mathematischen Formalismus ist die Konzentration an der Oberfläche der Körner stets Null.) Dies ist bei Spaltgasen bedingt richtig, bei metallischen Spaltprodukten jedoch fraglich. Deshalb wird im weiteren an der Darstellung des effektiven Diffusionskoeffi-

zienten festgehalten, und die Literaturwerte werden mit Hilfe der Durchmesser des untersuchten Kerns umgerechnet. Auch dies ist gerechtfertigt, da alle in der Literatur angegebenen Diffusionsdaten für Silber gewonnen wurden durch den Vergleich zwischen hochgerechnetem und gemessenem Silberinventar nach Bestrahlungsende. Ortsauflösende Untersuchungen z.B. mit der Mikrosonde (Friskuey 1975) sind für Silber nicht bekannt.

In Abbildung 6.4 sind zum Vergleich die verfügbaren (Dragon-) Daten von Brown (Brown 1976), Nabielek und Reitsamer (Nabielek 1977, Reitsamer 1978) eingetragen. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend, wenn man die breite Streuung der Meßpunkte in Abbildung 6.1 und in der angegebenen Literatur (bis zu zwei Größenordnungen) vor Augen hat. Die in dieser Arbeit gemessene Arrheniusgerade liegt bei niedrigen Temperaturen, die für den Reaktorbetrieb maßgebend sind, oberhalb der Dragon-Werte. Der 95%-Vertrauensbereich des Modells schließt aber auch niedrigere Werte nicht aus. Die Konsequenzen, die sich hieraus für einen fortgeschrittenen Hochtemperaturreaktor ergeben, werden in Abschnitt 6.3 aufgezeigt.

Zum Vergleich mit Diffusionsdaten anderer Spaltprodukte im gleichen Kernmaterial sind in Abbildung 6.4 auch die Arrheniusgeraden für Cäsium (Stöver 1977) und Strontium (Amian 1979) eingetragen. Innerhalb des Meßbereichs liegt die Arrheniusgerade für Silber oberhalb der von Cäsium, wenn auch die stark streuenden Datenpunkte beider Messungen ineinander übergehen. Deutlich niedriger liegt dagegen die Arrheniusgerade des Strontium. In Abschnitt 4.1 wurde darauf hingewiesen, daß die Wechselwirkung der Spaltprodukte mit ihrer Umgebung die verschiedenen Transportmechanismen bestimmt und damit zu unterschiedlichem Diffusionsvermögen führen. Dies soll im folgenden weiter ausgeführt werden..

Physikalisch/chemisches Verhalten

Die gemessenen Diffusionskoeffizienten repräsentieren den effektiven Transport des Elementes aus dem sich ständig infolge Spaltung verändernden Uran-(Thorium-) Oxid-Kern heraus. Hierbei spielen nicht nur die Beweglichkeit des Elementes im Kristallit und an den Korngrenzen eine Rolle, sondern auch physikalisch/

chemische Prozesse, wie Verbindungsbildung, Dissoziation und Verdampfung, sowie die Beweglichkeit und Löslichkeit der Verbindung in der Uran-(Thorium-)Oxid-Matrix. Generell lassen die in der Literatur angegebenen Daten folgende Aussagen zum Phasenverhalten von Uran-(Thorium-)Oxid mit Spaltprodukten zu (Belle 1961, Gmelin). Elemente der Gruppen III und IV (Zr, Ce, Y, Lanthanide,), deren Oxide Fluoritstruktur besitzen, bilden in großem Maße feste Lösungen mit Uranoxid. Davon zeigen die Elemente, deren Ionenradien mit dem des Urans vergleichbar sind, die größte Löslichkeit in Uranoxid. Elemente der Gruppen I und II bilden eher Verbindungen als feste Lösungen. Die schwereren Elemente der Gruppe II (Sr, Ba, ..) gehen auch feste Lösungen ein. Die leichteren Elemente mit kleinen Ionenradien bilden weder Verbindungen noch feste Lösungen.

Nimmt man an, daß in erster Linie das Phasenverhalten mit Uran-(Thorium-)Oxid und die Bildung stabiler Oxide sowie niedrigere Sättigungsdampfdrücke des Metalls den Transport behindern, dann lassen sich die Unterschiede zwischen den einzelnen Elementen qualitativ verstehen. Beweise können und sollen hier nicht für dieses komplizierte thermodynamische System geführt werden - weder experimentell noch theoretisch. Ausgehend von der Tatsache, daß oxidbildende Spaltprodukte in karbidischen Kernen ein deutlich größeres Diffusionsvermögen zeigen, scheinen die Argumente zumindest plausibel.

Metallisches Silber schmilzt bei 960° C. Wenig unterhalb dieser Temperatur sind die bei Raumtemperatur bekannten intermetallischen Verbindungen des Silbers mit Antimon, Cäsium, Strontium etc. nicht mehr stabil, ebenso die Mischoxide mit diesen Elementen und Uran (Ag_2UO_4). Mögliche Legierungen mit Niob und Zirkon beginnen sich am Schmelzpunkt zu zersetzen. Silber liegt also bei Temperaturen zwischen 1000° C und 1500° C überwiegend als Element vor. Der Sättigungsdampfdruck ist kleiner als 10^{-4} atm bei 1200° C.

Im Gegensatz dazu sind die Oxide des Strontium und die Mischoxide des Strontium mit Uran und anderen Elementen bis über 1800° C stabil (Koizumi 1974, Förthmann 1974). Der Schmelzpunkt des Strontiumoxid liegt bei 2460° C, der des Elementes bei

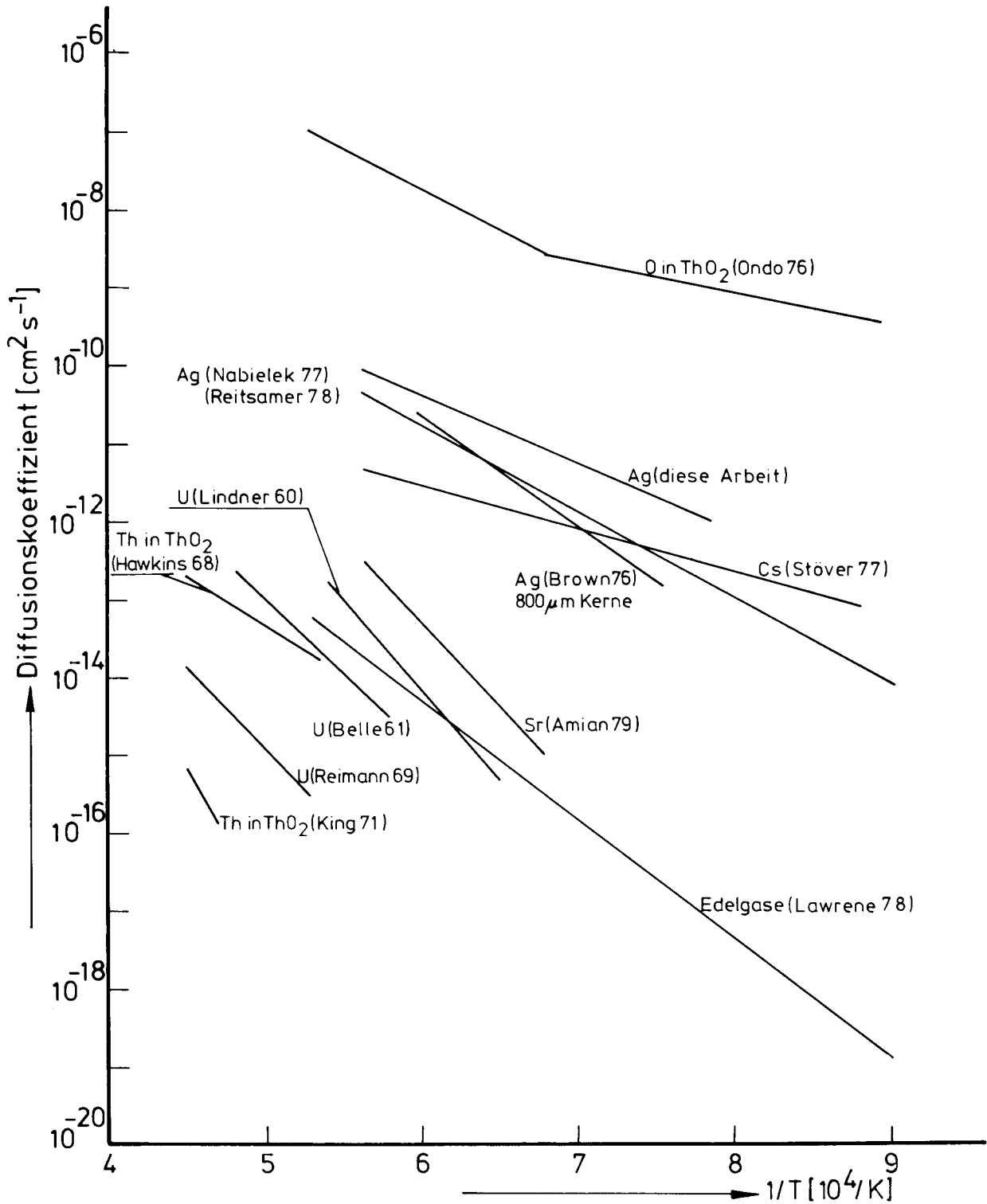


Abb. 6.4: Vergleich der Diffusionskoeffizienten für Silber in gesintertem Uran-(Thorium-)Oxid und Gegenüberstellung mit einer Auswahl anderer Elemente und anderer oder gleichartiger Modifikationen des Uran-(Thorium-)Oxid

Tabelle 6.1: Diffusionskoeffizienten verschiedener Fremdatome
in Uran-(Thorium-)Oxid und Selbstdiffusionskoeffizienten
von Uran, Thorium und Sauerstoff

	D_0 cm ² sec ⁻¹	Q cal/Mol	Referenz	Bemerkung
Ag ^{110m}	$6.7 \cdot 10^{-6}$	39500	diese Arbeit	
Ag ^{110m}	$8.8 \cdot 10^{-5}$	51000	Nabielek 1977	D/a ² angegeben
Ag ^{110m}	$6.1 \cdot 10^{-3}$	64300	Reitsamer 1978 Brown 1976	D/a ² angegeben (800 µm Kern)
Cs ¹³⁷	$4.8 \cdot 10^{-10}$	18600	Stöver 1977	
Sr ⁹⁰	$3.5 \cdot 10^{-1}$	97700	Amian 1979	
U ²³³	10	108000	Lindner 1960	
U ²³⁵	$4.3 \cdot 10^{-11}$	88000	Belle 1961	
U ²³³	$6.8 \cdot 10^{-5}$	98300	Reimann 1969	Einkristall
O	$1.2 \cdot 10^3$	65300	Belle 1961	UO _{2.0}
O	$7.0 \cdot 10^{-6}$	29700	Belle 1961	UO _{2.004}
O	$2.1 \cdot 10^{-3}$	29700	Belle 1961	UO _{2.06}
Edelgase	$7.6 \cdot 10^{-6}$	70000	Lawrence 1978	empfohlener Wert
Th ²³⁰	$1.3 \cdot 10^{-7}$	58800	Hawkins 1968	
Th ²³⁰	$3.5 \cdot 10^{-1}$	149500	King 1971	Einkristall
O	$1.0 \cdot 10^{-6}$	17600	Ondo 1976	845°C - 1200°C
O	$5.7 \cdot 10^{-2}$	49900	Ondo 1976	1200°C - 1646°C

770⁰ C. Strontium ist also chemisch gebunden oder in Leerstellen der Uran-(Thorium-)Oxid-Matrix eingebaut und wird bei tieferen Temperaturen deutlich weniger freigesetzt (vgl. Abbildung 6.4). Die hohe Aktivierungsenergie der Diffusion mag mit der großen Bildungsenthalpie des Oxids von 144 kcal/Mol (bei 298 K) korrelieren oder auf einen der Uran-Selbstdiffusion ähnlichen Transportmechanismus hinweisen.

Cäsium bildet chemisch ähnliche Verbindungen wie Silber, die jedoch stabiler sind. Auch relativ stabile Verbindungen mit Uran ($\text{Cs}_2 \text{UO}_4$) sind bekannt. Hieraus ist verständlich, daß die Diffusionskoeffizienten von Cäsium und Silber vergleichbar sind und daß bei größeren Temperaturen die Diffusionskoeffizienten für Cäsium kleiner sind als die des Silbers. Ob dies tatsächlich bei den niedrigen Temperaturen gerade umgekehrt ist, läßt sich aus den 95%-Vertrauensbereichen der beiden Arrheniusgeraden nicht mit Sicherheit sagen. Es könnte verständlich sein, wenn in dem betrachteten Temperaturbereich ein großer Teil des Transports von Cäsium und Silber in der Gasphase erfolgen würde, weil metallisches Silber bei 960⁰ C erstarzt, während elementares Cäsium gasförmig ist und erst bei 700⁰ C flüssig wird. Anhaltspunkte hierfür sind jedoch aus der Literatur nicht bekannt.

Selbstdiffusion von Uran, Thorium und Sauerstoff

Zum weitergehenden Verständnis des Transportmechanismus ist die Kenntnis des Selbstdiffusionskoeffizienten von Uran (Thorium) und Sauerstoff in Uran-(Thorium-)Oxid interessant. Messungen von Lindner (Lindner 1960) sind in Abbildung 6.4 eingetragen sowie Messungen von Belle (Belle 1961) und Reimann (Reimann 1969) in Uranoxid und Messungen von Hawkins (Hawkins 1968) und King (King 1971) in Thoriumoxid. Der Unterschied zwischen den Messungen von Belle und Lindner wird von Belle auf Verluste durch Verdampfung der Uran-Trägersubstanz in Lindners Experiment zurückgeführt, während Reimann an hochreinen, nahezu idealen Einkristallen gemessen hat. Die Messungen an Thoriumoxid von Hawkins wurden an gesinterten Proben, die von King an Einkristallen durchgeführt. Der Unterschied zwischen den Arrheniusgeraden der einzelnen Experimente ist beträchtlich. Er spiegelt die Unsicherheit wider, mit der man allgemein konfrontiert

wird bei Diffusionsmessungen in (bestrahlten) Nichtmetallen. Offensichtlich sind Materialeigenschaften und damit verbunden Korngrenz- und Oberflächen-Diffusionsprozesse hierfür verantwortlich.

Der Selbstdiffusionskoeffizient von Sauerstoff ist im Gegensatz zu dem von Uran (Thorium) sehr stark von der Stöchiometrie abhängig. In stöchiometrischem $UO_{2.0}$ ist die Aktivierungsenergie hoch (653000 cal/Mol). In nicht stöchiometrischem sinkt die Aktivierungsenergie auf weniger als 1/3 bei deutlichem Anstieg des Diffusionskoeffizienten um mehrere Größenordnungen (Belle 1961). Verantwortlich hierfür ist der Überschuß von Sauerstoff in Zwischengitterplätzen. Mit den Mechanismen Zwischengitterdiffusion und Austausch von Gitter- und Zwischengitter-Sauerstoffatomen können die beobachteten Daten für Sauerstoff gut erklärt werden. Uran diffundiert dagegen nur über Leerstellen (und entlang Korngrenzen). Dies erklärt den großen Unterschied (bis zu neun Zehnerpotenzen) zwischen den Selbstdiffusionskoeffizienten von Uran (Thorium) und Sauerstoff. Alle Fremdatome sollten in Uran- (Thorium-)Oxid Diffusionskoeffizienten zeigen, die in der Nähe der beiden Selbstdiffusionskoeffizienten liegen, falls keine anomale Diffusion einsetzt. Angesichts der enormen Unterschiede zwischen den Selbstdiffusionskoeffizienten von Sauerstoff und Uran ist diese Aussage praktisch bedeutungslos. Aus Abbildung 6.4 kann man gegebenenfalls ablesen, daß es Elemente gibt, die ein uranähnliches Verhalten zeigen (Sr) und solche, die offensichtlich wie Sauerstoff (anomal) über Zwischengitterplätze wandern. Hinzu kommen die Einflüsse von Korngrenzen, die aber schon in den Experimenten von Belle, Lindner und Hawkins mitgewirkt haben und ebenso alle Strontium-Werte (Amian 1979) beeinflußt haben, die am gleichen Material, wie in dieser Arbeit verwendet, gemessen wurden. Die Folgerung aus diesen Überlegungen ist, daß der transportbestimmende Schritt in Uran- (Thorium)Oxid für Silber und Cäsium Zwischengitterdiffusion im Kristallit ist, während Strontium über Leerstellen wandert. Deshalb haben bei Silber zusätzliche Diffusionswege über Korngrenzen nicht die Bedeutung wie bei Leerstellendiffusion, und deshalb ist auch die Übereinstimmung mit den Werten von Brown, Nabielek und Reitsamer, die an porösen Kernen gemessen haben, so gut.

Einfluß der Stöchiometrie, des Abbrandes und der Leistungsdichte

Ein anderes Problem, das in diesem Zusammenhang zu klären ist, ist die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Materialparametern und äußeren (Bestrahlungs-) Parametern. Der wesentliche Materialparameter, die Stöchiometrie, wurde bereits angeschnitten. Auch die Edelgasdiffusion ist wie die Selbstdiffusion von Sauerstoff stark stöchiometrieabhängig (Lawrence 1978). Gemessene Aktivierungsenergien schwanken zwischen 138000 cal/Mol für substöchiometrisches $UO_{1.934}$ und 39000 cal/Mol für supra-stöchiometrisches $UO_{2.240}$. Gleichzeitig steigen die Diffusionskoeffizienten bei $1400^{\circ}C$ um vier Größenordnungen. Der zugrundeliegende Mechanismus bei den Edelgasen ist unklar und umstritten. Für metallische Spaltprodukte sind ähnliche Untersuchungen nicht gemacht. Ein Einfluß der Stöchiometrie gerade bei Zwischengittermechanismus ist aber nicht auszuschließen. Andere Materialparameter hängen eng mit den Bestrahlungsparametern zusammen. Der wichtigste Parameter ist der Abbrand.

Die Abbrandabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wird häufig diskutiert (Stöver 1977, Röhrig 1976). Bei Cäsium scheint zwischen 2% fima und 5% fima ein deutlicher Anstieg des Diffusionsvermögens vorzuliegen (Stöver 1977). Systematische Untersuchungen hierzu gibt es für metallische Spaltprodukte jedoch nicht. Bekannte Materialuntersuchungen bestrahlten Uranoxids sind nur bis zu 0.5% fima durchgeführt worden (Nakae 1978, MacEwan 1964). Sie zeigen, daß nach anfänglichem Schwellen schon bei etwa 10^{-3} % fima die Verdichtung des UO_2 beginnt. Die kleinere Gitterkonstante und die zusätzlich gebildeten Fehlstellen führen zu einer Verringerung der Xenon-Diffusion (MacEwan 1964). Akzeptiert ist heute die Ansicht, daß dies hauptsächlich durch die Bildung neuer Fehlstellen verursacht wird (Defect Trap Model (Carroll 1965)). Bei höheren Abbränden - etwa 4% (Lawrence 1978) - führt die physikalisch/chemische Veränderung des Spaltstoffs zu verändertem Diffusionsvermögen der Spaltprodukte. Die Thermodynamik des Systems und die durch den Rückstoß der Spaltprodukte (nicht durch Neutronen selbst) induzierten Gitterdefekte und ihr Ausheilen mit der Temperatur sind dabei entscheidend. An dieser Grenze von einigen Prozent fima steigt die Freisetzung der Edelgase drastisch. Der experimentelle Befund zeigt, daß sich entlang der Korngrenzen Gasblasen von 1 nm bis 3 nm Durch-

messer gebildet haben (Cornell 1971), die sich bei den hohen Abbränden vereinen und zu einer offenen Porosität führen. Dies bedingt den beobachteten Anstieg der Freisetzung (Turnbull 1978). Belle (Belle 1961) gibt metallographische Beobachtungen von hochbestrahltem Uranoxid wieder, die zeigen, daß die angesammelten Spaltgase makroskopische Poren bilden und zu einer Brüchigkeit des Uranoxids führen. Diese Brüchigkeit kann auch ihre Ursache darin haben, daß das Gittergefüge durch die hochenergetischen Spaltprodukte zerstört wird und sich eine amorphe Struktur bildet. Typische Abbrandwerte liegen hier bei 9% bis 12% fima. Im Rahmen des Booth-Modells (Booth 1957) wird der gemessene Anstieg der Freisetzung jedoch nicht auf eine Änderung des Diffusionskoeffizienten zurückgeführt. Für die Freisetzungsrates \dot{R} relativ zur Produktionsrate \dot{B} gilt im Booth-Modell

$$\frac{\dot{R}}{\dot{B}} = \frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}} \sqrt{\frac{D}{\lambda}}$$

mit D bzw. λ Diffusionskoeffizient bzw. Zerfallswahrscheinlichkeit (stationärer Zustand). Der plötzliche Anstieg von \dot{R}/\dot{B} wird der Vergrößerung der "wirksamen" Oberfläche zugeschrieben.

Abgesehen davon, daß die Ansammlung von Gasblasen dem Booth-Modell widerspricht, weil offensichtlich die Freisetzung nach außen behindert ist, sollte man eher folgern, daß sowohl die Oberfläche als auch der effektive Diffusionskoeffizient größer werden.

Die drastische Veränderung der Mikrostruktur hat sicher auch Auswirkungen auf das Transportverhalten metallischer Spaltprodukte. Der Transport von Metallen mit hohem Dampfdruck oder von solchen, die in der Gasphase vorliegen, kann in zunehmendem Maße durch Gas-in-Gas-Diffusion erfolgen oder entlang der inneren Oberfläche. Am stärksten sollte das gasförmige Cäsium betroffen sein. Die Aussage von Stöver (Stöver 1977) ist konsistent mit dem bei Edelgasen gefundenen Abbrandwert von 4% (Lawrence 1978). Die gemessene Aktivierungsenergie von über 200 000 cal/Mol bei Experimenten mit unbeschichteten Brennstoffteilchen (Stöver 1977) erscheint allerdings extrem hoch für

niedrig abgebranntes Material. Eine mögliche Erklärung ist die Verdampfung des Kernmaterials, die nach Kelly (Kelly 1965) oberhalb von 1450°C einen Einfluß auf die gemessene Freisetzung hat und hohe Aktivierungsenergien (Verdampfungswärme von UO_2 : 147 000 cal/Mol) für den Diffusionsprozeß vortäuscht. Auch Silber sollte bei den hohen Abbränden aus den genannten Gründen andere effektive Diffusionskoeffizienten zeigen. Die in dieser Arbeit untersuchte Sorte D (vgl. Tabelle 5.1) wurde bis zu einem Abbrand von 18% fima bestrahlt. Alle Meßpunkte liegen tatsächlich oberhalb der angegebenen Arrheniusgeraden. Die Wegnahme dieser Punkte ändert allerdings das Ergebnis nur unwesentlich (weil auch andere Punkte oberhalb liegen) bei gleichzeitiger Vergrößerung des Vertrauensbereiches (wegen des $1/n$ -Terms in Gleichung (6.12)). Ein systematischer Einfluß des Abbrandes auf den Diffusionskoeffizienten kann in diesen Messungen also nicht erkannt werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist der Einfluß der Leistungsdichte, die die in-pile-Freisetzung möglicherweise beeinflusst und damit die berechneten Diffusionskoeffizienten aus "interner" Freisetzung oder Inventarberechnungen. Spaltgasmessungen zeigen, daß bei mittleren Leistungsdichten ($\sim 10\text{ W g}^{-1}$) zusätzlich Spaltprodukte in den gebildeten Fehlstellen zurückgehalten werden, während bei hohen Leistungsdichten ($> 50\text{ W g}^{-1}$) Kanäle von Fehlstellen eine Erhöhung der Freisetzung bewirken (Lawrence 1978). Da hiervon der Transport im Kristallit beeinflusst wird, scheint ein Einfluß auch auf metallische Spaltprodukte möglich. Untersuchungen hierzu sind aber nicht bekannt.

Durch die beschriebenen Einflußgrößen kann die breite Streuung der Meßergebnisse erklärt werden. Da es sich um nichtrepräsentative Zufallsproben aus einem technisch hergestellten Material handelt und nicht um ausgesuchte Einkristalle, kann die beobachtete Streuung auch als Streubreite des einem Produktionsprozeß unterworfenen Materials angesehen werden. Streubreiten von zwei Größenordnungen sind charakteristisch für fast alle in diesem Abschnitt zitierten Arbeiten. Sie charakterisieren den Stand der Fertigungs- und Meßtechnik.

6.2.2 Pyrokohlenstoff

Silber-Diffusion - Literaturübersicht

Diffusionskoeffizienten von Silber in Pyrokohlenstoff werden von Wolfe (Wolfe 1965) und Offermann (Offermann 1977) angegeben. Wolfe et al. geben den Wert für die Diffusion parallel zu den Schichtebenen (in a-Richtung) eines anisotropen Pyrokohlenstoffs an. Offermann mißt die He-Rückstreuung an ebenen isotropen Pyrokohlenstoffschichten mit Ortsauflösungen von etwa 100 \AA . Das Silber ist durch Beschuß mit hochenergetischen Silber-Ionen implantiert worden. Die Präparate sind vom gleichen Hersteller wie die in dieser Arbeit untersuchten Partikel-Hüllschichten. Offermann beobachtet nach den Glühungen an der Oberfläche eine merkliche Konzentration und leitet einen Verdampfungskoeffizienten $> 10^{-9} \text{ cmsec}^{-1}$ ab. Er erhält für HTI- und LTI-Pyrokohlenstoff innerhalb der experimentellen Fehler die gleichen Werte. Die Ergebnisse dieser beiden und anderer Arbeiten sind in Tab. 6.2 zusammengestellt und in Abb. 6.5 graphisch dargestellt. Die beiden erwähnten Experimente wurden in einem deutlich niedrigeren Temperaturbereich als in dieser Arbeit durchgeführt. Bei Extrapolation ist die Übereinstimmung zwischen Offermanns Experiment und den Ergebnissen dieser Arbeit sehr gut.

Neben den Messungen an Pyrokohlenstoff gibt es Experimente an Graphiten, in der Hauptsache Reaktorgraphiten. Die Ergebnisse sind jedoch größtenteils nicht veröffentlicht. Sie sind zumeist durch Anpassung an in pile gewonnene Werte hergeleitet - mit allen damit verbundenen Unsicherheiten bezüglich des Temperaturverlaufs. Eine Arbeit, in der Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor auch aus Labordaten hergeleitet wurden, ist die von Hatton und Hall (Hatton 1974). Die von ihnen angegebenen Werte für Reaktorgraphit sind auf 20 bar He-Atmosphäre bezogen. Die Labormessungen zeigen um eine Größenordnung höhere Werte als die in pile-Messungen bei gleicher Aktivierungsenergie. Das der Interpretation zugrundeliegende Modell geht von Porendiffusion eines Adsorbens in einem konvektiven Gasstrom aus (Rodliffe 1972). Hatton und Hall stellen außerdem fest, daß

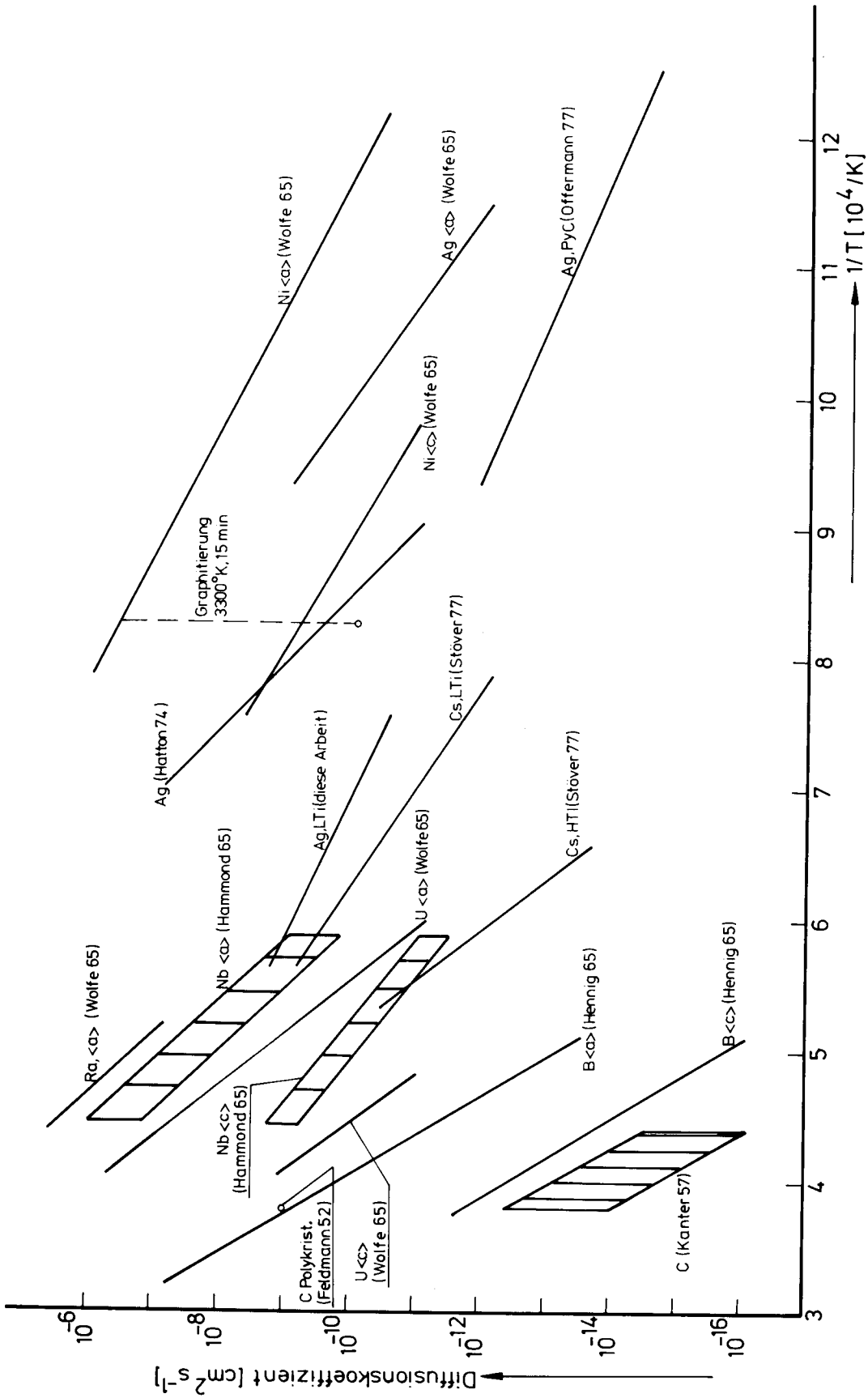


Abb. 6.5: Diffusionskoeffizienten einzelner Elemente in Pyrokohlenstoffen. Bis auf Cäsium (Stöver 1977) sind keine weiteren Messungen an Partikelhüllschichten berücksichtigt.

Tabelle 6.2: Diffusionskoeffizienten einzelner Elemente in Pyrokohlenstoffen

	D_0 [cm ² sec ⁻¹]	Q [cal/Mol]	Quelle	Bemerkung
Ag	$5.3 \cdot 10^{-5}$	37000	diese Arbeit	Partikel-Hüllschichten
Ag	10^{-4}	39200	Offermann 1977	He-Rückstreu-Methode
Ag	$2.5 \cdot 10^6$	89000 ⁺²⁴⁰⁰⁰ -16000	Hatton 1974	Nukleargraphit
Ag(a)	$9.3 \cdot 10^3$	64300 [±] 2600	Wolfe 1965	anisotroper PyC
Cs	$1.9 \cdot 10^{-2}$	60754	Stöver 1977	LTI } Partikel-
Cs	$1.8 \cdot 10^3$	117758	Stöver 1977	HTI } Hüllschichten
Sr	$2.3 \cdot 10^{-2}$	47000	Myers 1974	LTI-Partikel-Hüllschicht
Sr	$1.7 \cdot 10^2$	64000	Myers 1974	Nukleargraphit
Sr	$5.6 \cdot 10^2$ bis $8.3 \cdot 10^3$	75000 bis 77000	Sendalls 1976	Nukleargraphit
Xe	$4.8 \cdot 10^{-13}$	17000	Findley 1962	Nukleargraphit mikroskopischer Radius 12.5 m für $D' = D/a^2$
C(a)	0.4 bis 14.4	163000 [±] 12000	Kanter 1957	Einkristall
C	--	--	Feldmann 1952	10^{-9} cm ² /sec bei 2360° C
Ni(a)	10^2	47200 [±] 2200	Wolfe 1965	anisotroper PyC
Ni(c)	2.2	53300 [±] 4800	Wolfe 1965	anisotroper PyC
U(a)	$6.8 \cdot 10^3$	115000 [±] 2000	Wolfe 1965	anisotroper PyC
U(c)	$3.9 \cdot 10^2$	129500 [±] 5000	Wolfe 1965	anisotroper PyC
B(a)	6320	157000	Hennig 1965	Einkristall
B(c)	7.1	153000	Hennig 1965	Einkristall
Nb(a)	$2.7 \cdot 10^2$ bis $3.8 \cdot 10^2$	96200 [±] 4000	Hammond 1965	anisotroper PyC
Nb(c)	$1.2 \cdot 10^{-2}$ bis $1.9 \cdot 10^{-2}$	73100 [±] 4000	Hammond 1965	anisotroper PyC
Nb(a)	$1.4 \cdot 10^3$ bis $1.8 \cdot 10^3$	96200 [±] 4000	Hammond 1965	Nachgraphitierung
Nb(c)	$6.5 \cdot 10^{-3}$	73100 [±] 4000	Hammond 1965	Nachgraphitierung

bestrahlter und unbestrahlter Graphit deutlich andere Transporteigenschaften aufweisen.

Der Vergleich zwischen den Messungen an Graphit und Pyrokohlenstoff kann nur rein qualitativ ausfallen, da die Struktur der beiden Modifikationen gänzlich unterschiedlich ist und andere Transportmechanismen wirksam sind. So ist eine Porendiffusion bei hochdichtem Pyrokohlenstoff nicht zu erwarten. Einzelne experimentelle Befunde sind aber bedeutsam, um sie hervorzuheben und aus ihnen eine Modellvorstellung herzuleiten.

Experimentelle Befunde zur Fremdatom-Diffusion

Die grundlegenden Untersuchungen von Wolfe (Wolfe 1965), Hammond (Hammond 1965) und Hennig (Hennig 1965) zeigen, daß das Diffusionsvermögen aller Elemente in Graphit und statisch abgeschiedenem Pyrokohlenstoff anisotrop ist, wenn eine optische oder röntgenographische Anisotropie beobachtet wird.

Senkrecht zu den Schichtebenen des Graphit (in C-Richtung) erfolgt die Diffusion langsamer als in den Schichtebenen (in a-Richtung). Außerdem wird beobachtet, daß die Diffusion in c-Richtung entlang der Korngrenzen erfolgt, während die diffundierende Substanz in a-Richtung auch durch die Körner wandert.

Aufgrund der Anisotropie des Graphitkristalls ist ein solches Verhalten zu erwarten.

Ein weiteres Resultat der Arbeit von Wolfe ist, daß Metalle mit niedrigem Schmelzpunkt (Ag, Ni) kleinere Aktivierungsenergien und größere Diffusionskoeffizienten haben als die hochschmelzenden Metalle. In Abb. 6.5 sind die Werte für Silber und Nickel und die für Uran eingetragen. Die Diffusion von Thorium ist ähnlich der des Urans. Auch wird berichtet, daß die Diffusion von Uran in polykristallinen Graphiten ähnlich der in a-Richtung von Pyrokohlenstoff erfolgt.

Nachgraphitierung des Pyrokohlenstoffs (3300° K, 15 Minuten)

bringt eine deutliche Verminderung der Nickel-Diffusion in a-Richtung um einen Faktor $3 \cdot 10^4$, allerdings auch eine so starke Brüchigkeit des Graphit, daß Wolfe et al. nur eine Messung auswerten konnten.

Die Diffusion von Bor, welches möglicherweise auch Kohlenstoffatome im Graphitgitter ersetzen kann, wurde von Hennig (Hennig 1965) untersucht. Die Daten sind in Abb. 6.5 eingetragen. Sie wurden an Graphit-Einkristallen gewonnen. Hennig kommt zu dem Schluß, daß die Diffusion nicht durch Leerstellen erfolgt.

Hammond (Hammond 1965) mißt die Diffusion von Niob in verschiedenen anisotropen Pyrokohlenstoffen. Er beobachtet, daß bei Diffusion in c-Richtung hohe Oberflächenkonzentrationen nach der Diffusion verbleiben, während die Oberflächenkonzentration bei Diffusion in a-Richtung deutlich geringer ist. Die gemessene maximale Konzentration im Graphit ist 10^{-8} Niob-Atome pro Kohlenstoffatom, also eine sehr geringe Löslichkeit. Hammond mißt für die verschiedenartigen Proben geringfügige Änderungen des Frequenzfaktors bei gleichbleibender Aktivierungsenergie. Dies steht im Gegensatz zu den beobachteten starken Unterschieden in der optischen Mikrostruktur. Röntgenographisch ermittelte Größen unterscheiden sich jedoch sehr geringfügig. Dies sind auch die Beobachtungen von Krautwasser (Krautwasser 1975) an Partikel-Beschichtungen. Hammond folgert, daß die (optische) Mikrostruktur nur die Anzahl der äquivalenten Diffusionswege bestimmt, also den Gesamttransport, nicht aber das Diffusionsvermögen in den einzelnen Transportkanälen. Dies ist durchaus im Einklang mit der Diffusionstheorie - vergleichbar mit der Korngrenzdifffusion - und bedeutet lediglich, daß die charakteristische Raumgröße - wie beim Booth-Modell - nicht die geometrisch bestimmte ist und daß sie einen wesentlichen Einfluß hat.

Schon Wolfe et al. bemerken, daß Karbidbildner, wenn sie in hohen Konzentrationen zu Diffusionsmessungen aufgebracht werden, deutlich geringere Aktivierungsenergien zeigen. In diesen Fällen wandert effektiv das Karbid durch Wanderung des Metalls (z.B. Uran) und Ausbildung des Metallkarbids. Die Beschreibung eines solchen Systems müßte also die Bildung und die Wanderung der Verbindung mitberücksichtigen.

Wegen des hohen Dampfdrucks von Silber sind die meisten Autoren nicht in der Lage, Konzentrationsprofile von Silber nach Standardverfahren wie Film- oder Sandwich-Methode zu messen. Wenn im Experiment die Diffusionsrate genügend hoch sein sollte, dann ist die Verdampfungsrate auf die Seiten der zylindrischen Probe hin größer, so daß keine meßbaren (interpretierbaren) Konzentrationsprofile im Graphit gemessen werden können (Film-Methode bei Wolfe (Wolfe 1965), ebenso bei Offermann (Offermann 1977)). Alle Autoren bemerken, daß die Aktivierungsenergien in a- und c-Richtung nicht gänzlich verschieden sind und daß die für eine Korngrenzdifffusion vorausgesagte Linearität des Logarithmus der Konzentration als Funktion der Diffusionstiefe nicht beobachtet wird. Sie beobachten die "normale" Linearität mit dem Quadrat der Diffusionstiefe.

Ein weiterer experimenteller Befund, der bei Transportvorgängen in Graphit nicht unberücksichtigt bleiben darf, ist die Beobachtung, daß einzelne Substanzen mit Graphit Zwischengitterverbindungen bilden (Graphit-Lemellarverbindungen). Hierbei wird ein Fremdatom zwischen den Schichtebenen des Graphit eingebaut (Hennig 1959, Rüdorf 1959). Solche Verbindungen sind speziell mit den Alkalimetallen (vor allem mit Cäsium) möglich. Daneben existieren noch salzartige Verbindungen beim Einwirken konzentrierter Säuren (Graphithydrogensulfat etc.) und Halogenverbindungen. Bei der Einlagerung wird der Abstand benachbarter Graphitschichten, zwischen die eine Einlagerungsschicht tritt, vergrößert. Die Graphitschichten selbst bleiben als Ebenen erhalten. Die Bildungsenthalpie der Reaktion von Cäsium mit Graphit liegt bei etwa -35 kcal/Mol. Bei hohen Temperaturen zersetzen sich diese Verbindungen wieder. Die Zersetzungsprodukte (Restverbindung) sind gegenüber einer weiteren Zersetzung widerstandsfähig. Die Fremdatome sind in Fehlstellen eingebaut und damit unbeweglich geworden.

Die Zersetzung von Cäsium-Graphit erfolgt im Vakuum bei Temperaturen von 400°C bis 650°C . Geschwindigkeitsbestimmend ist die Verdampfung des Cäsiums von der Oberfläche. Die Zersetzung erfolgt stufenweise bis zur Bildung bestimmter Cs/c-Verhältnisse (1/8, 1/10, 1/24...). Unterhalb des Verhältnisses 1/60 wird keine weitere Phase identifiziert. Die Aktivierungsenergie des Zersetzungsprozesses liegt bei etwa 32 kcal/Mol.

Die Diffusionsmessungen nachfolgender Jahre beschränken sich (bezüglich Pyrokohlenstoff) ausschließlich auf Partikelmaterial und laufen parallel zu den Entwicklungen neuer Beschichtungen und zu der in-pile-Erprobung. Wegen der beschichtungsbedingten unterschiedlichen Struktur der Pyrokohlenstoffe und der dadurch bedingten unterschiedlichen Veränderungen unter Bestrahlung, wird eine große Streubreite der Diffusionskoeffizienten beobachtet. Die amerikanischen und deutschen Erfahrungen bezüglich Cäsium-Diffusion sind in den Arbeiten von Morgan (Morgan 1977) und Stöver (Stöver 1977) beschrieben. Die Messungen von Stöver sind in Abb. 6.5 eingezeichnet. Die LTI-Werte wurden an vergleichbarem Material gewonnen wie die in dieser Arbeit angegebenen für Silber.

Will man die einzelnen Messungen zusammenfassen, dann ergibt sich mit Blick auf Abb. 6.5 folgendes Bild. Es gibt - in der logarithmischen Skala - drei Gruppen von Diffundanden in Pyrokohlenstoff:

- Die schnell beweglichen mit niedriger Aktivierungsenergie (Silber und Nickel),
- die mit größerer Aktivierungsenergie und relativ großem Diffusionsvermögen bei höherer Temperatur (Uran, Niob, Radium, aber auch Cäsium) und
- die "ideale" Gruppe, die offensichtlich der - gleich noch kurz anzureißenden - Selbstdiffusion nahekommt.

Dieses Bild ist natürlich anfechtbar, da die Messungen nicht systematisch an ein- und demselben Material durchgeführt wurden. Es zerlegt aber, so wie Wolfe et al. es getan haben, die Diffundanten in zwei Klassen, die hochschmelzenden und die niedrigschmelzenden Metalle, oder, wie im folgenden gezeigt wird, in die Karbidbildner und die Nichtkarbidbildner. Dabei ist von der "idealen" Gruppe ganz abgesehen.

Selbstdiffusion

Neben den experimentellen Ergebnissen zur Fremdatom-Diffusion ist auch die Messung und Berechnung der Selbstdiffusion interessant, um zu einem Verständnis der Transportmechanismen zu gelangen. Die Selbstdiffusion von Kohlenstoff in Graphit wurde schon in frühen Jahren theoretisch (Kanter 1957, Dienes 1952) und experimentell (Feldmann 1952, Konter 1957, Kingery 1959) untersucht. Als Mechanismen in Einkristallen kommen die Wanderung auf angrenzende Leerstellen, die Wanderung über Zwischenschichtpositionen und der direkte Austausch zwischen benachbarten Gitterplätzen in Frage. Obwohl in den Hexagonalringen der Graphitschichten der Zentralplatz unbesetzt ist, wird die Wanderung durch diese Lücke aufgrund der Elektronenstruktur als zu hochenergetisch angesehen. Erst sehr viel später machen Mayer und Thrower (Mayer 1971 und 1973) darauf aufmerksam, daß durch den Austausch eines Gitter- und eines Zwischengitteratoms ein Diffundieren senkrecht zu den Schichtebenen möglich ist (Knock-out-Prozeß). Als (schneller) Zwischengittermechanismus ist aber nur die Wanderung parallel zu den Schichtebenen anzusehen. Kanter berechnet 263 kcal/Mol für den Leerstellenmechanismus (davon 170 kcal/Mol für die Bildung und 93 kcal/Mol für die Wanderung einer Leerstelle), 113 kcal/Mol für den Austauschmechanismus und 467 kcal/Mol für die Bildung eines Zwischenschicht-Atoms und für dessen Wanderung 2.6 kcal/Mol. Andere Berechnungen ergeben 58 kcal/Mol für die Bildung eines Zwischenschicht-Atoms (Iwata 1961) und (150 ± 33) kcal/Mol für den Leerstellenmechanismus (Baker 1962). Experimentell wurde von Kanter (Kanter 1957, Kingery 1959) 162 kcal/Mol für den Diffusionsprozeß gewonnen unter der Annahme, daß die Diffusion in a-Richtung erfolgt. In polykristallinem Graphit fand Feldmann (Feldmann 1952) einen Effektivwert von $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ bei 2370° C . Unter der Annahme, daß die Aktivierungsenergie der Volumendiffusion 90 kcal/Mol beträgt, erhält er für die Korngrenzdiffusion eine Aktivierungsenergie von 75 kcal/Mol. Insgesamt sind diese Arbeiten und auch die neueren von Mayer und Thrower (Mayer 1971 und 1973) recht widersprüchlich zueinander. Sie schließen jedoch eine reine Leerstellendiffusion aus.

Die Modellvorstellung

Theoretische (heuristische) Modelle zur Diffusion von Fremdatomen in Graphit gibt es in Ansätzen nur für Xenon (Iwata 1961). Es wird vermutet, daß die Größe fast aller Metallatome ihren Einbau in das Graphitgitter verhindert und damit ihre Diffusion über Leerstellen und andere Selbstdiffusionspfade. Lediglich Bor und Silizium (möglicherweise auch Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff) bilden eine Ausnahme (z.B. α -SiC). Andererseits sind Mechanismen höherer Ordnung (Leerstellen-Fremdatom-Cluster) sehr unwahrscheinlich wegen der extrem hohen Aktivierungsenergie. Iwata berechnet für den Einbau eines Xenon-Atoms in Zwischenschichtposition eine Aktivierungsenergie von 346 kcal/Mol, für dessen Wanderung allerdings nur 0.7 kcal/Mol. Der Mechanismus ist also zumindest für solche Elemente, die keine Graphit-Lamellarverbindungen bilden oder für sehr große Atome sehr unwahrscheinlich.

Diese Überlegungen zusammen mit den experimentellen Befunden des vorigen Abschnitts zeigen, daß der Transport von großvolumigen Fremdatomen außerhalb des idealen Kristalls erfolgen muß - also entlang Kristalldefekten oder Korngrenzen. Hierzu gehören: die Wanderung durch die Mikroporen zwischen zwei Kohlenstoffebenen zweier Kristallite und senkrecht dazu durch Versetzungen von Schichtkante zu Schichtkante. Dabei kann das Fremdatom durch alle ungesättigten Bindungen an den Kanten der Schichtebenen und durch Leerstellen in den äußeren Schichtebenen eingefangen werden. Schließlich ist noch die Diffusion durch Gebiete, in denen sich die verschieden orientierten Kristallite treffen, also allgemein durch Korngrenzen, denkbar. In hochdichtem Material ist die Wanderung durch Makroporen ausgeschlossen (Wolfe 1965, Hammond 1965).

Die Überlegungen führen zu dem Schluß, daß die elementare Sprunglänge parallel zu den Graphitschichten der Kristallitdurchmesser ist. Dazu sind in diese Richtung Mikroporen zwischen den Kristalliten nötig, d.h. ein Abstand der Schichtebenen $\approx 5 \text{ \AA}$. Wegen der vergleichsweise geringeren Anzahl von Korngrenzen in anisotropem polykristallinem Graphit wird der Diffusionsprozeß entlang der Oberfläche der Kristallite den reinen Korn-

grenzmechanismus überwiegen. Deshalb zeigt sich bei Diffusion in a-Richtung eine scheinbar homogene Wanderung "auch durch die Körner". In stark nachgraphitiertem Material wird der Diffusionskoeffizient in a-Richtung deutlich geringer sein, weil sich die Abstände zwischen den Kristalliten verringern bei größer werdenden Kristalliten und damit die Zahl der möglichen Pfade verringert wird (Wolfe 1965). Die Wanderung (der elementare Sprung) der Fremdatome entlang der Schichtebene erfolgt schnell. An jeder Kristallit-Kante werden sie eingefangen. Die beobachtete Aktivierungsenergie entspräche dann der Energie zur Lösung der Atome aus der Falle und dem vergleichsweise geringen Anteil zur Bewegung entlang der Kristallitfläche.

Senkrecht zu den Graphitschichten ist die elementare Sprunglänge der Schichtabstand ($\approx 3.4 \text{ \AA}$). Der Transport erfolgt entlang der Korngrenzen, in denen die Versetzungs- und Orientierungsfehler am stärksten sind. Im Gegensatz zu normaler Korngrenzdiffusion ist in Graphit der seitliche Verlust hoch, weil reine Volumendiffusion in Graphit fehlt und das Diffusionsvermögen in a-Richtung weitaus größer ist als das in c-Richtung. Ableitungen für normale Korngrenzdiffusion berücksichtigen das Zusammenwirken von Korngrenz- und Volumendiffusion, wobei die Volumendiffusion als isotrop angesehen wird. Für Graphit ist dies nicht der Fall, so daß auch die typische lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Konzentration als Funktion der Eindringtiefe nicht beobachtet wird. Es kann gezeigt werden (Hammond 1965), daß unter solchen Bedingungen der beobachtete Diffusionskoeffizient D_c proportional zum Produkt aus Korngrenzdiffusionskoeffizient D_g und der Dicke d der Korngrenze ist: $D_c \sim d D_g$.

Auch hier ist zu erwarten, daß das Fremdatom in Fallen an jeder Graphitschicht eingefangen wird. Die beobachtete Verringerung des Diffusionskoeffizienten nach der Graphitierung läßt sich so interpretieren, daß mit geringer werdenden Versetzungs- und Orientierungsfehlern zwischen den Kristalliten entweder die Dicke der Korngrenze kleiner wird oder die Aktivierungsenergie größer. Die Sprunglänge bleibt in diesem Falle die gleiche.

Nach dieser Modellvorstellung sollten die Diffusionskoeffizienten verschiedener Fremdatome in einem bestimmten anisotropen

Pyrokohlenstoff mit der Energie zur Bindung der Fremdatome, also der Bildungsenthalpie der Karbide, korrelieren. Dies beobachtet Weisweiler (Weisweiler 1976) für verschiedene Elemente (Cu, Ni, Fe, Cr, Mo, V, Nb, Ti, Hf) in Pyrokohlenstoff ebenso wie in einer früheren Arbeit für das Diffusionsvermögen der Elemente in Elektrographit (Weisweiler 1975). Er korreliert bei gleicher Aktivierungsenergie die Bildungsenthalpie ΔH_f der Karbide mit dem Logarithmus des Frequenzfaktors. Ferner beobachtet er unwesentlich verschiedene Aktivierungsenergien in a- und c-Richtung: $Q_c/Q_a = 22.1 \text{ kcal/Mol} / 20.3 \text{ kcal/Mol}$. Das Modell fordert ein Verhältnis nahe 1. Die relative Größe der beiden Diffusionskoeffizienten D_a und D_c wird durch die Kristallitgröße und die Größe der Korngrenze (Mikropore) bestimmt und ist damit materialabhängig. Weisweiler erhält ein Verhältnis $D_a/D_c \approx 2$. Auch die Tatsache, daß Experimente zeitabhängige Diffusionskoeffizienten ergeben (Weisweiler 1976, Hoinkis 1978, Pummery 1974), ist im Rahmen des Modells verständlich, weil der Einfang- und Freisetzungsprozeß in den Fällen noch nicht das thermodynamische Gleichgewicht erreicht haben muß (Gaus 1965, Evans 1975). Weisweiler speziell findet zeitabhängige Diffusionskoeffizienten, die in $D \cdot t^{4/3}$ lineare Arrheniusbeziehungen aufweisen (Meßzeiten zwischen 9 Minuten und 6 Stunden im Temperaturbereich von 900° C bis 2000° C). Der Faktor $t^{4/3}$ ist jedoch eher experimentbedingt und nicht allgemeingültig. Frühere Interpretatoren (Pummery 1974) dachten an verschieden schnelle Diffusionswege (langsame und schnelle Phase) oder an das unterschiedlich schnelle Wirken verschiedener Mechanismen (Weisweiler 1976). Wenn auch Weisweilers Auswertemethode möglicherweise unvollständig ist, so ist doch deutlich, daß die stabilsten Karbidbildner das geringste Diffusionsvermögen besitzen gegenüber den Elementen, die keine Karbide bilden. Die Aussage von Wolfe et al., daß der Schmelzpunkt eines Metalls Einfluß auf sein Diffusionsvermögen in Graphit hat, kann dahin revidiert werden, daß die Bildungsenthalpie des Karbids in ihrem Experiment (mit Ag, Ni, U, Th) entsprechend der Modellvorstellung zur gleichen Aussage bezüglich des Diffusionsvermögens führt.

Eine weitere Folgerung des Modells ist, daß eine (schwache) Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Radius des Fremdatoms existieren muß in hochdichtem Material, da die Diffusionswege Mikroporen und Korngrenzen sind. Tatsächlich sinkt nach Weisweiler das Diffusionsvermögen mit zunehmendem Atomradius. Weisweiler findet eine schwache Abhängigkeit des Logarithmus des Frequenzfaktors vom Atomradius für die Elemente der Nebengruppen IV, V und VI.

Weisweilers Aussage, daß alle untersuchten Elemente gleiche Aktivierungsenergien zeigen, steht allerdings im Widerspruch zu den Messungen von Wolfe et al.. Theoretisch wird man die Bindungsenthalpie der Karbide auch eher der Aktivierungsenergie zuordnen als dem Frequenzfaktor, so daß, wie oben erläutert, die Aktivierungsenergie der Karbidbildner größer ist als die der Nicht-Karbidbildner.

Die in diesem Abschnitt erläuterte Modellvorstellung stellt den Transport von Fremdatomen durch Pyrokohlenstoff (Graphit) nicht als reinen Diffusionsprozeß dar, sondern als Effektivprozeß aus Einfang an und Freisetzung aus ungesättigten Bindungen der Kristallite und einer raschen Wanderung zwischen diesen Fallen. Die Beschreibung durch einen effektiven Diffusionskoeffizienten ist dennoch möglich, wie in den Arbeiten von Gaus (Gaus 1965) und Evans (Evans 1975) gezeigt wird. Dies ist nach dem oben beschriebenen auch plausibel, da die atomistische Vorstellung von Diffusion vom gleichen Bild ausgeht, wenn auch mit kleinerer Sprunglänge (\approx Atomdurchmesser) und ohne Bindungszustände des Fremdatoms.

Anwendung auf isotrope Pyrokohlenstoffe

In polykristallinem isotropen Kohlenstoff oder Pyrokohlenstoff wird die Diffusion mit der geringsten Aktivierungsenergie und dem größten Frequenzfaktor überwiegen. Nimmt man an, daß das Diffusionsvermögen in a-Richtung größer bleibt als das in c-Richtung, dann ist aufgrund der Aussagen des vorigen Abschnitts in hochdichtem isotropen Pyrokohlenstoff der stark verringerte Kristallitabstand für das geringere Diffusionsvermögen gegenüber Graphiten verantwortlich. In solchem Material werden auch deutlich

kleinere Mikroporen durch Röntgen-Kleinwinkelstreuung gemessen. Breite Verteilungen der Kristallit- und Porengrößen innerhalb einer Produktionscharge sind im Rahmen des Modells für die Schwankungen der gemessenen effektiven Diffusionskoeffizienten verantwortlich.

Elektro- und Nukleargraphite haben eine geringere Dichte als Pyrokohlenstoff und enthalten offene und geschlossene Poren, so daß der Transport von Fremdatomen auch durch Porendiffusion möglich ist (Riedinger 1963), speziell dann, wenn das Fremdatom entweder gasförmig bei der Umgebungstemperatur vorliegt oder einen hohen Dampfdruck hat. Dies erklärt den Unterschied zwischen den zum Teil um Größenordnungen verschiedenen Diffusionskoeffizienten von Pyrokohlenstoff und Graphiten. Ein weiterer Punkt ist die hohe Reinheit der Pyrokohlenstoffe gegenüber anderen Graphiten, wodurch die Anzahl der freien Bindungen groß ist. Bei isotropen Graphiten scheint auch die Anwendung normaler Korngrenzdiffusion möglich (Chandra 1976), obwohl dies nicht generell bestätigt ist.

Der deutliche Unterschied zwischen dem Diffusionsvermögen von Cäsium und Silber in Pyrokohlenstoff ist im Rahmen des Modells offensichtlich, da Silber kein Karbidbildner ist, Cäsium aber ein relativ starker. Die in früheren Arbeiten zur Spaltprodukt-diffusion häufig zu findende Formulierung, daß Pyrokohlenstoff "permeabel ist für Silber", muß besser lauten: Silberdiffusion ist der "normale" Transportvorgang, während Cäsium aufgrund seiner Eigenschaften ein vermindertes Diffusionsvermögen besitzt. Auch der deutliche Unterschied zwischen LTI- und HTI-Pyrokohlenstoff ist diesen Eigenschaften und der jeweiligen Struktur des Materials zuzuschreiben: In den Schichtkomponenten des HTI-Pyrokohlenstoffs (vgl. Abschnitt 2.1), die eine hexagonale Ordnung besitzen, können sich Cäsiumatome in die Zwischenschichten einbauen, während der Ordnungsgrad in den Mosaikkomponenten des LTI-Pyrokohlenstoffs geringer ist. Man kann sich vorstellen, daß dadurch die Zahl der Fallen in HTI-Pyrokohlenstoff deutlich erhöht ist und auch die effektive Bindungsenergie (Aktivierungsenergie).

Silber dagegen hat nach den Messungen von Offermann (Offermann 1977) in LTI- und HTI-Pyrokohlenstoff den gleichen Diffusions-

koeffizienten. Dies wird auch für Partikelmaterial der Fall sein, sofern das Mikroporen-Gefüge ähnlich ist. Es ist eine direkte Folgerung der Modellvorstellung und basiert im wesentlichen auf dem Fehlen von Reaktionen mit Graphit.

Einfluß der Bestrahlungsparameter

Da sich die Eigenschaften von Graphit und Pyrokohlenstoff während der Bestrahlung im Neutronenfeld ändern, steht zu erwarten, daß sich auch das Diffusionsvermögen einzelner Spaltprodukte ändert. Förthmann (Förthmann 1978) findet eine Abhängigkeit von der Fluenz der schnellen Neutronen und der Struktur des Pyrokohlenstoff, speziell dem Anteil an Faserkomponente (vgl. Abschnitt 2.1). Die Änderung der Diffusionskoeffizienten geht nicht in eine Richtung, sondern sowohl nach oben als auch nach unten.

Ob die nicht-thermischen Neutronen die ausschlaggebenden Strukturänderungen unmittelbar bewirken oder nur mittelbar über Spaltung, ist ungeklärt. Fest steht, daß die Strukturänderung durch die Rückstoßenergie von Spaltprodukten stärker ist als die bei Abbremsung eines hochenergetischen Neutrons.

Ältere Arbeiten zur Umwandlung von monoklinem Zirkonoxid in die kubische Modifikation zum Beispiel zeigen, daß diese nur dann erfolgt, wenn das Material mit geringen Mengen Uran verunreinigt ist und nicht in sehr reinem Zirkonoxid (Wittels 1959 und 1962; Adam 1963). In früheren Arbeiten wurde nur die Abhängigkeit von der Fluenz der schnellen Neutronen diskutiert. Ähnliches mag auch für Partikelbeschichtungen gelten, so daß die Fluenz der schnellen Neutronen und der thermischen Neutronen (der Abbrand) sowie die Kontamination der Beschichtung die strukturellen Änderungen und damit den Diffusionskoeffizienten beeinflussen. Die in dieser Arbeit untersuchte Partikelart D (vgl. Abschnitt 5.1) wurde bis zu hohen Fluenzen schneller Neutronen bestrahlt und zeigt eine Permeabilität für Edelgase (Bradley 1977) und offensichtlich Mikrorisse in der Beschichtung. Die Plutonium-Spaltung in der Beschichtung kann dabei eine bedeutende Rolle gespielt haben. Wie Tabelle 6.3 zeigt, beträgt die charakteristische Diffusionsgröße (die Durchbruchzeit) in der

Beschichtung bei 1100°C etwa 14 Tage. (Die Diffusionsdaten wurden der Arbeit von Baldwin (Baldwin 1977) entnommen.) Nach Jünemann (Jünemann 1975) wurde etwa 200 Tage lang zwischen 1120°C und 1150°C bestrahlt, bis zu 230 Tagen bei 1100°C und weiter bei 1000°C . Plutonium ist also in die Beschichtung eindiffundiert und ist zusätzlich zu dem durch Kontamination vorhandenen Uran in der Beschichtung gespalten worden. Dadurch werden Strukturänderungen und möglicherweise direkt Mikrorisse im Pyrokohlenstoff erzeugt, und es öffnet sich ein schneller Diffusionspfad für Edelgase und andere Spaltprodukte.

Ein weiterer Parameter ist die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Durch Spaltung steigt und durch Diffusion sinkt die Konzentration laufend während der Bestrahlung. Bei Partikelbeschichtungen wird eine solche Abhängigkeit nicht diskutiert. Aussagen gibt es dagegen bei Nukleargraphit. Sendalls und Walford (Sendalls 1976) beobachten eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion von Strontium in Graphit. Oberhalb von $10^2\ \mu\text{g Sr/g Graphit}$ steigt der Diffusionskoeffizient steil mit der Konzentration (in logarithmischer Skala) an bei ständig geringer werdender Aktivierungsenergie. Eine Konzentrationsabhängigkeit beobachtet auch Riedinger für Cäsium (Riedinger 1963).

Sendalls' und Wallfords Wert ist realistisch auch für Partikelbeschichtungen, so daß eine Konzentrationsabhängigkeit erwartet werden kann.

Die in dieser Arbeit untersuchten Partikel haben vergleichbare Konzentrationen in der Beschichtung, die weitaus niedriger sind als $10^{18}\ \text{Teilchen/cm}^3$, (wenn man von der defekten Beschichtung der Sorte D absieht). Eine systematische Abhängigkeit kann nicht gefunden werden.

Auch die Diskussion dieses Abschnitts zeigt, daß die unterschiedlichen Strukturen der einzelnen Partikel und der Einfluß der Bestrahlungsparameter die breiten Streuungen der Meßpunkte untereinander erklären können.

Tabelle 6.3: Bestrahlungsdaten der Partikelsorte D und Abschätzung der Plutonium-Diffusion während der Bestrahlung. Die Diffusionsdaten für Plutonium entstammen (Baldwin 1977)

Bestrahlungsexperiment	BR 2 - P 12
Abbrand % fima	18
Bestrahlungszeit fpd	541
mittlere Bestrahlungstemperatur °C	1150 → 1000
schnelle Dosis (E > 0.1 MeV) 10 ²¹ cm ⁻²	15
R/B Kr-85	10 ⁻⁶ bis 311 fpd: danach Anstieg auf 5·10 ⁻³
r ² /6 D _{Pu} Tage	
für 1150 ^o C	114
für 1100 ^o C	232
für 1000 ^o C	1130
D _o ^{Pu} cm ² sec ⁻¹	4.5·10 ⁻⁴
Q ^{Pu} cal/Mol	54800

6.2.3 Siliziumkarbid

Literaturübersicht - Diffusionskoeffizienten

Gegenüber der Pyrokohlenstoff-Beschichtung hat die Siliziumkarbid-Beschichtung ein deutlich verbessertes Rückhaltevermögen für Silber. Bei der für den Reaktorbetrieb relevanten Temperatur um 1000°C liegt der für die Arrhenius-Gerade bestimmte 95%-Vertrauensbereich zwischen $2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ und $1.5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Die Konsequenzen, die sich daraus für einen fortgeschrittenen Hochtemperaturreaktor ergeben, werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

Der Vergleich mit den von Dragon für in-pile-Experimente (Nabielek 1977 und dortige Referenzen) veröffentlichten Resultaten zeigt, daß beide konsistent sind (vgl. Abb. 6.6). Allerdings kommt Nabielek zu dem Schluß, daß das in den einzelnen in-pile-Experimenten verwendete Material nicht die von Voice angegebenen Eigenschaften eines "guten" Siliziumkarbids hat (vgl. Abschnitt 2.1), und daß auch scheinbar besseres Material oberhalb von 1250°C "schlecht" wird. Dahinter stehen Beobachtungen von Voice (Voice 1973) selbst, der für Cäsium in "gutem" Siliziumkarbid eine obere Grenze von $6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ angibt und bei "schlechtem" eine untere Grenze von $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Diese Werte sind aber fraglich. Die obere Grenze für "gutes" Siliziumkarbid wurde aus dem nicht gemessenen Effekt eines Experimentes geschlußfolgert, bei dem die diffundierende Substanz (Cs) von außen in die Siliziumkarbidschicht von Partikeln eindringen sollte. Dagegen ist die Konzentrationsverteilung bei Scheibenpräparaten gut meßbar; die Diffusionskoeffizienten liegen allerdings auch bei $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ (1400°C). Bei kleinen Diffusionskoeffizienten in den untersuchten Spezies spielt aber der Diffusionskoeffizient der Kapselwand (Tantal) auch eine Rolle. Untersuchungen über das Diffusionsverhalten im Tantal oder das Ablagerungsverhalten auf der Tantaloberfläche werden jedoch nur für Strontium gemacht. Im Text und durch Abbildungen wird verdeutlicht, daß bei Strontium nach etwa 10 Stunden die Diffusionsrichtung umkehrt wegen der - so vermutet Voice - Strontiumabsorption in der Tantalwand. Bei einer meßbaren

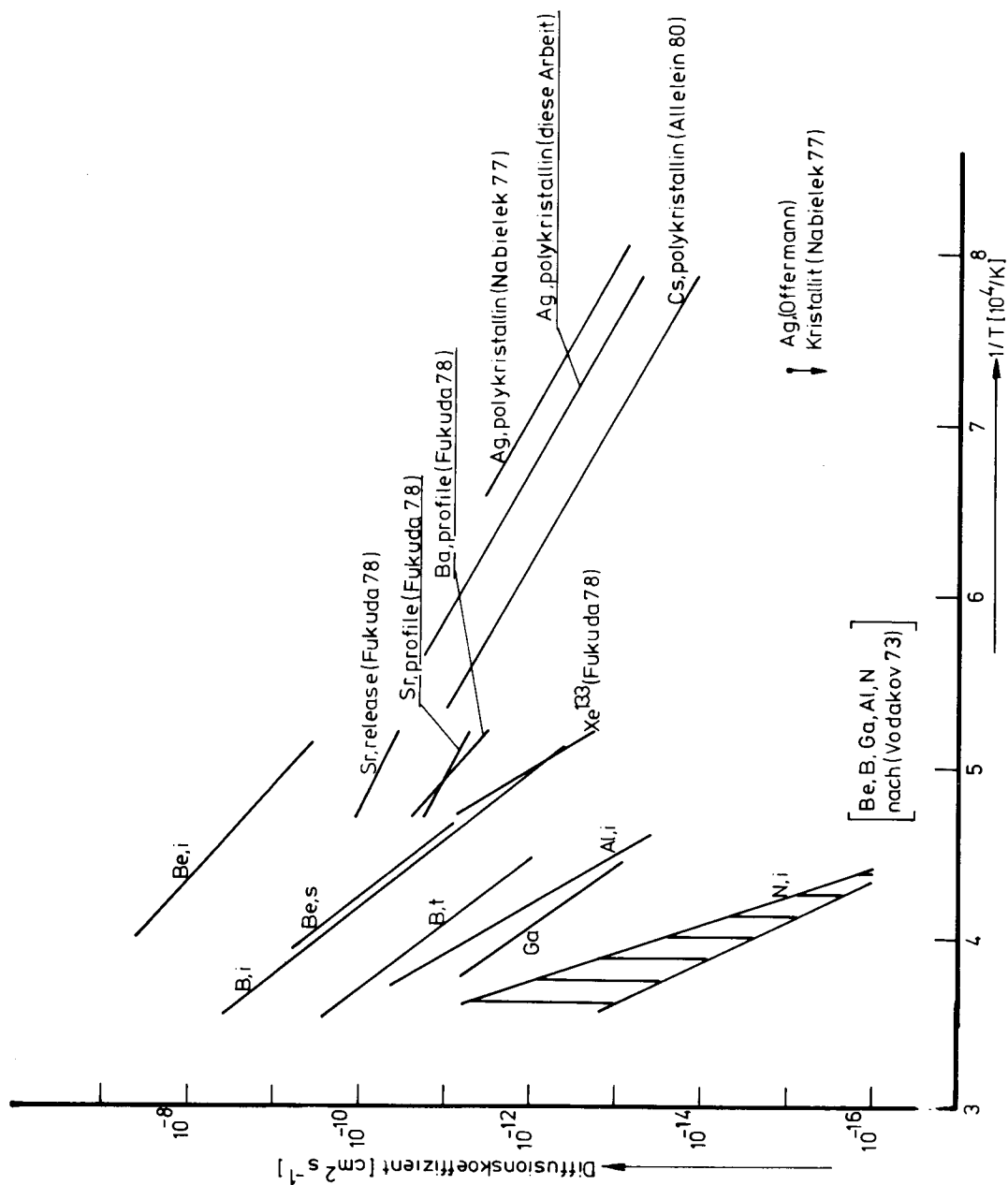


Abb. 6.6: Diffusionskoeffizienten einzelner Elemente in Siliziumkarbid

Tabelle 6.4: Diffusionskoeffizienten einzelner Elemente in Siliziumkarbid

	D_0 cm ² sec ⁻¹	Q cal/Mol	Quelle	Bemerkungen
Ag	$3.9 \cdot 10^{-5}$	51500	diese Arbeit	Partikel / Hobeg
Ag	$6.8 \cdot 10^{-5}$	50900	Nabielek 1977	Partikel / Dragon
Ag	bei 1050°C	10^{-15} cm ² sec ⁻¹	Nabielek 1977	Scheibe / Hobeg
Sr	$3.8 \cdot 10^{-6}$	52000	Fukuda 1978	Profilmessung/Partikel
Sr	$1.2 \cdot 10^{-5}$	49000	Fukuda 1978	Freisetzung/Partikel
Ba	$7.0 \cdot 10^{-3}$	82000	Fukuda 1978	Profilmessung/Partikel
Ba	$1.2 \cdot 10^{-5}$	49000	Fukuda 1978	Freisetzung/Partikel
Cs	$1,7 \cdot 10^{-7}$	42000	Allelein 1980	Partikel / Hobeg
Ce	$6.5 \cdot 10^{-5}$	60000	Fukuda 1978	Freisetzung/Profil
Ru	$2.3 \cdot 10^{-3}$	73000	Fukuda 1978	Freisetzung/Profil
Xe	$1.7 \cdot 10^4$	149000	Fukuda 1978	Freisetzung/Partikel
Xe	$3.7 \cdot 10^6$	157000	Fukuda 1976	1900°C >θ> 1400°C
Xe	$8.6 \cdot 10^{-6}$	78000	Fukuda 1976	1400°C >θ> 1200°C
Be	0.3	71400	Vodakov 1973	"intrinsic"
Be	32	119800	Vodakov 1973	"surface"
B	3.2	117500	Vodakov 1973	"intrinsic"
B	0.7	117500	Vodakov 1973	"tail"
Al	8.0	140500	Vodakov 1973	"intrinsic"
Ga	0.17	126700	Vodakov 1973	"effective"
Ag in Si	$2 \cdot 10^{-3}$	36800	Boltaks 1961	Volumendiffusion
	1.5	32000	Sterkhof 1967	Korngrenzdiffusion

Diffusionslänge von 10 μm bedeutet dies, daß in 10 Stunden Diffusionskoeffizienten der Größenordnung $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ meßbar sind. Für Cäsium werden keine Angaben gemacht. Die Tatsache aber, daß zur Messung der Cäsium-Diffusion längere Glühzeiten erforderlich waren, wirft das Problem der Kapselwandungen weit stärker auf. Die gegebene Abschätzung von $6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ bei 1400° C für den Diffusionskoeffizienten von Cäsium in Siliziumkarbid ist deshalb anzuzweifeln.

Andere Erfahrungen von Dragon widersprechen den Angaben von Voice. Nachbestrahlungsuntersuchungen des Experimentes HTR 1 (Bildstein 1972) zeigen deutlich ein stationäres Konzentrationsprofil von Cs^{137} im Siliziumkarbid. Zur Profilbestimmung wurde ein chemisches Verfahren verwendet. Unter den Bedingungen des Experimentes (1250° C , 158 Tage) bedeutet dies bei einer 38 μm dicken Schicht (Batch CR 257), daß der Diffusionskoeffizient $> 2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ sein muß - in Übereinstimmung mit den Daten von Allelein (Allelein 1980). Allerdings gab es (wie bei BR 2 - P15) Schwierigkeiten mit großen Defektanteilen, und die Autoren führen dieses (schlechte) Resultat auf Bruch der inneren Pyrokohlenstoffschicht und Korrosion des Siliziumkarbid zurück, da eins von drei Partikeln eine um Größenordnungen niedrigere Konzentration im Siliziumkarbid aufweist. (Diese liegt jedoch tiefer als in der äußeren Pyrokohlenstoffschicht und bleibt deshalb unverständlich.)

Ein weiterer Vergleich ist mit einer Messung von Offermann (Nabielek 1977) möglich, der bei 1050° C eine obere Grenze von $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ erhält. Die Ergebnisse wurden mit Hilfe von Helium-Rückstreuungsmessungen gewonnen. Offermann beobachtet - abgesehen von einem Starteffekt - nach $2 \cdot 10^4 \text{ sec}$ keine bemerkbare Änderung des implantierten Silberprofils. SEM-Aufnahmen zeigen, daß das untersuchte Siliziumkarbid extrem porös ist, so daß ein großer Teil des implantierten Silbers an Oberflächen sitzt. Dieser Teil wurde zu Beginn der Glühung freigesetzt, der Rest sitzt im Korn und diffundiert in $2 \cdot 10^4 \text{ sec}$ kaum. Der tatsächliche Wert des Diffusionskoeffizienten mag noch viel niedriger liegen. Er ist jedenfalls im Einklang mit Untersuchungen zum Diffusionsvermögen von Dotierungen in Siliziumkarbid-Einkristallen, über die Vodakov einen Überblick gibt (Vodakov 1973).

Die von Vodakov beschriebenen Experimente wurden an Halbleiter-Kristallen, von denen die meisten aus α -SiC bestanden, bei Temperaturen zwischen 1700°C und 2500°C durchgeführt. Die diffundierenden Substanzen waren Elemente der Gruppen III und V. Zumeist wurden elektronische Eigenschaften verwendet, um die Konzentrationen der Dotierungen zu messen. In vielen Fällen weicht das Diffusionsverhalten im Kristall von reiner Fick'scher Diffusion ab. Verschiedene Diffusionseigenschaften nahe der Oberfläche s (vgl. Abb. 6.6), im Inneren (i) und im oberflächenfernen Bereich (t) werden gemessen, wobei die Konzentration entscheidend ist für das Diffusionsvermögen. Außerdem wird festgestellt, daß das Diffusionsvermögen stark von der Gegenwart anderer Dotierungen beeinflusst wird, teils bedingt durch die geänderte Leerstellen-Konzentration, teils durch die Bildung von Leerstellen-Atom-Clustern. Darüber hinaus wird beobachtet, daß die Art des Quellangebotes die Diffusionsgeschwindigkeit beeinflusst. Die Aluminium-Diffusion aus der Gasphase geht beispielsweise sehr viel rascher vonstatten als die Diffusion aus einer aufgedampften Schicht

Der Vergleich mit Daten von Fukuda (Fukuda 1978) ist im begrenzten Maße möglich. Die Autoren haben Messungen an Partikelmaterial im Bereich zwischen 1650°C und 1850°C durchgeführt. Um die beobachtete Diskrepanz zwischen Freisetzungsmessung und Profilmessung bei Strontium und Barium zu erklären, nehmen sie an, daß Korngrenz- und Volumendiffusion bei Strontium und Barium gleichrangig sind, während bei Cer und Ruthen Korngrenzdiffusion überwiegt. Es ist möglich, daß die starke Vereinfachung des Rechenmodells und die Vernachlässigung der Diffusionskoeffizienten von Kern und Pyrokohlenstoff diesen Effekt scheinbar hervorrufen. Einzelne Daten der Arbeit von Fukuda sind in Abb. 6.6 eingetragen. (Alle übrigen Daten liegen im gleichen Temperaturbereich zwischen den beiden Arrhenius-Geraden von Strontium.) Bei Extrapolation zu tieferen Temperaturen ist ersichtlich, daß bis auf Xenon alle übrigen Koeffizienten nicht wesentlich unter $10^{-14}\text{ cm}^2\text{sec}^{-1}$ bei 1000°C liegen. Allerdings ist die Extrapolation über den weiten Temperaturbereich stark fehlerbehaftet.

Der Vergleich zwischen den Arrhenius-Geraden von Vodakov, der Messung von Offermann und der in dieser Arbeit angegebenen Arrhenius-Geraden (vgl. Abb. 6.6) macht deutlich, daß Vodakov und Offermann die Diffusion im Kristall (Korn) untersucht haben, während in dieser Arbeit die Diffusion in polykristallinem Material gemessen wurde. In letzterem geht die Diffusion dann offensichtlich nicht durch die Kristallite (Volumendiffusion), sondern entlang den Korngrenzen oder durch andere interkristalline Defekte. Dafür spricht die niedrigere Aktivierungsenergie bei polykristallinem Material, die bei etwa 2 eV liegt, während sie für Kristalle etwa 5 bis 6 eV beträgt.

Anmerkung zur Struktur

Die untersuchten Partikel stellen eine extrem kleine, nicht unbedingt repräsentative Auswahl aus einer Mischung von jeweils drei verschiedenen Beschichtungs-Chargen dar (ca. $5 \cdot 10^6$ Partikel). Die Dicken der einzelnen Beschichtungen schwanken stark (bis zu 25% im 95%-Vertrauensbereich), und auch die keramographischen Erscheinungsbilder (Abb. 6.7 und 6.8) sind nicht einheitlich. Daraus kann gefolgert werden, daß auch die mikroskopischen Eigenschaften ähnlich stark schwanken.

Zur Charakterisierung des hier untersuchten Siliziumkarbids können nur die in Tabelle 5.10 gegebenen Größen und die Ätzschliffe der Abbildung 6.9 herangezogen werden. Die in den Ätzschliffen zum Teil sichtbaren (schwarzen) Streifen werden oft zur Disqualifizierung des Materials herangezogen. Die Ursache kann verschiedener Natur sein und braucht die mikroskopischen Eigenschaften nicht zu beeinflussen (Walker 1973). Häufig wird vermutet, daß diese Streifen aus "freiem" Silizium bestehen. Das tritt nach Walker jedoch nur unter extrem schlechten Beschichtungsbedingungen auf, die bei der Beschichtung der untersuchten Partikel nicht vorgelegen haben. Vielmehr ist zu vermuten, daß diese Streifen - wie in den meisten Fällen - polygonale Hohlräume sind, die durch das ständige Abbrechen des Kristallwachstums im Fließbett entstehen.

Coen (Coen 1972) findet, daß Cäsium in diesen Bandstrukturen des Siliziumkarbids angehäuft ist, während die Diffusion im

Korn nicht beobachtet wird. Es ist deshalb aus dieser Betrachtungsweise ersichtlich, daß die Diffusion von Silber in pyrokristallinem Siliziumkarbid fast ausschließlich entlang der Korngrenzen erfolgt.

Mechanische Stabilität und Korrosion

Die beobachteten großen Bruchraten der untersuchten Partikel können mehrere Ursachen haben, die hier nicht geklärt, aber doch erläutert werden sollen.

Nach der Bestrahlung werden häufig defekte TRISO-Partikel gefunden (Baier 1974, Jünemann 1975, Förthmann 1979, ...).

Zum Teil ist dies bedingt durch strahlungsinduzierte Spannungen in den einzelnen Schichten oder durch den Aufbau des Spaltgas- und Kohlenmonoxid-Drucks im Kern, also ein rein mechanisches Brechen der Schichten (Bongartz 1977, Gulden 1972).

Zum Teil spielen chemische Prozesse eine Rolle, die in die Kategorien Amöben-Effekt (Wanderung des Kerns) oder Korrosion fallen. Es gibt viele mögliche Prozesse, die bei hohen Temperaturen zu dieser Auflösung des Siliziumkarbids (Korrosion, Ätzen) führen (Faust 1973). Zumeist bleibt dabei eine Kohlenstoffstruktur zurück, und das Silizium bildet mit dem korrodierenden Stoff Silizide. Zu den korrodierenden Substanzen gehören unter anderem Chlor, das während der Beschichtung in die bisweilen porösen inneren Schichten eindringen kann (Grübmeier 1977), sowie einzelne metallische Spaltprodukte wie Palladium, andere platinähnliche Metalle (Ru, Rh) und die Lanthanide (Tiegies 1979).

Aus den bekannten Ergebnissen der Nachbestrahlungsuntersuchungen (vgl. Abschnitt 2.2) lassen sich für die untersuchten TRISO-Partikel keine chemisch bedingten Defekte der Siliziumkarbid-schicht ableiten. Auch an einzelnen der untersuchten Partikel wurden solche Effekte mikroskopisch nicht gefunden. Es sollten also eher strahlungsbedingte Spannungen zu einem Brechen der Siliziumkarbid-schicht geführt haben, dies sowohl während der Bestrahlung (speziell bei BR2 - P15) als auch während der Glühexperimente. Da jeweils in bestimmten Zeitabständen die Freisetzung der Partikel gemessen wurde, besteht die Möglichkeit,

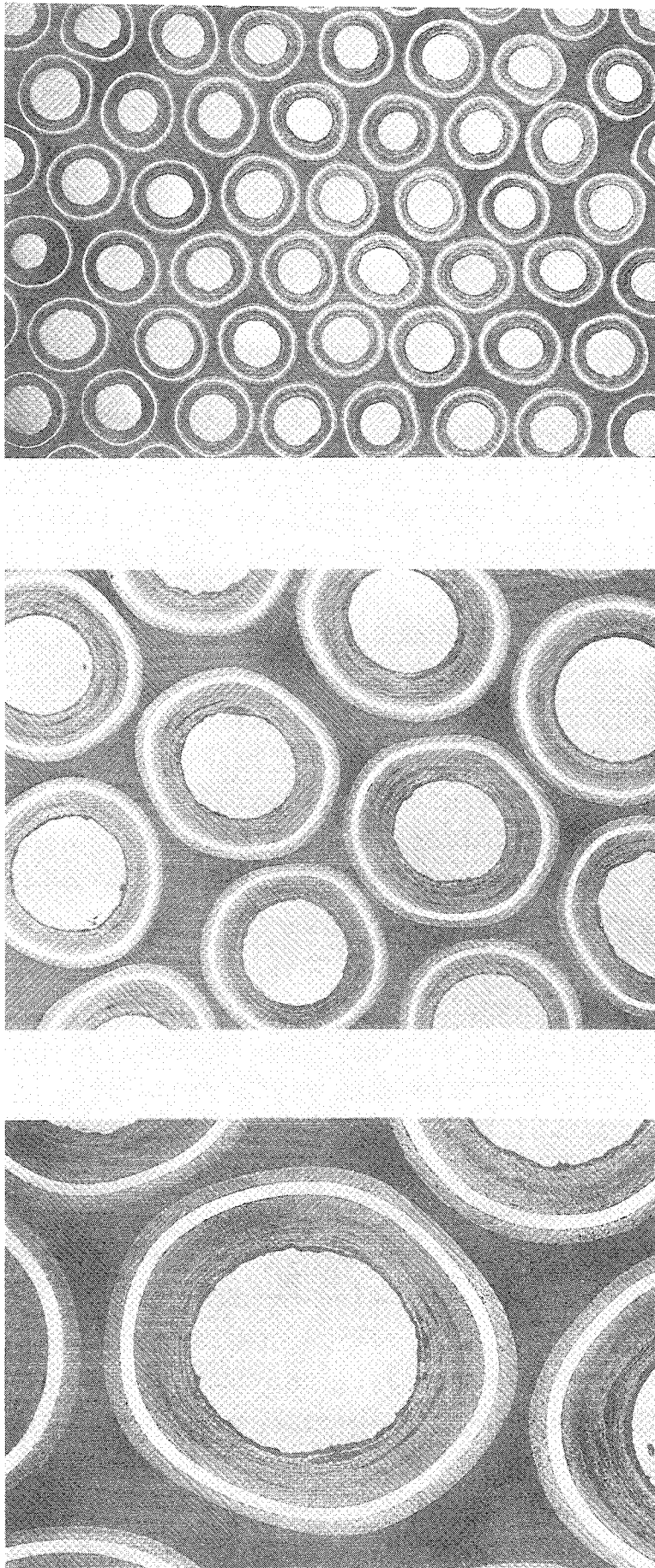


Abb. 6.7: Keramographisches Erscheinungsbild der Partikelsorte E

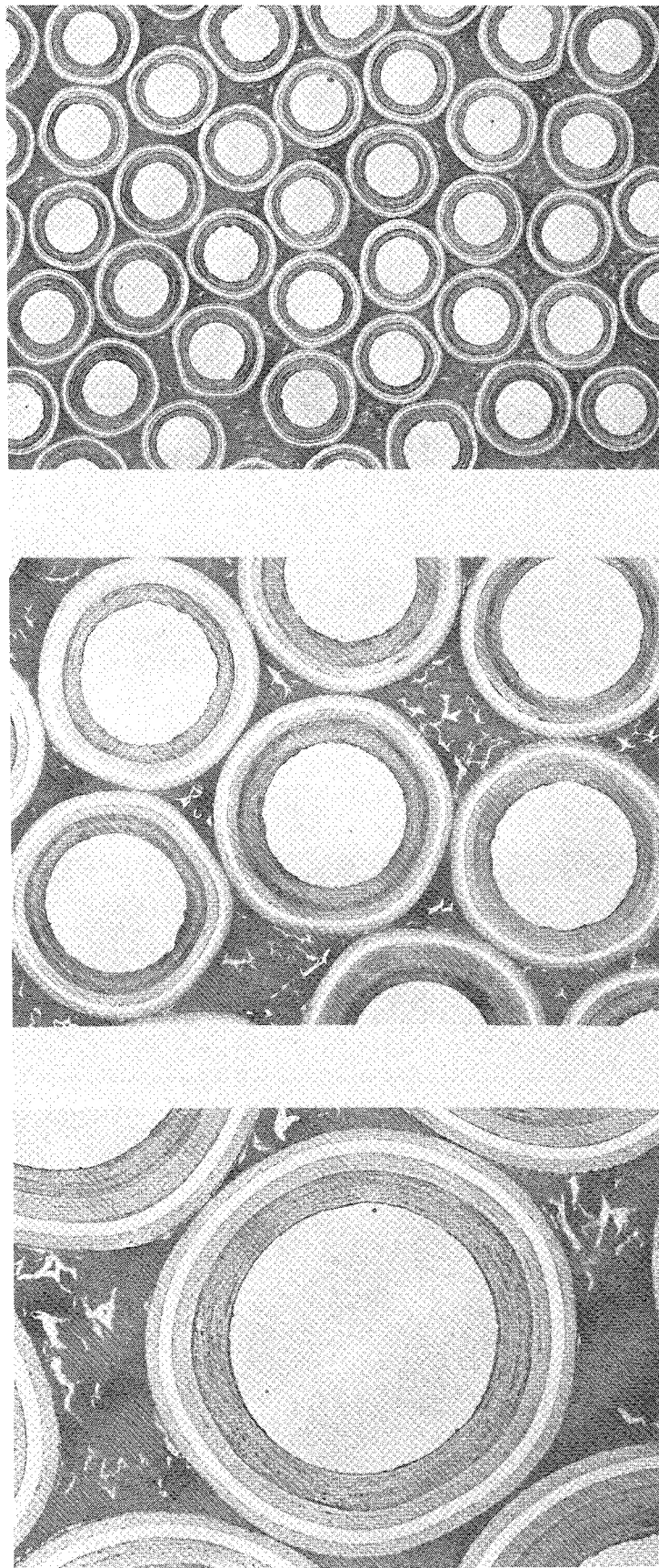


Abb. 6.8: Keramographisches Erscheinungsbild der Partikelsorten F und G

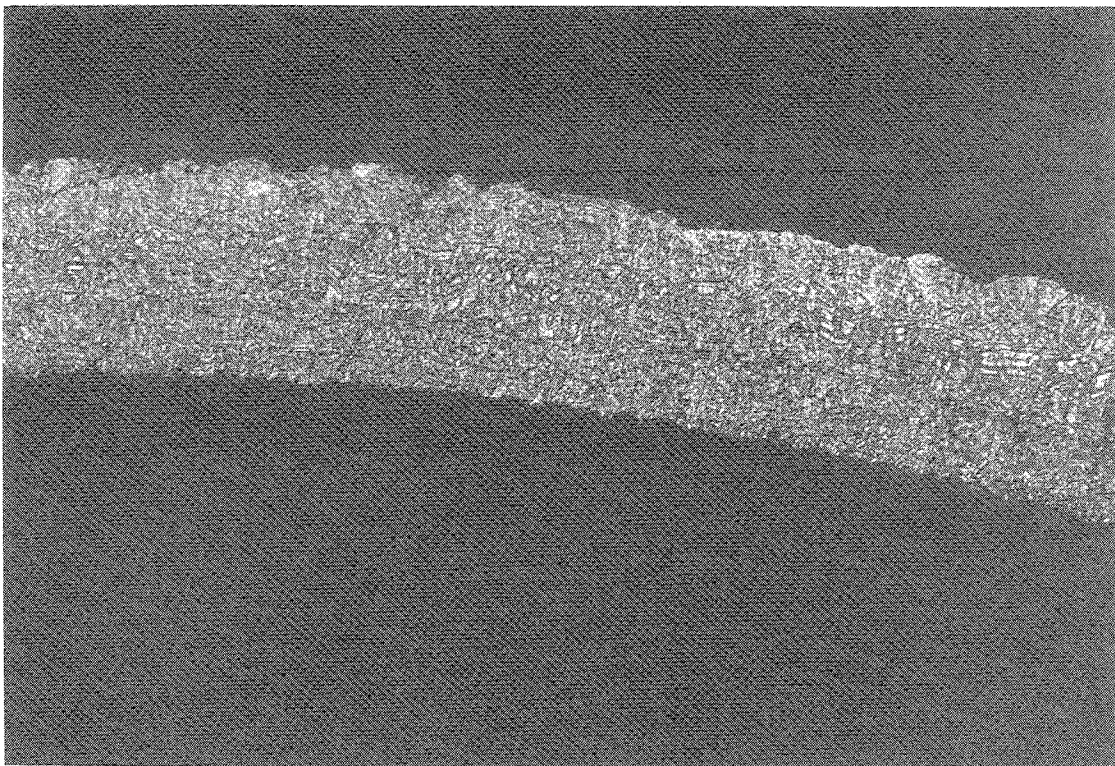
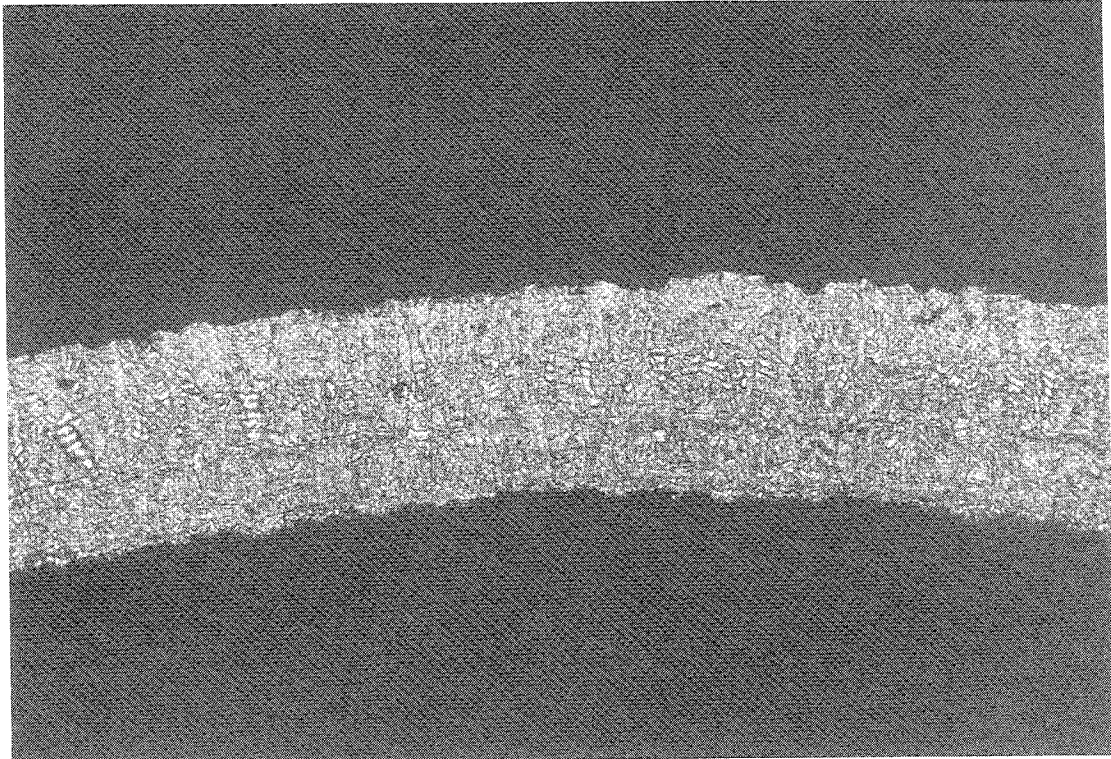


Abb. 6.9: Bandstrukturen im Ätzenschliff der Partikelsorten F und G

daß die Partikel beim Abkühlen oder Aufheizen starken inneren Spannungen ausgesetzt waren und sich Risse bildeten (Jonas 1978, Allelein 1980). Diese Effekte traten jedoch nicht bei der Sorte F auf, bei der schnelle Fluenz und Abbrand sehr gering waren, so daß auch das mechanische Verhalten bei der Glühung durch die Bestrahlungsparameter beeinflußt zu sein scheint.

Intensive Arbeiten zur Verbesserung der Siliziumkarbidbeschichtungen sollten deshalb nicht nur im Hinblick auf verbesserte Rückhaltungen, sondern auch im Hinblick auf größere mechanische Stabilität der Beschichtungen geführt werden.

Korrosionen des Siliziumkarbids stellen nur bei starken Temperaturgradienten ein ernsthaftes Problem dar und sind deshalb im Gegensatz zu blockförmigen Brennelementen bei kugelförmigen Brennelementen nicht zu erwarten. Ein weiterer Aspekt ist die Zusammensetzung des Brennstoffes. Wegen der höheren Ausbeute einzelner Spaltprodukte bei der Plutoniumspaltung ist bei niedrig angereichertem Brennstoff eine höhere Konzentration gerade der korrodierenden Elemente (Pd, Ru, Rh, ... und Co) zu erwarten. Ob unter realistischen HTR-Bedingungen in oxidischem Brennstoff überhaupt eine Korrosion stattfinden kann, ist allerdings noch nicht geklärt. Experimente, in denen Korrosionen allein durch Spaltprodukte beobachtet wurden (Tiegues 1979, Pearson 1979), wurden stets geführt mit inaktiven Zusätzen der betreffenden Elemente zum Kern. Die Konzentrationen betragen dabei bis zu einigen Prozent. Dies liegt weit jenseits von realistischen Abbränden.

6.3 Prognose der Gleichgewichtsfreisetzung eines 3000 MW_{th} HTR-Cores für drei relevante Auslegungsfälle

Die Spaltproduktfreisetzung eines HTR-Cores ergibt sich aus der Summe der Beiträge jedes einzelnen Brennelementes (insgesamt $3 \cdot 10^6$). Allerdings ist eine Freisetzungsrechnung für jedes einzelne Brennelement nicht praktikabel, sondern es werden analog zu den corephysikalischen Berechnungen größere Core-Regionen mit einer mehr oder weniger großen Anzahl von Brennelementen gebildet. Anhand der für jede Core-Region charakteristischen Mittelwerte der corephysikalischen Daten (Temperatur, Leistung, Neutronenfluß etc.) kann dann ein für die Core-Region repräsentatives Brennelement zur Berechnung der Spaltproduktfreisetzung der gesamten Core-Region zugrunde gelegt werden. Die Summation über alle repräsentativen Core-Regionen liefert dann die Gesamtfreisetzung des betrachteten Nuklids.

Ablauf der Rechnung

Im folgenden wird die Gleichgewichts-Freisetzung von drei verschiedenen 3000-MW_{th}-Cores sowie die zeitabhängige Freisetzung jeweils eines der repräsentativen Brennelemente angegeben. Bei gleicher thermischer Leistung und fast gleichem Core-Design unterscheiden sich die drei Konzepte im Kühlmitteldruck, in den Gaseintritts- und -austrittstemperaturen und damit in den Zentraltemperaturen der Brennelemente. Die wichtigsten Auslegungsdaten sind in Tabelle 6.5 zusammengestellt. Tabelle 6.6 zeigt den Aufbau der Partikel und Tabelle 6.7 die bei der Rechnung verwendeten nuklearen Daten von Ag¹⁰⁹ und Ag^{110m}. Alle Rechnungen wurden mit dem Programm SLIPPER (Uhlenbusch 1977) durchgeführt.

Es wird angenommen, daß die Brennelemente vom Top-Reflektor in drei Jahren bis zum Bottom-Reflektor wandern und nicht mehr neu eingebracht werden (OTTO-Zyklus). Entsprechend den Rechnungen von Helmbold (Helmbold 1978) geschieht der Durchlauf eines Brennelementes jeweils in verschiedenen radialen Zonen des Cores von oben nach unten. Dies sind die repräsentativen Core-Regionen. Die Aufteilung in drei repräsentative Core-

Tabelle 6.5: Auslegungsdaten (Auswahl) der drei relevanten 3000 MW_{th}-HTR-Cores (HTR/K: "Konventionelles" Kernkraftwerk mit Dampferzeuger; HHT: Stromerzeugung durch Heliumturbine; PNP: Ausnutzung der nuklearen Energie als Prozeßwärme)

		HTR/k	HHT	PNP
Kühlgastemperatur:	Eintritt °C	300	460	300
	Austritt °C	750	850	960
Kühlgasdruck	atm	60	70	40
Kühlgasdurchsatz	kg/sec	1480	1480	1480
Brennelemente:	Anzahl im Core	3 090 000	3 090 000	3 090 000
	Durchmesser mm	60	60	60
	Schwermetall g	11.24	11.24	11.24
	Anzahl der CP's	40 000	40 000	40 000
Schwermetallzusammensetzung:				
	Th-232 %	92.46	92.46	92.46
	U-235 %	7.02	7.02	7.02
	U-238 %	0.52	0.52	0.52
Abbrand nach 1166 Tagen %fima		10.46	10.46	10.46
Schnelle Dosis nach 1166 Tagen (E > 0.1 MeV) 10 ²¹ cm ⁻²		4.5	4.5	4.5

Regionen reicht aus, um die Gesamtfreisetzung zu bestimmen (Helmbold 1978). Das Core wird in der Höhe in 25 Bereiche unterteilt. In ihnen verweilt ein Brennelement (zur Berechnung) während 46.66 Tagen bei einer bestimmten Kühlgastemperatur und festen Neutronenflüssen, bis es in die darunterliegende Region springt und dort ebenfalls 46.66 Tage bleibt. Der Endzustand der Spaltproduktverteilung in der einen Höhenregion ist der Ausgangspunkt der nächsten.

Tabelle 6.6: Aufbau der Partikel in den Brennelementen eines 3000 MW_{th}-HTR-Cores für die BISO- bzw. die TRISO-Variante

	BISO	TRISO
Kern-Durchmesser μm	400	500
Puffer-Schichtdicke μm	65	90
innere LTI-Schichtdicke μm	-	30
SiC-Schichtdicke μm	-	35
äußere LTI-Schichtdicke μm	-	30
Sealing-Schichtdicke μm	33	-
HTI-Schichtdicke μm	76	-

Neben den Diffusionsdaten, die in Tabelle 6.8 noch einmal zusammengefaßt sind, sind Partikelversagen, Kontamination, Rückstoßreichweite, Wärmeleitfähigkeit und Adsorptionsisotherme an der Brennelementoberfläche wichtige Parameter für die Core-Berechnung. Sie sind in Tabelle 6.9 zusammengestellt.

Im Falle des Partikelversagens wird angenommen, daß jeweils 15% des gerade gebildeten Silberinventars aus dem Kern direkt in das Brennelement freigesetzt werden. Die übrigen Parameter brauchen an dieser Stelle nicht erläutert zu werden. Ihr Einfluß auf die Core-Freisetzung ist bei (Helmbold 1978) beschrieben. Großer Wert wurde hier auf die Berücksichtigung der in dieser Arbeit angegebenen Vertrauensbereiche gelegt. Dazu wurde jeweils statt des Mittelwertes die obere bzw. untere Grenze des 95%-Vertrauensbereiches des Modells (vgl. Abschnitt 6.1) als temperaturabhängiger Diffusionskoeffizient eingesetzt. Auf diese Weise kann eine pessimistische Abschätzung der oberen und eine optimistische der unteren Grenze erhalten werden.

Tabelle 6.7: Überblick über die bei der Rechnung verwendeten Nuklearen Daten und die Berechnung der mittleren Wirkungsquerschnitte

Spaltenergie MeV	201.4
λ -Ag ^{110m} sec ⁻¹	$3.18 \cdot 10^{-8}$
Spaltausbeute Ag ¹⁰⁹ %	$4.37 \cdot 10^{-2}$
$\bar{\sigma}(\text{Ag}^{109} \rightarrow \text{Ag}^{110\text{m}})$ barn	2.9
$\bar{\sigma}(\text{Ag}^{109} \rightarrow \text{Ag}^{110})$ barn	66
$\bar{\sigma}(\text{Ag}^{110\text{m}} \rightarrow \text{Ag}^{111})$ barn	21

Die angegebenen Eingruppen-Wirkungsquerschnitte beziehen sich auf den Gesamtfluß Φ_g und stellen eine corespezifische Mittelung dar. Die Reaktionsrate ist eine Funktion von

$$\bar{\sigma}\phi_g = \bar{\sigma}_{\text{th}} \phi_{\text{th}} + \bar{\sigma}_{\text{Res}} \phi_{\text{Res}}$$

mit

$$\bar{\sigma}_{\text{th}} = 0.46 \sigma_{2200}^{\text{th}}$$

$$\bar{\sigma}_{\text{Res}} = \text{RI}/15.4$$

Tabelle 6.8: Die bei der Berechnung der Core-Freisetzung verwendeten Diffusionskoeffizienten des Silbers (Die Werte für Matrix-Graphit entstammen (Helmbold 1978))

	$\langle D_o \rangle$ cm ² sec ⁻¹	D_o^{oben} cm ² sec ⁻¹	D_o^{unten} cm ² sec ⁻¹	$\langle Q \rangle$ cal/Mol	Q^{oben} cal/Mol	Q^{unten} cal/Mol
Kern	$6.7 \cdot 10^{-6}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	39500	51500	27500
Puffer	10^{-8}	-	-	-	-	-
LTI	$5.3 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$9.2 \cdot 10^{-7}$	36800	49800	23800
HTI	$5.3 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$9.2 \cdot 10^{-7}$	36800	49800	23800
SiC	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-6}$	51500	60000	43000
Matrix-Graphit	10^3	-	-	53900	-	-

Tabelle 6.9: Daten für Partikelversagen, Kontamination, Recoil, Wärmeleitfähigkeiten und Adsorptionsisothermen (Helmbold 1978)

<u>Partikelversagen</u> - Herstellung - Bestrahlung (bei $4.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$, $E > 0.1 \text{ MeV}$)	LTI-TRISO	HTI-BISO
	$6 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$ $2 \cdot 10^{-4}$
<u>Kontamination</u>	LTI/MATRIX	HTI/MATRIX
	$6 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$
<u>Recoil-Reichweite</u>	Kern	10 μm
	Buffer	15 μm
	LTI	15 μm
	HTI	15 μm
	SiC	10 μm
	Matrix-Graphit	15 μm
<u>Wärmeleitfähigkeiten</u>	Kern	$1.67 \cdot 10^{-2} \text{ W/cm K}$
	Buffer	$5.00 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm K}$
	LTI	$1.00 \cdot 10^{-2} \text{ W/cm K}$
	HTI	$1.00 \cdot 10^{-2} \text{ W/cm K}$
	SiC	$1.00 \cdot 10^{-2} \text{ W/cm K}$
	Matrix-Graphit	$3.19 \cdot 10^{-1} \text{ W/cm K}$, wird als Funktion von Temperatur und schneller Neutro- nendosis eingegeben
<u>Adsorptionsisothermen</u>		
Ansatz: $p = C \cdot \exp(E + F \cdot 10^3/T)$		
$E = -15, \quad F = -10$		

Resultate

Die Ergebnisse der Rechnungen zeigen die Abbildungen 6.10 bis 6.12 und Tabelle 6.10. Zur Orientierung zeigt Abbildung 6.13 den qualitativen Verlauf von Kühlgastemperatur, thermischem und schnellem Fluß. Zu den Darstellungen der Abbildungen 6.10 bis 6.12 gibt es einiges Klärendes zu bemerken:

Im Gegensatz zu der Definition des "fractional release" bei Experimenten ohne zeitabhängige Quellen wird bei in-pile-Experimenten, bei denen die diffundierende Substanz während des Experimentes gebildet wird, der "fractional release" definiert als (Uhlenbusch 1977)

$$FR(t) = \frac{\int_0^t \dot{R}(t') e^{-\lambda(t-t')} dt'}{\int_0^t \dot{B}(t') e^{-\lambda(t-t')} dt'}$$

mit

$\dot{B}(t)$: Produktionsrate
 $\dot{R}(t)$: Freisetzungsrate.

In dieser Definition ist der "fractional release" keine monoton wachsende Funktion mehr. Deshalb fällt der "fractional release" bei konstanter Freisetzungsrate aber größer werdender Produktionsrate, wie es z.B. an der unteren Grenze für TRISO-Partikel in Abbildung 6.11 der Fall ist. Der Anstieg der Temperatur und das Erreichen des Maximums des thermischen Flusses wirken sich hier, wo die Freisetzung relativ klein ist, deutlich aus. Dagegen ist bei großer Freisetzung nur noch die Temperatur entscheidend, und die Veränderung der Produktionsrate äußert sich nur geringfügig (z.B. obere Grenze für BISO-Partikel in Abbildung 6.11). Deutlich sichtbar ist der Einfluß der Kühlgas-/ Brennstofftemperatur und die Überlegenheit der Siliziumkarbid-schicht gegenüber der Pyrokohlenstoffschicht. Dies wird in allen Abbildungen deutlich.

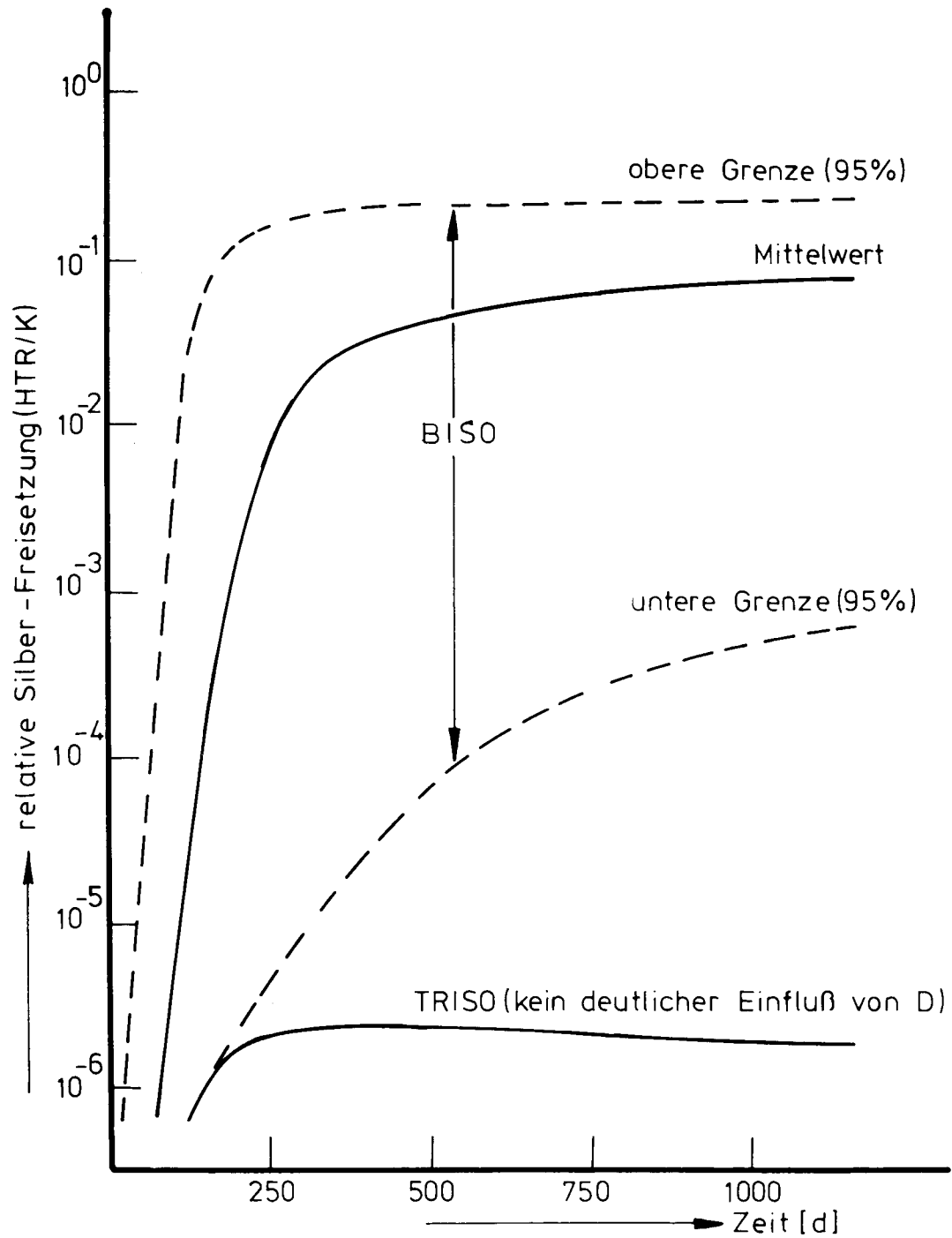


Abb. 6.10: Relative Silber-Freisetzung eines Partikels aus dem Zentrum eines Brennelementes beim Durchlauf durch die zentrale Core-Region (Region 1) eines HTR/K-Reaktors

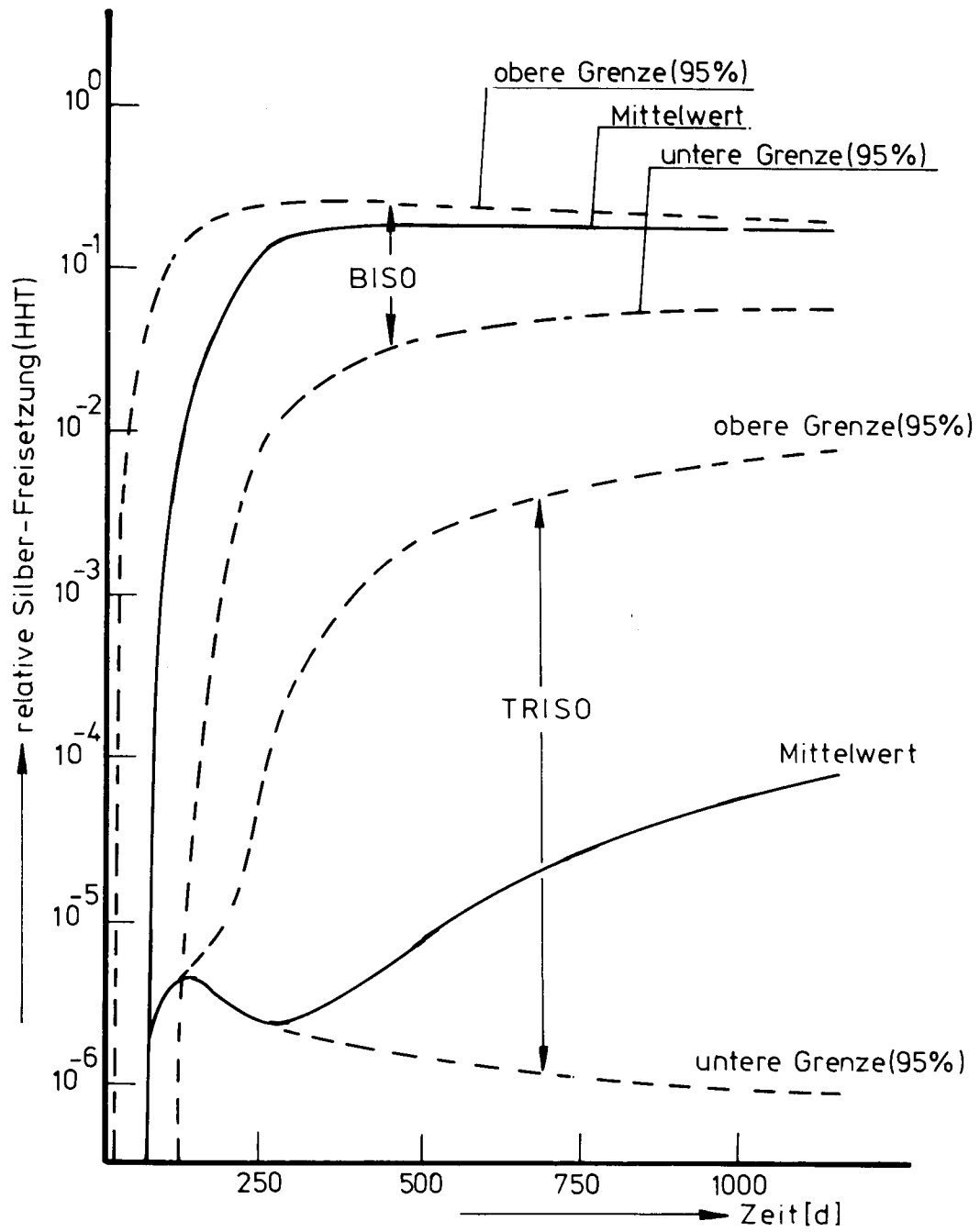


Abb. 6.11: Relative Silber-Freisetzung eines Partikels aus dem Zentrum eines Brennelementes beim Durchlauf durch die zentrale Core-Region (Region 1) eines HHT-Reaktors

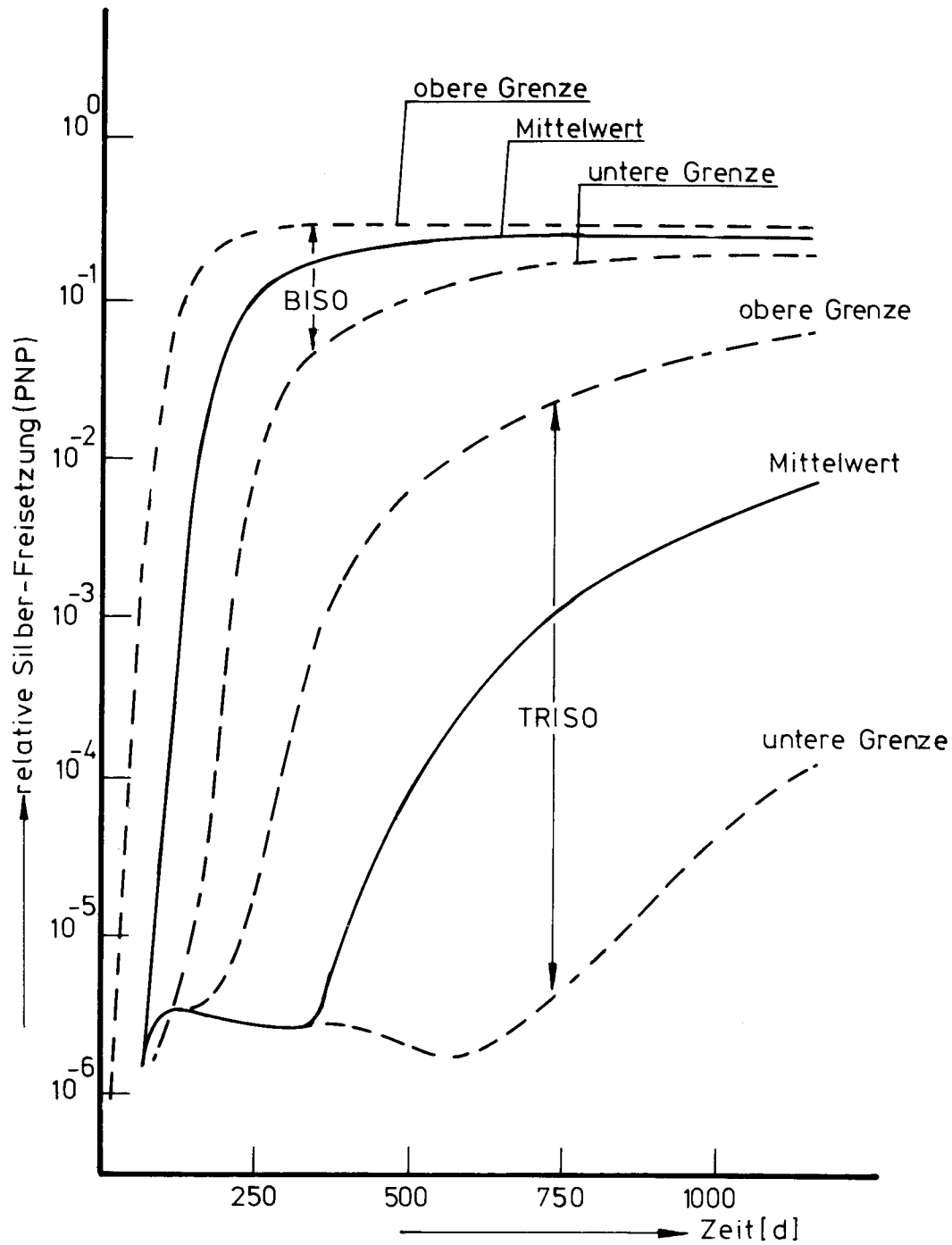


Abb. 6.12: Relative Silber-Freisetzung eines Partikels aus dem Zentrum eines Brennelementes beim Durchlauf durch die zentrale Core-Region (Region 1) eines PNP-Reaktors

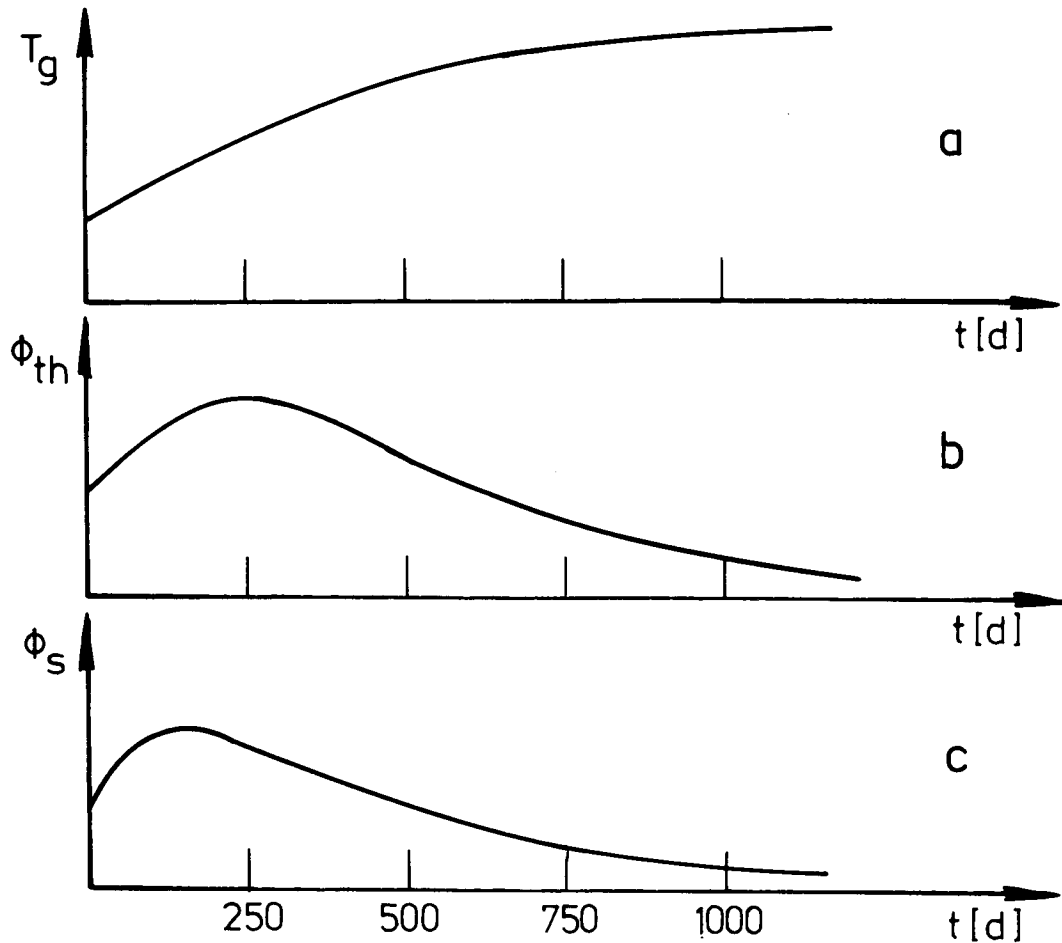


Abb. 6.13: Qualitativer Verlauf der Kühlgastemperatur T_g (a), des thermischen Neutronenflusses ϕ_{th} (b) und des schnellen Neutronenflusses ϕ_s (c) als Funktion der Zeit t für die zentrale Core-Region. Die Zeitskala entspricht der Höhenposition der bei der Rechnung betrachteten Kugel. Der Verlauf ist qualitativ ähnlich für die drei Versionen HTR/K, HHT und PNP

Bei der Angabe der Gleichgewichts-Freisetzung in Tabelle 6.10 wird impliziert, daß diese ein Maß für die zu erwartende Kühlgasaktivität ist. Die Ablagerung des Silbers am Graphit-Reflektor oder an Komponenten des Kühlkreislaufs wird nicht berücksichtigt.

Tabelle 6.10: Gleichgewichtsfreisetzungen der drei Varianten eines 3000 MW_{th}-HTR-Cores für Ag^{110m}

	HTR/K		HHT		PNP	
Kühlgas						
- Eintrittstemperatur [°C]	300		460		300	
- Austrittstemperatur [°C]	750		850		960	
- Druck [atm]	60		70		40	
	BISO	TRISO	BISO	TRISO	BISO	TRISO
Gleichgewichtsfreisetzung Gesamtcore						
- obere Grenze [Ci/a]	180	$8.9 \cdot 10^{-2}$	3380	5.8	5680	211
- untere Grenze [Ci/a]	$8.4 \cdot 10^{-2}$	$8.3 \cdot 10^{-2}$	121	0.69	1550	1.1
- Mittelwert [Ci/a]	8.7	$8.8 \cdot 10^{-2}$	1354	0.66	3840	11.2
Region 1						
- obere Grenze [Ci/a]	114	$6.2 \cdot 10^{-2}$	2270	3.1	3870	129
- untere Grenze [Ci/a]	$6.0 \cdot 10^{-2}$	$6.0 \cdot 10^{-2}$	75	0.44	990	0.7
- Mittelwert [Ci/a]	4.7	$6.1 \cdot 10^{-2}$	885	0.44	2570	5.7
Region 2						
- obere Grenze [Ci/a]	54	$1.8 \cdot 10^{-2}$	770	2.4	1180	66
- untere Grenze [Ci/a]	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	47	0.15	420	0.3
- Mittelwert [Ci/a]	3.6	$1.7 \cdot 10^{-2}$	350	0.16	870	5
Region 3						
- obere Grenze [Ci/a]	13	$0.9 \cdot 10^{-2}$	340	0.3	630	16
- untere Grenze [Ci/a]	$0.8 \cdot 10^{-2}$	$0.8 \cdot 10^{-2}$	8	0.08	130	0.1
- Mittelwert [Ci/a]	0.37	$0.9 \cdot 10^{-2}$	120	0.08	400	0.5

HTR/K-Reaktor

Für das HTR/K-Konzept mit TRISO-Partikeln reichen die Diffusionskoeffizienten vollkommen aus, um den Einschluß der Silberaktivität zu gewährleisten. Aus Abbildung 6.10 wird deutlich, daß die Freisetzung in diesem Falle nicht diffusionsbedingt ist. Der Unterschied zwischen oberer und unterer Grenze ist verschwindend klein. Dagegen reicht die Variationsbreite beim BISO-Partikel von beginnender Freisetzung nach einigen hundert Tagen - im Flußmaximum - bis zu stationärer Freisetzung. Allerdings ist - darauf soll hier nochmals ausdrücklich hingewiesen werden - bei der Bestimmung der Freisetzung die Bruchrate der Partikel entscheidend. Die verwendeten Werte stellen die erwartete Bruchrate dar, die allerdings noch der Bestätigung durch Experimente bedarf. Sie wird aber mit gutem Grund für realisierbar gehalten und deshalb in allen bekannten Freisetzungsrechnungen verwendet. Unter dieser Voraussetzung zeigt die Tatsache, daß die Gleichgewichtsfreisetzung bei Beladung mit BISO-Partikeln < 170 Ci/a ist und mit größter Wahrscheinlichkeit bei 9 Ci/a liegt, daß das TRISO-Konzept für eine HTR/K-Anlage eine sehr konservative Auslegung darstellt.

HHT-Reaktor

Im HHT-Falle dagegen liegt die Gleichgewichtsfreisetzung für BISO-Partikel in nicht mehr tolerierbarer Höhe. Auch an der unteren Grenze ist fast der stationäre Fall erreicht mit einer Gleichgewichtsfreisetzung > 120 Ci/a (vgl. Abb. 6.11). Die Freisetzung für TRISO-Beladung ist dagegen mit 95%iger Wahrscheinlichkeit < 6 Ci/a, wenn die übrigen Werte - vornehmlich Partikelbruch und Kontamination - korrekt sind. Helmbold hat hier vor allem auf die Verunreinigung des Graphits mit natürlichem Silber aufmerksam gemacht. Eine Verunreinigung von nur 0.1 ppb liefert eine zusätzliche Freisetzung von 1 Ci/a.

PNP-Reaktor

Im letzten Falle - PNP - wird der oben aufgewiesene Trend fortgesetzt. Die weiter erhöhte Temperatur des Kühlgases führt zu einer stationären Freisetzung aus den BISO-Partikeln auch an der unteren Grenze und zu einer Gleichgewichtsfreisetzung des Cores > 1600 Ci/a mit dem wahrscheinlichsten Wert bei etwa 4000 Ci/a. Auch für TRISO-Partikel steigt die Freisetzung stark an und liegt mit 95%iger Wahrscheinlichkeit unter 211 Ci/a, mit größter Wahrscheinlichkeit bei 11 Ci/a - wieder unter der Voraussetzung, daß die anderen Parameter korrekt sind. Vor allem ist wieder auf das Partikelversagen hinzuweisen.

Bei Erhöhung des Bruchanteils um einen Faktor 5 erhöht sich die obere Grenze auf 1500 Ci/a, der Mittelwert auf 80 Ci/a. Nimmt man jedoch an, daß die niedrigen Bruchraten, die definiertes Projektziel sind, erreicht werden, und akzeptiert man ein HTR/K-Konzept mit BISO-Partikeln (Gleichgewichtsfreisetzung < 180 Ci/a), dann ist ein PNP mit TRISO-Partikeln (Gleichgewichtsfreisetzung < 211 Ci/a) ein realistisches Konzept auch bezüglich der Silberfreisetzung. Allerdings ist vorausgesetzt, daß die Zielvorstellungen für die anderen Parameterwerte im Projektablauf erreicht werden können.

Verwendung von niedrig angereichertem Uran

Die berechneten Werte gelten für hoch angereichertes Uran. Bei Verwendung von niedrig angereichertem Uran entsteht in weitaus stärkerem Maße Plutonium, dessen Spaltproduktausbeute für Ag^{109} um einen Faktor 47 größer ist, so daß sich die Zahlenwerte erhöhen. Je nach mittlerer Brut- und Spaltrate von Plutonium beträgt die Erhöhung bis zu einem Faktor ≈ 10 .

Dieser Zahlenwert soll jedoch nur ein Anhaltspunkt sein. Er ist stark vom Anreicherungsgrad des Urans, der Reaktorleistung und der Betriebstemperatur abhängig. Da ein $3000 \text{ MW}_{\text{th}}$ HTR-Core mit niedrig angereichertem Uran nicht konzipiert ist, ist eine detaillierte Aussage an dieser Stelle ohne Bedeutung.

Die erhöhte Produktion von $\text{Ag}^{110\text{m}}$ mit sinkendem Anreicherungsgrad führt jedoch zwangsläufig zu erhöhter Freisetzung und ist deshalb in ihrer Auswirkung nicht unproblematisch.

Folgerungen in Hinblick auf eine Verringerung der Core-Freisetzung für Silber

Eine weitere Verringerung der Core-Freisetzung für das BISO-Konzept erscheint, soweit es die Freisetzung aus den Partikeln selbst betrifft, nicht möglich. Die Verbesserung der Kernrückhaltung durch spaltproduktbindende Kernadditive wurde von Brown vorgeschlagen (Brown 1976), jedoch von Förthmann nicht bestätigt (Förthmann 1977 und 1978). Dies ist verständlich, denn Silber bildet unter den in HTR-Brennelementen herrschenden Bedingungen keine stabilen Verbindungen. Der transportbestimmende Prozeß für Silber als Spaltprodukt in Uran-(Thorium-)oxid ist Volumendiffusion. Die Diffusionskoeffizienten sind deshalb materialspezifisch. Die gute Übereinstimmung zwischen den jeweiligen Messungen (vgl. Abschnitt 6.2.1) an verschiedenen hergestellten Materialien zeigt, daß nur noch eine Einengung des Vertrauensbereichs möglich ist, aber keine wesentliche Verbesserung der Diffusionskoeffizienten hinsichtlich vermehrter Spaltproduktrückhaltung.

Bei Pyrokohlenstoff ist eine Verbesserung wie bei Cäsium in HTI-Pyrokohlenstoff nach den Ausführungen des Abschnitts 6.2.2 nicht zu erwarten. Da der diffusionsbestimmende Mechanismus Korngrenzdiffusion ist, können sich Unterschiede im Wert der effektiven Diffusionskoeffizienten ergeben. Pyrokohlenstoffe mit besonders kleinen mittleren Durchmesser der Mikroporen sollten ein schlechteres Diffusionsvermögen für Silber zeigen. Durch die Berücksichtigung der experimentellen Schwankungsbreite wurde dieser Fall in den obigen Rechnungen quasi mitberücksichtigt. Aber auch in diesem Falle ist die Freisetzung eines PNP-Cores zu groß, so daß eine wesentliche Verbesserung bei der Entwicklung eines neuen BISO-Partikels nicht erwartet wird.

Anders ist die Situation beim TRISO-Partikel. Auch hier ist Korngrenzdiffusion der transportbestimmende Schritt. Da die Freisetzungswerte deutlich niedriger liegen als beim BISO-Partikel, kann durch verbessertes Kristallitgefüge (ein Optimum von Kristallitgröße und Dicke der Korngrenze) eine Verbesserung des effektiven Diffusionskoeffizienten erwartet werden.

Dann ist, hochgerechnet für den heute favorisierten Kreislauf mit hochangereichertem Uran, eine Gleichgewichtsfreisetzung von weniger als 1 Ci/a - der hier bestimmten unteren Grenze - bei einem PNP-Reaktor möglich. Einkristall-Werte von $< 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ bei 1000° C zu erwarten, ist jedoch Illusion.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Für zwei Partikeltypen, das LTI-BISO-Partikel und das LTI-TRISO-Partikel, wurde die Freisetzung und der Transport von Silber untersucht nach den experimentellen Methoden der Freisetzungsbzw. Profilmessung. Dazu wurden eine Reihe von experimentellen und theoretischen Methoden entwickelt.

Am Anfang der Arbeit stand eine kurze Beschreibung der untersuchten Brennstoffpartikel und der gängigen Charakterisierungsgrößen und -Methoden. Eingehend wurden die Bestrahlungen beschrieben, denen die Partikel unterzogen wurden. Die Freisetzungsbzw. Profilmethode wurden kurz dargestellt.

Im Anschluß daran wurden in Kapitel 3 und 4 die teilweise neu entwickelten experimentellen und theoretischen Methoden dargestellt und erläutert:

Die radiochemische Separierung des Silbers durch Ionenaustausch aus den Ätzlösungen gestattet es, Aktivitäten des $\text{Ag}^{110\text{m}}$ bis zu 5 pCi nachzuweisen und damit die Profilmethode zur Messung der Diffusionskoeffizienten in BISO-Partikeln anzuwenden.

Die Möglichkeit, mit Hilfe des Anticompton-Spektrometers $\text{Ag}^{110\text{m}}$ zerstörungsfrei in Partikeln zu messen, läßt die Anwendung der Freisetzungsmethode zur Messung der Diffusionskoeffizienten von TRISO-Partikeln zu.

Wegen der teilweise sehr niedrigen Aktivitäten des $\text{Ag}^{110\text{m}}$ müssen die Proben im kürzest möglichen Abstand auf großvolumigen Detektoren gemessen werden. Dadurch werden Koinzidenz-Korrekturen nötig, und die Fehler durch nicht exakte Positionierung werden sehr groß. Diese wurden diskutiert und mit Hilfe eines MONTE-CARLO-Programms abgeschätzt. Da die Meßzeiten aus äußeren Gründen nicht beliebig lang sein können, wurden die Linien des $\text{Ag}^{110\text{m}}$ häufig mit schlechter Statistik gemessen. Um dennoch reproduzierbare Auswertungen vornehmen zu können, wurde das Programm AGAMEMNON entwickelt, das auch sehr schwache Linien nach der Korrelationstechnik mit vorgegebener Wahrscheinlichkeit und vorgegebenem Risiko des fälschlichen Auffindens identifiziert.

An die Datenpunkte im Peakbereich wird eine analytische Funktion

angepaßt, und aus den besten Schätzwerten der Parameter werden Fläche und Fehler der Fläche berechnet.

Zusammen mit den abgeschätzten Fehlern und Korrekturen ergibt sich hieraus die absolute Aktivität des $\text{Ag}^{110\text{m}}$ in den Proben zusammen mit dem abgeschätzten experimentellen Fehler.

Zum Verständnis des Transportvorganges wurden die bereits bekannten Vorstellungen zum Transport dargestellt. Speziell wurde auf die aus dem Abbremsvorgang resultierende Möglichkeit physikalisch/chemischer Reaktionen hingewiesen sowie auf das unterschiedlich hohe Diffusionsvermögen bei normaler Diffusion, anormaler Diffusion und Grenzflächendiffusion. All dies sind Einflüsse, die die Brauchbarkeit des allgemein verwendeten "effektiven" Diffusionsmodells einschränken und die breite Streuung der an polykristallinem Material gemessenen effektiven Diffusionskoeffizienten verständlich erscheinen lassen. Gleichzeitig wurde gezeigt, daß die Meßmethoden an Brennstoffpartikeln eine Aussage über den tatsächlich vorliegenden Transportmechanismus nicht ermöglichen.

Wegen der beobachteten starken Streuung der Meßwerte bei der Profil- und Freisetzungsmethode wurde zur Berechnung der effektiven Diffusionskoeffizienten ein statistisches Verfahren benutzt. Dabei wird die numerisch berechnete Lösung der Diffusionsgleichung als das Modell an die Daten angepaßt in einem nichtlinearen least squares fit-Verfahren. Grundvoraussetzung des verwendeten Verfahrens ist, daß die zugrunde liegende Verteilungsfunktion der Fehler die logarithmisch normale Verteilung ist. Hierfür wurden heuristische Argumente angegeben, und es wurde gezeigt, daß sich das Verfahren dann zwanglos aus dem Maximum-Likelihood-Verfahren ableitet. Anschaulich bedeutet dies, daß es erlaubt ist, den Logarithmus der Meßwerte (Freisetzung, Konzentration) als Datenpunkte anzusehen und die optimalen Schätzwerte für den Logarithmus des Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Die Berechnung erfolgt mit dem Programm FLIPPER.

In Kapitel 5 wurden die experimentellen Ergebnisse im einzelnen dargestellt und erörtert. Die bekannten und die abgeschätzten Fehler jedes einzelnen Meßpunktes wurden berücksichtigt. Die Parameterschätzung liefert den Wert des Diffusions-

koeffizienten und seinen Fehler in einer logarithmischen Skala. In linearer Skala entspricht dies teilweise Fehlern von mehr als 100%. Dies spiegelt die bekannte große Streubreite der Diffusionskoeffizienten anderer Isotope - z.B. des Cs^{137} - wider und wird als Bestätigung dafür angesehen, daß die Bestimmung von Diffusionsdaten in den winzigen Brennstoffpartikeln bei dem derzeitigen Stand der Technik stets mit so hohen Fehlern behaftet ist.

Die berechneten Diffusionskoeffizienten wurden im weiteren in Form der Arrheniusdarstellung zusammengefaßt. Die Fehler der einzelnen Werte wurden durch das dargelegte Modell berücksichtigt. Es wurde ferner gezeigt, daß kein Widerspruch zu dieser Form der Darstellung aus den Messungen abgeleitet werden kann, daß also die Betrachtungsweise des Transportvorganges als effektivem Diffusionsprozeß gerechtfertigt ist. Der 95%-Vertrauensbereich des Modells und der Parameter wurden angegeben. Es ergaben sich folgende Werte:

$$D_{\text{Kern}}^{\text{Ag}} = 6.7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} e^{-\frac{39.5 \text{ kcal/Mol}}{RT}}$$

$$D_{\text{PyC}}^{\text{Ag}} = 5.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} e^{-\frac{36.8 \text{ kcal/Mol}}{RT}}$$

$$D_{\text{SiC}}^{\text{Ag}} = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} e^{-\frac{51.5 \text{ kcal/Mol}}{RT}}$$

Die 95% Vertrauensbereiche der Parameter sind:

$$- 15.8 < \ln(D_{\text{o,Kern}}^{\text{Ag}} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}) < - 7.9$$

$$27.5 \text{ kcal/Mol} < Q_{\text{Kern}}^{\text{Ag}} < 51.5 \text{ kcal/Mol}$$

$$- 13.9 < \ln(D_{\text{o,PyC}}^{\text{Ag}} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}) < - 5.75$$

$$23.8 \text{ kcal/Mol} < Q_{\text{PyC}}^{\text{Ag}} < 49.8 \text{ kcal/Mol}$$

$$- 12.8 < \ln(D_{\text{o,SiC}}^{\text{Ag}} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}) < - 7.5$$

$$43.0 \text{ kcal/Mol} < Q_{\text{SiC}}^{\text{Ag}} < 60.0 \text{ kcal/Mol}$$

Die Vertrauensbereiche sind groß, sie spiegeln aber die derzeit machbare Aussage wider - nicht nur bei der Diffusion von Silber, sondern auch bei Cäsium oder Strontium.

Dies wurde eingehend diskutiert beim Vergleich mit anderen aus der Literatur bekannten Werten, die alle charakteristische Streubreiten von mehr als zwei Größenordnungen zeigen. Es wurde gezeigt, daß das physikalisch/chemische Verhalten von Silber, Cäsium und Strontium in Uran-(Thorium-)Oxid die Diffusionseigenschaften bestimmt und daß der transportbestimmende Schritt für Silber und Cäsium Zwischengitterdiffusion im Kristallit ist, während Strontium über Leerstellen wandert. Der Einfluß der Stöchiometrie des Uran-(Thorium-)Oxids, des Abbrandes und der Leistungsdichte wurde beschrieben. Ein systematischer Einfluß dieser Parameter konnte jedoch in den Messungen nicht gesehen werden. Vielmehr lassen sich im Lichte dieser Einflußgrößen die Schwankungsbreiten verstehen.

Zum Verständnis des Diffusionsprozesses in Pyrokohlenstoff wurde ein Modell angegeben, das den Transport als schnelle Wanderung durch Mikroporen, Einfang an und Freisetzung aus ungesättigten Bindungen beschreibt. Dieses Modell ist in der Lage, alle experimentellen Befunde, die in der Literatur berichtet werden, zu beschreiben. Es teilt die diffundierenden Elemente ein in die Klasse der langsam beweglichen Karbidbildner, der schnell beweglichen Nichtkarbidbildner und der dem Selbstdiffusionsmechanismus folgenden (leichten) Elemente. Pyrokohlenstoffe mit kleineren Mikroporen sollten nach dem Modell kleinere Diffusionskoeffizienten zeigen, ebenso solche mit hohem Anteil von Fallen. Die im Vergleich zum Cäsium hohen Diffusionskoeffizienten von Silber in Pyrokohlenstoff werden auf diese Weise verständlich, weil Silber kein Karbidbildner ist, Cäsium dagegen sogar Zwischengitterverbindungen mit Graphit bildet. Ein Einfluß der Bestrahlungsparameter war bei den Experimenten deutlich. Es konnte gezeigt werden, daß die Spaltung von Plutonium in der Pyrokohlenstoffschicht einer Partikelart zu Strukturänderungen und Mikrorissen geführt haben mußte.

Bei der Diskussion der Diffusionskoeffizienten von Silber in Siliziumkarbid wurde gezeigt, daß der zugrunde liegende Trans-

portmechanismus Korngrenzendiffusion ist. Die von Offermann (Nabielek 1977) mit Hilfe der Helium-Rückstreumethode gemessenen Werte gelten für Volumendiffusion, ebenso andere Abschätzungen. Die hier angegebenen Diffusionsdaten sind deshalb für Partikelmaterial realistischer - auch für zukünftig bei Verbesserung der Beschichtungen zu erwartende Werte - als die für Volumendiffusion abgeschätzten. Die Ursachen für das bei den Experimenten häufig gefundene Brechen der Partikel wurde erläutert. Es wurde argumentiert, daß ausschließlich strahlungsbedingte Spannungen zum Brechen geführt haben.

Die in dieser Arbeit gemessenen Diffusionsdaten und ihre 95%-Vertrauensbereiche wurden abschließend zu einer Prognose der Gleichgewichtsfreisetzung eines 3000 MW_{th} HTR-Cores herangezogen, um die Relevanz der Messungen und den Einfluß der statistischen Aussage zu demonstrieren. Die Berechnungen wurden für die Auslegungs-Typen HTR/K ("Konventionelles" Kernkraftwerk mit Dampferzeuger), HHT (Stromerzeugung durch Heliumturbine) und PNP (Ausnutzung der nuklearen Energie als Prozeßwärme) durchgeführt. Die obere Grenze der Gleichgewichtsfreisetzung liegt mit approximativer 95%iger Wahrscheinlichkeit bei

180	Ci/a	für HTR/K	mit BISO-Partikeln
0.1	Ci/a	für HTR/K	mit TRISO-Partikeln
3400	Ci/a	für HHT	mit BISO-Partikeln
6	Ci/a	für HHT	mit TRISO-Partikeln
5700	Ci/a	für PNP	mit BISO-Partikeln
220	Ci/a	für PNP	mit TRISO-Partikeln

Die Variationsbreite der Rechnungen zeigt, daß von einer weiteren Entwicklung des Kernmaterials und der Pyrokohlenstoffbeschichtung keine signifikante Verbesserung der Gleichgewichtsfreisetzung erwartet werden kann, wohl aber von der Verbesserung der Siliziumkarbidbeschichtungen, weil dann die Gleichgewichtsfreisetzung des HHT auf < 10 Ci/a sinken kann, die des PNP auf etwa 10 Ci/a. Dazu sind allerdings Verbesserungen der Diffusionskoeffizienten um zwei Größenordnungen nötig, um diese Grenze nur noch mit etwa 5% Irrtumswahrscheinlichkeit zu überschreiten.

8. LITERATURVERZEICHNIS

- ADAM, J., COX, B.: "The Irradiation-Induced Phase Transformation in Zirconia". *Reactor Science & Technology* 17(1963)435
- AITCHISON, J.; BROWN, J.A.C.: "The Lognormal Distribution". Cambridge University Press, Cambridge 1963
- ALBINSON, H.: "Infinite-Dilution Resonance Integrals". In: *Handbook on Nuclear Activation Cross-Sections*, Technical Report Series No. 156, IAEA, Vienna 1974
- ALLELEIN, H.: "Spaltproduktverhalten - speziell Cs-137 - in HTR-TRISO-Brennstoffteilchen". Dissertation TH-Aachen 1980
- AMIAN, W., HELMBOLD, M., STÖVER, D., WOLKE, K., HECKER, R.: "Messungen und Berechnungen zur Sr-90-Freisetzung aus HTR-Brennstoffelementen". KFA-Jülich, Jül-1580, Jülich 1979
- AMIAN, W.: "AGAMEMNON, ein Programmpaket zur Analyse von γ -Spektren". In Vorbereitung (1981)
- ANDO, K., OISHI, Y., HIDAKA, Y.: "Self-Diffusion of Oxygen in Single Crystal Thorium Oxide". *Journal of Chemical Physics* 65(1976)2751
- ARNDT, R.A., MACGREGOR, M.H.: "Nucleon-Nucleon Phase Shift Analysis by Chi-Squared Minimization". In: *Methods in Computational Physics Volume 6*, Academic Press, New York 1966
- BAIER, J.: "Über den Einfluß des schnellen Neutronenflusses auf das mechanische Verhalten beschichteter Brennstoffteilchen im HTR". KFA-Jülich, Jül-1038-HT
- BAKER, C., KELLY, A.: "Energy to Form and to Move Vacant Lattice Sites in Graphite". *Nature* 193(1962)235
- BALDWIN, N.L., WINCHELL, P., LANGER, S.: "Diffusion of Plutonium in High Temperature Isotropic Pyrolytic Carbon". *General Atomic*, GA-A 14 136, San Diego 1977
- BALIAN, H.G., EDDY, N.W.: "Figure-of-Merit (FOM), an Improved Criterion Over the Normalized Chi-Squared Test for Assessing Goodness-of-Fit of Gamma-Ray Spectral Peaks". *Nuclear Instruments and Methods* 145(1977)389
- BARD, Y.: "Nonlinear Parameter Estimation". Academic Press, New York and London 1974
- BAURMANN, K.W.: "Experimentelle Bestimmung radialer Konzentrationsprofile fester Spaltprodukte und Schwermetalle in der Umhüllung kugelförmiger Brennstoffteilchen für Hochtemperaturreaktoren". KFA-Jülich, Jül-639-RG, Jülich 1970
- BELL, M.J.: "ORIGEN - The ORNL Isotope Generation and Depletion Code". ORNL-4628, Oak Ridge 1973
- BELLE, J.: "Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications". *Naval Reactors*, Division of Reactor Development USAEC, Washington 1961
- BENDAT, J.S., PIERSOL, A.G.: "Measurement and Analysis of Random Data". Wiley, New York & London 1966
- BILDSTEIN, H., MÜLLNER, P., WAGNER-LÖFFLER, M.: "Post-Irradiation Examination of Coated Fuel Particles: Fission Product Profiles and Release Determination of Particles from the HTR 1 Colibri Experiment". Dragon Project, DPTN/356, Winfrith 1972
- BJÖRKEN, J.D., DRELL, S.D.: "Relativistische Quantenmechanik". Bibliographisches Institut, Mannheim 1966
- BLANK, H., LINDNER, R.: "Plutonium and other Actinides". North Holland Publishing Company, Amsterdam 1976
- BOLTAKS, B.I., SHIH-YIN, H.: "Diffusion, Solubility and the Effect of Silver Impurities on Electrical Properties of Silicon". *Soviet Phys.- Solid State* 2(1961)2383
- BONGARTZ, K.: "Improvement of a Method for Predicting Failure Rates of Coated Particles During Irradiation". *Nuclear Technology* 35(1977)379
- BONGARTZ, K., HOVEN, H., KOIZLIK, K., KRAUTWASSER, P., LUHLEICH, H., SCHEER, J., SCHULZE H.A., TÄUBER, K., THIELE, B., WALLURA, E. und YUST, C.S.: "Methoden zur Charakterisierung von pyrolytisch abgeschiedenem Kohlenstoff". KFA-Jülich, Jül-1078-RW, Jülich 1974
- BOOTH, A.H.: "A Method of Calculating Fission Gas Diffusion from UO_2 Fuel and its Application to the x-2-f Loop Test". Atomic Energy of Canada Limited, AECL No.496, Chalk River 1957
- BORMANN, H.J., KALKER, K.H., KATSCHER, W., MÜNCH, E.: "Leistungserhöhung des FRJ-1 auf 10 MW - Ergebnisse des Anfahrexperimentes". KFA-Jülich, Jül-835-RE, Jülich 1972
- BRADLEY, R.A., THIELE, B.A.: "Neutron-Induced Permeability of BISO-Particles". KFA-Jülich, Interner Bericht IRW-IB-8/76, Jülich 1976
- BRADLEY, R.A., THIELE, B.A.: "Neutron-Induced Permeability of Pyrocarbon-Coated High Temperature Gas-Cooled Reactor Fuel Particles". *Nuclear Technology* 35(1977)353
- BROWN, P.E., FAIRCLOTH, R.L.: "Metal Fission Product Behaviour in High Temperature Reactores- UO_2 Coated Particle Fuel". *J.Nucl.Mat.* 59(1976)29
- BÜCKER, H.J.: "Ergebnisse der Nachbestrahlungsuntersuchungen des Bestrahlungsexperimentes BR2-P15". KFA-Jülich, IRW-TN-90/75, Jülich 1975
- CHARCHON, R. et al.: "A General Solid Angle Calculation by a Monte Carlo Method". *Nuclear Instruments and Methods* 128(1975)195
- CARROLL, R.M., SISMAN, O.: "In-Pile Fission-Gas Release from Single-Crystal UO_2 ". *Nuclear Science and Engineering* 21(1965)147
- CHANDRA, D., NORMAN, J.H.: "Diffusion of Cesium Through Graphite". *Journal of Nuclear Materials* 62(1976)293
- COEN, U., HAUSNER, H., QUATAERT, D.: "Cesium Migration in Silicon Carbide". *Journal of Nuclear Materials* 45(1972/73)96
- CONRAD, R.: "Prototype Experiment of an Irradiation Facility for Large HTR Fuel Specimens in the HFR-Petten". Euratom-Bericht EUR 5456e, Luxemburg 1977
- COOPER, J.A., WOGMAN, N.A., PERKINS, R.W.: "An Anti-coincidence-Shielded Ge(Li) Gamma-Ray Spectrometer for High Sensitivity Counting". *IEEE Transactions on Nuclear Science* 15(1968)407
- CORNELL, R.M.: "An Electron Microscope Examination of Matrix Fission-Gas Bubbles in Irradiated Uranium Dioxide". *Journal of Nuclear Materials* 38(1971)319
- CRANK, J.: "The Mathematics of Diffusion". Clarendon Press, Oxford 1975
- DEBERTIN, K., SCHÖTZIG, U.: "Coincidence Summing Corrections in Ge(Li)-Spectrometry at Low Source-To-Detector Distances". *Nuclear Instruments and Methods* 158(1979)471
- DE CASTRO FARIA, N.V., LEVESQUE, R.J.A.: "Photopeak and Double-Escape Peak Efficiencies of Germanium Lithium Drift Detectors". *Nuclear Instruments and Methods* 46(1966)325

- DIENES, G.J.: "Mechanism for Self-Diffusion in Graphite". Journal of Applied Physics 23(1952)1194
- ENGELHARD, J.: "Untersuchungen zur Diffusion von metallischen Spaltprodukten und Schwermetallen in der Umschichtung von Brennstoffteilchen für Hochtemperaturreaktoren". KFA-Jülich, Jül-752-RG, Jülich 1971
- ERDTMANN, G., SOYKA, W.: "The Gamma Rays of the Radio-nuclides: Tables for Applied Gamma Ray Spectrometry". Verlag Chemie, Weinheim & New York 1979
- FAUST, J.W., LIAW, H.M.: "Tables of Etchants for SiC". In: Silicon Carbide - 1973, Proceedings of the Third International Conference on Silicon Carbide. Miami Beach 1973
- FELDMAN, M.H., GOEDDEL, W.V., DIENES, G.J., GOSSON, W.: "Studies of Self-Diffusion in Graphite Using C-14 Tracer". Journal of Applied Physics 23(1952)1200
- FINDLAY, J.R., LAING, T.F.: "The Diffusion of Fission Products from Graphite". Journal of Nuclear Materials 7 (1962)182
- FISCHER J.C.: "Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion". Journal of Applied Physics 22(1951)74
- FLOWERS, R.H.: "Fission Product Control in the HTR". Proceedings of the International Conference on Nuclear Fuel Performance, British Nuclear Energy Society, London 1973
- FÖRTHMANN, R.: "Die chemischen Grundlagen des Hydrolyseverfahrens zur Herstellung sphärischer Kernbrennstoffteilchen". KFA-Jülich, Jül-950-RW, Jülich 1973
- FÖRTHMANN, R., GRÜBMEIER, H., KLEYKAMP, H., NAOUMIDIS, A.: "Chemical Behaviour and Improved Retention of Fission Products in Irradiated HTGR Fuels". IAEA Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials, IAEA-SM-190/35, Wien 1974
- FÖRTHMANN, R., GROOS, E., GRÜBMEIER, H.: "Improvement in Retention of Solid Fission Products in HTGR Fuel Particles by Ceramic Kernel Additives". KFA-Jülich, Jül-1226, Jülich 1975
- FÖRTHMANN, R., GRÜBMEIER, H., STÖVER, D.: "Metallic Fission Product Retention of Coated Particles with Ceramic Kernel Additives". Nuclear Technology 35(1977)548
- FÖRTHMANN, R.: "Einfluß schneller Neutronen auf das Transportverhalten fester Spaltprodukte in pyrokohlenstoffbeschichteten Kernbrennstoffteilchen". KFA-Jülich, Jül-1541, Jülich 1978
- FÖRTHMANN, R.: "Bestrahlungsverhalten von beschichteten Brennstoffteilchen mit spaltproduktbindenden Kernadditiven". KFA-Jülich, Jül-1620, Jülich 1979
- FÖRTHMANN, R.: "Neue Möglichkeiten zur Verbesserung der Rückhaltung von Ag-110m in HTR-Brennelementen". Reaktortagung des Deutschen Atomforums, Mannheim 1977
- FRISKNEY, C.A., SIMPSON, K.A.: "The Release of Caesium and Xenon from the Uranium Dioxide Kernels of Irradiated HTR Fuel Particles". Journal of Nucl.Mater. 57(1975)341
- FUKUDA, K., IWAMOTO, K.: "Xenon Diffusion Behaviour in Pyrolytic SiC". Journal of Materials Science 11(1976) 522
- FUKUDA, K., IWAMOTO, K.: "Diffusion Behavior of Fission Products in Pyrolytic Silicon Carbide". Journal of Nuclear Materials 75(1978)131
- GAUS, H.: "Über den Einfluß von Fallen auf die Diffusion". Zeitschriften für Naturforschung 20a(1965)1298
- GROSSWENDT, B., WAIBEL, E.: "Determination of Detector Efficiencies for Gamma Ray Energies up to 12 MeV". Nuclear Instruments and Methods 131(1975)143
- GRÜBMEIER, H., NAOUMIDIS, A., THIELE, B.A.: "Silicon Carbide Corrosion in High-Temperature Gas-Cooled Reactor Fuel Particles". Nuclear Technology 35(1977)413
- GULDEN, T.D., SMITH, C.L., HARMON, D.P., HUDRITSCH, W.W.: "The Mechanical Design of Triso-Coated Particle Fuel for the Large HTR". Nuclear Technology 16(1972)100
- GYARMATI, E., KOIZLIK, K., KRAUTWASSER, P., LUHLEICH, H., NICKEL, H., SCHULZE, H.A.: "Pyrocarbon, an Important Material for High Temperature Gas Cooled Reactors". KFA-Jülich, Jül-1052-RW, Jülich 1974
- HAJNAL, F., KLUSEK, C.: "Semi-Empirical Efficiency Equations for Ge(Li) Detectors". Nuclear Instrument and Methods 122(1974)559
- HAMMOND, M.L.: "Metal Diffusion in Pyrolytic Graphite". Dissertation Stanford University, Stanford 1965
- HARBOTTLE, G., SUTIN, N.: "The Szilard-Chalmers Reaction in Solids. Part I. Chemical Effects of Nuclear Recoil". Journal of Physical Chemistry 62(1958)1344
- HARBOTTLE, G., SUTIN, N.: "The Szilard-Chalmers Reaction in Solids". In: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Volume 1, Hrsg. H.J.Emeléus, A.G.Sharpe Academic Press, New York 1959
- HATTON, D., HALL, J.A.: "Measurements of the Diffusion Coefficient of Silver in Fuel Tube Graphite under Dragon Reactor Conditions and under Laboratory Conditions". Dragon Project, DPTN 557, Winfrith 1974
- HAWKINS, R.J., ALCOCK, C.B.: "A Study of Cation Diffusion in UO_2 and ThO_2 Using α -Ray Spectrometry". Journal of Nuclear Materials 26(1968)112
- HELBOLD, M.: "Parameterstudie zur Freisetzung von metallischen Spaltprodukten aus den Brennelementen eines 3000 MW_e-HTR-Cores". KFA-Jülich, KFA-IRE-IB-17/78, Jülich, 1978
- HENNIG, G.R.: "Interstitial Compounds of Graphite". Progress in Inorganic Chemistry and Radiochemistry 1(1959)125
- HENNIG, G.: "Diffusion of Boron in Graphite". Journal of Chemical Physics 42(1965)1167
- HICK, H., GRAHAM, L.W., NABIELEK, H., ROWLAND, P.R., FAIRCLOTH R.L., BROWN, P.E.: "Fission Product Retention and Fuel Development for Advanced HTR's". IAEA-SM-200/81
- HOINKIS, E.: private Mitteilung 1978
- HOMAN, F., NABIELEK, H., YANG, L.: "Low-Enriched Fuel Particle Performance Review". KFA-Jülich, Jül-1502, Jülich 1978 und General Atomic, GA-A 14759, San Diego 1978
- HÜRTTLEN, B.: "Bestrahlungsdaten FRJ2-P19". KFA-Jülich, KFA-ZBB-TN 33/75/HTR, unveröffentlicht
- HWANG, J.C.M., (PAN, J.D.), BALLUFFI, R.W.: "Measurement of Grain-Boundary Diffusion at Low Temperatures by the Surface Accumulation Method". I. "Method and Analysis". Journal of Applied Physics 50(1979)1339; II. "Results for Gold-Silver System". Journal of Applied Physics 50(1979)1349
- INOUE, T.: "Square Root Transform for the Analysis of Quantum Fluctuations in Spectrum Data". Nuclear Instruments and Methods 91(1971)581
- IWATA, T., FUJITA, F.E., SUZUKI, H.: "On the Energy of the Interstitial Atom in Graphite". Journal of the Physical Society of Japan 16(1961)197

- IYENGAR, G.V., SAMSAHL, K.: "Recovery of Ion-Exchange Resins and Partition Chromatographic Supports from Large Scale Radiochemical Separation". Journal of Radioanalytical Chemistry 25(1975)47
- JENKINS, G.M., WATTS, D.G.: "Spectral Analysis and its Applications". Holden-Day, San Francisco 1968
- JONAS, H., SCHNITZLER, K.H.: "Zur akustischen Emission von Coated Particles bei zyklischer Temperaturbelastung". KFA-Jülich, KFA-IRE-IB-17/79, Jülich 1979
- JÜNEMANN, H.: "Bestrahlungsbericht MOPS C4 (BR2-P15)". KFA-Jülich, KFA-ZBB-IB-2/74, Jülich 1974
- JPNEMANN, H.: "Bestrahlungsbericht MOPS C5 (BR2-P12)". KFA-Jülich, KFA-ZBB-IB-14/75, Jülich 1975
- KAAE, G.L., STERLING, S.A., YANG, L.: "Improvements in the Performance of Nuclear Fuel Particles Offered by Silicon-Alloyed-Carbon Coatings". General Atomic, GA-A 14054, 1976
- KADNER, M., BAIER, J.: "Die Herstellung von Brennstoffkernen für Hochtemperaturreaktor-Brennelemente". Kerntechnik 18.Jg.1976, Heft 10, S.413
- KANTER, M.A.: "Diffusion of Carbon Atoms in Natural Graphite Crystals". Physical Review 107(1957)655
- KELLY, R., MATZKE, H.: "A Study of Inert-Gas Diffusion in Ionic Crystals and Sinters with Emphasis on the Ion-Bombardment Technique". Journal of Nuclear Materials 17(1965)179
- KING, A.D.: "Thorium Diffusion in Single Crystal ThO_2 ". Journal of Nuclear Materials 38(1971)347
- KINGERY, W.D.: "Kinetics of High Temperature Processes". Wiley & Sons, New York 1959
- KOIZUMI, M., SATOH, M., NORO, K.: "Phase Study on Solid Fission Products, Ba, Sr and Zr in Oxide Fuel". Journal of Nuclear Materials 51(1974)90
- KRAUTWASSER, P.: "Über die röntgenographisch bestimmte Mikroporosität". KFA-Jülich, Jül-1202, Jülich 1975
- KRAUTWASSER, P., STÖVER, D., FÖRTHMANN, F.: "Relationship of Microstructural Components in Pyrocarbon Coatings to Fission Product Retention". Fifth London International Conference on Carbon and Graphite, London 1978
- KRAUTWASSER, P., WALLURA, E.: "Silicon Carbide Coating Characterization by Small Angle x-Ray Scattering". American Nuclear Society Winter Meeting, San Francisco 1979
- LAUF, R.J., BRASKI, D.N., TENNERY, V.J.: "Characterization of SiC Coatings on HTGR Fuel Particles: Preliminary Report" Oak Ridge National Laboratory, ORNL/TM-6940, Oak Ridge, 1979
Hierüber teilweise berichtet in (Nabielek 1979)
- LAWRENCE, G.T.: "A Review of the Diffusion Coefficient of Fission-Product Gases in Uranium Dioxide". Journal of Nuclear Materials 71(1978)195
- LE CLAIRE, A.D.: "The Analysis of Grain Boundary Diffusion Measurements". British Journal of Applied Physics 14(1963)351
- Le Claire, A.D.: "Solute Diffusion in Dilute Alloys". Journal of Nuclear Materials 69 & 70(1978)70
- LEE, Y.W.: "Statistical Theory of Communication". Wiley, New York & London 1960
- LEVINE, H.S., MAC CALLUM, C.J.: "Grain Boundary and Lattice Diffusion in Polycrystalline Bodies". Journal of Applied Physics 31(1960)595
- LINDBLAD, T.: "Design and Performance of a Ge(Li)-NaJ(Tl) Compton-Suppression Spectrometer System for In-Beam Experiments". Nuclear Instruments and Methods 154(1978)53
- LINDNER, R., MATZKE, H., SCHMITZ, F.: "Spaltprodukt-diffusion und Selbstdiffusion in Hochtemperaturkernbrennstoffen". Zeitschrift für Elektrochemie 64(1960)1042
- LINKE, J., KOIZLIK, K., NICKEL, H.: "Pyrokohlenstoffabscheidung aus der Gasphase - ein kinetisches Modell". KFA-Jülich, Jül-1417, Jülich 1977
- Mc CALLUM, G.J., COOTE, G.E.: "Influence of Source-Detector Distance on Relative Intensity and Angular Correlation Measurements with Ge(Li) Spectrometers". Nuclear Instruments and Methods 130(1975)189
- Mac EWAN, J.R., STEVENS, W.H.: "Xenon Diffusion in UO_2 . Some Complicating Factors". Journal of Nuclear Materials 11(1964)77
- MALKOVICH, R.Sh.: "On the Calculation of the Diffusion Coefficient in Solids". Soviet Physics Solid State 1(1959)548
- MARQUARDT, D.M.: "An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters". Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics 11(1963)431
- MAX, A.: "Entwicklung und Erprobung eines LASER-Systems zur Bestimmung der Spaltprodukt-Freisetzung und -Verteilung beschichteter Brennstoffteilchen". KFA-Jülich, Jül-1496, Jülich 1978
- MAYER, R.M., THROWER, P.A.: "Self-Diffusion in Graphite". Paper presented at the "Tenth Biennial Conference on Carbon", Bethlehem (Pennsylvania) 1971
- MAYER, R.M., THROWER, P.A.: "The Interstitial Mechanism of Diffusion". Paper presented at the "Eleventh Biennial Conference on Carbon" Gatlinburg (Tennessee) 1973
- MORCAU, M.T., MALINAUSKAS, A.P.: "Cesium Release and Transport in Biso-Coated Particles". Nuclear Technology 35(1977)457
- MUGHABGHAB, GARBER: "Neutron Cross Sections" BNL 325, 3rd Ed. 1973
- MYERS, B.F., BELL, W.E.: "Strontium Transport Data for HTGR Systems". General Atomic, GA-A 13168, San Diego 1974
- NABIELEK, H., BROWN, P.E.: "The Release of Silver-110m in High Temperature Reactors". Dragon Project, DPTN/657, Winfrith 1975 und Reaktortagung des Deutschen Atomforums, Nürnberg 1975
- NABIELEK, H.: "The Mechanism of Silver Retention in Coated Particle Fuel". Dragon Project, DPTN/801, Winfrith 1976
- NABIELEK, H., BROWN, P.E., OFFERMANN, P.: "Silver Release from Coated Particle Fuel". Nuclear Technology 35(1977)483 und KFA-Jülich, Jül-1407, Jülich 1977
- NABIELEK, H., LING YANG, HOMAN, F.J.: "Performance Aspects of Low Enriched Oxide Fuel for HTGR's". American Nuclear Society Winter Meeting, San Francisco 1979
- NAKAE, N., KIRIHARA, T., NASU, S.: "Irradiation Induced Volume Change in UO_2 ". Journal of Nuclear Materials 74(1978)1
- NATRELLA, M.G.: "Experimental Statistics". National Bureau of Standards Handbook 91, Washington 1966
- NICKEL, H., BALTSESEN, E.: "Stand und Möglichkeiten der Brennelemententwicklung für fortgeschrittene Hochtemperaturen in der BRD". KFA-Jülich, Jül-1159, Jülich 1979 und Kerntechnik, 17. Jg. 1975, Heft 5. S.205

- OFFERMANN, P.: "Ag-Diffusion in PyC". Journal of Nuclear Materials 64(1977)249
- PEARSON, R., Private Mitteilung (1979): Attack of SiC by Silver
- PETERSON, N.L.: "Self-Diffusion in Pure Metals". Journal of Nuclear Materials 69 & 70 (1978)3
- PHILLIPS, G.W.: "Fitting Peaks with Very Low Statistics". Nuclear Instruments and Methods 153(1978)449
- PLECHATY, E.F., TERRALL, J.R.: "Photon Cross Sections 1 keV To 100 MeV". Lawrence Radiation Laboratory, UCRL-50400 (Vol. VI), Livermore 1968
- PUMMERY, F.C.W.: "Caesium Diffusion in A3 and ISO 3 Matrix Graphites", Atomic Energy Research Establishment Harwell, Report DW(74)4, Harwell 1974
- REIMANN, D.K., LUNDY, T.S.: "Diffusion of ^{233}U in UO_2 ". Journal of the American Ceramic Society 52(1969)511
- REITSAMER, G., FALTA, G., NABIELEK, H.: "Retention of Solid Fission Products in HTR Oxide Fuel". ANS Summer Meeting, San Diego 1978
- RIEDINGER, A.B., MILSTEAD, C.E., ZUMWALT, L.R.: "Experiments on the Diffusion of Cesium and Barium Through Graphites of Low Helium Permeability". Proceedings of the fifth Carbon Conference, Pergamon, New York 1963
- RODLIFFE, R.S.: "The Effect of Flow on Mass Transport of an Adsorbing Radioactive Species in a Porous Medium". Central Electricity Generating Board, RD/B/ N2375, Berkeley 1972
- RÖHRIG, H.D., STÖVER, D.: "Spaltproduktfreisetzung aus beschichteten Brennstoffteilchen bei HTR-Störfällen. Aussagemöglichkeiten von Nachbestrahlungsuntersuchungen". KTG-Fachtagung : Spaltproduktfreisetzung bei Reaktorstörfällen. Karlsruhe 1976
- RÖHRIG, H.D., STÖVER, D., NEEF, N., HECKER, R.: "Solid Fission Product Diffusion in Irradiated Coated Particles". Journal of the American Ceramic Society 58 (1976)185
- RÜDORFF, W.: "Graphite Intercalation Compounds". Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry 1(1959)223
- SAMSAHL, K.: "An Automated Anion-Exchange Method for the Selective Sorption of Five Groups of Trace Elements in Neutron-Irradiated Biological Material". Nukleonik 8(1966)252
- SAMSAHL, K.: "Automated Neutron-Activation Analysis of Biological Material with High Radiation Levels". Analyst 93(1968)101
- SAMSAHL, K., WESTER, P.O., LANDSTRÖM, O.: "An Automatic Group Separation System for the Simultaneous Determination of a Great Number of Elements in Biological Material". Analytical Chemistry 40(1968)181
- SAMSAHL, K.: "Accuracy and Precision Studies of a Radiochemical Multielement Method for Activation Analysis in the Field of Life Science". Aktiebolaget Atomenergi, AE-458, Studsvik 1972
- SEKINE, T., BABA, H.: "A Measure of the Degree of Fit Between the Calculated and Observed Spectra". Nuclear Instruments and Methods 133(1976)171
- SENDALLS, F.J., WALFORD, M.R.: "Laboratory Determinations of Strontium Diffusion Coefficients in Graphite". Journal of Nuclear Materials 62(1976)265
- STERKHOV, V.A., PANTELEEV, V.A., PAVLOV, P.V.: "Diffusion and Electrotransport of Indium and Silver Along Dislocations in Silicon". Soviet Phys.- Solid State 9(1967)533
- STINTON, D.P., LACKEY, W.J.: "Effect of Deposition Conditions on the Properties of Pyrolytic Silicon Carbide Coatings for High-Temperature Gas-Cooled Reactor Fuel Particles". Oak Ridge National Laboratory, ORNL/TM-5743, Oak Ridge 1977
- STÖVER, D., BIEDERMANN, P.: "Cäsium Diffusion in Basis-Teilchen". Reaktortagung des Deutschen Atomforums, Mannheim 1977
- STÖVER, D., HECKER, R.: "Cesium Release Data for Basis-Coated Particles". Nuclear Technology 35(1977)465
- SUNDERMANN, D.N., TOWNLEY, C.W.: "The Radiochemistry of Silver". National Academy of Science, NAS-NS 3047, Washington 1961
- SUZUOKA, T.: "Exact Solutions of Two Ideal Cases in Grain Boundary Diffusion Problem and the Application to Sectioning Method". Journal of the Physical Society of Japan 19(1964)839
- THIELE, B.: "Keramographische Nachuntersuchungen und quantitative Auswertung an der Beladung des Bestrahlungsexperiments BR2-P15". KFA-Jülich, IRW-IB-12/74, Jülich 1974
- THOMPSON, W.R.: "On a Criterion for the Rejection of Observations and the Distribution of the Ratio of Deviation to Sample Standard Deviation". Annals of Mathematical Statistics 6(1935)214
- TIEGES, T.N., ROBBINS, J.M.: "Equipment Development and Results from HTGR Fuel Evaluation". Gas-Cooled Reactor Programs Technical Review, HTGR Base Technology Program, Oak Ridge National Laboratory, May 1979
- TURNBULL, J.A., FRISKNEY, C.A.: "The Relation Between Microstructure and the Release of Unstable Fission Products During High Temperature Irradiation of Uranium Dioxide". Journal of Nuclear Materials 71(1978)238
- TURNBULL, D., HOFFMANN, R.E.: "The Effect of Relative Crystal and Boundary Orientations on Grain Boundary Diffusion Rates". Acta Metallurgica 2(1954)419
- UHLENBUSCH, L.: "Anwendung von Zwei-Phasen-Diffusion zur Beschreibung der Freisetzung von Cäsium aus kugelförmigen HTR-Brennelementen". KFA-Jülich, Jül-1323, Jülich 1976
- VODAKOV, Y.A., MOKHOV, E.N.: "Diffusion and Solubility of Impurities in Silicon Carbide". In: Silicon Carbide - 1973, Proceedings of the Third International Conference on Silicon Carbide, Miami Beach 1973
- VOICE, E.H., LAMB, D.N.: "The Deposition and Structure of Pyrolytic Silicon Carbide". Dragon Projekt, D.P. Report 677, Winfrith 1969
- VOICE, E.H., SCOTT, U.C.: "The Formation and Structure of Silicon Carbide Pyrolytically Deposited in a Fluidized Bed of Microspheres". Special Ceramics 5, Proceedings of the 5th Symposium on Special Ceramics held by the British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent 1972 (vgl. auch VOICE 1969)
- VOICE, E.H., WALTHER, H., YORK, J.: "The Behaviour of Silicon Carbide Coatings in the HTR". In: Proceedings of the International Conference on Nuclear Fuel Performance. British Nuclear Energy Society, London 1973/1 und
- VOICE, E.H., WALTHER, H., CHINAGLIA, B., YORK, J.: "The Permeability of Silicon Carbide Coatings to Fission Products". Dragon Projekt, D.P. Report 856, Winfrith 1973/2
- WAGNER, P.: "High Temperature Fuel Technology for Nuclear Process Heat: ZrC-Containing Coated Particles Fuel and High Density Graphite Fuel Matrices". Los Alamos Scientific Laboratory, LA-6984, Los Alamos 1977
- WAINIO, K.M., KNOLL, G.F.: "Calculated Gamma Ray Response Characteristics of Semiconductor Detectors". Nuclear Instrument and Methods 44(1966)213

WALKER, D.E.Y.: "Striated Structures in Pyrolytic β -Silicon Carbide". In: Silicon Carbide - 1973, Proceedings of the Third International Conference on Silicon Carbide, Miami Beach 1973

WALLURA, E.: "Über die Urankontamination im Pyrokohlenstoff bei der Herstellung beschichteter oxidischer Kernbrennstoffteilchen". KFA-Jülich, Jül-989-RW, Jülich 1973

WEISWEILER, W.: "Diffusionskinetic von Metallen in Pyro- und Elektrographit". 2. Internationale Kohlenstofftagung der Deutschen Keramischen Gesellschaft. "Carbon '76'". Baden-Baden 1976

WEISWEILER, W. NAGESHWAR, G.D.: "Pseudo Diffusion of Nonvolatile Metals in Electro Graphite". Carbon 13(1975)175

WERTHER, J.: "Mathematische Formulierung von Wirbelschichtreaktoren". Chem.-Ing.-Techn. 50(1978)850

WHIPPLE, R.T.P.: "Concentration Contours in grain Boundary Diffusion". Phil.Mag. 45(1954)1225

WIELOPOLSKI, L.: "The Monte Carlo Calculation of the Average Solid Angle Subtended by a Right Circular Cylinder from Distributed Sources". Nuclear Instruments and Methods 143(1977)577

WILLIAMS, I.R.: "Monte Carlo Calculation of Source-to-Detector Geometry". Nuclear Instrument and Methods 44(1966)160

WITTELS, M.C., SHERRILL, F.A.: "Fission Fragment Damage in Zirconia". Physical Review Letters 3(1959)176

WITTELS, M.C., STIEGLER, J.O., SHERRILL, F.A.: "Radiation Effects in Uranium-Doped Zirconia". Reactor Science & Technology 16(1962)237

WOLFE, J.R., Mc KENZIE, D.R., BORG, R.J.: "Diffusion of Nonvolatile Metallic Elements in Graphite". Journal of Applied Physics 36(1965)1906

WYTENBACH, A.: "Coincidence Losses in Activation Analysis". Journal of Radioanalytical Chemistry 8(1971)335

A N H A N G A:

Es ist möglich, bei genügend großer relativer Freisetzung den Logarithmus der noch im Partikel befindlichen Menge (komplementärer Fractional Release, 1-FR) als Funktion der Zeit aufzutragen und aus dieser Darstellung eine Aussage über den Diffusionskoeffizienten der freisetzungsbestimmenden Komponente zu machen. Dies folgt aus der Tatsache, daß eine Variablentrennung zur Lösung der Diffusionsgleichung möglich ist, und die charakteristische zeitabhängige Lösung von der Gestalt

$$C_i(x,t) = \sum_m f_i(\lambda_m x) e^{-\lambda_m^2 D_i t} \quad (A1)$$

ist. λ_m sind Eigenwerte von Eigenwertgleichungen, die die Anfangs- und Randwerte berücksichtigen. Bei genügend großem t wird der Term der freisetzungsbestimmenden Komponente j übrigbleiben, und das relative Inventar kann geschrieben werden als

$$I(t \rightarrow \infty) = \frac{\int dx f_j(\lambda_0 x) e^{-\lambda_0^2 D_j t}}{\int dx \sum_i \sum_m f_i(\lambda_m x)} \quad (A2)$$

wenn die λ_m 's so angeordnet sind, daß $\lambda_0 < \lambda_1 < \dots$

Die obige Darstellung liefert also aus der Steigung einer bei großen Zeiten gegebenenfalls sichtbaren Geraden eine Aussage über D_j .

Der unbestimmte Eigenwert λ_0 kann aus Plausibilitätsüberlegungen beschafft werden für den gegebenen Einzelfall. Ist zum Beispiel klar, daß die Kernfreisetzung bestimmend ist, dann folgt aus dem Vergleich der asymptotischen Lösungen (A2) und (5.1)

$$\lambda_0 = \pi/a \quad ,$$

wenn a der Kernradius ist.

DANKSAGUNG

Herrn Prof.Dr.R.Hecker möchte ich für die Themenstellung und das entgegengebrachte Interesse an dieser Arbeit sowie für die Durchsicht des Manuskripts danken.

Herrn Prof.Dr.H.Nickel danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Prof.Dr.E.Lugscheider danke ich für die Übernahme des zweiten Korreferates.

Herrn Dr.D.Stöver danke ich für zahllose Diskussionen und Anregungen in Fragen des Spaltprodukttransportes.

Herrn Dr.G.Iyengar danke ich für seine Unterstützung bei Problemen der Chemie, und daß er mir durch seine eigenen Arbeiten Anregungen und Denkanstöße gegeben hat.

Herrn Dr.H.R.Koch danke ich für fruchtbare Diskussionen und Anregungen bei Meßproblemen der γ -Spektrometrie

Herrn B.Kaysser und Herrn G.Groten danke ich für ihre Hilfe bei Programmierungsproblemen: Herrn B.Kaysser durch Überlassung seiner eigenen γ -Auswerteprogramme, Herrn G.Groten durch zahlreiche Anregungen bei speziellen Problemen.

Herrn Dr.M.Helmbold danke ich, daß er mir seine Freisetzungsrechnungen zur Verfügung gestellt hat.

Die vorliegende Arbeit war nur möglich durch Zusammenarbeit mit einer Vielzahl von Mitarbeitern, denen an dieser Stelle herzlich gedankt sein soll. Namentlich möchte ich vor allem den Herren H.Brück, H.Peters und R.Speen für ihre Mithilfe bei den Experimenten danken.

Herrn M.Galka danke ich für die Hilfe beim Erstellen der Graphiken. Mein ganz besonders herzlicher Dank gilt Frau Ch.Sauer für das sorgfältige Tippen der Arbeit.

Die Arbeit wurde teilweise im Rahmen des Projekts "HTR-Brennstoffkreislauf" durchgeführt, an dem die Partner GHT, HOBE, HRB, KFA, NUKEM und SIGRI/RW beteiligt sind und das vom BMFT und vom Land NRW gefördert wird.

